

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6341665号  
(P6341665)

(45) 発行日 平成30年6月13日 (2018. 6. 13)

(24) 登録日 平成30年5月25日 (2018. 5. 25)

(51) Int. Cl.

F I

B 4 1 M 5/52 (2006. 01)

B 4 1 M 5/52 1 1 O

B 4 1 J 2/01 (2006. 01)

B 4 1 J 2/01 5 O 1

請求項の数 11 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2014-3142 (P2014-3142)  
 (22) 出願日 平成26年1月10日 (2014. 1. 10)  
 (65) 公開番号 特開2015-131409 (P2015-131409A)  
 (43) 公開日 平成27年7月23日 (2015. 7. 23)  
 審査請求日 平成29年1月10日 (2017. 1. 10)

(73) 特許権者 000001007  
 キヤノン株式会社  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 (74) 代理人 100126240  
 弁理士 阿部 琢磨  
 (74) 代理人 100124442  
 弁理士 黒岩 創吾  
 (72) 発明者 小栗 勲  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ  
 ノン株式会社内  
 (72) 発明者 加茂 久男  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ  
 ノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 記録媒体

(57) 【特許請求の範囲】

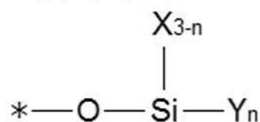
【請求項 1】

基材及びインク受容層を有する記録媒体であって、

前記インク受容層が、下記一般式 (1) で表される基を有する無機粒子及びバインダーを含有することを特徴とする記録媒体。

【化 1】

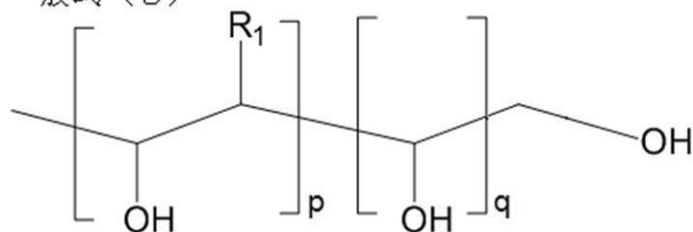
一般式 (1)



(一般式 (1) で表される基は、\* において無機粒子の表面と結合する。上記式において、X は炭素数 1 乃至 8 のアルコキシ基、アリールオキシ基、アセトキシ基、ハロゲン原子、水素原子、炭素数 1 乃至 8 の炭化水素基、又は、- O - \* である。Y は、少なくとも 1 つ以上の第 1 級ヒドロキシル基を含む、2 つ以上のヒドロキシル基を有し、かつ、下記一般式 (3) で表される構造を有する基である。n は 1、2 又は 3 である。

## 【化 2】

一般式 (3)



10

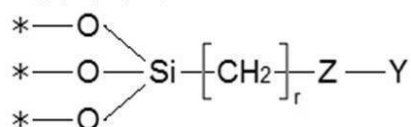
(一般式 (3) において、 $\text{R}_1$  は水素原子又は炭素数 1 乃至 8 の炭化水素基である。 $p + q$  は 1 以上の整数である。)

## 【請求項 2】

前記一般式 (1) で表される基が、下記一般式 (2) で表される基である請求項 1 に記載の記録媒体。

## 【化 3】

一般式 (2)



20

(一般式 (2) で表される基は、\* において無機粒子の表面と結合する。上記式において、Z は単結合、アミド基、エーテル基、カルボニル基又はエステル基である。Y は、少なくとも 1 つ以上の第 1 級ヒドロキシル基を含む、2 つ以上のヒドロキシル基を有し、かつ、前記一般式 (3) で表される構造を有する基である。 $r$  は 0 乃至 5 の整数である。)

## 【請求項 3】

前記一般式 (1) で表される基を有する無機粒子における、前記一般式 (1) で表される基の含有量が、前記無機粒子の含有量に対して、1 質量 % 以上 15 質量 % 以下である請求項 1 又は 2 に記載の記録媒体。

30

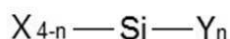
## 【請求項 4】

基材及びインク受容層を有する記録媒体であって、

前記インク受容層が、下記一般式 (4) で表される化合物で表面修飾された無機粒子及びバインダーを含有することを特徴とする記録媒体。

## 【化 4】

一般式 (4)

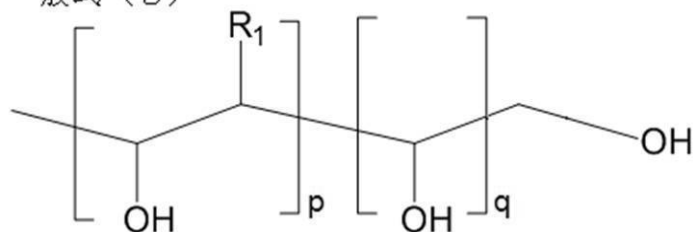


(一般式 (4) において、X は炭素数 1 乃至 8 のアルコキシ基、アリールオキシ基又はアセトキシ基である。Y は、少なくとも 1 つ以上の第 1 級ヒドロキシル基を含む、2 つ以上のヒドロキシル基を有し、かつ、下記一般式 (3) で表される構造を有する基である。 $n$  は 1、2 又は 3 である。

40

## 【化 5】

一般式 (3)



10

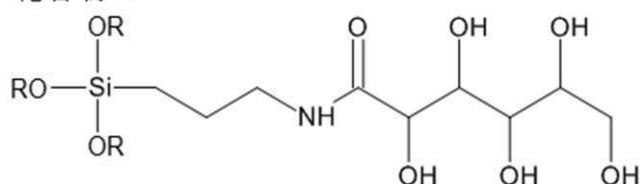
(一般式(3)において、 $\text{R}_1$ は水素原子又は炭素数1乃至8の炭化水素基である。 $p + q$ は1以上の整数である。)

## 【請求項 5】

前記一般式(4)で表される化合物が、下記化合物1、下記化合物2及び下記化合物3から選ばれる少なくとも1種である請求項4に記載の記録媒体。

## 【化 6】

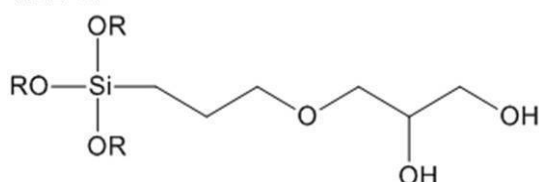
化合物 1



20

## 【化 7】

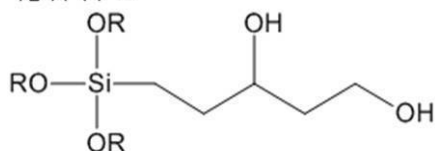
化合物 2



30

## 【化 8】

化合物 3



(上記各式において、Rは水素原子又は炭素数1乃至8の炭化水素基である。)

40

## 【請求項 6】

前記無機粒子が、気相法シリカ、アルミナ水和物、または気相法アルミナである請求項1乃至5の何れか1項に記載の記録媒体。

## 【請求項 7】

前記無機粒子が、気相法シリカである請求項1乃至5の何れか1項に記載の記録媒体。

## 【請求項 8】

前記バインダーが、ポリビニルアルコールまたはポリビニルアルコール誘導体である請求項1乃至7の何れか1項に記載の記録媒体。

## 【請求項 9】

前記ポリビニルアルコール誘導体が、カチオン変性ポリビニルアルコール、アニオン変

50

性ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、またはポリビニルアセタールである請求項 8 に記載の記録媒体。

【請求項 10】

前記インク受容層が、カチオンポリマーを含有する請求項 1 乃至 9 の何れか 1 項に記載の記録媒体。

【請求項 11】

前記無機粒子における、一般式 (1) で表される基の含有量は、前記無機粒子の含有量に対して 1 質量 % 以上 15 質量 % 以下である請求項 1 乃至 10 の何れか 1 項に記載の記録媒体。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は記録媒体に関する。

【背景技術】

【0002】

インクの吸収性及び得られる画像の発色性が高いことから、無機粒子を含有するインク受容層を有する記録媒体が用いられている。この無機粒子を含有するインク受容層を有する記録媒体を作製する方法としては、基材上に、無機粒子を含有するインク受容層用塗工液を塗工し、乾燥する方法が一般的に用いられているが、塗工液の調製の際に粘度が上昇してしまったり、乾燥の際にインク受容層が割れてしまったりする技術課題があった。

20

【0003】

従来、上記のような塗工時の技術課題を改善するために、インク受容層用の塗工液の材料や pH を工夫する方法が検討されている (特許文献 1 及び 2)。特許文献 1 では、気相法シリカを含有する塗工液の pH を調整することで、塗工液の粘度が低下し、インク受容層の割れが改善することが記載されている。特許文献 2 では、無機粒子とシランカップリング剤と塩基性無機塩及びアンモニアからなる群より選択される少なくとも一種とを含み、pH が 5.0 以下である塗工液を用いることで、インク受容層の割れが改善することが記載されている。特許文献 2 においては、無機粒子の表面にシランカップリング剤が吸着することが記載されている。

【0004】

30

一方、特許文献 2 のように、シランカップリング剤で修飾された無機粒子を含有するインク受容層を有する記録媒体自体は従来から知られている。特許文献 3 には、反応性置換基を有するシランカップリング剤で表面修飾された無機粒子と、前記反応性置換基と反応する官能基を有するシランカップリング剤で表面修飾された無機粒子とを含有するインク受容層を有する記録媒体によって、インク吸収性、発色性及び表面強度が改善されることが記載されている。尚、特許文献 2 及び 3 に記載されているシランカップリング剤は、ヒドロキシ基を有するものではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

40

【特許文献 1】特開 2006 - 232586 号公報

【特許文献 2】特開 2007 - 245713 号公報

【特許文献 3】特開 2006 - 231786 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、本発明者らの検討によると、特許文献 1 及び 2 に記載の方法で作製した記録媒体は、塗工液の粘度はある程度低下するものの、インク受容層の割れの改善は本発明で求めるようなレベルには達していなかった。また、特許文献 3 に記載の記録媒体に関しては、塗工液の粘度が高く、更に、インク受容層の割れも生じていた。何れの記録媒体

50

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

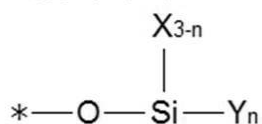
【 0 0 0 8 】

10

【 0 0 0 9 】

【化 1】

一般式 (1)

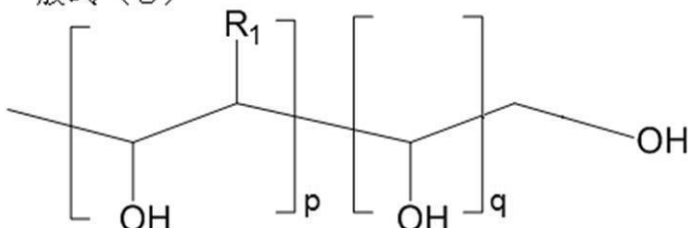


【 0 0 1 0 】

20

【化 9】

一般式 (3)

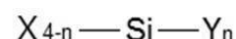


30

また、本発明にかかる別の記録媒体は、基材及びインク受容層を有する記録媒体であって、前記インク受容層が、下記一般式（４）で表される化合物で表面修飾された無機粒子及びバインダーを含有することを特徴とする。

【化 1 0】

一般式 (4)

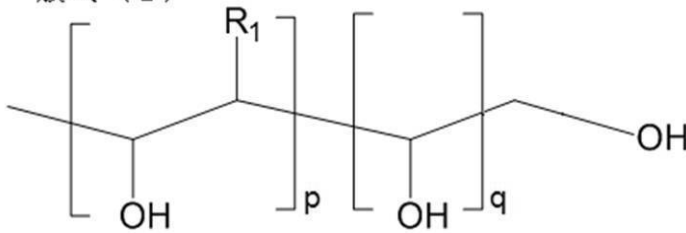


40

(一般式(4)において、Xは炭素数1乃至8のアルコキシ基、アリアルオキシ基又はアセトキシ基である。Yは、少なくとも1つ以上の第1級ヒドロキシル基を含む、2つ以上のヒドロキシル基を有し、かつ、下記一般式(3)で表される構造を有する基である。nは1、2又は3である。

## 【化 1 1】

一般式 (3)



10

(一般式 (3) において、 $R_1$  は水素原子又は炭素数 1 乃至 8 の炭化水素基である。 $p + q$  は 1 以上の整数である。)

## 【発明の効果】

## 【0011】

本発明によれば、インク受容層の割れが抑制された記録媒体を提供することができる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0012】

以下、好適な実施の形態を挙げて、本発明を詳細に説明する。

## 【0013】

本発明者らが検討したところ、インク受容層の割れは、無機粒子とバインダーとの相互作用が弱いことによって発生すると考えられる。そこで、本発明者らは、無機粒子とバインダーの相互作用を高めるために、バインダーと高い相互作用を示すヒドロキシル基を複数有するような基が導入された無機粒子を用いることに至った。特に、後述する一般式 (1) で表される基のように、2 つ以上のヒドロキシル基を有し、かつ、そのうちの少なくとも 1 つ以上が第 1 級ヒドロキシル基であることによって、効果的にバインダーと相互作用することができるのである。一方、特許文献 2 及び 3 のように、ヒドロキシル基を有さないシランカップリング剤で無機粒子の表面を修飾しても、バインダーとの相互作用は弱く、インク受容層の割れを抑制する作用は十分に得られないと考えられる。

20

## 【0014】

## 〔記録媒体〕

30

本発明の記録媒体は、基材と、インク受容層とを有する。本発明においては、インクジェット記録方法に用いるインクジェット用記録媒体であることが好ましい。以下、本発明の記録媒体を構成する各成分について、それぞれ説明する。

## 【0015】

## &lt; 基材 &gt;

基材としては、基紙のみから構成されるものや、基紙と樹脂層を有するもの、即ち、基紙が樹脂で被覆されているものが挙げられる。本発明においては、基紙と樹脂層を有する基材を用いることが好ましい。その場合、樹脂層は、基紙の片面のみに設けられていてもよいが、両面に設けられていることが好ましい。

## 【0016】

40

## (基紙)

基紙は、木材パルプを主原料とし、必要に応じてポリプロピレンなどの合成パルプや、ナイロンやポリエステルなどの合成繊維を加えて抄紙される。木材パルプとしては広葉樹晒クラフトパルプ (LBKP)、広葉樹晒サルファイトパルプ (LBS P)、針葉樹晒クラフトパルプ (NBKP)、針葉樹晒サルファイトパルプ (NBS P)、広葉樹溶解パルプ (LDP)、針葉樹溶解パルプ (NDP)、広葉樹未晒クラフトパルプ (LUKP)、針葉樹未晒クラフトパルプ (NUKP) などが挙げられる。これらは、必要に応じて 1 種又は 2 種以上を用いることができる。木材パルプの中でも短繊維成分の多い LBKP、NBS P、LBS P、NDP、LDP を用いることが好ましい。パルプとしては、不純物の少ない化学パルプ (硫酸塩パルプや亜硫酸塩パルプ) が好ましい。また、漂白処理を行っ

50

て白色度を向上させたパルプも好ましい。紙基材中には、サイズ剤、白色顔料、紙力増強剤、蛍光増白剤、水分保持剤、分散剤、柔軟化剤などを適宜添加してもよい。

【0017】

本発明において、基紙の膜厚は、 $50\mu\text{m}$ 以上 $130\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、更には、 $90\mu\text{m}$ 以上 $120\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。尚、本発明において、基紙の膜厚は、以下の方法で算出する。まず、記録媒体の断面をマイクロトームで切り出し、その断面を走査型電子顕微鏡で観察する。そして、基紙の任意の100点以上の膜厚を測定し、その平均値を基紙の膜厚とする。尚、本発明におけるその他の層の膜厚も同様の方法で算出するものとする。

【0018】

本発明において、基紙のJIS P 8118で規定される紙密度は、 $0.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることが好ましい。更には、 $0.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることがより好ましい。

【0019】

(樹脂層)

本発明において、基紙が樹脂で被覆されている場合は、樹脂層は基紙の表面の一部を被覆するように設けられていればよいが、樹脂層の被覆率(樹脂層で被覆された基紙の表面の面積/基紙の表面の全面積)が70%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましく、更には、100%であること、即ち、基紙の表面の全面が樹脂層で被覆されていることが特に好ましい。

【0020】

また、本発明において、樹脂層の膜厚は、 $20\mu\text{m}$ 以上 $60\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、更には、樹脂層の膜厚は、 $35\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。樹脂層を基紙の両面に設ける場合は、両面の樹脂層の膜厚がそれぞれ上記範囲を満足することが好ましい。

【0021】

樹脂層に用いられる樹脂としては、熱可塑性樹脂が好ましい。熱可塑性樹脂としては、アクリル樹脂、アクリルシリコン樹脂、ポリオレフィン樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体などが挙げられる。これらの中でも、ポリオレフィン樹脂を用いることが好ましい。本発明において、ポリオレフィン樹脂とは、モノマーとしてオレフィンを用いた重合体を意味する。具体的には、エチレン、プロピレン、イソブチレンなどの単重合体や共重合体が挙げられる。ポリオレフィン樹脂は、必要に応じて1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でも、ポリエチレンを用いることが好ましい。ポリエチレンとしては、低密度ポリエチレン(LDPE)や高密度ポリエチレン(HDPE)を用いることが好ましい。

【0022】

本発明において、樹脂層は、不透明度や白色度や色相を調整するために、白色顔料や蛍光増白剤や群青などを含有してもよい。中でも、不透明度を向上することができるため、白色顔料を含有することが好ましい。白色顔料としては、ルチル型又はアナターゼ型の酸化チタンが挙げられる。本発明において、樹脂層中の白色顔料の含有量は、 $3\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $30\text{g}/\text{m}^2$ 以下であることが好ましい。尚、樹脂層を基紙の両面に設ける場合は、2つの樹脂層中の白色顔料の合計の含有量が、上記範囲を満足することが好ましい。また、樹脂層中の、白色顔料の含有量は、樹脂の含有量に対して、25質量%以下であることが好ましい。25質量%より大きいと、白色顔料の分散安定性が十分に得られない場合がある。

【0023】

<インク受容層>

本発明において、インク受容層は一般式(1)で表される基を有する無機粒子及びバインダーを含有する。また、本発明において、インク受容層は単層でもよいし、2層以上の複層でもよい。また、インク受容層は、上記基材の片面のみに設けられてもよく、両面に

10

20

30

40

50

設けられてもよい。インク受容層の膜厚は、 $15\ \mu\text{m}$ 以上 $60\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、更には、 $30\ \mu\text{m}$ 以上 $45\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。以下、インク受容層に含有することができる材料について、それぞれ説明する。

#### 【0024】

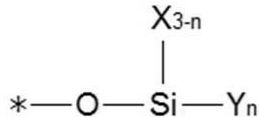
(一般式(1)で表される基を有する無機粒子)

本発明において、インク受容層は下記一般式(1)で表される基を有する無機粒子を含有する。

#### 【0025】

##### 【化2】

一般式(1)



#### 【0026】

一般式(1)で表される基は、\*において無機粒子の表面と結合する。また、一般式(1)において、Xは炭素数1乃至8のアルコキシ基、アリールオキシ基、アセトキシ基、ハロゲン原子、水素原子、炭素数1乃至8の炭化水素基、又は、 $-\text{O}-*$ である。尚、「Xが $-\text{O}-*$ である」とは、ケイ素原子(Si)が酸素原子(O)を介して無機粒子の表面と結合していることを意味する。このとき、「\*」が結合する無機粒子は、同じであっても異なってもよいが、無機粒子は上記一般式(1)で表される基と比べて非常に大きいため、一般的には、同じ無機粒子に結合すると考えられる。また、Yは、少なくとも1つ以上の第1級ヒドロキシル基を含む、2つ以上のヒドロキシル基を有する基である。nは1、2又は3であり、nが1であることが好ましい。

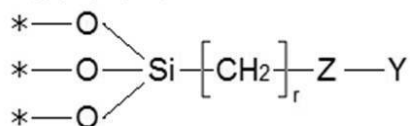
#### 【0027】

本発明において、一般式(1)で表される基は、下記一般式(2)で表される基であることが好ましい。即ち、インク受容層は下記一般式(2)で表される基を有する無機粒子を含有することが好ましい。

#### 【0028】

##### 【化3】

一般式(2)



#### 【0029】

一般式(2)で表される基は、\*において無機粒子の表面と結合する。また、一般式(2)において、Zは単結合、アミド基、エーテル基、カルボニル基又はエステル基である。中でも、単結合、アミド基又はエーテル基が好ましい。尚、「Zが単結合である」とは、Yが直接メチレン基( $-\text{CH}_2-$ )に結合することを意味する。Yは、少なくとも1つ以上の第1級ヒドロキシル基を含む、2つ以上のヒドロキシル基を有する基である。rは0乃至5の整数である。

#### 【0030】

本発明において、一般式(1)又は一般式(2)におけるYが、下記一般式(3)で表される構造を有することが好ましい。

#### 【0031】

10

20

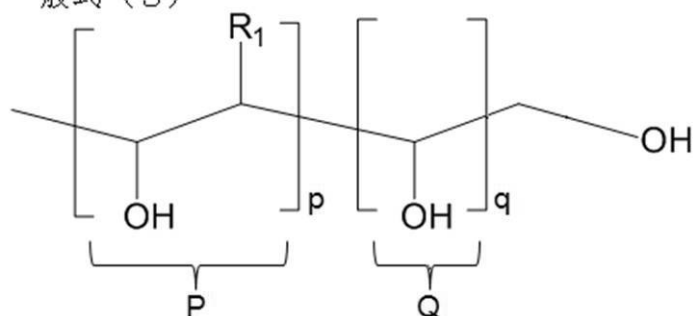
30

40



## 【化 4】

一般式 (3)



10

## 【0032】

一般式 (3) において、 $R_1$  は水素原子又は炭素数 1 乃至 8 の炭化水素基である。 $p + q$  は 1 以上の整数である。また、P 構造及び Q 構造の順番は任意である。即ち、 $-P-P-P-Q-Q-Q-$  である場合だけでなく、 $-Q-Q-Q-P-P-P-$  である場合や、 $-P-Q-P-Q-P-Q-$  のように交互になる場合や、 $-P-P-Q-P-Q-Q-$  のようにランダムに配列する場合なども上記一般式 (3) に含まれる。

## 【0033】

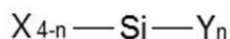
本発明において、一般式 (1) で表される基を有する無機粒子は、例えば、下記一般式 (4) で表される化合物で無機粒子の表面を修飾することで得られる。

20

## 【0034】

## 【化 5】

一般式 (4)



## 【0035】

一般式 (4) において、X は炭素数 1 乃至 8 のアルコキシ基、アリアルコキシ基又はアセトキシ基である。Y は、少なくとも 1 つ以上の第 1 級ヒドロキシル基を含む、2 つ以上のヒドロキシル基を有する基である。n は 1、2 又は 3 である。

## 【0036】

無機粒子はその表面にヒドロキシル基を有する。そして、一般式 (4) で表される化合物が、無機粒子表面のヒドロキシル基と反応することで、一般式 (1) で表される基を有する無機粒子が得られるのである。

30

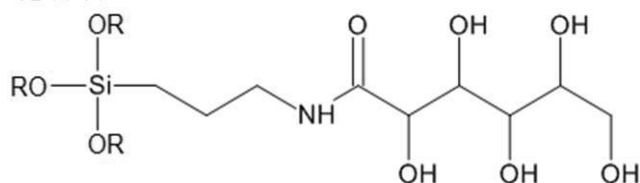
## 【0037】

本発明において、一般式 (4) で表される化合物は、下記化合物 1、下記化合物 2 及び下記化合物 3 から選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましい。下記式において、R は、水素原子又は炭素数 1 乃至 8 の炭化水素基である。

## 【0038】

## 【化 6】

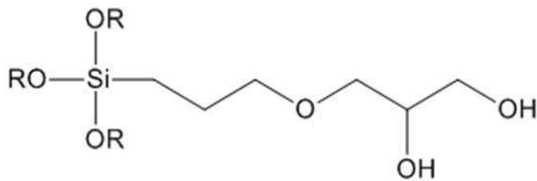
化合物 1



40

## 【0039】

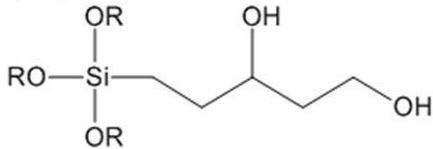
【化 7】  
化合物 2



【 0 0 4 0 】

【化 8】

化合物 3



10

【 0 0 4 1 】

本発明において、一般式（１）で表される基を有する無機粒子における、一般式（１）で表される基の含有量が、無機粒子の含有量に対して、１質量％以上１５質量％以下であることが好ましく、２質量％以上１０質量％以下であることがより好ましい。上記比率となるためには、無機粒子を表面修飾する際の一般式（４）で表される化合物の使用量が、無機粒子の含有量に対して、１質量％以上１５質量％以下であることが好ましく、２質量％以上１０質量％以下であることがより好ましい。

20

【 0 0 4 2 】

本発明において、インク受容層中に占める、一般式（１）で表される基を有する無機粒子の含有量（質量％）は、５０質量％以上９８質量％以下であることが好ましく、更には、７０質量％以上９６質量％以下であることがより好ましい。

【 0 0 4 3 】

本発明において、インク受容層を形成する際に塗布する一般式（１）で表される基を有する無機粒子の塗布量（ $\text{g}/\text{m}^2$ ）は、 $8\text{ g}/\text{m}^2$ 以上 $45\text{ g}/\text{m}^2$ 以下であることが好ましい。上記範囲とすることで、好ましいインク受容層の膜厚となりやすい。

30

【 0 0 4 4 】

本発明に用いる無機粒子としては、例えば、気相法シリカ、アルミナ水和物、気相法アルミナ、コロイダルシリカ、二酸化チタン、ゼオライト、カオリン、タルク、ハイドロタルサイト、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、珪酸アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウムなどが挙げられる。これらの無機粒子は、必要に応じて１種又は２種以上を用いることができる。上記無機粒子の中でも、気相法シリカ、アルミナ水和物、気相法アルミナを用いることが好ましく、気相法シリカを用いること、即ち、一般式（１）で表される基を有する気相法シリカを用いることが特に好ましい。

【 0 0 4 5 】

気相法シリカとしては、アエロジルシリーズ（EVONIK製）、レオロシールQSタイプ（トクヤマ製）などが挙げられる。

40

【 0 0 4 6 】

本発明において、気相法シリカのBET法による比表面積は $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $350\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。

【 0 0 4 7 】

アルミナ水和物は、  
一般式（X）： $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$   
（一般式（X）中、 $n$ は０、１、２、又は３であり、 $m$ は０以上１０以下、好ましくは０

50

以上 5 以下である。ただし、 $m$  と  $n$  は同時に 0 にはならない。)

により表されるものを好適に用いることができる。尚、 $mH_2O$  は、多くの場合、結晶格子の形成に関与しない脱離可能な水相を表すものであるため、 $m$  は整数でなくてもよい。また、アルミナ水和物を加熱すると  $m$  は 0 となり得る。

#### 【0048】

本発明においてアルミナ水和物は、公知の方法で製造することができる。具体的には、アルミニウムアルコキシドを加水分解する方法、アルミン酸ナトリウムを加水分解する方法、アルミン酸ナトリウムの水溶液に、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウムの水溶液を加えて中和する方法などが挙げられる。

#### 【0049】

アルミナ水和物の結晶構造としては、熱処理する温度に応じて、非晶質、ギブサイト型、ペーサイト型が知られている。尚、アルミナ水和物の結晶構造は、X線回折法によって分析することができる。本発明においては、これらの中でも、ペーサイト型のアルミナ水和物又は非晶質のアルミナ水和物が好ましい。具体例としては、特開平 7 - 232473 号公報、特開平 8 - 132731 号公報、特開平 9 - 66664 号公報、特開平 9 - 76628 号公報などに記載されたアルミナ水和物や、市販品としては *Disperal HP14*、*HP18* (以上、サソール製)などを挙げることができる。これらのアルミナ水和物は、必要に応じて 1 種又は 2 種以上を用いることができる。

#### 【0050】

また、本発明において、アルミナ水和物の BET 法で求められる比表面積が  $100\text{ m}^2/\text{g}$  以上  $200\text{ m}^2/\text{g}$  以下であることが好ましく、 $125\text{ m}^2/\text{g}$  以上  $175\text{ m}^2/\text{g}$  以下であることがより好ましい。ここで BET 法とは、試料表面に大きさの分かっている分子やイオンを吸着させて、その吸着量から、試料の比表面積を測定する方法である。本発明においては、試料に吸着させる気体として、窒素ガスを用いる。

#### 【0051】

気相法アルミナとしては、 $\gamma$ -アルミナ、 $\delta$ -アルミナ、 $\theta$ -アルミナ、 $\kappa$ -アルミナ、 $\lambda$ -アルミナなどを挙げることができる。これらの中でも、画像の光学濃度やインク吸収性の観点から、 $\gamma$ -アルミナを用いることが好ましい。気相法アルミナ的具体例としては、*AEROXIDE; Alu C*、*Alu130*、*Alu65* (以上、EVONIK 製)などを挙げることができる。

#### 【0052】

本発明において、気相法アルミナの BET 法で求められる比表面積が  $50\text{ m}^2/\text{g}$  以上が好ましく、 $80\text{ m}^2/\text{g}$  以上がより好ましい。また、 $150\text{ m}^2/\text{g}$  以下が好ましく、 $120\text{ m}^2/\text{g}$  以下がより好ましい。

#### 【0053】

(カチオン性化合物)

本発明において、インク受容層はカチオン性化合物を含有することが好ましい。カチオン性化合物の含有量は、無機粒子 100 質量部に対し、1 質量部以上 10 質量部以下であることが好ましい。

#### 【0054】

カチオン性化合物としては、カチオンポリマーや、多価金属塩が挙げられる。中でも、カチオンポリマーを用いることが、塗工液の安定性の観点から好ましい。

#### 【0055】

カチオンポリマーは、カチオン性基として 1 ~ 3 級のアミノ基や 4 級アンモニウム塩基を有するものが挙げられる。例えば、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド、ポリジアリルアミン塩酸塩、ポリメチルジアリルアミン塩酸塩などが挙げられるが、中でもポリジアリルジメチルアンモニウムクロリドが特に好ましい。カチオンポリマーの分子量は 2,000 以上 50,000 以下が好ましい。

#### 【0056】

(バインダー)

本発明において、インク受容層はバインダーを含有する。本発明において、バインダーとは、無機粒子を結着し、被膜を形成することができる材料を意味する。

【0057】

本発明においては、インク吸収性の観点から、インク受容層中の、バインダーの含有量が、無機粒子の含有量に対して、50質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましい。また、インク受容層の結着性の観点から、上記比率は、5.0質量%以上が好ましく、8.0質量%以上がより好ましい。

【0058】

バインダーとしては例えば、酸化澱粉、エーテル化澱粉、リン酸エステル化澱粉などの澱粉誘導体；カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース誘導体；カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、及びポリビニルアルコール、並びに、それらの誘導体；ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体などの共役重合体ラテックス；アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの重合体などのアクリル系重合体ラテックス；エチレン-酢酸ビニル共重合体などのビニル系重合体ラテックス；上記の重合体のカルボキシル基などの官能基含有単量体による官能基変性重合体ラテックス；カチオン基を用いて上記重合体をカチオン化したもの；カチオン性界面活性剤を用いて上記重合体の表面をカチオン化したもの；カチオン性ポリビニルアルコールで上記重合体を構成するモノマーを重合し、重合体の表面にポリビニルアルコールを分布させたもの；カチオン性コロイド粒子の懸濁分散液中で上記重合体を構成するモノマーを重合し、重合体の表面にカチオン性コロイド粒子を分布させたもの；メラミン樹脂、尿素樹脂などの熱硬化合成樹脂などの水性バインダー；ポリメチルメタクリレートなどのアクリル酸エステルやメタクリル酸エステルの重合体及び共重合体；ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラル、アルキッド樹脂などの合成樹脂が挙げられる。これらのバインダーは、必要に応じて1種又は2種以上を用いることができる。

【0059】

上記したバインダーの中でも、ポリビニルアルコールやポリビニルアルコール誘導体を用いることが好ましい。ポリビニルアルコール誘導体としては、カチオン変性ポリビニルアルコール、アニオン変性ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタールなどが挙げられる。カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば特開昭61-10483号公報に記載されているような、第1～3級アミノ基または第4級アンモニウム基をポリビニルアルコールの主鎖又は側鎖中に有するポリビニルアルコールが好ましい。

【0060】

ポリビニルアルコールは、例えば、ポリ酢酸ビニルをけん化して合成することができる。ポリビニルアルコールのけん化度としては、80mol%以上100mol%以下が好ましく、85mol%以上98mol%以下がより好ましい。尚、けん化度とは、ポリ酢酸ビニルをけん化してポリビニルアルコールを得た際の、けん化反応によって生じた水酸基のモル数の割合であり、本発明においては、JIS-K6726の方法で測定した値を用いるものとする。また、ポリビニルアルコールの平均重合度は、2,000以上が好ましく、2,000以上5,000以下がより好ましい。尚、本発明において平均重合度は、JIS-K6726の方法で求めた粘度平均重合度を用いるものとする。

【0061】

インク受容層用塗工液を調製する際は、ポリビニルアルコールやポリビニルアルコール誘導体を水溶液として使用することが好ましい。その際、水溶液中のポリビニルアルコール及びポリビニルアルコール誘導体の固形分の含有量は、3質量%以上20質量%以下が好ましい。

【0062】

(架橋剤)

本発明において、インク受容層は更に架橋剤を含有することが好ましい。架橋剤として

は、例えば、アルデヒド系化合物、メラミン系化合物、イソシアネート系化合物、ジルコニウム系化合物、アミド系化合物、アルミニウム系化合物、ホウ酸、及びホウ酸塩などが挙げられる。これらの架橋剤は、必要に応じて1種又は2種以上を用いることができる。特にバインダーとしてポリビニルアルコールやポリビニルアルコール誘導体を用いる場合は、上記した架橋剤の中でも、ホウ酸やホウ酸塩を用いることが好ましい。

【0063】

ホウ酸としては、オルトホウ酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )、メタホウ酸、ジホウ酸などが挙げられる。ホウ酸塩としては、上記ホウ酸の水溶性の塩が好ましい。例えば、ホウ酸のナトリウム塩やカリウム塩などのホウ酸のアルカリ金属塩；ホウ酸のマグネシウム塩やカルシウム塩などのホウ酸のアルカリ土類金属塩；ホウ酸のアンモニウム塩などが挙げられる。これらの中でも、オルトホウ酸を用いることが、塗工液の経時安定性とクラックの発生を抑制する効果の観点から好ましい。

10

【0064】

架橋剤の使用量は、製造条件などに応じて適宜調整することができる。本発明においては、インク受容層中の、架橋剤の含有量が、バインダーの含有量に対して、1.0質量%以上50質量%以下が好ましく、5質量%以上40質量%以下がより好ましい。

【0065】

更に、バインダーがポリビニルアルコールであり、架橋剤がホウ酸及びホウ酸塩から選択される少なくとも1種である場合には、インク受容層中の、ポリビニルアルコールの含有量に対する、ホウ酸及びホウ酸塩の合計の含有量が、5質量%以上30質量%以下であることが好ましい。

20

【0066】

(その他の添加剤)

本発明において、インク受容層は、これまで述べてきたもの以外のその他の添加剤を含有してもよい。具体的には、pH調整剤、増粘剤、流動性改良剤、消泡剤、抑泡剤、界面活性剤、離型剤、浸透剤、着色顔料、着色染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防黴剤、耐水化剤、染料定着剤、硬化剤、耐候材料などが挙げられる。

【0067】

<下塗り層>

本発明においては、基材とインク受容層との密着性を向上する目的で、基材とインク受容層との間に、下塗り層を設けてもよい。下塗り層は、水溶性ポリエステル樹脂、ゼラチン、ポリビニルアルコールなどを含有することが好ましい。下塗り層の膜厚は、0.01  $\mu\text{m}$ 以上5  $\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

30

【0068】

<バックコート層>

本発明においては、基材のインク受容層が設けられる面とは反対側の面に、ハンドリング性、搬送適性、多数枚積載での連続印字時の耐搬送擦過性を向上する目的でバックコート層を設けてもよい。バックコート層は、白色顔料やバインダーなどを含有することが好ましい。バックコート層の膜厚は、乾燥塗工量が、1  $\text{g}/\text{m}^2$ 以上25  $\text{g}/\text{m}^2$ 以下となるようにすることが好ましい。

40

【0069】

[記録媒体の製造方法]

本発明において、記録媒体を製造する方法は、特に限定されないが、インク受容層用の塗工液を調製する工程、及び、インク受容層用塗工液を基材に塗工する工程を有する記録媒体の製造方法が好ましい。以下、記録媒体の製造方法について説明する。

【0070】

<基材の作製方法>

本発明において、基紙の作製方法としては、一般的に用いられている抄紙方法を適用することができる。抄紙装置としては、例えば長網抄紙機、丸網抄紙機、円胴、ツインワイヤーなどが挙げられる。基紙の表面平滑性を高めるために、抄紙工程中又は抄紙工程後に

50

、熱及び圧力を加えて表面処理してもよい。具体的な表面処理方法としては、マシンカレンダーやスーパーカレンダーといったカレンダー処理が挙げられる。

【 0 0 7 1 】

基紙の上に樹脂層を設ける方法、即ち、基紙を樹脂で被覆する方法としては、溶融押出法、ウェットラミネーション、ドライラミネーションなどが挙げられる。中でも、基紙の片面又は両面に溶融した樹脂を押し出しコーティングする溶融押出法が好ましい。例えば、搬送されてきた基紙と、押出ダイから押し出された樹脂を、ニップローラと冷却ローラとの間のニップ点において接触させ、ニップで圧着することで樹脂層を基紙上にラミネートする方法（押出コーティング方法ともいう）が広く採用されている。溶融押出法により、樹脂層を設ける際には、基紙と樹脂層の接着がより強固となるように、前処理を施してもよい。前処理としては、硫酸クロム酸混液による酸エッチング処理、ガス炎による火炎処理、紫外線照射処理、コロナ放電処理、グロー放電処理、アルキルチタネートなどのアンカーコート処理などが挙げられる。中でも、コロナ放電処理が好ましい。また、樹脂層に白色顔料を含有する場合は、樹脂と白色顔料を混合したもので、基紙を被覆すればよい。

10

【 0 0 7 2 】

< インク受容層の形成方法 >

本発明の記録媒体において、基材にインク受容層を形成する方法としては、例えば以下の方法を挙げることができる。まず、インク受容層用塗工液を調製する。そして、基材に上記塗工液を塗工及び乾燥することで、本発明の記録媒体を得ることができる。塗工液の塗工方法としては、カーテンコーター、エクストルージョン方式を用いたコーター、スライドホッパー方式を用いたコーターなどを用いることができる。尚、塗工時に、塗工液を加温してもよい。また、塗工後の乾燥方法としては、直線トンネル乾燥機、アーチドライヤー、エアループドライヤー、サインカーブエアフロートドライヤーなどの熱風乾燥機を使用する方法や、赤外線、加熱ドライヤー、マイクロ波などを利用した乾燥機を使用する方法などが挙げられる。本発明は、90 以上の熱風を用いて高速乾燥するような場合でも、インク受容層の割れが抑制されるため好ましい。

20

【 実施例 】

【 0 0 7 3 】

以下、実施例及び比較例を用いて本発明を更に詳細に説明する。本発明は、その要旨を超えない限り、下記の実施例によって何ら限定されるものではない。尚、以下の実施例の記載において、「部」とあるのは特に断りのない限り質量基準である。

30

【 0 0 7 4 】

[ 実施例 1 ]

[ 記録媒体の作製 ]

< 基材の作製 >

カナダ標準濾水度が450mLCSFのLBKP80部、カナダ標準濾水度が480mLCSFのNBKP20部、カチオン化澱粉0.60部、重質炭酸カルシウム10部、軽質炭酸カルシウム15部、アルキルケテンダイマー0.10部、カチオン性ポリアクリルアミド0.030部を混合し、固形分の含有量が3.0質量%となるように水を加えて、紙料を得た。次いで、紙料を長網抄紙機で抄造し、3段のウェットプレスを行った後、多筒式ドライヤーで乾燥した。その後、サイズプレス装置で乾燥後の固形分が1.0g/m<sup>2</sup>となるように酸化澱粉水溶液を含浸、乾燥させ、更に、マシンカレンダー仕上げをして、坪量が170g/m<sup>2</sup>、ステキヒトサイズ度100秒、透気度50秒、ベック平滑度30秒、ガーレー剛度11.0mN、膜厚が100μmの基紙を作製した。次いで、低密度ポリエチレン70部と、高密度ポリエチレン20部と、酸化チタン10部とからなる樹脂組成物を、乾燥塗工量が25g/m<sup>2</sup>となる様に、基紙の片面に塗工した。尚、この面を基材の表面とする。更に、低密度ポリエチレンを、基紙のもう一方の面に塗工することで、基材を得た。

40

【 0 0 7 5 】

50

## &lt; インク受容層用塗工液の調製 &gt;

## ( 無機粒子分散液 1 の調製 )

イオン交換水 78.5 部に対して、カチオン性ポリマーとしてポリジアルルジメチルアミン塩酸塩であるシャロール DC902P ( 第一工業製薬製、固形分の含有量が 50 質量 %) を 1.11 部 ( 気相法シリカ 100 質量部に対して、固形分換算で 3 質量部 )、シランカップリング剤 H-1 ( 化合物 1 の R がエチル基のもの ) の水溶液 ( 固形分 50 %) を 1.85 部 ( 気相法シリカ 100 質量部に対して 5 質量部 ) 添加した。この水溶液を T.K. ホモキサマー MARK II 2.5 型 ( 特殊機化工業製 ) で 3,000 rpm の回転条件で攪拌しながら気相法シリカ AEROSIL 300 ( EVONIK 製 ) 18.5 部を少量ずつ添加した。さらに CLEAR MIX ( M テクニック製 ) で 10000 rpm の回転条件で 30 分間処理を行った。更に、40℃ にて 3 日間保持し、固形分の含有量が 20 質量 % の、無機粒子分散液 1 を調製した。

10

## 【 0076 】

## ( バインダー溶液の調製 )

ポリビニルアルコール PVA 235 ( クラレ製、粘度平均重合度 : 3,500、けん化度 : 88 mol %) をイオン交換水に溶解して、固形分の含有量が 8.0 質量 % のバインダー溶液を得た。

## 【 0077 】

## ( インク受容層用塗工液の調製 )

無機粒子分散液 1 とバインダー溶液を、無機粒子分散液 1 に含まれる気相法シリカ固形分 100.0 部に対して、ポリビニルアルコール固形分が 23.0 部となるように混合し、混合溶液を得た。次いで、得られた混合溶液中の気相法シリカ固形分 100 部に対して、固形分換算で 4 部となるように架橋剤であるオルトホウ酸水溶液 ( 固形分の含有量が 5 質量 %) を混合し、更にイオン交換水を適宜加え、全固形分濃度が 12 % のインク受容層用塗工液を得た。

20

## 【 0078 】

## &lt; 記録媒体の作製 &gt;

上記で得た基材上に、上記で調製したインク受容層用塗工液を塗工した。このとき、乾燥塗工量が  $22 \text{ g/m}^2$  となるようにした。更に、塗工後、90℃ の熱風で乾燥し、記録媒体を得た。

30

## 【 0079 】

## [ 実施例 2 ~ 3 ]

実施例 1 におけるシランカップリング剤をそれぞれ H-2 ( 化合物 2 の R が水素原子のもの )、H-3 ( 化合物 3 の R がメチル基のもの ) とした以外は実施例 1 と同様にして、記録媒体を作製した。

## 【 0080 】

## [ 実施例 4 ~ 10 ]

シランカップリング剤 H-1、カチオン性ポリマー、バインダーの混合比率を、表 1 に記載のようにした以外は実施例 1 と同様にして、記録媒体を作製した。

## 【 0081 】

## [ 比較例 1 ]

シランカップリング剤 H-1 を添加しなかった以外は実施例 1 と同様にして、記録媒体を作製した。

40

## 【 0082 】

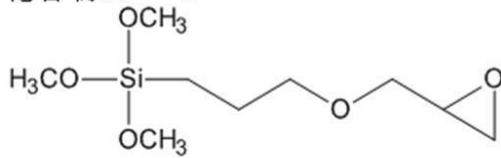
## [ 比較例 2 ~ 3 ]

シランカップリング剤 H-1 をそれぞれ、下記式で表される H-4 及び H-5 とした以外は実施例 1 と同様にして、記録媒体を作製した。

## 【 0083 】

## 【化 9】

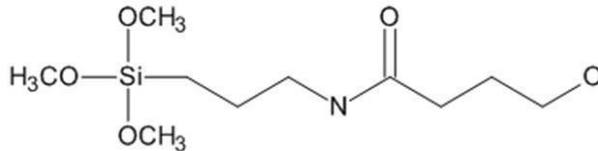
化合物H-4



## 【0084】

## 【化 10】

化合物H-5



## 【0085】

## [ 比較例 4 ]

シランカップリング剤をアミノプロピルトリエトキシシランに変更し、1 Mの塩化水素水溶液 2.76部を添加した以外は実施例 1と同様にして、無機粒子分散液を調製しようとしたが、ゲル化してしまった。

## 【0086】

## [ 評価 ]

(インク受容層の割れの評価)

上記で得られた各記録媒体を目視で観察し、インク受容層の割れの評価を行った。評価基準は以下の通りである。評価結果を表 1 に示す。

## 【0087】

A：インク受容層に割れが生じていない、又は、割れが僅かに生じているが気にならないレベルであった

B：インク受容層に割れが生じていた。

## 【0088】

(インク受容層用塗工液の粘度)

上記で得られた各インク受容層用塗工液について、B型粘度計を用いて45℃における粘度を測定した。得られた粘度の値から、下記の評価基準に基づいて評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

A：粘度が200 mPa・s以下であった

B：粘度が200 mPa・sより大きく300 mPa・s以下であった

C：粘度が300 mPa・sより大きく400 mPa・s以下であった

D：粘度が400 mPa・sより大きく500 mPa・s以下であった

E：粘度が500 mPa・sより大きかった、又は、塗工液がゲル化して粘度の測定ができなかった。

## 【0089】

(得られる画像の発色性の評価)

上記で得られた各記録媒体に対して、インクカートリッジBCI-321(キヤノン製)を装着したインクジェット記録装置PIXUS MP990(キヤノン製)を用いて、「光沢プロ プラチナグレード 色補正なし」モードにて、2.5 cm×2.5 cmのブラックのベタ画像(記録デューティが100%の画像)を記録した。記録条件は、温度：23℃、相対湿度：50%とした。得られた画像の光学濃度を光学反射濃度計530分光濃度計(X-Rite製)を用いて測定した。得られた光学濃度の値から画像の発色性を評価した。尚、光学濃度の値が大きい程、画像の発色性が高い。評価基準は以下の通りである。評価結果を表 1 に示す。



- A：光学濃度が2.35以上であった  
 B：光学濃度が2.25以上2.35未満であった  
 C：光学濃度が2.15以上2.25未満であった  
 D：光学濃度が2.05以上2.15未満であった  
 E：光学濃度が2.05未満であった。

【0090】

【表1】

塗工液の調製条件と評価結果

実施例No.	シリカカップリング剤		カチオンホリマー	ハインダー	ホウ酸	評価結果		
	種類	(部)				インク受容層の割れ	塗工液の粘度	画像の発色性
実施例1	H-1	5	3	23	4	A	A	A
実施例2	H-2	5	3	23	4	A	A	A
実施例3	H-3	5	3	23	4	A	A	A
実施例4	H-1	3	3	23	4	A	B	A
実施例5	H-1	10	3	23	4	A	A	B
実施例6	H-1	5	3	18	4	A	A	A
実施例7	H-1	5	3	26	4	A	A	B
実施例8	H-1	5	3	30	4	A	B	C
実施例9	H-1	5	5	23	4	A	A	A
実施例10	H-1	5	2	23	4	A	B	C
比較例1	-	0	3	23	4	B	E	B
比較例2	H-4	5	3	23	4	B	E	B
比較例3	H-5	5	3	23	4	B	D	B

10

20

---

フロントページの続き

- (72)発明者 宮部 正仁  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 ヘルランバン オリフィア  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 八田 直也  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 湯本 真也  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

審査官 後藤 亮治

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2006/0013971(US,A1)  
米国特許出願公開第2010/0297419(US,A1)  
特開2003-305945(JP,A)  
特開2003-246947(JP,A)  
特開2015-131412(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41M 5/00 - 5/52  
D21H 11/00 - 27/42  
CAplus/REGISTRY(STN)