

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4290668号
(P4290668)

(45) 発行日 平成21年7月8日(2009.7.8)

(24) 登録日 平成21年4月10日(2009.4.10)

(51) Int.Cl.

F I

B 4 1 M 5/00 (2006.01)

B 4 1 M 5/00 B

B 4 1 M 5/50 (2006.01)

B 4 1 J 3/04 I O 1 Y

B 4 1 M 5/52 (2006.01)**B 4 1 J 2/01 (2006.01)**

請求項の数 1 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2005-88342 (P2005-88342)
 (22) 出願日 平成17年3月25日(2005.3.25)
 (65) 公開番号 特開2006-264228 (P2006-264228A)
 (43) 公開日 平成18年10月5日(2006.10.5)
 審査請求日 平成19年9月10日(2007.9.10)

(73) 特許権者 000005980
 三菱製紙株式会社
 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
 (72) 発明者 名越 応昇
 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
 製紙株式会社内

審査官 神尾 寧

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透気性の支持体上に、少なくともインク吸収層及び光沢発現層を順次設けた後、前記光沢発現層は凝固液を用いて凝固処理し、湿潤状態にある間に、加熱された鏡面ドラムに圧接、乾燥して仕上げるインクジェット記録媒体において、前記光沢発現層はコロイド粒子と結着剤を含有し、光沢発現層中の結着剤として少なくともアセトアセチル基変性ポリビニルアルコールと水性ポリウレタン樹脂を含有し、前記凝固液中にアセトアセチル基と架橋しうる架橋剤を含有してなり、該架橋剤がジルコニウム化合物、アミン化合物またはヒドラジン化合物の中の少なくとも一種であることを特徴とするインクジェット記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、銀塩写真用印画紙並の写像性を有し、高いインク吸収性と優れた表面強度及び耐水性が得られるインクジェット記録媒体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録方式は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて紙等の記録媒体に付着させ、画像・文字等の記録を行なうものである。該記録方式は、高速、低騒音、多色化が容易、記録パターンの融通性が大きい、現像及び定着が不要等の特徴があり、漢字を含め各種図形及びカラー画像等の記録装置として、種々の用途において急速

に普及している。更に、多色インクジェット方式により形成される画像は、解像度及び色再現範囲の拡大により、製版方式による多色印刷やカラー写真方式による印画に比較して遜色のない記録を得ることが可能であり、作成部数が少なくて済む用途では写真技術によるよりも安価であることからフルカラー画像記録分野にまで広く応用されつつある。

【 0 0 0 3 】

更に、インクジェット方式を利用したプリンターやプロッターは、市場からの更なる画像の品質向上に対する要求のために、高解像度化、色再現範囲の拡大が図られており、インクの吐出量を多くして対応を行っている。従って、該吐出量に見合ったインク受容量の増大が該記録媒体の重要な技術課題となっており、高いインク受容量の確保や発色性の良好な塗層の塗設が不可欠となっている。加えて、光沢、剛直、色相等の外観も銀塩写真や印刷用紙に類似することが要望され、従来からある上質紙や塗工紙のインクジェット記録媒体ではこれらの要望には応えられなくなっている。

10

【 0 0 0 4 】

特に、従来の技術では光沢を付与すると、インクジェット記録媒体に要求される重要な特性であるインク吸収性が欠如してしまう問題が付随して生じる。該吸収を確保するには、空隙量の大きな塗層を設ける必要があり、該塗層の塗被組成物には、顔料として2次粒子或いは3次粒子として存在する粒子径の大きな多孔性顔料を適用してきたが、塗層表面は該粒子の影響を受けて粗い状態となるため、光沢の低い、所謂マット調のものしか出来なかった。

【 0 0 0 5 】

20

光沢を付与する処理は、スーパーカレンダー、グロスカレンダー等のカレンダー装置を用い、圧力や温度をかけたロール間に通紙することで塗層表面を平滑化する方法が一般的である。しかしながら、インクジェット記録媒体に光沢を付与する目的で、高線圧下でカレンダー処理を行うと、光沢は向上するが、塗層の空隙が減少し、インクの吸収が遅くなり、又、吸収容量の不足からインクの溢れが発生してしまう問題がある。このことから、カレンダー処理は、許容されるインク吸収容量の範囲内で条件を選択せざるを得ず、インクの吸収と光沢を得るには、現状の技術での対応は難しいのが現状である。

【 0 0 0 6 】

このような現状に対し、光沢を付与する試みとして、フィルム或いは樹脂をラミネートした基材の上に、CMCやゼラチン等の極めて小さな空隙を有する塗層を設ける方法があり、飛翔するインクが少量の記録装置には有効であるが、インク量の多い記録装置や各インクが混ざり合いインク量が多くなる混色部では、インクのしみ出しや溢れが生じて十分なインク吸収性を確保することが難しい。

30

【 0 0 0 7 】

インク吸収性の問題を解決する方法として、例えば、特開2004-284260号公報(特許文献1)では、支持体上に光沢発現層を設け、前記光沢発現層中にアセトアセチル基変性ポリビニルアルコールとジルコニウム化合物を含有させることでインク吸収性を向上させるインクジェット記録媒体が提案されている。しかし、良好なインク吸収性は得られるものの、満足する光沢は得られていない。

【 0 0 0 8 】

40

このことから、相反する特性であるインク吸収性と光沢を両立させるために、塗層に強光沢を付与することが可能なキャスト処理法が知られており、キャスト処理法としては、代表的なものとして以下の3つの方法がある。即ち、基材に塗布された塗工液が全く乾燥されていない状態で、加熱された鏡面ドラムに圧接される直接法、基材に塗布された塗工液を一旦乾燥、または半ば乾燥した後、再湿液により再び可塑性を有した状態に戻された後に、加熱された鏡面ドラムに圧接されるリウエット法、基材に塗布された塗工液が凝固液で処理され、流動性のないゲルの状態で、加熱された鏡面ドラムに圧接される凝固法である。これらのキャスト処理法はいずれも鏡面状のドラム表面を写し取ることで高光沢塗工層表面を得る点で共通する。前記のキャスト処理方法を用いたインクジェット記録媒体としては、例えば、特開平7-117335号公報、特開平8-118790号公報(特

50

許文献 2)、特開平 8 - 1 3 2 7 3 0 号公報、特開平 8 - 3 0 0 8 0 4 号公報、特開平 1 0 - 2 8 7 0 3 8 号公報など、数多く開示されている。

【 0 0 0 9 】

これらの方法でも、近年のインク吐出量の多いインクジェットプリンターやプロッターには、相反する特性であるインク吸収性と光沢を両立させることが難しく、インク吸収性を重視した設計を行うと強光沢が得難くなるし、光沢を重視するとインク吸収性の確保が難しくなり、一方の特性の低下を容認する必要がある。即ち、従来の技術では、相反する特性であるインク吸収性と光沢を両立することが難しいのが現状である。

【 0 0 1 0 】

インク吸収性と光沢を両立の問題を解決する方法として、例えば、特開平 1 1 - 1 8 0 0 3 6 号公報(特許文献 3)には、光沢発現層中に水性ポリウレタン樹脂を含有するインクジェット記録媒体が提案されている。しかし、光沢は良好なものの、インク吸収性において、満足する品質は得られていない。よって、未だ、インク吸収性、光沢において満足するインクジェット記録媒体は得られていない。

【 0 0 1 1 】

更には、キャスト処理法により、表面光沢はそれなりに得られるものの、光沢性的美観要素を決定づけているのは、表面光沢だけではなく写像性といわれる指標である。写像性とは、光沢表面に物体が映った時、その像がどの程度鮮明に、また歪みなく映るかの指標である。同じ表面光沢を持つ面でも、歪みが無いほど高い光沢度が知覚され美感要素は高いと言え、表面光沢度の測定のみでは、視感と相関する評価ができない。従来の技術では、写像性を満足するインクジェット記録媒体も得られていない。

【特許文献 1】特開 2 0 0 4 - 2 8 4 2 6 0 号公報

【特許文献 2】特開平 8 - 1 1 8 7 9 0 号公報

【特許文献 3】特開平 1 1 - 1 8 0 0 3 6 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 2 】

本発明の課題は、銀塩写真用印画紙並の写像性を有し、高いインク吸収性と優れた表面強度及び耐水性が得られるインクジェット記録媒体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 3 】

本発明者は、この課題を解決するため鋭意研究の結果、本発明に至った。即ち、本発明の前記課題は、透気性の支持体上に、少なくともインク吸収層及び光沢発現層を順次設けた後、前記光沢発現層は凝固液を用いて凝固処理し、湿潤状態にある間に、加熱された鏡面ドラムに圧接、乾燥して仕上げるインクジェット記録媒体において、前記光沢発現層はコロイド粒子と結着剤を含有し、光沢発現層中の結着剤として少なくともアセトアセチル基変性ポリビニルアルコールと水性ポリウレタン樹脂を含有し、前記凝固液中にアセトアセチル基と架橋しうる架橋剤を含有してなり、該架橋剤がジルコニウム化合物、アミン化合物またはヒドラジン化合物の中の少なくとも一種であることを特徴とするインクジェット記録媒体によって達成された。

【 0 0 1 4 】

また、前記架橋剤が、ジルコニウム化合物、アミン化合物、ヒドラジン化合物から選ばれる少なくとも 1 種であると好ましい。

【 0 0 1 5 】

また、前記光沢発現層が、コロイダルシリカ、アルミナ水和物、および気相法シリカから選ばれる少なくとも 1 種以上のコロイド粒子を含有すると好ましい。

【発明の効果】

【 0 0 1 6 】

本発明のインクジェット記録媒体は、高いインク吸収性と優れた表面強度及び耐水性が得られ、銀塩写真用印画紙並の写像性を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下に本発明のインクジェット記録媒体について、詳細に説明する。本発明で使用される支持体は、透気性のある支持体であり、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等の木材パルプ、ケナフ、バガス、コットン等の非木材パルプと、従来公知の顔料を主成分として、硫酸バンド等の定着剤、ロジン等のサイズ剤や、バインダー及び歩留まり向上剤、カチオン化剤、紙力増強剤等の各種添加剤を1種以上用いて混合したスラリーを用い、長網抄紙機、円網抄紙機、ツインワイヤー抄紙機等の各種装置で抄造された原紙、更に、前記原紙に、澱粉、ポリビニルアルコール等でのサイズプレスやアンカーコート層を設けた原紙や、それらの上にコート層を設けたアート紙、コート紙、キャストコート紙等の塗工紙も含まれる。この様な原紙、および塗工紙に、本発明におけるインクジェット記録媒体の塗工層を直接設けても良いし、平坦化をコントロールする目的で、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置を使用しても良い。また、前記支持体の坪量としては、通常40～300g/m²であるが、特に制限されるものではない。

10

【0018】

本発明における前記インク吸収層は、顔料を含有すると好ましい。例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、焼成カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、チサンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、気相法シリカ、
、
、
-等のアルミニウム酸化物、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂の有機顔料等の白色顔料を1種以上用いることができる。中でも、多孔性無機顔料が好ましく、多孔性合成非晶質シリカ、多孔性炭酸マグネシウム、多孔性アルミナ等が挙げられ、特に細孔容量の大きい多孔性合成非晶質シリカが好ましい。これら顔料の平均粒子径は0.1～20μmであると好ましく、特に1～10μmであると好ましい。

20

【0019】

本発明における前記インク吸収層は、結着剤を含有すると好ましい。例えば、天然高分子物質として、馬鈴薯澱粉、甘藷澱粉、小麦澱粉、タピオカ澱粉、およびコーンスターチ等の澱粉類、ラミナラン、海藻マンナン、ふのり、アイリッシュモス、寒天、およびアルギン酸塩等の藻類から得られるもの、とろろあおい、やまいも、マンナン、クインシード、ベクチン、トラガントガム、カラヤガム、キサンチンガム、グアーガム、ローカストビーンガム、タマリンドシードガム、アラビアガム、キャロブガム、およびベンゾインガム等の植物性粘質物、デキストラン、グルカン、キサンタンガム、およびレバン等のホモ多糖類、並びにサクシノグルカン、プルラン、カードラン、およびゼンタンガム等のヘテロ多糖類等の微生物粘質物等が挙げられる。

30

【0020】

また、半天然物（半合成品）としては、例えば、アルギン酸プロピレングリコールエステル、ビスコース、メチルセルロース、エチルセルロース、メチルエチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルエチルセルロース、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース、およびヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート等の繊維素誘導体、カルボキシメチルグアーガム、ヒドロキシプロピルグアーガム、およびヒドロキシエチルグアーガム等の変性ガム、並びに前記天然高分子物質の加工或いは誘導体が挙げられる。

40

【0021】

半合成品である加工澱粉としては、例えば、白色デキストリン、黄色デキストリン、お

50

よびブリディッシュガム等の培焼澱粉、酵素デキストリンおよびシャーディングーデキストリン等の酵素変性デキストリン、可溶化澱粉等の酸分解澱粉、ジアルデヒドスターチ等の酸化澱粉、変性および無変性アルファー化澱粉等のアルファー化澱粉、リン酸澱粉、脂肪酸澱粉、硫酸澱粉、硝酸澱粉、キサントゲン酸澱粉、およびカルバミン酸澱粉等のエステル化澱粉、ヒドロキシアルキル澱粉、カルボキシアルキル澱粉、スルホアルキル澱粉、シアノエチル澱粉、アリル澱粉、ベンジル澱粉、カルバミルエチル澱粉、およびジアルキルアミノ澱粉等のエーテル化澱粉、メチロール架橋澱粉、ヒドロキシアルキル架橋澱粉、リン酸架橋澱粉、およびジカルボン酸架橋澱粉等の架橋澱粉、澱粉ポリアクリルアミド共重合体、澱粉ポリアクリロニトリル共重合体、カチオン性澱粉ポリアクリル酸エステル共重合体、カチオン性澱粉ビニルポリマー共重合体、澱粉スチレンマレイン酸共重合体、および澱粉ポリエチレンオキサイド共重合体等の澱粉グラフト共重合体等が挙げられる。

10

【 0 0 2 2 】

合成品としては、例えば、ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、部分アセタール化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、アリル変性ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、およびポリビニルイソブチルエーテル等で変性した変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩、ポリアクリル酸エステル部分けん化物、ポリメタクリル酸塩、およびポリアクリルアמיד等のポリアクリル酸誘導体およびポリメタクリル酸誘導体、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン酢酸ビニル共重合体、スチレンブタジエン共重合体 (S B R)、ニトリルブタジエン共重合体 (N B R)、スチレンアクリル酸エステル共重合体、スチレンマレイン酸共重合体、スチレンクロトン酸共重合体、および塩化ビニル含有共重合体等が挙げられる。以上の結着剤は、1種または2種以上を組合わせて用いても良い。

20

【 0 0 2 3 】

前記インク吸収層における結着剤の含有量は、顔料に対し、2 ~ 1 0 0 質量%であると良好な塗層強度および光沢が得られ、より好ましくは、1 0 ~ 7 0 質量%である。

【 0 0 2 4 】

更に、前記インク吸収層には、添加剤として、染料定着剤、顔料分散剤、増粘剤、流動性改良剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、着色顔料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防バイ剤、耐水化剤等を適宜用いることが出来る。

30

【 0 0 2 5 】

前記インク吸収層の塗工量は、1 ~ 3 0 g / m²が好ましく、より好ましくは、5 ~ 2 5 g / m²である。また、前記インク吸収層は、ある一定の塗工量を二度に分けて塗布することも可能であり、一度に塗工量を塗布するよりも、塗層強度や光沢を向上させることが出来る。

【 0 0 2 6 】

前記インク吸収層を塗布する手段は、特に制限されず、従来公知の手段を用いることができる。例えば、各種ブレードコーター、ロールコーター、エアナイフコーター、バーコーター、ロッドブレードコーター、カーテンコーター、ショートドウェルコーター、サイズプレス等を挙げることが出来、オンマシン、あるいはオフマシンで塗布することが出来る。

40

【 0 0 2 7 】

また、インク吸収層塗布後に、前記インク吸収層表面を平坦にするべく、各種カレンダー装置による平坦化処理をしても良い。カレンダー装置としては、マシンカレンダー、TGカレンダー、スーパーカレンダー、ソフトカレンダー等が挙げられる。この中でもインク吸収性の低下が少ないソフトカレンダー処理がより望ましい。

【 0 0 2 8 】

本発明における前記光沢発現層において、顔料を含有すると好ましく、従来公知のものを使用することが出来る。コロイド粒子であると、より好ましい。かかるコロイド粒子と

50

しては、その平均 1 次粒子径が数 nm から数 100 nm の、いわゆるコロイド次元にあるものであれば、特に制限はなく、従来公知のものを用いることが出来る。例えば、特開平 1 - 97678 号公報、同 2 - 275510 号公報、同 3 - 281383 号公報、同 3 - 285814 号公報、同 3 - 285815 号公報、同 4 - 92183 号公報、同 4 - 267180 号公報、同 4 - 275917 号公報などに開示されているアルミナ水和物である擬ベーマイトゾル、特開昭 60 - 219083 号公報、同 61 - 19389 号公報、同 61 - 188183 号公報、同 63 - 178074 号公報、特開平 5 - 51470 号公報などに記載されているようなコロイダルシリカ、特公平 4 - 19037 号公報、特開昭 62 - 286787 号公報に記載されているようなシリカノアルミナハイブリッドゾル、特開平 10 - 119423 号公報、特開平 10 - 217601 号公報に記載されているような、気相法シリカ、その他にもヘクタイト、モンモリロナイトなどのスメクタイト粘土（特開平 7 - 81210 号公報）、ジルコニアゾル、クロミアゾル、イットリアゾル、セリアゾル、酸化鉄ゾル、ジルコンゾル、酸化アンチモンゾルなどを代表的なものとして挙げる事が出来る。特に、気相法シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ水和物であると、良好なインク吸収や印字濃度が得られ、これらの少なくとも 1 種以上を選択して用いることが出来る。

【0029】

一般にシリカ微粒子は、乾量基準で SiO_2 93% 以上、 Al_2O_3 約 5% 以下、 Na_2O 約 5% 以下から構成される微粒子であり、いわゆるホワイトカーボン、シリカゲルや微粉末シリカなどの非晶質シリカがある。非晶質シリカ微粒子の製造方法としては、液相法、粉碎固相法、晶析固相法および気相法がある。その中で、気相法とは、揮発性金属化合物の蒸気の熱分解や、原材料の加熱、蒸発、生成した気相種の冷却、凝縮による微粒子製造方法であり、該気相法で製造された非晶質シリカを気相法シリカという。

【0030】

気相法シリカは、一般には火炎加水分解法によって作られる。具体的には、四塩化珪素を水素および酸素と共に燃焼して作る方法が一般的に知られているが、四塩化珪素の代わりにメチルトリクロロシランやトリクロロシラン等のシラン類も、単独または四塩化珪素と混合した状態で使用することが出来る。気相法シリカは、例えば、日本アエロジル（株）からアエロジルとして市販されており入手することが出来る。

【0031】

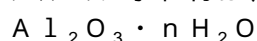
コロイダルシリカは湿式法で合成された平均 1 次粒子径が数 nm ~ 100 nm 程度の合成シリカであり、その形状は、一般的に球状または球状に近い形状をしている。各シリカ粒子の表面近傍には、いわゆる電気二重層が形成され、シリカ粒子同士は接近すると反発し合い安定なコロイド状態が保たれる。

【0032】

本発明で用いることが出来るコロイダルシリカとしては、以下のようなものが市販されており入手することが出来る。例えば、スノーテックス 20、スノーテックス 30、スノーテックス 40、スノーテックス S、スノーテックス O、スノーテックス C、スノーテックス N、スノーテックス 20L、スノーテックス OL、スノーテックス AK、スノーテックス XS、MA-ST、IPA-ST、EG-ST、DMAC-ST（以上、日産化学工業（株）製）、カタロイド S-20L、カタロイド S-20H、カタロイド S-30L、カタロイド S-30H、カタロイド SI-30、カタロイド SI-40、カタロイド SI-50、カタロイド SI-350、カタロイド SN、カタロイド SA、USB-1、USB-2、USB-3、OSCAL 1132、OSCAL 1232、OSCAL 1332、OSCAL 1432、OSCAL 1532、OSCAL 1622、OSCAL 1722（以上、触媒化成工業（株）製）などが挙げられる。

【0033】

アルミナ水和物は、下記の一般式により表すことが出来る。



アルミナ水和物は組成や結晶形態の違いにより、ジブサイト、パイアライト、ノルスト

ランダイト、ペーマイト、ペーマイトゲル（擬ペーマイト）、ジアスポア、無定形非晶質等に分類される。中でも、上記の式中、 n の値が1である場合はペーマイト構造のアルミナ水和物を表し、 n が1を越え3未満である場合は擬ペーマイト構造のアルミナ水和物を表し、 n が3以上では非晶質構造のアルミナ水和物を表す。特に、本発明に好ましいアルミナ水和物は、少なくとも n が1を越え3未満の擬ペーマイト構造のアルミナ水和物である。

【0034】

本発明に用いられるアルミナ水和物の形状は、平板状、繊維状、針状、球状、棒状等のいずれでもよく、インク吸収性の観点から好ましい形状は平板状である。平板状のアルミナ水和物は、平均アスペクト比3～8であり、好ましくは平均アスペクト比が3～6である。アスペクト比は、粒子の「厚さ」に対する「直径」の比で表される。ここで粒子の直径とは、アルミナ水和物を電子顕微鏡で観察したときの粒子の投影面積に等しい円の直径を表す。

10

【0035】

本発明に用いられるアルミナ水和物は、アルミニウムイソプロポキシド等のアルミニウムアルコキシドの加水分解、アルミニウム塩のアルカリによる中和、アルミン酸塩の加水分解等公知の方法によって製造することが出来る。また、アルミナ水和物の粒子径、細孔径、細孔容積、比表面積等の物性は、析出温度、熟成温度、熟成時間、液のpH、液の濃度、共存化合物等の条件によって制御することが出来る。

【0036】

20

本発明に用いることが出来るアルミナ水和物として、市販のアルミナ水和物を好適に用いることが出来る。以下にその一例を挙げるが、これらに限定されるものではない。例えば、アルミナ水和物としては、アルミナゾル520（以上、日産化学工業（株）製）、アルミゾル10、アルミゾル20、アルミゾル132、アルミゾル132S、アルミゾルSH5、アルミゾルCSA55、アルミゾルSV102、アルミゾルSB52（以上、川研ファインケミカル（株）製）などを挙げる事が出来る。

【0037】

前記光沢発現層に用いられる結着剤として、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコールを少なくとも含有する。前記アセトアセチル基変性ポリビニルアルコールは、通常の完全鹸化や部分鹸化ポリビニルアルコールに、ジケテンを付加反応させたり、アセト酢酸エステルでエステル交換反応したりして、アセトアセチル基を導入することにより得ることができる。アセトアセチル基の含有量は、0.2～10モル％程度の範囲が好ましい。また、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコールの重合度としては、100～3000程度が好ましい。さらに、鹸化度としては、70～100モル％の範囲が好ましい。アセトアセチル基変性ポリビニルアルコールの含有量は、総結着剤に対し、20～95質量％であると良好なインク吸収性が得られ、好ましい。より好ましくは、30～85質量％である。

30

【0038】

更に、前記光沢発現層に用いられる結着剤として、水性ポリウレタン樹脂を少なくとも含有する。水性ポリウレタン樹脂は、ウレタンエマルジョン、ウレタンラテックス、ポリウレタンラテックスとも通称されている。ポリウレタン樹脂とは、ポリイソシアネート化合物と活性水素含有化合物との反応から得られるものであって、比較的多数のウレタン結合および尿素結合を含む高分子化合物であると定義づけられる。

40

【0039】

水性ポリウレタン樹脂製造用ポリイソシアネート化合物には、特に限定はないが、例えばトリレンジイソシアネート、及び4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族系、ポリイソシアネート類、並びにヘキサメチレンジイソシアネート、及びイソホロンジイソシアネート等の脂肪族及び脂環族系ポリイソシアネート類が用いられる。

【0040】

水性ポリウレタン樹脂製造用活性水素含有化合物としては、一般に水酸基やアミノ基を

50

有する化合物が用いられ、高分子を有するものとしてはポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、及びポリカーボネートジオール等が挙げられ、低分子量を有するものとしては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、及び1,6-ヘキサジオール等のグリコール類、並びにイソプロピルジアミン、及びヘキサメチレンジアミン等のジアミン類等が挙げられる。

【0041】

水性ポリウレタン樹脂は、水性媒体中に微粒子状に分散又は乳化しているものであって、その分散粒子の粒子径0.001~10 μ m程度であり、その外観は透明な溶液、半透明のコロイダル分散液、及び、乳白色のエマルジョンである。本発明においては、これらを一括して水性ポリウレタン樹脂と表現する。水性ポリウレタン樹脂は、乳化剤の存在下で高い機械的せん断力で強制乳化した強制乳化型と、分子鎖中にイオン性基等の親水性基を導入して親水性を賦与し、乳化剤の助力なしに水中に安定に分散し得るようにした自己乳化型と、さらに水中に溶解させた溶解型とに分類され、自己乳化型水性ポリウレタン樹脂であると光沢、耐水性等に優れ、好ましい。自己乳化型水性ポリウレタン樹脂の中には、導入される親水性基の種類により、カチオン性、アニオン性、ノニオン性に分類され、ノニオン性またはカチオン性であると、塗工液中の混和性に優れ、好ましい。より好ましくは、カチオン性である。水性ポリウレタン樹脂の含有量は、総結着剤に対し、10~75質量%であると良好な表面強度及び耐水性が得られ、好ましい。より好ましくは、20~60質量%である。また、水性ポリウレタン樹脂とアセトアセチル基変性ポリビニルアルコールの含有量比は、1:10~3:1であると、良好な光沢や耐水性が得られ、好ましい。より好ましくは、1:5~2:1である。

【0042】

更に、前記結着剤として、従来公知のものを用いることも出来る。例えば、酸化澱粉、エーテル化澱粉、リン酸エステル化澱粉等の澱粉誘導体、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等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、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等の共役ジエン系共重合体ラテックス、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または共重合体等のアクリル系重合体等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等のビニル系重合体ラテックス、或はこれら各種重合体のカルボキシ基等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、メラミン樹脂、尿素樹脂等の熱硬化合成樹脂等の水性接着剤、ポリメチルメタクリレート等のアクリル酸エステル、メタクリル酸エステルの重合体または共重合体樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂等の合成樹脂系接着剤等が挙げられる。また、未変性のポリビニルアルコール、他の変性ポリビニルアルコール等を用いることも出来る。その鹸化度も特に制限されない。また、前記ポリビニルアルコールには重合段階で他のモノマーを共重合させた変性ポリビニルアルコールでもよい。例えば、変性ポリビニルアルコールとしては、エチレン共重合体変性ポリビニルアルコール、カルボキシ基変性ポリビニルアルコール、カチ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等を挙げることが出来る。

【0043】

光沢発現層中における結着剤の含有量は、前記光沢発現層を構成する全固形分に対し、3~30質量%であると、良好なインク吸収性が得られ、好ましい。より好ましくは、5~25質量%である。

【0044】

更に、添加剤として、染料定着剤、顔料分散剤、増粘剤、流動性改良剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、着色顔料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防バイ剤、耐水化剤等を適宜用いることが出来る。

【0045】

前記光沢発現層の塗布装置としては、各種ブレードコーター、ロールコーター、エアー

10

20

30

40

50

ナイフコーター、バーコーター、ロッドブレードコーター、カーテンコーター、ショートドウェルコーター、サイズプレス等を挙げることが出来る。

【0046】

前記光沢発現層の塗工量としては、 $2 \sim 30 \text{ g/m}^2$ であると、良好なインク吸収性や光沢が得られ、好ましい。より好ましくは、 $4 \sim 20 \text{ g/m}^2$ である。また、前記光沢発現層塗布後に、加湿空気、加湿蒸気を支持体を挟んだ光沢発現層の裏面に吹き付けてカール矯正をすることも可能である。

【0047】

本発明において、前記凝固液中に、アセトアセチル基と架橋しうる架橋剤を含有する。前記架橋剤として、アセトアセチル基と架橋反応を起こすものであれば特に制限されない。具体的には、2価以上の価数を有する金属塩、ヒドラジン化合物、エポキシ化合物、N-メチロール化合物、ジルコニウム化合物およびアミン化合物から選ばれる1種または2種以上が好ましく用いられる。この中でもジルコニウム化合物、アミン化合物及びヒドラジン化合物が水溶性および反応性の点で特に好ましい。

10

【0048】

ヒドラジン化合物としては、カルボヒドラジド、チオカルボヒドラジド、エチレン-1,2-ジヒドラジン、プロピレン-1,3-ジヒドラジン、ブチレン-1,4-ジヒドラジン、シュウ酸ジヒドラジド、プロピオン酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド、サリチル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、4,4'-オキシベンゼンスルホニルヒドラジド、ヒドラジド基を有するビニル重合体（例えばアミノポリアクリルアミド）等が挙げられる。

20

【0049】

エポキシ化合物としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジレート、o-フタル酸ジグリシジレート、p-フタル酸ジグリシジレート、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、ビスフェノールジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、ソルビトールテトラグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ジグリセロールトリグリシジルエーテル、トリグリシジル-トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等が挙げられる。

30

【0050】

N-メチロール化合物の具体例としては、N-メチロール尿素、メチロールジメチルヒダントイン、メチロールメラミン等が挙げられる。アジリジン化合物の具体例としてはトリメチロールプロパン-トリ-アジリジニルプロピオネート、テトラメチロールメタン-トリ-アジリジニルプロピオネート、N,N-ジフェニルメタン-4,4'-ビス(1-アジリジニルカルボサミド)、N,N-ヘキサメチレン-1,6-ビス(1-アジリジニルカルボキサミド)、N,N-トルエン-2,4-ビス(1-アジリジニルカルボキサミド)等が挙げられる。オキサゾリン化合物の具体例としては、1,2-ジオキサゾリニルエタン、1,4-ジオキサゾリニルブタン、1,4-ジオキサゾリニルベンゼン、N,N-ジオキサゾリニルエチレンジアミン、オキサゾリニル基を有するビニル重合体等が挙げられる。

40

【0051】

金属塩としては、塩化カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、塩化亜鉛、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、4塩化チタン、乳酸チタン、テトライソプロピルチタネート、クロムミョウバン、カリウムミョウバン、塩基性ポリ水酸化

50

アルミニウム、塩化コバルト、塩化第 1 鉄、硫酸第 1 鉄、塩化第 2 鉄、酢酸クロム、酢酸バリウム等が挙げられる。

【0052】

本発明において、ジルコニウム化合物は、ジルコニウムの水溶性無機塩や有機酸塩だけでなく、光沢発現層の形成時に脱炭酸化等の化学反応を受けて変成したジルコニウム化合物（例えば、水酸化ジルコニウム等）も含まれる。水溶性ジルコニウム塩としては、具体的に $ZrO(OH)Cl$ 、 $ZrOCl_2 \cdot nH_2O$ 、 $Zr_2O_3Cl_2$ 、 $ZrCl_4$ 、 $ZrCl_3$ 、 $ZrCl_2$ 、 $ZrBr_4$ 、 $ZrBr_3$ 、 $ZrBr_2$ 、 ZrI_4 、 ZrI_3 、 ZrI_2 、 ZrF_4 、 ZrF_3 、 ZrF_2 等のハロゲン化物塩類、 $Zr(NO_3)_4 \cdot nH_2O$ 、 $ZrO(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ 、 $Zr(SO_4)_2$ 、 $Zr(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ 、 $ZrO(SO_4)$ 、 $Zr(H_2PO_4)_2$ 、 ZrP_2O_7 、 $ZrSiO_4$ 、 $ZrO(CO_3)_2 \cdot nH_2O$ 、 $ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$ 等のオキソ酸塩類、酢酸ジルコニウム、乳酸ジルコニル、ステアリン酸ジルコニル等の有機酸塩類等が挙げられ、これらは、1種または2種以上を選択して用いることが出来る。

10

【0053】

ジルコニウム化合物は、合成して用いても良いが、市販品を好適に用いることが出来る。以下に代表的な市販品の例を挙げるが、これらに限定されるものではない。例えば、酸塩化ジルコニウム、ジルコゾール ZC - 2、ジルコゾール ZN、ジルコゾール HA、ジルコゾール AC - 7、ジルコゾール ZK - 10、オクチル酸ジルコニル、炭酸ジルコニル、（第一稀元素化学工業（株）製）等を挙げることが出来る。

【0054】

20

アミン化合物としては、1級～3級のアミノ基を2個以上有する多官能性のアミン化合物が好ましく用いられる。例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、ジシクロヘキシルメタン - 4, 4' - ジアミン、フェニレンジアミン、メタキシレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、トリアミノプロパン、アミノ基を有する重合体（例えばポリビニルアミン、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン）等が挙げられる。これらの中でもアルキレンジアミン、アルキレントリアミン、あるいは芳香族ジアミンが好ましく用いられる。

【0055】

前記凝固液とは凝固剤を含む水溶液をいう。前記凝固剤として、上記架橋剤を含み、1種以上が用いられるが、塗層中の結着剤を効果的に凝固させるとの観点から、ホウ酸または硼砂と上記1種以上の架橋剤を併用して用いることが好ましい。

30

【0056】

前記凝固液中の架橋剤の濃度は、0.05～5質量%であると、良好な光沢やインク吸収性が得られ、好ましい。より好ましくは、0.1～3質量%である。

【0057】

更に、前記凝固液中にホウ酸や硼砂を用いることも出来る。ホウ酸や硼砂を加えることにより、高い印字濃度や塗層強度が得られる。前記凝固液中のホウ酸または、硼砂の濃度は、無水物換算で0.3～6質量%であることが好ましく、より好ましくは、0.5～4質量%である。

40

【0058】

また、添加剤として、例えば、顔料分散剤、保水剤、増粘剤、消泡剤、防腐剤、着色剤、耐水化剤、湿潤剤、可塑剤、蛍光染料、紫外線吸収剤、酸化防止剤等の従来公知の助剤を適宜用いることが出来る。

【0059】

以下に、本発明の実施例をあげて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。また、実施例、及び比較例において「部」および「%」は、特に明示しない限り質量部および質量%を示す。なお、配合において示す部数は実質成分の数量である。

【0060】

<支持体>

50

LBKP（濾水度400mlcsf）90部とNBKP（濾水度450mlcsf）10部からなる木材パルプ100部に対して、焼成カオリン10部、硫酸バンド3部、市販のロジンサイズ剤0.2部、市販のカチオン化澱粉0.3部を水に加えてスラリーを調製後、長網抄紙機を用いて抄造し、坪量127g/m²の支持体を得た。

【実施例1】

【0061】

支持体の一方の面に、インク吸収層として下記のインク吸収層塗工液aをエアナイフコーターにより乾燥後の塗工量が10g/m²となるように塗布、乾燥を行い、こうして得たインク吸収層上に、下記の光沢発現層塗工液bをエアナイフコーターを用いて、乾燥後の塗工量が11g/m²となるように塗布し、塗工面が流動性を有する内に凝固液cで処理した後、100℃に加熱された鏡面ドラムに圧接し乾燥する凝固法によりキャスト処理して、本発明のインクジェット記録媒体を得た。

10

【0062】

<インク吸収層塗工液a>

合成非晶質シリカ（サイロイドED5、グレース（株）製）100部、シラノール変性ポリビニルアルコール（R-1130、クラレ（株）製）20部、スチレンブタジエン共重合体ラテックス（ラックスターDS226、大日本インキ化学工業（株）製）10部、カチオン性染料定着剤（スミレーズレジン1001、住友化学工業（株）製）10部を水に配合し、均一分散して固形分濃度18%のインク吸収層塗工液を作製した。

【0063】

20

<光沢発現層塗工液b>

コロイダルシリカ（スノーテックスAK、日産化学工業（株）製）100部、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール（ゴーセファイマーZ-200、日本合成化学工業（株）製）10部、水性ポリウレタン樹脂（F-8564D、第一工業製薬（株）製）10部、離型剤3部を混合し、均一分散して固形分濃度16%の光沢発現層塗工液を作製した。

【0064】

<凝固液c>

硼砂（無水物換算）を固形分濃度2%、炭酸ジルコニウムアンモニウム（ジルコゾールAC-7、第一稀元素化学工業（株）製）を固形分濃度1%を含有する固形分濃度3%の凝固液を作製した。

30

【実施例2】

【0065】

前記の凝固液cにおいて、炭酸ジルコニウムアンモニウム（AC-7）1%を、アジピン酸ジヒドラジド（日本化成（株）製）1%へ変更した以外は、同様にして凝固液を作製し、それ以外は、実施例1と同様にして本発明のインクジェット記録媒体を得た。

【実施例3】

【0066】

前記の凝固液cにおいて、炭酸ジルコニウムアンモニウム（AC-7）1%を、メタキシレンジアミン（三菱瓦斯化学（株）製）1%へ変更した以外は、同様にして凝固液を作製し、それ以外は、実施例1と同様にして本発明のインクジェット記録媒体を得た。

40

【実施例4】

【0067】

前記の光沢発現層塗工液bにおいて、コロイダルシリカ（スノーテックスAK）100部を、アルミナ水和物コロイド粒子100部へ変更した以外は、同様にして光沢発現層塗工液を作製し、それ以外は、実施例1と同様にして本発明のインクジェット記録媒体を得た。

【実施例5】

【0068】

前記の光沢発現層塗工液bにおいて、コロイダルシリカ（スノーテックスAK）100

50

部を、気相法シリカコロイド粒子（アエロジル 380、日本アエロジル（株）製）100部へ変更した以外は、同様にして光沢発現層塗工液を作製し、それ以外は、実施例1と同様にして本発明のインクジェット記録媒体を得た。

【実施例6】

【0069】

前記の光沢発現層塗工液bにおいて、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール（Z-200）10部を17部へ、かつ、水性ポリウレタン樹脂（F-8564D）10部を3部へ変更した以外は、同様にして光沢発現層塗工液を作製し、かつ、前記の凝固液cにおいて、炭酸ジルコニウムアンモニウム（AC-7）1%を1.7%へ変更した以外は、同様にして凝固液を作製し、それ以外は、実施例1と同様にして本発明のインクジェット記録媒体を得た。

10

【実施例7】

【0070】

前記の光沢発現層塗工液bにおいて、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール（Z-200）10部を6部へ、かつ、水性ポリウレタン樹脂（F-8564D）10部を14部へ変更した以外は、同様にして光沢発現層塗工液を作製し、かつ、前記の凝固液cにおいて、炭酸ジルコニウムアンモニウム（AC-7）1%を0.6%へ変更した以外は、同様にして凝固液を作製し、それ以外は、実施例1と同様にして本発明のインクジェット記録媒体を得た。

20

【実施例8】

【0071】

前記の光沢発現層塗工液bにおいて、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール（Z-200）10部を19部へ、かつ、水性ポリウレタン樹脂（F-8564D）10部を1部へ変更した以外は、同様にして光沢発現層塗工液を作製し、かつ、前記の凝固液cにおいて、炭酸ジルコニウムアンモニウム（AC-7）1%を1.9%へ変更した以外は、同様にして凝固液を作製し、それ以外は、実施例1と同様にして本発明のインクジェット記録媒体を得た。

【実施例9】

【0072】

前記の光沢発現層塗工液bにおいて、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール（Z-200）10部を2部へ、かつ、水性ポリウレタン樹脂（F-8564D）10部を16部へ変更し、更にポリビニルアルコール（PVA110、クラレ（株）製）を2部添加した以外は、同様にして光沢発現層塗工液を作製し、かつ、前記の凝固液cにおいて、炭酸ジルコニウムアンモニウム（AC-7）1%を0.2%へ変更した以外は、同様にして凝固液を作製し、それ以外は、実施例1と同様にして本発明のインクジェット記録媒体を得た。

30

【実施例10】

【0073】

前記の光沢発現層塗工液bにおいて、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール（Z-200）10部を6部へ、かつ、水性ポリウレタン樹脂（F-8564D）10部を2部へ変更し、更にポリビニルアルコール（PVA110）を12部添加した以外は、同様にして光沢発現層塗工液を作製し、かつ、前記の凝固液cにおいて、炭酸ジルコニウムアンモニウム（AC-7）1%を0.6%へ変更した以外は、同様にして凝固液を作製し、それ以外は、実施例1と同様にして本発明のインクジェット記録媒体を得た。

40

【実施例11】

【0074】

前記の光沢発現層塗工液bにおいて、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール（Z-200）10部を8部へ、かつ、水性ポリウレタン樹脂（F-8564D）10部を8部へ変更し、更にポリビニルアルコール（PVA110、クラレ（株））を4部添加した以外は、同様にして光沢発現層塗工液を作製し、かつ、前記の凝固液cにおいて、炭酸ジ

50

ルコニウムアンモニウム（ＡＣ－７）１％を０．８％へ変更した以外は、同様にして凝固液を作製し、それ以外は、実施例１と同様にして本発明のインクジェット記録媒体を得た。

【実施例１２】

【００７５】

前記の凝固液ｃにおいて、炭酸ジルコニウムアンモニウム（ＡＣ－７）１％を０．１％へ変更した以外は、同様にして凝固液を作製し、それ以外は、実施例１と同様にして本発明のインクジェット記録媒体を得た。

【実施例１３】

【００７６】

前記の凝固液ｃにおいて、炭酸ジルコニウムアンモニウム（ＡＣ－７）１％を４％へ変更した以外は、同様にして凝固液を作製し、それ以外は、実施例１と同様にして本発明のインクジェット記録媒体を得た。

【実施例１４】

【００７７】

前記の凝固液ｃにおいて、炭酸ジルコニウムアンモニウム（ＡＣ－７）１％を０．０３％へ変更した以外は、同様にして凝固液を作製し、それ以外は、実施例１と同様にして本発明のインクジェット記録媒体を得た。

【実施例１５】

【００７８】

前記の凝固液ｃにおいて、炭酸ジルコニウムアンモニウム（ＡＣ－７）１％を７％へ変更した以外は、同様にして凝固液を作製し、それ以外は、実施例１と同様にして本発明のインクジェット記録媒体を得た。

【実施例１６】

【００７９】

前記の光沢発現層塗工液ｂにおいて、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール（Ｚ－２００）１０部を２５部へ、かつ、水性ポリウレタン樹脂（Ｆ－８５６４Ｄ）１０部を２５部へ変更した以外は、同様にして光沢発現層塗工液を作製し、かつ、前記の凝固液ｃにおいて、炭酸ジルコニウムアンモニウム（ＡＣ－７）１％を２．５％へ変更した以外は、同様にして凝固液を作製し、それ以外は、実施例１と同様にして本発明のインクジェット記録媒体を得た。

【実施例１７】

【００８０】

前記の光沢発現層塗工液ｂにおいて、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール（Ｚ－２００）１０部を１部へ、かつ、水性ポリウレタン樹脂（Ｆ－８５６４Ｄ）１０部を１部へ変更した以外は、同様にして光沢発現層塗工液を作製し、かつ、前記の凝固液ｃにおいて、炭酸ジルコニウムアンモニウム（ＡＣ－７）１％を０．１％へ変更した以外は、同様にして凝固液を作製し、それ以外は、実施例１と同様にして本発明のインクジェット記録媒体を得た。

【００８１】

（比較例１）

前記の光沢発現層塗工液ｂにおいて、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール（Ｚ－２００）１０部を２０部へ変更し、かつ、水性ポリウレタン樹脂（Ｆ－８５６４Ｄ）１０部を添加しなかった以外は、同様にして光沢発現層塗工液を作製し、かつ、前記の凝固液ｃにおいて、炭酸ジルコニウムアンモニウム（ＡＣ－７）１％を２％へ変更した以外は、同様にして凝固液を作製し、それ以外は、実施例１と同様にして比較例のインクジェット記録媒体を得た。

【００８２】

（比較例２）

前記の光沢発現層塗工液ｂにおいて、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール（Ｚ

10

20

30

40

50

- 200) 10部を添加せず、かつ、水性ポリウレタン樹脂 (F - 8564D) 10部を20部へ変更した以外は、同様にして光沢発現層塗工液を作製し、それ以外は、実施例1と同様にして比較例のインクジェット記録媒体を得た。

【0083】

(比較例3)

前記の凝固液cにおいて、炭酸ジルコニウムアンモニウム (AC - 7) 1%を添加しなかった以外は、同様にして凝固液を作製し、それ以外は、実施例1と同様にして比較例のインクジェット記録媒体を得た。

【0084】

(比較例4)

前記の光沢発現層塗工液bにおいて、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール (Z - 200) 10部、かつ、水性ポリウレタン樹脂 (F - 8564D) 10部を添加せず、ポリビニルアルコール (PVA110) 20部を添加した以外は、同様にして光沢発現層塗工液を作製し、それ以外は、実施例1と同様にして比較例のインクジェット記録媒体を得た。

【0085】

(比較例5)

前記の光沢発現層塗工液bにおいて、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール (Z - 200) 10部、かつ、水性ポリウレタン樹脂 (F - 8564D) 10部を添加せず、ポリビニルアルコール (PVA110) 20部を添加した以外は、同様にして光沢発現層塗工液を作製し、かつ、前記の凝固液cにおいて、炭酸ジルコニウムアンモニウム (AC - 7) 1%を添加しなかった以外は、同様にして凝固液を作製し、それ以外は、実施例1と同様にして比較例のインクジェット記録媒体を得た。

【0086】

以上、実施例及び比較例で作製したインクジェット記録媒体について、下記の評価方法により評価し、その結果をまとめて表1に示す。

【0087】

<写像性>

JIS H8686で規定される像鮮明度(C)として求めた。写像性測定装置(スガ試験機(株)製ICM-1DP)を用いて、光学くしの幅は2.0mmのものをを用い、反射角度60度で最高波形(M)及び最低波形(m)を読み取り、 $C = (M - m) / (M + m) \times 100$ として像鮮明度を求めた。写像性の像鮮明度として、65%以上は見た目の光沢感が高く、印画紙ライクな美観要素に優れていることを示す。

【0088】

<インク吸収性>

市販のインクジェット記録装置(BJC420J、キヤノン(株)製)を用いて、シアニンインク、マゼンタインクからなる混色ベタパターン中に白線(非印字部)の格子パターンを作成し、格子へのインクの滲み出しについて、下記基準に従い、目視にて評価した。評価の 及び×は、実用上問題となるレベルである。

：格子が完全にクリアーである。

：格子のほんの一部にインクの滲み出しが見られる。

：格子が狭くなり、インクの滲み出しが全般的に見られる。

×：インクの滲み出しにより、格子が欠如している。

【0089】

<印字濃度>

前記のインクジェット記録装置を用いて、ブラックインクでベタパターンを印字し、印字部をマクベスRD-918型により、光学反射濃度を測定した。

【0090】

<表面強度>

摩擦試験機(スガ試験機(株)製)を使用し、インクジェット記録媒体の記録層に30

10

20

30

40

50

0 g の荷重で木綿のガーゼを押し付けて 50 回摩擦試験を行い、下記基準に従って目視にて評価した。評価の 及び × は、実用上問題となるレベルである。

- ：全く傷が認められない。
- ：極僅かに傷が認められる。
- ：多少の傷が認められる。

×：著しく傷が認められる。

【0091】

<耐水性>

耐水性印字画像上に水を落とし、1 分後に布で拭き取り、下記基準に従い、目視にて評価した。評価の 及び × は、実用上問題となるレベルである。

- ：塗層の剥がれが無く、印字画像の脱色やしみも認められない。
- ：塗層の剥がれが無く、印字画像の脱色やしみが若干認められる。
- ：塗層の剥がれが若干認められ、印字画像の脱色やしみも認められる。

×：塗層の剥がれ、或いは印字画像の脱色やしみが認められる。

【0092】

【表 1】

実施例及び 比較例	写像性 60°	インク 吸収性	印字 濃度	表面 強度	耐水性
実施例 1	73	◎	1.73	◎	◎
実施例 2	70	◎	1.70	◎	◎
実施例 3	74	◎	1.71	◎	◎
実施例 4	76	◎	1.75	◎	◎
実施例 5	70	◎	1.77	◎	◎
実施例 6	70	◎	1.71	◎	○
実施例 7	74	○	1.71	◎	◎
実施例 8	69	◎	1.70	○	○
実施例 9	74	○	1.68	○	○
実施例 10	68	○	1.68	○	○
実施例 11	72	◎	1.71	◎	◎
実施例 12	70	◎	1.70	◎	◎
実施例 13	74	◎	1.71	◎	◎
実施例 14	69	○	1.69	◎	◎
実施例 15	75	○	1.70	◎	◎
実施例 16	77	○	1.71	◎	◎
実施例 17	67	◎	1.68	○	○
比較例 1	65	◎	1.67	△	△
比較例 2	70	○	1.63	△	△
比較例 3	67	△	1.64	○	○
比較例 4	58	×	1.58	○	×
比較例 5	56	×	1.59	○	×

【0093】

表 1 より、実施例 1 ～ 17 の透気性の支持体上に、少なくともインク吸収層及び光沢発現層を順次設けた後、前記光沢発現層を凝固液を用いて凝固処理し、湿潤状態にある間に、加熱された鏡面ドラムに圧接、乾燥して仕上げるインクジェット記録媒体において、前記光沢発現層中に結着剤として少なくともアセトアセチル基変性ポリビニルアルコールと

水性ポリウレタン樹脂を含有し、前記凝固液中にアセトアセチル基と架橋しうる架橋剤を含有してなることを特徴とするインクジェット記録媒体は、銀塩写真用印画紙並の写像性を有し、高いインク吸収性と優れた表面強度及び耐水性が得られ、良好である。

【 0 0 9 4 】

一方、比較例 1 のように、光沢発現層に水性ポリウレタン樹脂を含有しなかった場合、表面強度や耐水性が低下する。また、比較例 2 のように、光沢発現層にアセトアセチル基変性ポリビニルアルコールを含有しなかった場合も、表面強度や耐水性は低下する。比較例 3 のように、凝固液に架橋剤を含有しなかった場合、インク吸収性や印字濃度の低下が見られた。比較例 4 や比較例 5 のように、光沢発現層にアセトアセチル基変性ポリビニルアルコールと水性ポリウレタン樹脂を含有しなかった場合、或いは光沢発現層にアセトアセチル基変性ポリビニルアルコールと水性ポリウレタン樹脂を含有せず、かつ凝固液に架橋剤を含有しなかった場合、インク吸収性、写像性や耐水性が大幅に低下し、いずれの場合も満足出来る品質を得ることが出来なかった。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2004-255593(JP,A)
特開2002-317116(JP,A)
特開2001-287450(JP,A)
特開2002-172856(JP,A)
特開2003-285545(JP,A)
特開2005-35007(JP,A)
特開2004-122556(JP,A)
特開2003-335043(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41M	5/00
B41M	5/50
B41M	5/52