

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4638324号
(P4638324)

(45) 発行日 平成23年2月23日(2011.2.23)

(24) 登録日 平成22年12月3日(2010.12.3)

(51) Int.Cl.

F 1

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	1 O 1 Y
B 4 1 M	5/52	(2006.01)	B 0 5 D	5/04	
B 4 1 J	2/01	(2006.01)	D 2 1 H	27/00	Z
B 0 5 D	5/04	(2006.01)	D 2 1 H	19/36	A

請求項の数 3 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2005-317135 (P2005-317135)

(22) 出願日

平成17年10月31日(2005.10.31)

(65) 公開番号

特開2007-118529 (P2007-118529A)

(43) 公開日

平成19年5月17日(2007.5.17)

審査請求日

平成20年7月16日(2008.7.16)

(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 五十嵐 宏二

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 野田 定文

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上層と下層の2層の塗工層を塗設した後、湿潤液により該塗工層を再湿潤せしめ、湿潤状態のまま加熱した鏡面ドラムに圧着乾燥せしめるキャスト法により製造されてなるインクジェット記録媒体において、該下層が吸水性無機顔料、ラテックス、ホウ酸またはその塩を含有する塗工組成物から形成され、該上層がサブミクロン顔料、ポリビニルアルコールを含有する塗工組成物から形成され、該湿潤液が平均1次粒子径40nm以下のコロイダルシリカを少なくとも含有し、該下層塗工組成物がコロイダルシリカを含有することを特徴とするインクジェット記録媒体。

【請求項 2】

該上層塗工組成物のサブミクロン顔料が、アルミナ水和物であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録媒体。

【請求項 3】

該湿潤液に含有するコロイダルシリカのイオン性が、アニオン性であることを特徴とする請求項1または2記載の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、インクジェット記録媒体、特に高い光沢と十分なインク吸収性、顔料インク適性を有し、且つ塗層の表面強度が良好であり、銀塩写真用印画紙の質感に近いインクジ

エット記録媒体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、インクジェットプリンターやプロッターの目ざましい進歩により、フルカラーでしかも高精細な画像が容易に得られるようになってきた。

【0003】

インクジェット記録方式は、種々の作動原理によりインクの微小液滴を飛翔させて紙等の記録材料に付着させ、画像・文字等の記録を行うものである。インクジェットプリンターやプロッターはコンピューターにより作成した文字や各種図形等の画像情報のハードコピー作成装置として、種々の用途において近年急速に普及している。特に多色インクジェット方式により形成されるカラー画像は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も遜色のない記録を得ることが可能であり、更に作成部数が少ない用途に於いては、印刷技術や写真技術よりも安価で済むことから広く応用されている。特に近年の急速なデジタル化、デジタルカメラの普及に伴い、インクジェット記録方式はそのデジタルデータの出力用途、すなわち銀塩写真の代替方式として使用されるようになってきている。

10

【0004】

特にインクジェットプリンター技術の進歩と低価格化、デジタルカメラの普及により、一般家庭で手軽に写真出力がなされるようになってきた。現在のプリンタは階調を滑らかに再現するため、あるいは画像を形成するインクのドットを目立たなくするために、従来よりも濃度の薄いインクを併用し、インクの液滴のサイズを小さくまたは画像に応じてその大きさを可変させるなどして、一般的な銀塩写真法によるものと同等以上の画像品質を有する記録物を得ようとしている。その結果、画像形成に使用されるインク量は従来よりも増加しており、これに伴いインクジェット用の記録媒体はインクを十分に、且つ素早く吸収、乾燥させる特性が求められる。また銀塩写真法に用いられる印画紙と同等の質感や保存性、即ち光沢や耐傷性などが求められるようになってきている。

20

【0005】

また写真画像を出力する用途の場合、その用途が屋内外の展示や個人の記録保存といったものであるため、従来以上に画像の耐候性、画像保存性が求められるようになっている。このような要望に対し、インク及び用紙の改良が進んでおり、従来よりもかなり良好な保存性が得られるようになってきている。しかしながら、特に耐光性に関しては未だ銀塩写真のレベルには到達しておらず、要求が満たされていないのが現状である。

30

【0006】

このような要求を満たすために、最近では顔料タイプのインクが使用されるようになってきている。顔料インクは光劣化も少なく、水によって再溶解しないため、染料タイプのインクよりも耐候性、画像保存性が向上することが知られている。しかし、顔料インクに用いられる色材顔料は染料と異なり溶媒に不溶である。よって色材顔料を安定に分散させる必要があり、顔料インク中の色材顔料の比率を容易に上げられない。また、染料タイプのインクのように着色効率が高くなく、鮮明な発色を得にくい。よって画像形成に使用されるインク量は染料インクに比べて多くなる傾向にある。特にインク量の多い重色部間では境界滲み(ブリーディング)が発生しやすい。

40

【0007】

顔料インクの着色効率、すなわち発色性を向上させる方法として、色材顔料の分散粒子径を小さくする方法が考えられる(例えば、特許文献1参照)。顔料インクの平均分散粒子径を微粒化する検討は以前からなされており(例えば、非特許文献1、2、3参照)、発色性の向上には非常に有効な手段である。しかし、平均分散粒子径を小さくすることで顔料インクの特徴である耐光性が低下する。また、色材顔料粒子の微粒化により粒子の表面エネルギーが増大し、分散安定性が損なわれる。色材顔料粒子自体が微粒化され、且つ分散安定性を確保するために過剰な分散剤が添加されると、顔料インクのインクジェット記録用紙への浸透性が高くなり、色材顔料のインクジェット記録用紙表面近傍での存在率

50

が低下することから、発色性が低下する場合がある。

【0008】

特に、近年のインクジェット技術進展に伴い、インクジェット記録が銀塩写真方式の代替として使用されるようになってきたことを受け、光沢が付与されたインクジェット記録用紙が多用されるようになってきた。光沢を有するインクジェット記録媒体としては従来、特許文献2および3で提案されているようなキャスト塗被紙が用いられている。しかし、これらの技術により製造された記録媒体は、ある程度の光沢は有するものの、銀塩写真に用いられる印画紙と同等の質感を有するとは到底言えず、また現在の写真画質を実現できるインクジェットプリンターで使用した場合、インク吸収性や画像の鮮鋭性が十分でないものであった。

10

【0009】

また特許文献4のように、高い光沢を実現するため、下層上にカチオン性微細粒子からなる中間層を設け、更にその上にコロイダルシリカを主成分とする光沢層を設けた3層構成のインクジェット記録用紙が提案されている。該手法によって高い光沢を得ることは可能となるものの、塗工層表面の亀裂を回避することが困難であり、顔料インクで印字した場合、その発色性が低下してしまう。また特許文献5のように、インク受理層の結着剤の伸び率を特定の範囲内とし、顔料として一次粒子径が10～100nmの球状コロイダルシリカが房状に凝集したコロイダルシリカを用いることで、塗工層最表面の亀裂を制御したインクジェット記録用紙が提案されている。しかしながら該手法によっても亀裂は完全になくすことができず、また、塗層の表面強度も低くなる。

20

【0010】

銀塩写真用印画紙と同等の質感と高い光沢、インク吸収性や発色性を実現するために、例えば特許文献6のように、アルミナ水和物とポリビニルアルコールを含有するような光沢層を設け、これをホウ酸またはホウ酸塩を含有する処理液で処理した後に、湿潤状態のまま加熱された鏡面ドラムに圧着、乾燥せしめたインクジェット記録用紙が提案されている。該手法により、塗工層最表面の亀裂は軽減され、高い光沢を得ることが可能となるものの、単一層でインクを吸収せしめるため塗工層の厚みが厚くなり、且つ架橋剤を使用していることから塗工層の脆化が顕著となり、折り曲げなど応力がかかった場合に塗工層の割れを容易に生じことがある。また、アルミナ水和物で形成された塗工層表面は擦過により光が乱反射しやすく、少しの傷が非常に目立ち、質感が損なわれる。

30

【0011】

また、特許文献7のように、ホウ酸またはホウ酸塩からなる群より選ばれた一種以上及び紙表面処理剤により表面処理した基材の処理表面上に、ベーマイト及びポリビニルアルコールを含有する多孔質インク吸収層を有するインクジェット記録材料や、特許文献8の実施例のように、顔料とポリビニルアルコール、カチオン性化合物からなる第1塗工層上にホウ砂水溶液と微細シリカ粒子およびポリビニルアルコールからなる塗工液をwet on wetで塗工、乾燥し、更にコロイダルシリカとポリビニルアルコールからなる第3塗工層を塗設したインクジェット記録用紙が提案されている。しかしながらこのように親水性バインダーの架橋剤水溶液を塗工層に塗布した場合、塗設される塗工層の状態や塗工方法によって生ずる塗布ムラによって架橋ムラを生じ、亀裂のない均一な面を形成するのが困難であり、銀塩写真用印画紙と同等の質感、塗工層表面の耐傷性、顔料インク適性を満たした用紙を提供することは非常に困難であった。

40

【特許文献1】特開2003-55951号公報(第4頁)

【特許文献2】特開昭63-264391号公報

【特許文献3】特開平2-274587号公報

【特許文献4】特開2004-195781号公報

【特許文献5】特開2005-1334号公報

【特許文献6】特開2002-293004号公報

【特許文献7】特開平11-291621号公報

【特許文献8】特開2004-167959号公報(第12頁)

50

【非特許文献 1】色材講演会資料「インクジェット用色材の現状と最近の研究動向」、色材協会、2000年10月、23~34頁

【非特許文献 2】IS&T's NIP13、D.E.Burner、1997年、第667~669頁

【非特許文献 3】色材、1998年、Vol 7、[7]、第458~464頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の目的は、実現が従来困難であった、特に高い光沢と十分なインク吸収性、顔料インク適性を有し、且つ塗層の表面強度が良好なインクジェット記録媒体を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0013】

この課題に対し検討を行った結果、本発明のインクジェット記録媒体、すなわち透気性の支持体上に上層と下層の少なくとも2層の塗工層を塗設した後、湿潤液により該塗工層を再湿潤せしめ、湿潤状態のまま加熱した鏡面ドラムに圧着乾燥せしめるキャスト法により製造されてなるインクジェット記録媒体において、該下層が吸水性無機顔料、ラテックス、ホウ酸またはその塩、およびコロイダルシリカを含有する塗工組成物から形成され、該上層がサブミクロン顔料、ポリビニルアルコールを含有する塗工組成物から形成され、該湿潤液が平均1次粒子径40nm以下のコロイダルシリカを少なくとも含有することで、特に高い光沢と十分なインク吸収性、顔料インク適性を有し、且つ塗層の表面強度が良好な、銀塩写真用印画紙の質感に近いインクジェット記録媒体を提供することが可能になった。

20

【0014】

特に上層塗工組成物のサブミクロン顔料が、アルミナ水和物であることで、特に高い光沢を得ることが可能となった。

【0015】

また、湿潤液に含有するコロイダルシリカのイオン性が、アニオン性であるコロイダルシリカを用いることで、高い光沢と塗層の表面強度に優れたインクジェット記録媒体を得ることが可能になった。

【0016】

30

また、下層の塗工組成物の吸水性無機顔料として湿式合成シリカを用いることで、インク吸収性に優れたインクジェット記録媒体を得ることが可能になった。

【発明の効果】

【0018】

本発明により、従来得られなかつた特に高い光沢と十分なインク吸収性、顔料インク適性を有し、且つ塗層の表面強度が良好なインクジェット記録媒体が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、本発明のインクジェット記録材料を詳細に説明する。

【0020】

40

本発明者は、銀塗写真用印画紙の質感を再現すべく、高い光沢と十分なインク吸収性、顔料インク適性を有し、塗層表面強度の高いインクジェット記録媒体を得るべく鋭意検討した。その結果、透気性の支持体上に上層と下層の少なくとも2層の塗工層を塗設した後、湿潤液により該塗工層を再湿潤せしめ、湿潤状態のまま加熱した鏡面ドラムに圧着乾燥せしめるキャスト法により製造されてなるインクジェット記録媒体において、該下層が吸水性無機顔料、ラテックス、ホウ酸またはその塩を含有する塗工組成物で形成することで、上層に含有するポリビニルアルコールの架橋剤であるホウ酸およびその塩を均一に塗工層内に分布させることができとなり、均一な、亀裂発生がない上層を形成可能とし、また、ポリビニルアルコール等の水溶性合成高分子を含有しないため、下層塗工組成物の安定性が非常に高く、塗布欠点等の発生がない。更に、高い表面平滑性および熱可塑性を有す

50

る下層が形成されることにより、非常に平滑で光沢の高い上層を形成することが可能となる。また、該上層がサブミクロン顔料、ポリビニルアルコールを含有する塗工組成物から形成されることで、塗工層表面に亀裂のない、発色性、インク吸収性に優れた塗工層を形成することが可能となる。更に、該塗工層を再湿潤せしめる湿潤液が、平均1次粒子径40nm以下のコロイダルシリカを少なくとも含有することで、塗工層最表面の塗層強度、特に耐傷性を向上させ、かつ高い光沢とインク吸収性を可能とできることを見出した。

【0021】

本発明において、透気性の支持体としては通常紙が用いられるが、必要に応じて不織布など紙以外の支持体を用いることもできる。

【0022】

本発明において下層とは、記録媒体のより支持体に近い側に形成される塗工層を言い、また本発明において上層とは、下層上に塗設、形成される塗工層を言う。これらの塗工組成物は通常、水中に各材料を溶解ないし分散せしめた水性液の形で用いられる。本発明において通常、下層と上層は隣接しているが、下層と上層の相互作用を強く阻害しない範囲で、下層と上層の間に1層または2層以上の中間層を設けても良く、また下層と支持体の間および上層の表面側にも1層または2層以上の塗工層を設けても良い。

【0023】

本発明においてキャスト処理とは、湿潤状態にある塗工層を加熱された鏡面に圧着し、鏡面形状を塗工層の表面に転写すると共に塗工層から水分を乾燥除去し記録媒体に光沢を付与する処理を言う。キャスト処理に使用する装置（キャスト装置）は通常、表面がクロムメッキされたシリンダーの表面に、弾性ロールを用いて連続的に塗工紙を圧着する構造の装置であるが、本発明には、同様の作用を有する他の構造の装置を用いても良い。本発明のインクジェット記録媒体を製造するにあたり用いるキャスト処理の方式としては、塗工組成物を塗工後一旦乾燥させてから再度水分を付与し、その後キャスト装置の鏡面に圧着するいわゆるリウエット法、上層塗工組成物、または上下両層の塗工組成物を塗工後、乾燥させずそのままキャスト装置の鏡面に圧着するいわゆる直接法などの方式を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0024】

本発明において吸水性無機顔料とは、アマニ油の代わりに水を用い、JIS K 5101に定められた吸油量の試験方法に準じた試験を行ったとき、終点までにその100gにつき100ml以上の水が使用される無機顔料を言い、その例としては、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、湿式合成シリカ、ケイソウ土、ケイ酸カルシウム、タルク、水酸化マグネシウム、ハロイサイト、活性白土、酸性白土、ハイドロタルサイト、アルミナ水和物、水酸化アルミニウム、ベントナイトクレー、ゼオライト、カオリין、焼成力オリン、セッコウ、酸化チタン、硫酸バリウム等を挙げることができる。これらの顔料は、その1種を単独で用いてもよく、またはそれらの2種以上を組み合わせて用いても良い。

【0025】

かかる吸水性無機顔料の中でも湿式合成シリカは、少ない塗工量でも良好なインク吸収性を有するインクジェット記録媒体が得られることから特に好ましく使用される。本発明において湿式合成シリカとは、ケイ酸ナトリウムなどのケイ酸塩と、硫酸などの酸を混和し、洗浄、熟成、粉碎などの工程を経て得られる多孔質の二酸化ケイ素をいい、その主要な製法としては沈降法およびゲル法が知られているが、本発明の下層塗工組成物には、そのいずれをも好ましく用いることができる。

【0026】

本発明の下層塗工組成物に用いる湿式合成シリカの吸油量は、インク吸収性の観点からは高いほうが好ましいが、一方吸油量が高すぎると塗工層の強度が低下することがあるので好ましくない。具体的には、本発明の下層塗工組成物に用いる湿式合成シリカの吸油量は、1~5ml/gであることが好ましく、2~4ml/gであることがより好ましい。また、本発明の下層塗工組成物に用いる湿式合成シリカの粒径は、小さすぎると塗工組成

10

20

30

40

50

物の粘度が高くなり塗工操作が困難になることがあるので好ましくなく、一方大きすぎるとキャスト処理後の記録媒体の光沢が発現しにくくなることがあるので好ましくない。具体的には、本発明の下層塗工組成物に用いる湿式合成シリカのマルヴァン法により測定される粒径は、 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $3 \sim 15 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

【0027】

本発明の下層塗工組成物へのホウ酸またはその塩の添加量は、塗工組成物のpHにも依存するが、少なすぎると乾燥後の上層に亀裂が発生して光沢が低下することがあり、多すぎると塗工層の強度が低下することがあることから、吸水性無機顔料に対して、ホウ素原子を基準に H_3BO_3 に換算して $0.2 \sim 1.0$ 質量%とすることが好ましく、 $0.4 \sim 5$ 質量%とすることがより好ましい。10

【0028】

本発明において、下層がコロイダルシリカを含むことで、とりわけインク吸収性に優れるインクジェット記録媒体が得られることから好ましい。本発明においてコロイダルシリカとは、ケイ酸ナトリウム等のケイ酸塩水溶液に、硫酸等の酸を作用させるか、陽イオン交換樹脂により金属イオンを除去した後に、熟成等の工程を経る等の方法で製造されるケイ酸重合体の水性分散物であり、通常 BET 法による比表面積が $15 \sim 700 \text{ m}^2 / \text{g}$ の球状のケイ酸粒子からなる。

【0029】

本発明の下層に用いるコロイダルシリカとしては、その比表面積が小さすぎるものを用いた場合キャスト処理後の光沢が発現しにくくなることがある、その比表面積が大きすぎるもの用いた場合はインク吸収性を向上させる効果が十分でなくなることがあるから、BET 法による比表面積が $50 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ のものが好ましく用いられ、 $100 \sim 350 \text{ m}^2 / \text{g}$ のものがより好ましく用いられる。また本発明におけるコロイダルシリカの添加量は、少なすぎるとインク吸収性向上の効果が十分でなくなることがある、多すぎるとキャスト処理後の光沢が発現しにくくなることがあるから、吸水性無機顔料の添加量に対して $10 \sim 100$ 質量%とすることが好ましく、 $15 \sim 60$ 質量%とすることがより好ましい。20

【0030】

本発明においてラテックスとは、実質的に非水溶性の熱可塑性高分子化合物が水中に分散した液状物を指し、一旦乾燥した後は熱水にも実質的に溶解しない点で水溶性高分子化合物の水溶液と区別される。その例としては、酢酸ビニル重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、(メタ)アクリル酸エステルの重合体、スチレン・(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン・ブタジエン共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体、イソブレン共重合体、クロロブレン共重合体、ウレタン系重合体、およびこれらの重合体を構成する単量体の2種以上をランダム的、グラフト的、ブロック的に組み合わせた共重合体などの合成高分子化合物の水性分散液や、天然ゴムラテックス等が挙げられる。これらのラテックスは、その1種を単独で用いても良く、またそれらの2種以上を組み合わせて用いても良い。30

【0031】

本発明において、下層塗工組成物へのラテックスの添加量は、少なすぎると得られた記録媒体の機械的強度が十分にならないことがある、多すぎるとインク吸収性が不十分になつたり、キャスト処理後の光沢が十分に得られないことがあるから、ラテックス / (吸水性無機顔料 + コロイダルシリカ) の質量比が $10 / 100 \sim 60 / 100$ であることが好ましく、 $15 / 100 \sim 40 / 100$ であることがより好ましい。40

【0032】

本発明の下層塗工組成物には、本発明の効果を損なわない程度に、ビニルピロリドン重合体、(メタ)アクリル酸重合体、(メタ)アクリルアミド重合体等の水溶性高分子化合物を添加することもできる。ただし、ポリビニルアルコールのように高い結晶性を有する水溶性高分子化合物は、キャスト処理後に得られるインクジェット記録媒体の光沢を著し50

く低下させることから、実質的に含まれないことが好ましい。

【0033】

本発明において、サブミクロン顔料とは、その分散液を基板上に散布し、走査型電子顕微鏡で観察したときに、観察野において粒子が占める面積の80%以上を、長辺 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子が占める無機顔料を指す。本発明の上層塗工組成物に用いるサブミクロン顔料の種類は特に制限されないが、ゲル法シリカ、沈降法シリカ、コロイダルシリカ、気相法シリカ、気相法アルミナ、擬ベーマイト等を例示することができる。特に、該観察野において粒子が占める面積の80%以上を、長辺 400 nm 以下の粒子が占める無機顔料を用いることで、特に高い表面光沢が得られることから好ましい。また、該観察野において粒子が占める面積の80%以上を、長辺 100 nm 以上の粒子が占める無機顔料を用いると、上層塗工組成物を塗工後高速に乾燥しても塗工層の裂けなどの欠陥が生じにくいくことから好ましい。10

【0034】

本発明の上層塗工組成物に用いるサブミクロン顔料としては、比表面積がある程度以上あるものを用いると高い印刷濃度が得られることから好ましい。一方比表面積が大きすぎるものを用いるとインクの吸収性が低下することがあるから好ましくない。具体的には、BET法による比表面積が $60\sim600\text{ m}^2/\text{g}$ のものを用いることが好ましく、 $150\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ のものを用いることがより好ましい。なお、このような比表面積を有する顔料は通常、直径数十nm以下の一次粒子が結合しその内部に空隙を有する高次構造を形成してなる顔料である。20

【0035】

本発明において、上層塗工組成物のサブミクロン顔料としてアルミナ水和物を用いることで、特に光沢の高いインクジェット記録媒体が得られることから好ましい。本発明に用いられるアルミナ水和物は、一般式 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ により表すことができる。アルミナ水和物は組成や結晶形態の違いにより、ジプサイト、バイアライト、ノルストラントサイト、ベーマイト、ベーマイトゲル（擬ベーマイト）、ジアスボア、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である場合はベ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ベ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未満の擬ベーマイト構造のアルミナ水和物である。30

【0036】

また、アルミナ水和物の分散液を安定化させるために、通常は種々の酸類が分散液に添加される。このような酸類としては、硝酸、塩酸、臭化水素酸、酢酸、蟻酸、塩化第二鉄、塩化アルミニウム等を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0037】

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、アルミニ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できる。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できる。40

【0038】

アルコキシドからアルミナ水和物を得る方法としては、特開昭57-88074号公報、同62-56321号公報、特開平4-275917号公報、同6-64918号公報、同7-10535号公報、同7-267633号公報、米国特許第2,656,321号明細書等にアルミニウムアルコキシドを加水分解する方法として開示されている。これらのアルミニウムアルコキシドとしてはイソプロポキシド、2-ブトキシド等が挙げられる。

【0039】

本発明で使用するアルミナ水和物において平均一次粒子径が $3\text{ nm}\sim40\text{ nm}$ のアルミ50

ナ水和物が好ましい。特に好ましい平均一次粒子径は 5 nm ~ 30 nm のものである。

【0040】

本発明の上層塗工組成物に用いるポリビニルアルコールとしては、70 mol % から 100 mol %までの種々のけん化度のポリビニルアルコールが使用できるが、本発明に用いるキャスト工程の方式としてリウェット法を用いる場合には、けん化度 95 mol %以下のものを用いると光沢が発現しやすくなることから好ましい。またシリル基、カルボキシル基、アミノ基、アセトアセチル基等種々の官能基を導入したり、エチレン等他の単量体をランダム的、グラフト的、またはブロック的に導入した変性ポリビニルアルコールも使用することができる。本発明におけるポリビニルアルコールの添加量は、少なすぎると乾燥時に亀裂が生じたり、形成されるインクジェット記録媒体の表面強度が不足したりすることがあるので好ましくなく、一方でポリビニルアルコールの添加量が多すぎるとインク吸収性が低下があるので好ましくない。具体的には、ポリビニルアルコールの添加量はサブミクロン顔料の 2 ~ 40 質量 % であることが好ましく、5 ~ 25 質量 % であることがより好ましい。10

【0041】

本発明の上層塗工組成物のポリビニルアルコールは、その水溶液の粘度が高いもののほうが、添加量が比較的少量であっても塗工された塗工組成物の乾燥時に亀裂が生じにくないので、その添加量を少なくすることができ、結果としてインク吸収性を向上させられるので好ましい。しかし反面、その水溶液の粘度が高過ぎると、本発明により得られる塗工組成物の粘度が高くなりすぎて塗工操作が困難になることがあるから好ましくない。具体的には、JIS Z 8803に基づき 25 においてウベローデ粘度計を使用して測定される固形分濃度 4 質量 % の水溶液の粘度が 15 ~ 400 mPa · 秒であることが好ましく、30 ~ 200 mPa · 秒であることがより好ましい。これらのポリビニルアルコールは、その 1 種を単独で用いても良いし、けん化度、粘度、変性などが異なる 2 種以上を組み合わせて用いても良い。20

【0042】

本発明において、湿潤液とは支持体上に塗設した塗工層を再湿潤せしめ、該塗工層を、湿潤状態のまま加熱した鏡面ドラムに圧着乾燥することで、該鏡面ドラムの表面を効率よく塗工層に転写せしめる、所謂リウェット液の働きと、湿潤液構成成分による更なる表面改質効果を併せ持つものである。本発明においては、該湿潤液中に平均 1 次粒子径 40 nm 以下のコロイダルシリカを少なくとも含有せしめる。これを湿潤液中に含有せしめることにより、該コロイダルシリカを上層表面近傍に効率よく分布させることができとなり、結果として高い光沢およびインク吸収性、塗工層の表面強度を得ることが可能となった。30

【0043】

本発明の湿潤液に含有するコロイダルシリカは、その平均一次粒子径が 40 nm 以下、好ましくは 5 ~ 35 nm で、更に好ましくは 15 ~ 30 nm である。該粒子径は、塗工層最表面の高い光沢とインク吸収性、そして塗工層強度を得るために必要であり、ここで平均一次粒子径が 40 nm を越える場合、塗工層の光沢が低下し、擦過時の塗工層表面の傷も目立ちやすくなる。なお、該コロイダルシリカの平均一次粒子径は、動的散乱法を用いて測定されたものである。40

【0044】

本発明の湿潤液に用いるコロイダルシリカのイオン性は特に限定されるものではなく、通常一般的なアニオン性のコロイダルシリカ、粒子表面を四級アンモニウム塩等のカチオン性樹脂やアルミニウム化合物等で処理したカチオン性のコロイダルシリカを使用することができる。とりわけアニオン性コロイダルシリカは、ポリビニルアルコール等の水溶性バインダーがなくとも、イオン性がカチオン性である上層塗工組成物と強固に反応し、インク吸収性を阻害することなく表面の塗層強度が非常に高まることが好ましい。

【0045】

本発明において、湿潤液にコロイダルシリカとともに界面活性剤を含有せしめることが好ましい。該湿潤液に界面活性剤を添加することで、湿潤液の塗工層への付着が均一とな50

り、最終的に形成される面の均一性が格段に向かう。ここで用いられる界面活性剤は、コロイダルシリカとの混和性に問題がなければ特に制限はなく、通常一般的な界面活性剤、例えば、ビス(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム等のジアルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩、デシルベンゼルスルホン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウムなどの陰イオン界面活性剤；脂肪酸アミン塩、第四アンモニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウムなどの陽イオン界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アセチレングリコールなどの非イオン性界面活性剤などが使用できる。特にアセチレングリコール系界面活性剤は、湿潤液が起泡することなく、塗工層表面に均一に付着せしめ、適切な膨潤効果を付与することが可能であることから好ましい。10

【0046】

該界面活性剤は、上層表面と湿潤液の濡れ性を調節し、湿潤液で均一に濡らす効果、再湿潤せしめる塗工層の再膨潤を促進する効果を持つ。湿潤液中の界面活性剤の濃度は特に限定されるものではないが、少なすぎると塗工層表面を均一に濡らすことができず、多すぎると塗工層への湿潤液の浸透が顕著となり、塗層強度の低下や光沢不良を引き起こすため、その量は0.005質量%から0.05質量%の範囲であることが好ましい。

【0047】

本発明において、湿潤液は塗工層を再膨潤させるために必要十分な量が付与されることが望ましく、その量はキャスト処理設備、湿潤からキャスト処理までの時間、再膨潤せしめる塗工層等によって変化するものの、概ね湿潤直後の付着量で40～120g/m²であることが好ましい。ここで湿潤液の付着量が40g/m²を下回る場合、塗工層の十分な再膨潤がなされず、光沢が低下したり、部分的に光沢が出なくなるような光沢不良を引き起こすことがある。また、付着量が120g/m²を越えて過剰な場合、キャスト処理後の塗工層表面に凹凸が現れ、面質が低下することがある。20

【0048】

本発明における湿潤液により塗工層上に付着せしめるコロイダルシリカの乾燥付着量は、インクジェット記録媒体としての諸特性を低下させない範囲であれば特に限定されるものではないが、特に表面強度や光沢といった特性から、0.3～5g/m²が好ましく、1～3g/m²が更に好ましい。また、本発明における湿潤液中のコロイダルシリカの濃度は特に限定されるものではないが、インクジェット記録媒体としての良好な特性を維持するために必要な上記コロイダルシリカ乾燥付着量および、塗工層を再膨潤させるために必要な湿潤液付着量から、0.5質量%～5質量%が好ましく、1～3質量%が更に好ましい。ここでコロイダルシリカの濃度が低すぎる、すなわち乾燥付着量が少ないと、特に表面強度改善の効果が低くなることがあり、また、コロイダルシリカの濃度が高くなる、すなわち乾燥付着量が多くなると、特に発色性が低下し、また表面の光沢感がぎらついたものとなってしまうことがある。30

【0049】

本発明における湿潤液には、最終的なインクジェット記録媒体の特性を低下させない範囲で、水溶性バインダー、熱可塑性樹脂およびエマルジョン、インク定着剤等を添加することができる。

【0050】

本発明の各塗工層には、必要に応じて、界面活性剤、消泡剤、増粘剤、色味調整剤、蛍光増白剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤など各種の添加剤を添加することもできる。

【0051】

本発明において、各塗工層の塗工組成物を塗工する方法、あるいは湿潤液を塗工層に付着する方法に特に制限は無く、エアナイフコーナー、ブレードコーナー、ロッドブレードコーナー、バーコーナー、リバースロールコーナー、コンマコーナー、ゲートロールコー50

ター、フィルムトランスファーコーター、リップコーター、ダイコーター、カーテンコーティング等各種の塗工方式を用いることができる。これらのうち、カーテンコーティングは得られる塗工層の均一性が高く、さらに上層の塗工に際しては塗工組成物の下層への浸透が生じにくく非常に良好な面質を与えるので、各塗工層、特に上層塗工組成物の塗工に好ましく使用される。

【0052】

本発明の塗工組成物を支持体上に塗工する量に特に制限は無いが、インク吸収性と経済性を両立させるためには通常、固形分として各層がそれぞれ $5 \sim 20 \text{ g/m}^2$ また両層の合計では $10 \sim 30 \text{ g/m}^2$ を塗工することが好ましい。ただし、特に多量のインクを吸収することを求められる場合には、両層の合計で最大 50 g/m^2 程度を塗工することが好ましいこともある。10

【0053】

また、下層塗工組成物または上層塗工組成物を塗工・乾燥させた後またはその双方で、ソフトカレンダー、スーパーカレンダー等のカレンダー装置により平滑度を高めてからキャスト処理を行うことも可能である。

【0054】

また、キャスト装置における鏡面からの剥離性を改善することを目的に油性物質または油性物質の水性分散物等の離型剤を、本発明の塗工組成物や湿潤液に添加したり、キャスト処理に先立ち塗工したりすることで、長時間にわたり安定した製造が可能になることから好ましい。本発明において離型剤として用いることができる物質の例としては、ジメチルオクチルアミン、ジメチルオクタデシルアミン等の高級アルキルアミンまたはそれらの塩、トリメチルオクチルアンモニウムクロリド、トリメチルオクタデシルアンモニウムクロリドなどの高級アルキル四級アンモニウム塩、オレイン酸、ステアリン酸、カプリル酸などの高級カルボン酸またはそれらの塩、オクチルアルコール、オクタデシルアルコールなどの高級アルコール、流動パラフィン、ポリエチレンワックス、シリコーン油などが挙げられる。20

【実施例】

【0055】

以下本発明の実施例を示す。なお、本実施例中で、特に明示しない限り部は質量部、%は質量%を示すものとする。30

【0056】

[参考例1]

[下層塗工組成物1の調製]

水350部に四ホウ酸ナトリウム十水和物6部(H_3BO_3 換算で0.97部)を溶解し、ここに湿式合成シリカ(トクヤマ社製ファインシールX-37B)100部を添加した後ノコギリ型ブレードを有する分散機を用いて十分に分散した。次いで固形分48%のスチレン-ブタジエン(SBR)ラテックス(JSR社製0623N)83.3部(固形分40部)を添加・混合して下層塗工組成物1を得た。なお、ここで用いた湿式合成シリカについて、アマニ油の代わりに水を用い、JIS K 5101に定められた吸油量の試験に準じた試験を行ったところ、終点までにその100gあたり300mlの水が使用された。40

【0057】

[アルミナ水和物ゾルの調製]

水299部に酢酸1部を混合し、擬ペーマイト構造を有するアルミナ水和物(サソール社製Disperal HP14;平均1次粒子径14nm)100部を添加し、そのまま2時間攪拌して解膠し、固形分濃度25%のアルミナ水和物ゾルを得た。この分散物を水で100倍に希釈し、ガラス基板上に散布して走査型電子顕微鏡で観察したところ、観察野において粒子が占める面積の80%以上を、長辺100~400nmの粒子が占めていた。

【0058】

10

20

30

40

50

[上層塗工組成物1の調製]

上で得られたアルミナ水和物ゾルの100部(固体分25部)に、けん化度88mol%、4%水溶液の25ににおける粘度95mPa・秒のポリビニルアルコール(クラレ社製PVA235)の10%水溶液70部(固体分7部)を添加し、上層塗工組成物1を調製した。

【0059】

[湿潤液1の調製]

水94.975部に固体分20%のコロイダルシリカ(スノーテックス20;平均一次粒子径20nm、アニオン性、日産化学工業社製)5部(固体分1部)を添加し、次に固体分100%の界面活性剤(オルフィンE1010;日信化学工業社製)0.025部を添加、混合して湿潤液1を得た。 10

【0060】

[インクジェット記録媒体の作製]

坪量157g/m²の原紙(三菱製紙社製ダイヤフォーム)上に、下層塗工組成物1を、乾燥後の塗工量が10g/m²となるようにエアナイフコーラーを用いて塗工し、熱風型乾燥機を用いて乾燥させた。次いで得られた塗工紙をソフトカレンダーを用いて処理した後、上層塗工組成物1を、乾燥後の質量が10g/m²となるようにエアナイフコーラーを用いて塗工し、熱風型乾燥機を用いて乾燥させた。さらに得られた塗工紙をソフトカレンダーを用いて処理した。この塗工紙の塗工面を、湿潤液1に5秒間接触させて湿潤した後、温度95に加熱したキャスト装置の鏡面クロムメッキシリンダーに、線圧20kN/m、速度25m/minで圧着し、乾燥後にシリンダーより剥離することで参考例1のインクジェット記録媒体を作製した。この時の湿潤液の乾燥前の付着量は62g/m²で、コロイダルシリカの乾燥付着量は0.6g/m²であった。 20

【0061】

[参考例2]

参考例1の湿潤液1を下記湿潤液2に変更した以外は参考例1と同様にして参考例2のインクジェット記録媒体を得た。このときのコロイダルシリカの乾燥付着量は1.1g/m²であった。

[湿潤液2の調製]

水89.975部に固体分20%のコロイダルシリカ(スノーテックス20;平均一次粒子径20nm、アニオン性、日産化学工業社製)10部(固体分2部)を添加し、次に固体分100%の界面活性剤(オルフィンE1010;日信化学工業社製)0.025部を添加、混合して湿潤液2を得た。 30

【0062】

[参考例3]

参考例1の湿潤液1を下記湿潤液3に変更した以外は参考例1と同様にして参考例3のインクジェット記録媒体を得た。このときのコロイダルシリカの乾燥付着量は2.8g/m²であった。

[湿潤液3の調製]

水74.975部に固体分20%のコロイダルシリカ(スノーテックス20;平均一次粒子径20nm、アニオン性、日産化学工業社製)25部(固体分5部)を添加し、次に固体分100%の界面活性剤(オルフィンE1010;日信化学工業社製)0.025部を添加、混合して湿潤液3を得た。 40

【0063】

[参考例4]

参考例1の湿潤液1を下記湿潤液4に変更した以外は参考例1と同様にして参考例4のインクジェット記録媒体を得た。このときのコロイダルシリカの乾燥付着量は0.2g/m²であった。

[湿潤液4の調製]

水98.475部に固体分20%のコロイダルシリカ(スノーテックス20;平均一次

50

粒子径 20 nm、アニオン性、日産化学工業社製) 1.5部(固体分 0.3部)を添加し、次に固体分 100%の界面活性剤(オルフィン E 1010; 日信化学工業社製) 0.025部を添加、混合して湿潤液 4を得た。

【0064】

[実施例 1]

参考例 1の下層塗工組成物 1を下記下層塗工組成物 2に変更した以外は参考例 1と同様にして実施例 1のインクジェット記録媒体を得た。このときのコロイダルシリカの乾燥付着量は 1.1 g / m² であった。

[下層塗工組成物 2 の調製]

水 350 部に四ホウ酸ナトリウム十水和物 6 部 (H₃BO₃ 換算で 0.97 部) を溶解し、さらに BET 比表面積 230 m² / g、固体分 40% のコロイダルシリカ(日産化学工業社製スノーテックス 40) 25 部(固体分 10 部)を添加した。さらに湿式合成シリカ(トクヤマ社製ファインシール X - 37B) 100 部を添加した後ノコギリ型ブレードを有する分散機を用いて十分に分散した。次いで固体分 48% の SBR ラテックス(JSR 社製 0623N) 83.3 部(固体分 40 部)を添加・混合して下層塗工組成物 2を得た

10

【0065】

[参考例 5]

参考例 1の湿潤液 1を下記湿潤液 5とした以外は参考例 1と同様にして参考例 5のインクジェット記録媒体を得た。このときのコロイダルシリカの乾燥付着量は 1.1 g / m² であった。

20

[湿潤液 5 の調製]

水 89.975 部に固体分 20% のコロイダルシリカ(スノーテックス XS; 平均一次粒子径 5 nm、アニオン性、日産化学工業社製) 10 部(固体分 2 部)を添加し、次に固体分 100% の界面活性剤(オルフィン E 1010; 日信化学工業社製) 0.025 部を添加、混合して湿潤液 5を得た。

【0066】

[参考例 6]

参考例 1の湿潤液 1を下記湿潤液 6とした以外は参考例 1と同様にして参考例 6のインクジェット記録媒体を得た。このときのコロイダルシリカの乾燥付着量は 1.1 g / m² であった。

30

[湿潤液 6 の調製]

水 95.975 部に固体分 50% のコロイダルシリカ(スノーテックス 50; 平均一次粒子径 30 nm、アニオン性、日産化学工業社製) 4 部(固体分 2 部)を添加し、次に固体分 100% の界面活性剤(オルフィン E 1010; 日信化学工業社製) 0.025 部を添加、混合して湿潤液 6を得た。

【0067】

[参考例 7]

参考例 1の湿潤液 1を下記湿潤液 7とした以外は参考例 1と同様にして参考例 7のインクジェット記録媒体を得た。このときのコロイダルシリカの乾燥付着量は 1.1 g / m² であった。

40

[湿潤液 7 の調製]

水 94.975 部に固体分 40% のコロイダルシリカ(スノーテックス XL; 平均一次粒子径 40 nm、アニオン性、日産化学工業社製) 5 部(固体分 2 部)を添加し、次に固体分 100% の界面活性剤(オルフィン E 1010; 日信化学工業社製) 0.025 部を添加、混合して湿潤液 7を得た。

【0068】

[参考例 8]

参考例 1の湿潤液 1を下記湿潤液 8とした以外は参考例 1と同様にして参考例 8のインクジェット記録媒体を得た。このときのコロイダルシリカの乾燥付着量は 1.1 g / m²

50

であった。

[湿潤液8の調製]

水89.975部に固体分20%のコロイダルシリカ(スノーテックスAK;平均一次粒子径20nm、カチオン性、日産化学工業社製)10部(固体分2部)を添加し、次に固体分100%の界面活性剤(オルフィンE1010;日信化学工業社製)0.025部を添加、混合して湿潤液8を得た。

【0069】

[参考例9]

参考例1の上層塗工組成物1を下記気相法シリカ分散液を使用した下記上層塗工組成物2に変更し、上層の塗工量を8g/m²とした以外は参考例1と同様にして参考例9のインクジェット記録媒体を得た。このときのコロイダルシリカの乾燥付着量は1.1g/m²であった。10

[気相法シリカ分散液の調製]

水392部を攪拌しながら、400mPa・秒の粘度を有するジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体の50%水溶液8部(固体分4部)、気相法シリカ(BET法による比表面積90m²/g)100部を添加し、ブレード型分散機を使用して予備分散した。得られた予備分散液をコロイドミルで処理して、固体分濃度20.8%の気相法シリカ分散液を得た。この分散物を水で100倍に希釈し、ガラス基板上に散布して走査電子顕微鏡で観察したところ、観察野において粒子が占める面積の80%以上を、長辺が100~400nmの粒子が占めていた。20

【0070】

[上層塗工組成物2の調製]

上で得られた気相法シリカ分散液の100部(固体分20.8部)に、けん化度8.8mol%、4%水溶液の25における粘度95mPa・秒のポリビニルアルコール(クラレ社製PVA235)の10%水溶液100部(固体分10部)を添加し、上層塗工組成物を調製した。

【0071】

[参考例10]

参考例1において、下層上に上層塗工組成物1を塗布し、15秒室温乾燥した後、湿潤液1に5秒間間接触させて湿潤せしめ、温度95に加熱したキャスト装置の鏡面クロムメッキシリンダーに、線圧20kN/m、速度20m/minで圧着し、乾燥後にシリンダーより剥離することで参考例10のインクジェット記録媒体を作製した。この時の湿潤液の乾燥前の付着量は57g/m²で、コロイダルシリカの乾燥付着量は0.9g/m²であった。30

【0072】

[参考例11]

参考例1において、下層上に上層塗工組成物1を塗布した直後、温度95に加熱したキャスト装置の鏡面クロムメッキシリンダーに、線圧20kN/m、速度20m/minで圧着、乾燥した後、湿潤液1に5秒間間接触させて湿潤せしめ、温度95に加熱したキャスト装置の鏡面クロムメッキシリンダーに、線圧20kN/m、速度25m/minで再度圧着し、乾燥後にシリンダーより剥離することで参考例11のインクジェット記録媒体を作製した。この時の湿潤液の乾燥前の付着量は70g/m²で、コロイダルシリカの乾燥付着量は1.3g/m²であった。40

【0073】

[比較例1]

参考例1において、コロイダルシリカを含有しない湿潤液により湿潤処理した以外は参考例1と同様にして、比較例1のインクジェット記録媒体を得た。

【0074】

[比較例2]

参考例1の湿潤液1を下記湿潤液9とした以外は参考例1と同様にして比較例2のイン50

クジエット記録媒体を得た。

[湿潤液9の調製]

水94.975部に固形分40%のコロイダルシリカ(スノーテックスYL;平均一次粒子径75nm、カチオン性、日産化学工業社製)5部(固形分2部)を添加し、次に固形分100%の界面活性剤(オルフィンE1010;日信化学工業社製)0.025部を添加、混合して湿潤液9を得た。このときのコロイダルシリカの乾燥付着量は1.1g/m²であった。

【0075】

[比較例3]

比較例1のインクジェット記録媒体上に、湿潤液1を乾燥前の塗工量で60g/m²塗工し、熱風乾燥機で乾燥することで比較例3のインクジェット記録媒体を得た。 10

【0076】

[比較例4]

参考例1の下層塗工組成物1を下記下層塗工組成物3に変更した以外は参考例1と同様にして比較例4のインクジェット記録媒体を得た。

[下層塗工組成物3の調製]

水350部に湿式合成シリカ(トクヤマ社製ファインシールX-37B)100部を添加した後ノコギリ型ブレードを有する分散機を用いて十分に分散した。次いで固形分48%のスチレン-ブタジエン(SBR)ラテックス(JSR社製0623N)83.3部(固形分40部)を添加・混合して下層塗工組成物3を得た。 20

【0077】

[比較例5]

[下層塗工組成物4の調製]

水350部に水酸化ナトリウム2部を溶解し、ここに湿式合成シリカ(トクヤマ社製ファインシールX-37B)100部を添加した後ノコギリ型ブレードを有する分散機を用いて十分に分散した。次いでけん化度98.5mol%、4%水溶液の粘度25mPa·秒のシリル変性ポリビニルアルコール(クラレ社製Rポリマー-1130)の12%水溶液200部(固形分24部)を添加・混合して下層塗工組成物4を得た。

【0078】

[中間層塗工組成物1の調製]

水96部に四ホウ酸ナトリウム十水和物4部を添加し、攪拌溶解して中間層塗工組成物1を調製した。 30

【0079】

[インクジェット記録媒体の作製]

坪量157g/m²の原紙(三菱製紙社製ダイヤフォーム)上に、下層塗工組成物4を、乾燥後の塗工量が10g/m²となるようにエアナイフコーナーを用いて塗工し、熱風型乾燥機を用いて乾燥させた。次いで得られた塗工紙をソフトカレンダーを用いて処理した後、中間層塗工組成物1を乾燥後の塗工量が0.2g/m²となるように塗工し、熱風型乾燥機を用いて乾燥させた。さらに上層塗工組成物1を、乾燥後の質量が10g/m²となるようにエアナイフコーナーを用いて塗工し、熱風型乾燥機を用いて乾燥させた。さらに得られた塗工紙をソフトカレンダーを用いて処理した。この塗工紙の塗工面を、水に5秒間接触させて湿潤した後、キャスト装置の90℃に加熱した鏡面クロムメッキシリンダーに、線圧20kN/m、速度25m/minで圧着し、乾燥後にシリンダーより剥離することで比較例5のインクジェット記録媒体を作製した。 40

【0080】

[光沢の評価]

光沢の評価は、JIS-Z8741に従って60度鏡面光沢度を測定した。ここで光沢度が60%以上の記録媒体は高い光沢を有する。

【0081】

[写像性の評価]

写像性の評価は、スガ試験機社製写像性測定器を用い、測定角45°、光学くし幅2.0mmにて測定を行った。本方法による測定においては一般に、60以上の写像性を与える記録媒体は高い光沢感を有し、65以上の写像性を与える記録媒体は非常に高い光沢感を有する。

【0082】

[インク吸収性の評価]

キヤノン社製インクジェットプリンター(PIXUS 850i)により所定の評価画像を印刷し、各記録媒体のインク吸収性を、画像の細部の判読性を基準とし次の4段階に分類した。ここで、Dは実用上問題があるレベルである。

- A ; 印画部にムラや滲みがなく、非常に良好
- B ; 印画部の異なる色の境界部に若干滲みが確認されるものの、良好
- C ; 異なる色の境界部の滲みが顕著になり、ベタ部に吸収ムラが若干確認される
- D ; 全般に色の境界部で滲みが確認でき、ベタ部の吸収ムラも顕著

【0083】

[顔料インク適性の評価]

セイコーエプソン社製インクジェットプリンター(PX-G900；顔料インク使用)により黒のグラデーションパターン(100%-0%階調)を印刷し、各記録媒体の顔料インク適性を、画像の色ムラや発色性を基準とし次の4段階に分類した。ここでDは実用上問題があるレベルである。

- A ; 印画部に色ムラや発色性不良がなく、非常に良好
- B ; 印画部に若干の色ムラが見られるものの、発色性不良はなく、良好
- C ; 印画部に色ムラが散見され、一部発色性不良が見られる
- D ; 印画部に著しい色ムラが視認でき、インクの落ち込みにより発色性も不良

【0084】

[強度の評価]

記録媒体の光沢面に、市販の上質紙をのせ、その上に一边が5cmで質量1Kgの立方体の分銅の下部に直径5mmのゴム板を3個貼り付けたおもりをのせ、一定速度で該上質紙を引っ張り、光沢表面の傷の度合いを目視判定した。ここで、Dは実用上問題となるレベルである。

- A ; 表面に傷は確認できない
- B ; 表面に若干の傷が視認できる
- C ; 表面に薄い傷が視認できる
- D ; 表面に深い傷または光沢感の異なる部位が視認できる

【0085】

実施例1、各参考例、各比較例で得られた記録媒体の光沢、写像性、インク吸収性、顔料インク適性、強度を表1に示す。

【0086】

【表1】

	60度 光沢	写像性	インク 吸収性	顔料 インク 適性	表面 強度
参考例 1	72	76	B	B	B
参考例 2	76	73	B	A	B
参考例 3	80	68	C	A	A
参考例 4	68	71	B	C	C
実施例 1	75	74	A	A	B
参考例 5	73	76	A	B	B
参考例 6	62	73	A	A	A
参考例 7	60	65	A	A	C
参考例 8	74	72	B	A	C
参考例 9	60	67	A	B	B
参考例 10	83	85	C	A	C
参考例 11	78	80	A	A	B
比較例 1	45	68	B	B	D
比較例 2	52	33	A	C	D
比較例 3	58	35	B	B	B
比較例 4	65	42	A	D	C
比較例 5	46	53	C	A	B

10

20

30

【0087】

表1より、下層を吸水性無機顔料、ラテックス、ホウ酸またはその塩を含有する塗工組成物から形成し、上層をサブミクロン顔料、ポリビニルアルコールを含有する塗工組成物から形成し、該塗工層を、平均1次粒子径40nm以下のコロイダルシリカを少なくとも含有する湿潤液で処理後にキャスト処理をした実施例1および参考例1～11は、高い光沢と良好なインク吸収性および顔料インク適性を有し、塗工層最表面の耐傷性が良好であることがわかる。下層塗工組成物にコロイダルシリカを含有する実施例1は、インク吸収性が非常に高まる。

【0088】

湿潤液による処理を行わない比較例1および、湿潤液に使用するコロイダルシリカの平均一次粒子径が大きい比較例2は、塗工層表面の強度が低いかまたは光沢感が劣り、傷が目立ちやすい。上層まで塗工し、キャスト処理を行った後で湿潤液を塗布した比較例3では、均一で平坦な塗工層を形成できず光沢感が劣り、また下層塗工組成物にポリビニルアルコールを使用し、中間層としてホウ砂を塗布した比較例5では、塗工層が堅く、熱可塑性が低いために、高い光沢を得ることが難しい。ホウ砂を使用していない比較例4は、亀裂の制御ができず、顔料インクが塗工層に浸透してしまい、均一で鮮やかな画像が得られない。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

D 21H 27/00 (2006.01)

D 21H 19/36 (2006.01)

(56)参考文献 国際公開第03/101745 (WO, A1)

国際公開第03/101746 (WO, A1)

特開2000-211248 (JP, A)

特開2000-141868 (JP, A)

特開2005-305686 (JP, A)

特開2007-038651 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 41M 5 / 00 - 5 / 52