

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 2 部門第 4 区分
 【発行日】令和 2 年 5 月 7 日 (2020.5.7)

【公開番号】特開 2017-185809 (P2017-185809A)
 【公開日】平成 29 年 10 月 12 日 (2017.10.12)
 【年通号数】公開・登録公報 2017-039
 【出願番号】特願 2017-71812 (P2017-71812)
 【国際特許分類】

B 4 1 M 5/52 (2006.01)

【F I】

B 4 1 M 5/52 1 1 0

【手続補正書】

【提出日】令和 2 年 3 月 25 日 (2020.3.25)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材と該基材上に設けられたインク受容層を有する記録媒体であって、
 前記インク受容層は、シリカ粒子と水不溶性樹脂を含み、
 前記シリカ粒子は、

B J H 法で求めた平均細孔半径を r (nm) とし、かつあまに油滴下法で測定した吸油量は V (ml/100g) とする時に、下記の式 1 及び 2 を満足することを特徴とする記録媒体。

式 1 : $r \leq 5.0$ (nm)

式 2 : $V / r \leq 80$ ((ml / 100g) / nm)

【請求項 2】

前記水不溶性樹脂は、アクリル樹脂、ポリカーボネート変性ウレタン樹脂及びポリエーテル変性ウレタン樹脂から選択される少なくとも 1 種を、前記シリカ粒子の含有量に対し、30 質量% ~ 80 質量% から選択される量で含有する請求項 1 に記載の記録媒体。

【請求項 3】

前記水不溶性樹脂のガラス転移点は 20 以下である請求項 1 または 2 に記載の記録媒体。

【請求項 4】

前記シリカ粒子の平均粒子径が 3 μ m 以上 10 μ m 以下である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の記録媒体。

【請求項 5】

前記記録媒体は、インクジェット用である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の記録媒体。

【請求項 6】

前記式 1 が、 2.2 (nm) $\leq r \leq 5.0$ (nm) である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の記録媒体。

【請求項 7】

前記式 2 が、 80 ((ml / 100g) / nm) $\leq V / r \leq 118$ ((ml / 100g) / nm) である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の記録媒体。

【請求項 8】

前記インク受容層中における水溶性樹脂の含有量は、前記水不溶性樹脂に対して 0 質量 % 以上 10 質量 % 以下である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の記録媒体。

【請求項 9】

前記水溶性樹脂は、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、及び水溶性セルロースから選択される少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の記録媒体。

【請求項 10】

前記水不溶性樹脂のガラス転移点は - 50 以上 20 以下である請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の記録媒体。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

本発明にかかる記録媒体は、基材と該基材上に設けられたインク受容層を有する記録媒体であって、

前記インク受容層は、シリカ粒子と水不溶性樹脂を含み、
前記シリカ粒子は、

B J H 法で求めた平均細孔半径を r (nm) とし、かつあまに油滴下法で測定した吸油量は V (ml/100g) とする時に、下記の式 1 及び式 2 を満足することを特徴とする。

式 1 : $r \leq 5.0$ (nm)

式 2 : $V / r \leq 80$ ((ml / 100g) / nm)

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

本発明にかかる記録媒体は、基材と該基材上に設けられたインク受容層を有する。

インク受容層は、シリカ粒子と水不溶性樹脂を含む。

シリカ粒子は、B J H 法で求めた平均細孔半径を r (nm) とし、かつあまに油滴下法で測定した吸油量は V (ml/100g) とする時に、下記の式 1 及び 2 を満足する。

式 1 : $r \leq 5.0$ (nm)

式 2 : $V / r \leq 80$ ((ml / 100g) / nm)

インク受容層が水不溶性樹脂を含むことによって、屋外掲示用途でも用いることができるような耐水性が得られる。

しかしながら、水不溶性樹脂を用いた場合、シリカ粒子を結着する能力が低く、インク受容層の膜強度が弱くなってしまう場合がある。本発明者らが検討したところ、これはシリカ粒子自体が水不溶性樹脂を吸収してしまい、本来必要とされる十分な量の樹脂がシリカ粒子の結着に利用されなくなることが原因であることが分かった。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

<シリカ粒子>

シリカは、その製法により湿式法により得られるシリカと乾式法（気相法）により得られるシリカに大別される。湿式法としては、ケイ酸塩の酸分解により活性シリカを生成し

、これを適度に重合させ凝集沈降させて含水シリカを得る方法が知られている。一方、乾式法（気相法）としては、ハロゲン化珪素の高温気相加水分解による方法（火炎加水分解法）や、ケイ砂とコークスとを電気炉中でアークによって加熱還元気化し、これを空気で酸化する方法（アーク法）によって無水シリカを得る方法が知られている。本発明においては、湿式法により得られるシリカ（以下、「湿式法シリカ」ともいう）を用いることが好ましい。湿式法シリカとしては、沈降法シリカやゲル法シリカが挙げられる。

ゲル法シリカの製造方法としては、一例として以下の方法を挙げることができる。

まず、 SiO_2 濃度が10～20質量%となるように珪酸塩と無機酸とを反応させて生成したシリカヒドロゾルをゲル化する。なお、珪酸塩としては、珪酸钠ナトリウム、珪酸カリウム、珪酸アンモニウム等が挙げられるが、工業的には珪酸钠ナトリウムが多く使われている。また、無機酸としては、硫酸、硝酸、塩酸等が挙げられるが、一般的には硫酸が用いられる。ここで、 SiO_2 濃度をこの範囲にすることで均一かつ微細なシリカヒドロゲルが得られる。微細なシリカヒドロゲルを用いると、細孔半径が小さく、吸油量が高いシリカ粒子が得られやすくなる。

次いで、上記工程により得られたシリカヒドロゲルを水洗すると、シリカヒドロゲルに含まれる無機酸塩が除去される。

上記シリカヒドロゲルに対して水熱処理を行う。水熱処理には、シリカヒドロゲルの一次粒子の溶解析出が起こり、平均細孔半径及び吸油量の増大が図られる。水熱処理の好ましい温度は20～100であり、40～60の方が更に好ましい。水熱処理の温度が高すぎると、得られるシリカゲルの平均細孔半径が大きくなりすぎる場合がある。逆に、水熱処理の温度が低過ぎると、生成するシリカゲルは、架橋度が低く、熱安定性に乏しくなり、細孔分布にピークが発現しなくなる傾向がある。水熱処理の好ましいpHは5～7.5である。水熱処理のpHが高い程、細孔半径が大きくなりすぎる場合があり、またpHが低いほど、処理時間が増大する傾向がある。

更にその後、pH2～5の無機酸または有機酸で酸処理する。酸処理を行うことで、一次粒子の溶解析出が抑制され、平均細孔半径の増大が抑制されながら、吸油量の増大が図られる。

水熱処理及び酸処理はシリカ粒子の物性を決める重要な段階であり、また用いたシリカ原料及び水により、得られたシリカ物性が変わってくるため、製造の際シリカ物性を測定しながら、処理温度、pH、及び時間を最適化し、目的のシリカ物性に調整する。

次に、このシリカヒドロゲルを、数 μm の平均粒子径を持つシリカ粒子となるようにボールミルなどで粉碎して粒状とし、温度100～1000で、1～100秒間乾燥することにより、シリカ粒子を製造することが出来る。

以上の製造方法における製造条件を選択することによって、先に挙げた式1及び式2を満たすシリカ粒子を得ることができる。

なお、シリカ粒子の平均細孔半径 r は、記録媒体自体を測定試料として窒素吸着脱離法によって測定された窒素ガスの吸着脱離等温線より、BJH (Barrett - Joyner - Halenda) 法を用いて求めることができる。具体的には、平均細孔半径とは、窒素ガス脱離時に測定される全細孔容積と比表面積から計算によって求まる値である。

膜強度の観点で、シリカ粒子の平均細孔半径が5.0nm以下であることが必要であると前に述べたが、膜強度とインク吸収性のより良好なバランスをとるという観点からは、シリカ粒子の平均細孔半径が1.5nm以上であることが好ましい。また、シリカ粒子の吸油量 V は、JIS K 5101-13に規定されるあまに油滴下法により測定することができる。

シリカ粒子（二次粒子）の平均粒子径は、目的とするインク受容層の特性に応じて適宜選択することができる。シリカ粒子のインク吸収性をより有効に利用し、かつ、より効果的に膜強度を得るという観点からは、シリカ粒子の平均粒子径（直径）は、3 μm 以上10 μm 以下であることが好ましい。

分散状態のシリカ粒子の平均粒子径は、レーザー回折法によって測定できる。記録媒体の有するインク受容層に含まれるシリカ粒子の平均細孔半径及び吸油量は、以下の方法により検証することができる。

まず、記録媒体からインク受容層を掻き取り、600 温度で2時間加熱した後の残存物がシリカ粒子である。次に、その残存物を測定用試料として用いて、先に説明したB J H法により平均細孔半径 r (nm)を、JIS K 5101-13に規定されるあまに油滴下法により吸油量 V (ml/100g)を、それぞれ求めることができる。得られた r 及び V の値が、先に挙げた式1及び式2を満たす場合に、インク受容層に本発明にかかるシリカ粒子が含まれていることが分かる。

尚、記録媒体を測定用試料として用いて、シリカ粒子の平均粒子径を求めることもできる。具体的には、記録媒体の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した際に、粒子として認識される最小単位の粒子の直径の平均値を平均粒子径として算出する。平均値の算出は、記録媒体の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、任意の100個の粒子の直径を測定し、その数平均を算出することより行う。

上記のように、作製された記録媒体からシリカ粒子の平均細孔半径、吸油量、及び平均粒子径を測定すること以外に、記録媒体の原料であるシリカ粒子を直接用いて、シリカ粒子の平均細孔半径、吸油量、及び平均粒子径を測定してもよい。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

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。

[記録媒体の作製]

<基材の用意>

基材として、ポリプロピレン合成紙であるニューユボ (登録商標) FGS 110 (製品名、ユボコーポレーション製、厚さ: 110 μ m) を用意した。

<シリカ粒子の準備>

シリカ粒子としては、市販品のシリカ粒子の他に、先に<シリカ粒子>の項で説明した製造方法に従って合成した合成シリカ粒子を用いた。合成シリカの製造の際、水熱処理に用いる水のpH、温度及び時間を適切にコントロールし、また適切な平均粒子径となるようにボールミルで粉砕し、表1に示す合成シリカ1~7を製造した。

尚、使用したシリカ粒子の平均粒子径は島津製作所社製のLaser Diffraction Particle Size Analyzer SALD-2300で測定した。平均細孔半径 r は島津製作所社製のMicromeritics Tristar-3000で測定された窒素ガスの吸着脱離等温線よりB J H (Barrett - Joyner - Halenda) 法を用いて算出した。また、シリカ粒子の吸油量 V はJIS K 5101-13に規定されるあまに油滴下法で測定した。結果は表1にまとめた。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

<シリカ分散液1~12の調製>

シリカ粒子として、表1に示すシリカ粒子1~12を用いて、それぞれ固形分の含有量が18.0質量%となるように、純水中に添加し、ミキサーで30分間攪拌してそれぞれシリカ分散液1~12を調製した。

<塗工液A~Wの調製>

下記表2の通り、シリカ分散液1~12と水不溶性樹脂をそれぞれの固形分質量となるように調整し、水で固形分18質量%の塗工液A~Wになるように調整した。なお、表2

のシリカ分散液のカラム内の番号は表 1 に示すシリカ粒子の番号に相当する。また、塗工液 N では、水不溶性樹脂を使用しない代わりに、水溶性樹脂である P V A 2 3 5 (株式会社クラレ製のポリビニルアルコール) を用いた。