

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-123298  
(P2006-123298A)

(43) 公開日 平成18年5月18日(2006.5.18)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 4 1 M 5/00 (2006.01)</b>	B 4 1 M 5/00 B	2 C 0 5 6
<b>B 4 1 M 5/50 (2006.01)</b>	B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y	2 H 0 8 6
<b>B 4 1 M 5/52 (2006.01)</b>		
<b>B 4 1 J 2/01 (2006.01)</b>		

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2004-313631 (P2004-313631)	(71) 出願人	303050159 コニカミノルタフォトイメージング株式会社 東京都新宿区西新宿一丁目26番2号
(22) 出願日	平成16年10月28日(2004.10.28)	(72) 発明者	▲高▼ 友香子 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタフォトイメージング株式会社内
		(72) 発明者	岩崎 利彦 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタフォトイメージング株式会社内
		Fターム(参考)	2C056 EA04 FC06 2H086 BA01 BA16 BA19 BA21 BA33 BA35 BA41

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用紙及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 同時塗布時における膜面故障（筋故障、ひび割れ等）をなくし、印字濃度が高い高光沢感のインクジェット記録用紙を得ることにある。

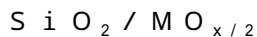
【解決手段】 最表層が、平均ゼータ電位が25 において+50 mV以上である前記シリカ微粒子を含有する塗布液を用いて形成され、最表層と最表層に隣接する層に前記シリカ微粒子、少なくとも1種の水溶性多価金属化合物を含有し、最表層に隣接する層におけるシリカ及び水溶性多価金属化合物を酸化物換算したときの質量比SiO<sub>2</sub>/MO<sub>x/2</sub>（ここにおいて、Mは水溶性多価金属化合物中の2価以上の金属を表し、xは該金属Mの価数を表す。）が、50～200の範囲にあり、前記シリカ及び水溶性多価金属化合物の質量比が、前記最表層において、それ以外の層よりも小さいことを特徴とするインクジェット記録用紙。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

非吸水性支持体上にシリカ微粒子を含有する少なくとも 2 層のインク吸収層を同時重層塗布により積層したインクジェット記録用紙において、  
最表層が、平均ゼータ電位が 25 において + 50 mV 以上である前記シリカ微粒子を含有する塗布液を用いて形成され、  
最表層と最表層に隣接する層に前記シリカ微粒子に加え少なくとも 1 種の水溶性多価金属化合物を含有し、前記最表層に隣接する層において、シリカ及び水溶性多価金属化合物をそれぞれ酸化物換算したときの質量比



(ここにおいて、M は水溶性多価金属化合物中の 2 価以上の金属を表し、x は該金属 M の価数を表す。)

の値が、50 ~ 200 の範囲にあり、さらに、前記シリカ及び水溶性多価金属化合物をそれぞれ酸化物換算したときの質量比は、前記最表層において、前記最表層に隣接する層およびそれ以外の層におけるよりも小さいことを特徴とするインクジェット記録用紙。

10

## 【請求項 2】

非吸水性支持体上にシリカ微粒子を含有する少なくとも 2 層のインク吸収層を同時重層塗布により積層したインクジェット記録用紙において、  
最表層が、平均ゼータ電位が 25 において + 50 mV 以上である前記シリカ微粒子を含有する塗布液を用いて形成され、  
最表層に前記シリカ微粒子に加え少なくとも 1 種の水溶性多価金属化合物を含有し、かつ、最表層と最表層に隣接する層の塗布液 pH 差 ( ) が 0.6 以下であり、さらに、シリカ及び水溶性多価金属化合物をそれぞれ酸化物換算したときの質量比



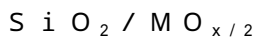
(ここにおいて、M は水溶性多価金属化合物中の 2 価以上の金属を表し、x は該金属 M の価数を表す。)

の値が、前記最表層において前記最表層に隣接する層およびそれ以外の層におけるよりも小さいことを特徴とするインクジェット記録用紙。

20

## 【請求項 3】

非吸水性支持体上にシリカ微粒子を含有する少なくとも 2 層のインク吸収層を同時重層塗布により積層したインクジェット記録用紙において、  
最表層と最表層に隣接する層に前記シリカ微粒子に加え少なくとも 1 種の水溶性多価金属化合物を含有し、飛行時間型二次イオン質量分析法で得られる、前記水溶性多価金属化合物の二次イオンフラグメントのインク吸収層厚さ方向のプロファイルにおいて、最表面から 10 μm 以内にイオン強度ピークの最大値があり、  
前記最表層に隣接する層において、  
シリカ及び水溶性多価金属化合物をそれぞれ酸化物換算したときの質量比



(ここにおいて、M は水溶性多価金属化合物中の 2 価以上の金属を表し、x は該金属 M の価数を表す。)

の値が、50 ~ 200 の範囲にあり、  
さらに、前記シリカ及び水溶性多価金属化合物をそれぞれ酸化物換算したときの質量比は、最表層において、前記最表層に隣接する層およびそれ以外の層よりも小さいことを特徴とするインクジェット記録用紙。

30

40

## 【請求項 4】

非吸水性支持体上にシリカ微粒子を含有する少なくとも 2 層のインク吸収層を同時重層塗布により積層したインクジェット記録用紙において、  
最表層に前記シリカ微粒子に加え少なくとも 1 種の水溶性多価金属化合物を含有し、飛行時間型二次イオン質量分析法で得られる、前記水溶性多価金属化合物の二次イオンフラグメントのインク吸収層厚さ方向のプロファイルにおいて、最表面から 10 μm 以内にイオ

50

ン強度ピークの最大値があり、  
最表層と最表層に隣接する層の塗布液 pH 差 ( ) が 0.6 以下であり、  
さらに、シリカ及び水溶性多価金属化合物をそれぞれ酸化物換算したときの質量比

$$\text{SiO}_2 / \text{MO}_{x/2}$$

(ここにおいて、M は水溶性多価金属化合物中の 2 価以上の金属を表し、x は該金属 M の価数を表す。)

の値が、最表層において最表層に隣接する層およびそれ以外の層におけるよりも小さいことを特徴とするインクジェット記録用紙。

【請求項 5】

前記最表層に含有される水溶性多価金属化合物とシリカの比率が、  
シリカ及び水溶性多価金属化合物をそれぞれ酸化物換算したときの質量比

$$\text{SiO}_2 / \text{MO}_{x/2}$$

(ここにおいて、M は水溶性多価金属化合物中の 2 価以上の金属を表し、x は該金属 M の価数を表す。)

の値が、10 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 6】

前記最表層の乾燥膜厚は全インク吸収層の乾燥膜厚に対し 2% ~ 20% であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 7】

前記水溶性多価金属化合物の少なくとも 1 種がアルミニウム原子あるいはジルコニウム原子を含む化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 8】

前記最表層に隣接する層に含有される水溶性多価金属化合物が、最表層と同一金属を含む化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のインクジェット記録用紙の製造方法であって、シリカ微粒子を含有する少なくとも 2 層のインク吸収層を同時重層塗布により積層するインクジェット記録用紙の製造方法において、最表層に用いるインク吸収層塗布液の動的表面張力が前記最表層に隣接する層に用いるインク吸収層塗布液の動的表面張力より低いことを特徴とするインクジェット記録用紙の製造方法。

【請求項 10】

前記最表層に用いるインク吸収層塗布液の粘度が前記最表層に隣接する層に用いるインク吸収層塗布液の粘度より高いことを特徴とする請求項 9 に記載のインクジェット記録用紙の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、印字濃度が高い高光沢感のインクジェット記録用紙とその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、インクジェット記録は急速に画質が向上してきており、写真画質に迫りつつある。この様な写真画質をインクジェット記録で達成する手段として、高平滑性の非吸水性支持体上に微小な空隙を有するインク吸収層を設けた記録用紙は広く知られている。

【0003】

このインク吸収層は、主に親水性バインダーと微粒子で形成されており、微粒子としては一般的により微細な無機微粒子が用いられる。

10

20

30

40

50

## 【0004】

インクジェット記録は、一般に、水溶性染料インクを用いる場合と顔料インクを用いる場合とに分けられる。顔料インクは、画像の耐久性が高いが、画像様に光沢が変化しやすく、その結果、写真画質に近いプリントを得にくい。一方水溶性染料インクは、画像の鮮明性が高く、かつ均一な表面光沢を有する写真画質に匹敵するカラープリントが得られる。

## 【0005】

しかし、この水溶性染料は親水性が高いために高湿下において滲みが発生するという弱点があり、この問題を解決するためにカチオン性物質のような染料固着性物質を多孔質層中に添加しておくことは、一般的に行われている。

10

## 【0006】

例えば、カチオン性ポリマーを用いてアニオン性の染料と結合させ強固に不動化する方法が好ましく用いられている。このようなカチオン性ポリマーとしては、4級アンモニウム塩の重合体等があげられ、例えば「インクジェットプリンター材料と技術」(株式会社シーエム・シー発行 1998年7月)又は特開平9-193532号公報にその詳細が記載されている。また、特開昭60-257286号、同61-57379号、同60-67190号公報には水溶性多価金属化合物を予めインクジェット記録用紙中に添加あるいは含浸させることにより、インクジェット記録時に染料を凝集固着させて染料を不動化させることが提案されている。しかし、それだけでは水溶性多価金属化合物を最表層に固着させるには不十分であり、印字濃度については未だ不十分であった。

20

## 【0007】

一方、特表2002-526564号及び特開2002-320842号公報には水溶性アルミニウム化合物及び気相法シリカを用いているが、多層構成ではなく、やはり印字濃度については不十分であった。また、高い印字濃度又は良好な色再現性を得る手段として特開2001-287451号公報には最表層にアルミニウム塩を含有する塗布液の使用が、あるいは特開2002-160442号公報には支持体から離れた部分にアルミニウム又はジルコニウム化合物がより多く分布させることが記載されているが、その様な構成にすると同時に塗布時に筋状等の塗布故障が発生し易く、光沢も悪化するという問題があった。

30

【特許文献1】特開2001-287451号公報

【特許文献2】特開2002-160442号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

本発明の目的は、同時塗布時における膜面故障(筋故障、ひび割れ等)をなくし、印字濃度が高い高光沢感のインクジェット記録用紙を得ることにある。

【課題を解決するための手段】

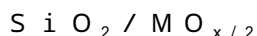
## 【0009】

本発明の上記目的は、以下のインクジェット記録用紙で達成された。

## 【0010】

(請求項1)

非吸水性支持体上にシリカ微粒子を含有する少なくとも2層のインク吸収層を同時重層塗布により積層したインクジェット記録用紙において、最表層が、平均ゼータ電位が25 において+50mV以上である前記シリカ微粒子を含有する塗布液を用いて形成され、最表層と最表層に隣接する層に前記シリカ微粒子に加え少なくとも1種の水溶性多価金属化合物を含有し、前記最表層に隣接する層において、シリカ及び水溶性多価金属化合物をそれぞれ酸化物換算したときの質量比



(ここにおいて、Mは水溶性多価金属化合物中の2価以上の金属を表し、xは該金属Mの

50

価数を表す。)

の値が、50～200の範囲にあり、さらに、前記シリカ及び水溶性多価金属化合物をそれぞれ酸化物換算したときの質量比は、前記最表層において、前記最表層に隣接する層およびそれ以外の層におけるよりも小さいことを特徴とするインクジェット記録用紙。

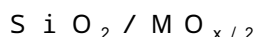
【0011】

(請求項2)

非吸水性支持体上にシリカ微粒子を含有する少なくとも2層のインク吸収層を同時重層塗布により積層したインクジェット記録用紙において、

最表層が、平均ゼータ電位が25において+50mV以上である前記シリカ微粒子を含有する塗布液を用いて形成され、

最表層に前記シリカ微粒子に加え少なくとも1種の水溶性多価金属化合物を含有し、かつ、最表層と最表層に隣接する層の塗布液pH差( )が0.6以下であり、さらに、シリカ及び水溶性多価金属化合物をそれぞれ酸化物換算したときの質量比



(ここにおいて、Mは水溶性多価金属化合物中の2価以上の金属を表し、xは該金属Mの価数を表す。)

の値が、前記最表層において前記最表層に隣接する層およびそれ以外の層におけるよりも小さいことを特徴とするインクジェット記録用紙。

【0012】

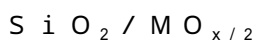
(請求項3)

非吸水性支持体上にシリカ微粒子を含有する少なくとも2層のインク吸収層を同時重層塗布により積層したインクジェット記録用紙において、

最表層と最表層に隣接する層に前記シリカ微粒子に加え少なくとも1種の水溶性多価金属化合物を含有し、飛行時間型二次イオン質量分析法で得られる、前記水溶性多価金属化合物の二次イオンフラグメントのインク吸収層厚さ方向のプロファイルにおいて、最表面から10μm以内にイオン強度ピークの最大値があり、

前記最表層に隣接する層において、

シリカ及び水溶性多価金属化合物をそれぞれ酸化物換算したときの質量比



(ここにおいて、Mは水溶性多価金属化合物中の2価以上の金属を表し、xは該金属Mの価数を表す。)

の値が、50～200の範囲にあり、

さらに、前記シリカ及び水溶性多価金属化合物をそれぞれ酸化物換算したときの質量比は、最表層において、前記最表層に隣接する層およびそれ以外の層よりも小さいことを特徴とするインクジェット記録用紙。

【0013】

(請求項4)

非吸水性支持体上にシリカ微粒子を含有する少なくとも2層のインク吸収層を同時重層塗布により積層したインクジェット記録用紙において、

最表層に前記シリカ微粒子に加え少なくとも1種の水溶性多価金属化合物を含有し、飛行時間型二次イオン質量分析法で得られる、前記水溶性多価金属化合物の二次イオンフラグメントのインク吸収層厚さ方向のプロファイルにおいて、最表面から10μm以内にイオン強度ピークの最大値があり、

最表層と最表層に隣接する層の塗布液pH差( )が0.6以下であり、

さらに、シリカ及び水溶性多価金属化合物をそれぞれ酸化物換算したときの質量比



(ここにおいて、Mは水溶性多価金属化合物中の2価以上の金属を表し、xは該金属Mの価数を表す。)

の値が、最表層において最表層に隣接する層およびそれ以外の層におけるよりも小さいことを特徴とするインクジェット記録用紙。

10

20

30

40

50

## 【0014】

(請求項5)

前記最表層に含有される水溶性多価金属化合物とシリカの比率が、シリカ及び水溶性多価金属化合物をそれぞれ酸化物換算したときの質量比

$$\text{SiO}_2 / \text{MO}_{x/2}$$

(ここにおいて、Mは水溶性多価金属化合物中の2価以上の金属を表し、xは該金属Mの価数を表す。)

の値が、10以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙。

## 【0015】

(請求項6)

前記最表層の乾燥膜厚は全インク吸収層の乾燥膜厚に対し2%～20%であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙。

## 【0016】

(請求項7)

前記水溶性多価金属化合物の少なくとも1種がアルミニウム原子あるいはジルコニウム原子を含む化合物であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙。

## 【0017】

(請求項8)

前記最表層に隣接する層に含有される水溶性多価金属化合物が、最表層と同一金属を含む化合物であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙。

## 【0018】

(請求項9)

請求項1～8のいずれかに記載のインクジェット記録用紙の製造方法であって、シリカ微粒子を含有する少なくとも2層のインク吸収層を同時重層塗布により積層するインクジェット記録用紙の製造方法において、最表層に用いるインク吸収層塗布液の動的表面張力が前記最表層に隣接する層に用いるインク吸収層塗布液の動的表面張力より低いことを特徴とするインクジェット記録用紙の製造方法。

## 【0019】

(請求項10)

前記最表層に用いるインク吸収層塗布液の粘度が前記最表層に隣接する層に用いるインク吸収層塗布液の粘度より高いことを特徴とする請求項9に記載のインクジェット記録用紙の製造方法。

## 【発明の効果】

## 【0020】

本発明により、同時重層塗布によっても膜面故障が無く、印字濃度が高い高光沢のインクジェット記録用紙が得られる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0021】

以下、本発明を実施するための最良の形態について説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

## 【0022】

本発明は、非吸水性支持体上にシリカ微粒子を含有する少なくとも2層のインク吸収層を同時重層塗布により積層し作製するインクジェット記録用紙において、印字濃度、光沢等の劣化がなく、同時塗布時に筋状等の塗布故障が発生しにくい、インクジェット記録用紙を得るものである。

## 【0023】

本発明者らは、インク吸収層を構成する最表層、及びその隣接層における各種の特性に

10

20

30

40

50

注目し、前記の課題に対し鋭意検討を行った結果、最表層を、25における平均ゼータ電位が+50mV以上であるシリカ微粒子を含有する塗布液から形成すること、あるいは二次イオン質量分析法で得られる水溶性多価金属化合物の二次イオンフラグメントのインク吸収層厚さ方向のプロファイルにおいて、最表面から10μm以内にイオン強度ピークの最大値を有する様にする、及びインク吸収層の最表層と最表層に隣接する層に少なくとも1種の水溶性多価金属化合物を含有させ、さらに隣接層のシリカと水溶性多価金属化合物の比率をある範囲内にすること、

あるいは最表層と該最表層に隣接する層のpH差( )を0.6以下にすることにより(pHは25で測定)、

また、シリカ及び水溶性多価金属化合物をそれぞれ酸化物換算したときの質量比

$$\text{SiO}_2 / \text{MO}_{x/2}$$

(ここにおいて、Mは水溶性多価金属化合物中の2価以上の金属を表し、xは該金属Mの価数を表す。)

の値が、最表層において該最表層に隣接する層およびそれ以外の層におけるよりも小さい値とすることにより(尚、最表層以外の層においては、水溶性多価金属化合物が含まれない場合、即ち $\text{MO}_{x/2} = 0$ である場合があり、この値は非常に大きくなる。)、同時重層塗布時(塗布・乾燥)の膜面故障の発生を抑えることができることを見だし、印字濃度が高い、高光沢感のインクジェット記録用紙を提供することができるようになった。

#### 【0024】

その理由として、本発明者らは以下のように推定している。アニオン性のインクを定着させる為に、インク吸収層の最表層を、25における平均ゼータ電位が+50mV以上であるシリカ微粒子を含有する塗布液から形成すること或いは水溶性多価金属化合物の二次イオンフラグメントのイオン強度ピークの最大値を最表面から10μm以内に有する様にする必要があるが、カチオン性の強さが最表層と隣接層で大きく異なると、同時塗布した場合にその界面で凝集が起こりやすくなり、その凝集が原因で膜面故障が発生し、界面が乱れた為に光沢感も低下してしまう。そこで、本発明では、隣接層に少なくとも1種の水溶性多価金属化合物をある一定の割合で含有させること、あるいは最表層と隣接層の塗布液pH差を0.6以下にすることにより、高い印字濃度を保ちつつ、最表層と隣接層のカチオン性の強さの違いを緩和し、同時塗布時の膜面故障の発生を防止することができ、高光沢感のインクジェット記録用紙を提供することができるようになった。また、

#### 【0025】

尚、上記において、pHを調製する方法としては任意の酸或いはアルカリを用いることができるが、pH差は0.6以下であることが必要であるが、界面の凝集を防ぐ観点からは、0.3以下が好ましい。

#### 【0026】

さらに最表層の塗布液粘度を隣接層の塗布液粘度より高くし、最表層の動的表面張力を隣接層の動的表面張力より低くすることにより、同時重層時(塗布・乾燥)における膜面故障の発生をより抑えることができることがわかった。

#### 【0027】

以下、本発明に係わる各構成要素について詳細に説明する。

#### 【0028】

(水溶性多価金属化合物)

本発明に係る水溶性多価金属化合物は、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、鉄、ストロンチウム、バリウム、ニッケル、銅、スカンジウム、ガリウム、インジウム、チタン、ジルコニウム、錫、鉛などの金属の塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、ギ酸塩、コハク酸塩、マロン酸塩、クロロ酢酸塩等が挙げられる。中でもアルミニウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、ジルコニウムからなる水溶性塩はその金属イオンが無色の

10

20

30

40

50

為好ましい。特に好ましくは、水溶性多価金属化合物はアルミニウム又はジルコニウムを含む化合物であり、pH及び安全性の観点より、水溶性アルミニウム化合物、水溶性ジルコニウム化合物である。

【0029】

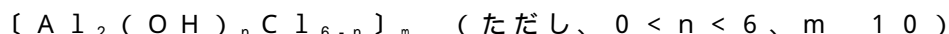
水溶性アルミニウム化合物の具体例としては、ポリ塩化アルミニウム（塩基性塩化アルミニウム）、硫酸アルミニウム、塩基性硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウムカリウム（ミョウバン）、硫酸ナトリウムアルミニウム、硝酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、炭酸アルミニウム、ポリ硫酸ケイ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、塩基性乳酸アルミニウム等を挙げることが出来る。ここで、水溶性とは25の水に1質量%以上、より好ましくは3質量%以上溶解することを意味する。その中でも塩基性塩化アルミニウム、塩基性硫酸アルミニウム、塩基性乳酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウムがより好ましい。

10

【0030】

最も好ましい水溶性多価金属化合物は塩基度が80以上の塩基性塩化アルミニウムであり、次の分子式で表すことができる。

【0031】



水溶性ジルコニウム化合物の具体例としては、炭酸ジルコニル、炭酸ジルコニルアンモニウム、酢酸ジルコニル、硝酸ジルコニル、酸塩化ジルコニウム、乳酸ジルコニル、クエン酸ジルコニルが好ましい。炭酸ジルコニルアンモニウム、酢酸ジルコニルは特に好ましい。特に酢酸ジルコニルが好ましい。

20

【0032】

上記水溶性多価金属化合物を最表層または隣接層に添加する方法としては、特に限定されないが、インク吸収層を形成する塗布液に添加してから塗布乾燥してもよいし、インク吸収層を形成する塗布液中のシリカ分散液に添加してもよい。

【0033】

また、最表層中に含まれる水溶性多価金属化合物が酸化物換算値として記録用紙1m<sup>2</sup>当たり、0.2g以上であるとより高い印字濃度を得ることができ好ましい。

【0034】

本発明において、最表層の水溶性多価金属化合物の含有量としては、高い印字濃度を得るという観点から、請求項5にあるように酸化物換算でシリカとの質量比をとり、 $SiO_2/MO_{x/2} \leq 10$ 以下であることが好ましく、 $SiO_2/MO_{x/2} \geq 5$ 以上であることがより好ましい。尚、ここにおいてxは、Mで表される金属の価数である。また、例えば3価の金属、例えばAlの場合、酸化物（アルミナ）は通常 $Al_2O_3$ で表されるが、前記式では単に比率を示し $AlO_{3/2}$ という表記で示す。また隣接層の水溶性多価金属化合物の含有量としては高い印字濃度と最表層との界面の凝集を防ぐという観点から酸化物換算値として前記酸化物換算の比、 $SiO_2/MO_{x/2} = 50 \sim 200$ であることが必要である。もしくは最表層と隣接層の塗布液pH差が0.6以下であることが必要である。隣接層の水溶性多価金属化合物について前記酸化物換算でシリカとの質量比をとった値が50より小さいと印字濃度の低下が起こり、また200より大きいと最表層と隣接層の界面で凝集が起こり、塗布故障が発生しやすくなり光沢も低下するおそれがある。

30

40

【0035】

また、最表層の膜厚は高い印字濃度を得るという観点から、全乾燥膜厚の2～20%であることが好ましく、5～15%であることがより好ましい。隣接層の膜厚は特に制限はないが、最表層より厚い方が好ましい。最表層より薄いと界面の凝集を防ぐ効果が小さくなる恐れがあるためである。そしてシリカ及び水溶性多価金属化合物をそれぞれ酸化物換算したときの前記質量比 $SiO_2/MO_{x/2}$ の値は、最表層において隣接層およびそれ以外の層におけるよりも小さい値とすることがよい。

【0036】

（ゼータ（ ）電位）

50



本発明に係る請求項1、2においては、最表層のシリカ微粒子を含有する塗布液のゼータ電位が50 mV以上であることが特徴である。そのゼータ電位を得る方法としては、例えば、最表層のシリカ微粒子を水溶性多価金属化合物あるいはカチオン度の強いポリマー（ポリアリルアミン等）によりカチオン化させ、そのカチオン量を調節することにより達成することが可能である。また、ゼータ電位の測定は濃厚系ゼータ電位測定機（M a t e c A p p l i e d S c i e n c e s社製：E S A - 9 8 0 0）を用い、SiO<sub>2</sub>固形分換算で、3質量%となるように塗布液を希釈し、温度25 で測定を行った。

【0037】

（イオン強度ピーク）

本発明のインクジェット記録用紙においては、水溶性多価金属化合物を高濃度にインク吸収層の表面に局在させる必要がある。具体的には飛行時間型二次イオン質量分析法で得られる、水溶性多価金属化合物由来の二次イオンフラグメントのインク吸収層厚さ方向のプロファイルにおいて、図1に示される様な最表面から10 μm以内にイオン強度ピークの最大値を有する様に、最表層の膜厚をコントロールすることを意味する。

10

【0038】

また、最表層中に含まれる水溶性多価金属化合物は酸化物換算で0.2 g/m<sup>2</sup> ~ 1.0 g/m<sup>2</sup>であることが本発明の課題を解決する上で好ましい。最表層以外の層に水溶性多価金属を含有させることもできる。この場合は最表層に含有される水溶性多価金属化合物に対し、該最表層以外の層に含有される水溶性多価金属化合物が酸化物に換算した質量比で20%以下である事が好ましい。

20

【0039】

最表層に含有される水溶性多価金属化合物とシリカの比率は酸化物に換算した前記質量比で前記のように、以下の関係を満たす事が好ましく、より好ましくは5以下である。

【0040】

$$\text{SiO}_2 / \text{MO}_{x/2} = 10$$

ここにおいて、Mは2価以上の金属カチオン、xは金属Mのカチオンの価数を表す。

【0041】

いずれにしても、本発明においては、最表面から10 μm以内に明確なイオン強度ピーク有することが必要である。

【0042】

インク吸収層厚さ方向の多価金属存在位置はマイクロトムなどで作製したインク吸収層の断面試料について、エレクトロンプローブマイクロアナライザー（E P M A）や飛行時間型二次イオン質量分析計（T O F - S I M S）を用いてインク吸収層の厚み方向に多価金属特有の元素あるいは特有の二次イオンフラグメントの分布を求めることが出来る。特に化学構造情報が得られる飛行時間型二次イオン質量分析計を用いて多価金属化合物に特有の二次イオンフラグメントの分布を測定し、多価金属存在部分の厚みを求める方法が好ましい。二次イオン質量分析法についてはJohn C. Vickerman and David Briggs編「ToF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry (Surface Spectra社)」、日本表面科学会「二次イオン質量分析法(表面分析技術選書)」(丸善)等を参考にすることが出来る。

30

40

【0043】

測定の具体的手段としてはマイクロトムなどで平滑なインク吸収層断面を露出させ、このインク吸収層についてTOF-SIMS測定を行う。TOF-SIMS測定時の一次イオンとして好ましいイオン種はAu<sup>+</sup>, In<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Ga<sup>+</sup>など液体金属イオン種であるがこのうちIn<sup>+</sup>, Ga<sup>+</sup>が好ましい。検出すべき好ましい二次イオンとしては、事前に測定した多価金属の二次イオン質量スペクトルから選択する。一次イオンの加速電圧は20 kV ~ 30 kVが好ましく、ナイフエッジ法により測定されるビーム直径が0.25 μm以下となるように各種の調整を実施することが好ましい。ビーム電流等照射条件および照射時間は任意である。典型的な例としては一次イオンビーム電流0.9 nA、照射時間2

50

0分などが好ましく用いられる。尚、インクジェット記録用紙、インク吸収層は導電性に乏しいので中和電子銃を用いるなど帯電中和を適宜施すことが好ましい。

【0044】

一次イオンビームはインク吸収層全域を測定できる範囲で走査する。典型的には40 $\mu$ m角の領域を走査する。一次イオンビームの走査位置と検出される二次イオンから、インク吸収層に存在する化学種のイメージを得ることが可能である。好ましくは上記走査領域内で256 $\times$ 256点での二次イオン質量スペクトルを得て、その質量スペクトルから目的の二次イオンピークの強度を記録することにより、化学種のイメージを得る。更にこのイメージから同一厚み部分のピーク強度を積分することにより、特定の二次イオンの厚さ方向のプロファイルを得ることが出来る。二次イオンのイメージの作成、プロファイルの作成は通常二次イオン質量分析計のデータ処理用のソフトウェアに付属の機能であり、本発明においても、この機能を用いることが可能である。

10

【0045】

本発明においては上記厚さ方向のプロファイルにおいて、インク吸収層における多価金属由来の二次イオンの強度の最低値の1.5倍以上の部分が多価金属存在部分と規定する。インク吸収層の位置、インク吸収層の厚みは多価金属と同様、インク吸収層に存在するシリカ微粒子に含有される金属イオンが検出される領域とする。尚、各層の位置は、厚さ方向のプロファイルにおける積分イオン強度の50%位置とする。本発明ではPhysical Electronics社製TRIFT-IIを使用し、上記方法でインク吸収層厚さ方向の多価金属存在位置を図1に示す様に確認した。

20

【0046】

破線で示した従来型のインク吸収層塗布液に多価金属を添加して形成したインク吸収層におけるプロファイルは、多価金属化合物由来の二次イオン強度ピークが、インク吸収層の内部(深さ約15 $\mu$ m)に存在しているため、最表面に着弾したインクの固定化がよりインク吸収層内部で行われることになり、高い濃度を得ることが出来ない。一方本発明に係わるインク吸収層のプロファイル(実線で示す)においては、多価金属化合物由来の二次イオン強度ピークの最大値が、最表面から10 $\mu$ m以内にあり、より表層近くでインクの固定化が行われるため結果高い濃度を得ることが出来る。

【0047】

(シリカ微粒子)

本発明に係るシリカ微粒子としては湿式シリカ、気相法シリカ、コロイダルシリカ等を用いることができるが、そのうち気相法で合成されたシリカが好ましい。

30

【0048】

シリカ微粒子はその一次粒子の平均粒径は3~100nmのものが好ましい。一次粒子の平均粒径が100nm以下であれば、記録用紙の高光沢性を達成することができ、また表面での乱反射による最高濃度の低下を防いで鮮明な画像をえることができる。上記においての微粒子の平均粒径は、粒子そのものあるいは空隙層の断面や表面を電子顕微鏡で観察し、多数個の任意の粒子の粒径を求めてその単純平均値(個数平均)として求められる。ここで個々の粒径はその投影面積に等しい円を仮定した時の直径で表したものである。

【0049】

特に好ましい態様として、二次粒子以上の粒子を形成して多孔質インク吸収層を形成する場合、その平均粒径は、20~200nmが高インク吸収性及び高光沢を達成した記録用紙を得るという観点において好ましい。

40

【0050】

インク吸収層に含有されるシリカ微粒子により本発明においては高い空隙率を有しインク吸収容量が大きいインクジェット記録紙が得ることが出来るが、シリカ微粒子の添加量は、要求されるインク吸収容量、多孔質のインク吸収層の空隙率、親水性バインダーの種類に大きく依存し、一般には記録用紙1m<sup>2</sup>あたり5~30g、好ましくは10~25gである。員吸収層に用いられるシリカ微粒子と親水性バインダーの比率は質量比で概ね2:1~20:1であり、特に3:1~10:1であることが好ましい。

50

## 【0051】

シリカ微粒子の添加量増加に従いインク吸収容量も増加するが、カールやひび割れといった取り崩しもあるため、空隙率によって容量を増加させる方法が好ましい。好ましい空隙率は40～75%である。空隙率は、選択するシリカ微粒子、親水性バインダーの種類によって、あるいはそれらの混合比によって、又はその他の添加剤の量によって調節することが出来る。

## 【0052】

本発明でいう空隙率とは、空隙層の体積における空隙の総体積の比率であり、その総の構成物の総体積と層の厚さから計算で求められる。

## 【0053】

(塗布方法)

本発明のインクジェット記録用紙の少なくとも2層のインク吸収層を支持体上に同時重層塗布する方法としては、公知の方法から適宜選択して行うことができ、例えば、グラビアコーティング法、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法、押し出し塗布方法、カーテン塗布法あるいは米国特許第2681294号公報に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法が好ましく用いることができる。また、請求項9において示したように、最表層の動的表面張力で測定して、これを隣接層よりも低くすることも同時塗布時の塗布故障の発生をよりおき難くすることに有効であることを見いだした。粘度調整については、水希釈等により調整することが可能であり、動的表面張力については最表層に界面活性剤を含有させることにより調整する方法をと

## 【0054】

動的表面張力(以下、DSTともいう)について説明する。一般に、溶液の表面張力は、新たな面が形成されてから平衡に達するまでには一定の時間を要する。例えば、比表面積が変化する場合等、塗布液中に含まれる界面活性剤の種類による配向速度、溶剤の蒸発等の影響で時間経過により表面張力は変化しており、このような非平衡状態の表面張力を動的表面張力として測定可能であり、本発明でもこれを動的表面張力として定義する。

## 【0055】

動的表面張力の測定方法としては、公知の方法により測定することができ、例えば、メニスカス法、滴下法、 $\gamma/A$ 曲線法、振動ジェット法、最大泡圧法、カーテンコーター法(ジャーナル・オブ・フルーイド・メカニズム *J. Fluid Mech.* (1981), vol. 112, p 443~458)等が挙げられるが、本発明では最大泡圧法を用いて測定した動的表面張力値で表す。

## 【0056】

具体的な最大泡圧法による界面張力測定装置としては、例えば、クルス社製のBP2バブルプレッシャー動的表面張力計、協和界面科学社製のDynamic Surface Tension Meter BP-D4タイプ等を挙げることができる。

## 【0057】

本発明に係る水系塗布液の動的表面張力値を調整する手段として、特に制限はないが、比較的疎水性を有する界面活性剤を用いること、あるいは自身が低い表面張力能を有する水溶性有機溶剤等を用いる等ができる。

## 【0058】

なお、本発明において、動的表面張力(DST)の測定は、塗布液温度25において、クルス社製のBP2を使用し、連続的に泡を発生させ、バブルプレッシャー法により50ms時の表面張力の値を測定した。

## 【0059】

また、本発明の請求項10に記載のように、最表層の粘度を隣接層の粘度よりも高く調整することにより同時塗布時の塗布故障の発生をより起き難くすることができる。

## 【0060】

尚、粘度としては40において測定したものとする。

10

20

30

40

50

## 【0061】

粘度測定に用いられる粘度計としてとくに限定はなく、回転粘度計や毛管粘度計を用いても良いが、本発明において粘度測定に用いられる粘度計としてはスピンドルタイプのブルックフィールド粘度計（B型回転粘度計）がある。ブルックフィールド粘度計は多段の回転数選択及び各種スピンドルの組み合わせで、多数の測定レンジが可能なので、塗布液の粘度を測定可能であり、その測定値が適性でない場合など、その結果に基づき直ちに必要な粘度調整が可能である。ブルックフィールド粘度計は市販されており、例えば、米国ブルックフィールド社製のデジタル粘度計DV-II+等が挙げられる。

## 【0062】

（カチオンポリマー）

本発明においてはカチオン性ポリマーを含有することもできる。特に隣接層にはカチオンポリマーを併用することが好ましい。

## 【0063】

カチオン性ポリマーを塗布液に添加する場合、均一に塗布液に添加するのみならず、シリカ微粒子とともに複合粒子を形成する形でシリカ微粒子分散液に添加してもよい。シリカ微粒子とカチオン性ポリマーによって複合粒子を作製する方法としては、シリカ微粒子にカチオン性ポリマーを混合し吸着被覆させる方法、その被覆粒子を凝集させてより高次の複合粒子を得る方法、さらには混合して得られる粗大粒子を分散機によってより均一な複合粒子にする方法などが挙げられる。本発明においては、カチオン性ポリマーはシリカ微粒子分散液に添加するのが好ましい。カチオン性ポリマーとしては、ポリマー主鎖または側鎖に第1～3級アミン、第4級アンモニウム塩基、または第4級ホスホニウム塩基などを有するポリマーであり、インクジェット記録用紙で公知の化合物が用いられ、記録用紙の製造し易さの観点からは、実質的に水溶性であるものが好ましく、具体例としてはポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン、ジシアンジアミドポリアルキレンポリアルミン縮合物、ポリアルキレンポリアルミンジシアンジアミドアンモニウム塩縮合物、ジシアンジアミドホルマリン縮合物、エピクロルヒドリン・ジアルキルアミン付加重合物、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド重合体、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド・SO<sub>2</sub>共重合体、ポリビニルイミダゾール、ビニルピロリドン・ビニルイミダゾール共重合体、ポリビニルピリジン、ポリアミジン、キトサン、カチオン化澱粉、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド重合体、（2-メタクロイルオキシエチル）トリメチルアンモニウムクロライド重合体、ジメチルアミノエチルメタクリレート重合体、などが挙げられる。

## 【0064】

または、化学工業時報平成10年8月15、25日に述べられるカチオン性ポリマー、三洋化成工業株式会社発行「高分子薬剤入門」に述べられる高分子染料固着剤が例として挙げられる。

## 【0065】

カチオン性ポリマーの数平均分子量としては2000～50万の範囲であることが好ましく、更に好ましくは、3000～10万の範囲である。

## 【0066】

それ以外にカチオン性ポリマーは、最表層に含有してもよく、また多孔質層塗布乾燥後の被膜にその水溶液を含浸させることもできる。また、多孔質層塗布後乾燥前に添加する方法も挙げられる。多孔質層塗布後乾燥前に添加する方法としては、カーテン塗布、スプレー塗布、その他の方法が考えられる。

## 【0067】

（界面活性剤）

本発明においては、最表層は動的表面張力を下げる観点から界面活性剤を含有することが好ましい。界面活性剤としては特に限定されないが、水溶性多価金属化合物を含有する観点より相性のよいカチオン系、ベタイン系及びノニオン系の界面活性剤が好ましく、その中でも動的表面張力低下及び膜面のひび割れの観点より、炭化水素系のベタイン界面活

10

20

30

40

50

性剤又は炭化水素系のカチオン性界面活性剤が好ましい。

【0068】

炭化水素系のカチオン系界面活性剤でも、第4級アンモニウム塩であることが好ましく、その構造は特開2003-312134号の一般式〔6〕に開示されている。また、炭化水素系のベタイン界面活性剤としてはオキサイドあるいはヒドロキシル基をもつものが好ましい。

【0069】

界面活性剤は最表層以外にも添加することができ、添加方法としては、塗布液にあらかじめ界面活性剤溶液として添加する方法、塗布液を支持体に塗布し、乾燥する前に塗布面に界面活性剤溶液として付与する方法、塗布乾燥後の多孔質層に界面活性剤溶液として含浸させる方法などが挙げられるが、塗布液にあらかじめ添加する方法、塗布液を支持体に塗布した後、乾燥する前に塗布面に界面活性剤溶液として付与する方法がより好ましい。界面活性剤の使用量はインクジェット用記録材料1m<sup>2</sup>あたり0.0001~1.0g、好ましくは0.001~0.5gである。

【0070】

(硬膜剤)

本発明においては、製造(塗布及び乾燥)時におけるひび割れを防止するために、最表層のシリカ微粒子分散液にバインダーの硬膜剤を含有することができ、ホウ素化合物を含有することが好ましく、ほう酸又はその塩を含有することがより好ましい。ほう酸又はその塩としてはホウ素原子を中心原子とする酸素酸又はその塩のことを示し、具体的には、オルトほう酸、二ほう酸、メタほう酸、四ほう酸、五ほう酸、八ほう酸及びそれらの塩が含まれる。ほう酸又はその塩の使用量は、親水性バインダーの種類、架橋剤の種類等により変化するが、通常親水性バインダー1gあたり、5~500mg、好ましくは10~300mgである。硬膜剤を使用しない場合にはバインダー自体が電離放射線(例えば、紫外線、電子線)等により架橋するバインダーが好ましく用いられる。

【0071】

(バインダー)

本発明のインクジェット記録用紙はバインダーを含有することが好ましく、少なくとも1種の親水性バインダーを含有することがより好ましい。親水性とは、単に水に可溶である他に、メタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、酢酸エチル等の水混和性の有機溶媒と水との混合溶媒に可溶であることをいう。この場合、水混和性の有機溶媒の比率は、全溶媒量に対して通常50質量%以下である。また、親水性バインダーとは、上記溶媒に室温で通常1質量%以上溶解するものをいい、より好ましくは3質量%以上溶解するものである。本発明で好ましく用いられる親水性バインダーはポリビニルアルコールである。このポリビニルアルコールには、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られる通常のポリビニルアルコールの他に、末端をカチオン変性したポリビニルアルコールやベンゼン環基を有する変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールも含まれる。

【0072】

ポリビニルアルコールは、平均重合度が1500以上のものが好ましく、製造時(塗布・乾燥時)のひび割れ防止の観点からは3000以上のものがより好ましい。ケン化度は70~100%のものが好ましく、80~99.5%のものが特に好ましい。また、硬膜剤を使用しない場合には光照射により架橋可能なノニオン性のバインダーを用いることが好ましい。

【0073】

(その他の添加剤)

本発明においては、前記した以外にインクジェット記録用紙のインク吸収層及び必要に応じて設けられるその他の層にも、前記以外の各種の添加剤を添加することができ、特に紫外線吸収剤、酸化防止剤、滲み防止剤等の画像保存性向上剤を含有することが好ましい。その他、例えばポリスチレン、ポリアクリル酸エステル類、ポリメタクリル酸エステル類等を含有する水性エマルジョン、尿素及びその類似化合物、褪色防止剤、蛍光増白剤、

10

20

30

40

50

耐光性向上剤、水酸化ナトリウム及び酢酸ナトリウム等のpH調整剤、消泡剤、防腐剤、増粘剤、帯電防止剤、マット剤等の公知の各種添加剤を含有させることもできる。

【0074】

(支持体)

本発明の記録用紙に用いられる支持体について説明する。本発明では、プリント時のコックリングが発生しない非吸水性支持体が好ましく、非吸水性支持体としては、プラスチック樹脂フィルム支持体、あるいは紙の両面をプラスチック樹脂フィルムで被覆した支持体が挙げられる。プラスチック樹脂フィルム支持体としては、ポリエステルフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリプロピレンフィルム、セルローストリアセテートフィルム、ポリスチレンフィルムあるいはこれらの積層したフィルム支持体等が挙げられる。これらのプラスチック樹脂フィルムは透明、または半透明なものも使用できる。しかしながら、最も好ましいのは紙の両面をポリオレフィン樹脂で被覆した支持体である。

10

【0075】

以下、本発明で特に好ましい支持体である紙の両面をポリオレフィン樹脂で被覆した支持体について説明する。

【0076】

本発明に係る支持体に用いられる紙は、木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロピレン等の合成パルプあるいはナイロンやポリエステル等の合成繊維を用いて抄紙される。木材パルプとしてはLBKP、L BSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることができるが短繊維分の多いLBKP、NBSP、L BSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。但し、L BSPおよびまたはLDPの比率は10質量%以上、70質量%以下が好ましい。

20

【0077】

上記パルプ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)が好ましく用いられ、また漂白処理を行って白色度を向上させたパルプも有用である。

【0078】

紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタン等の白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤等を適宜添加することができる。

30

【0079】

抄紙に使用するパルプの濾水度は、CSFの規定で200~500mlが好ましく、また、叩解後の繊維長は、JIS P 8207に規定される24メッシュ残分と42メッシュ残分の和が30~70%が好ましい。なお、4メッシュ残分は20%以下であることが好ましい。

【0080】

紙の坪量は50~250gが好ましく、特に70~200gが好ましい。紙の厚さは50~210μmが好ましい。

【0081】

紙は抄紙段階または抄紙後にカレンダー処理して高平滑性を与えることもできる。紙密度は0.7~1.2g/m<sup>2</sup>(JIS P 8118)が一般的である。更に原紙剛度はJIS P 8143に規定される条件で20~200gが好ましい。

40

【0082】

紙表面には表面サイズ剤を塗布しても良く、表面サイズ剤としては前記原紙中に添加できるのと同様のサイズ剤を使用できる。

【0083】

紙のpHは、JIS P 8113で規定された熱水抽出法により測定された場合、5~9であることが好ましい。

【0084】

次に、この紙の両面を被覆するポリオレフィン樹脂について説明する。この目的で用い

50

られるポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリエチレンが挙げられるが、プロピレンを主体とする共重合体等のポリオレフィン類が好ましく、ポリエチレンが特に好ましい。

【0085】

以下、特に好ましいポリエチレンについて説明する。紙表面及び裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン(LDPE)及び/または高密度のポリエチレン(HDPE)であるが、他のLLDPEやポリプロピレン等も一部使用することができる。

【0086】

特に、塗布層側のポリオレフィン層は、ルチルまたはアナターゼ型の酸化チタンをその中に添加し、不透明度及び白色度を改良したものが好ましい。酸化チタン含有量は、ポリオレフィンに対して概ね1~20%、好ましくは2~15%である。 10

【0087】

ポリオレフィン層中には、白地の調整を行うための耐熱性の高い着色顔料や蛍光増白剤を添加することができる。

【0088】

着色顔料としては、例えば、群青、紺青、コバルトブルー、フタロシアニンブルー、マンガブルー、セルリアン、タングステンブルー、モリブデンブルー、アンスラキノブルー等が挙げられる。

【0089】

蛍光増白剤としては、例えば、ジアルキルアミノクマリン、ビスジメチルアミノスチルベン、ビスメチルアミノスチルベン、4-アルコキシ-1,8-ナフタレンジカルボン酸-N-アルキルイミド、ビスベンズオキサゾリルエチレン、ジアルキルスチルベン等が挙げられる。 20

【0090】

紙の表裏のポリエチレンの使用量は、インク吸収層の膜厚やバック層を設けた後で低湿及び高湿化でのカールを最適化するように選択されるが、一般にはポリエチレン層の厚さはインク吸収層側で15~50 $\mu$ m、バック層側で10~40 $\mu$ mの範囲である。表裏のポリエチレンの比率はインク吸収層の種類や厚さ、中紙の厚み等により変化するカールを調整する様に設定されるのが好ましく、通常は表/裏のポリエチレンの比率は厚みで概ね3/1~1/3である。 30

【0091】

更に上記ポリエチレンで被覆紙支持体は、以下の(1)~(7)項の各特性を有していることが好ましい。

(1) 引っ張り強さは、JIS P 8113で規定される強度で縦方向が2~30kg、横方向が1~20kgであることが好ましい。

(2) 引き裂き強度は、JIS P 8116で規定される強度で縦方向が20~300g、横方向が10~250gが好ましい。

(3) 圧縮弾性率は、9.8kN/cm<sup>2</sup>以上が好ましい。

(4) 不透明度は、JIS P 8138に規定された方法で測定したときに80%以上、特に85~98%が好ましい。 40

(5) 白さは、JIS Z 8727で規定されるL<sup>\*</sup>、a<sup>\*</sup>、b<sup>\*</sup>が、L<sup>\*</sup>=80~96、a<sup>\*</sup>=-3~+5、b<sup>\*</sup>=-7~+2であることが好ましい。

(6) クラーク剛直度は、記録用紙の搬送方向のクラーク剛直度が50~300cm<sup>3</sup>/100である支持体が好ましい。

(7) 原紙中の水分は、中紙に対して4~10%が好ましい。

(8) インク吸収層を設ける光沢度(75度鏡面光沢度)は10~90%が好ましい。

【0092】

(使用インク)

本発明のインクジェット記録用紙を用いて画像記録する際には、水性インクを用いた記 50

録方法が好ましく用いられる。

【0093】

上記水性インクとは、下記着色剤及び溶媒、その他の添加剤を有する記録液体である。着色剤としては、インクジェットで公知の直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料あるいは食品用色素等の水溶性染料あるいは水分散性顔料が使用できる。

【0094】

水性インクの溶媒としては、水及び水溶性の各種有機溶剤が使用でき、ジエチレングリコール、トリエタノールアミンやグリセリン等の多価アルコール類、トリエチレングリコールモノブチルエーテルの多価アルコールの低級アルキルエーテル等が好ましい。

【0095】

その他の水性インクの添加剤としては、例えば、pH調節剤、金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、界面活性剤及び防錆剤、等が挙げられる。

【0096】

水性インク液は、記録用紙に対する濡れ性を良好にするために、20において、通常、0.025~0.06N/m、好ましくは0.03~0.05N/mの範囲内の表面張力を有するのが好ましい。上記インクのpHは、好ましくは5~10であり、特に好ましくは6~9である。

【実施例】

【0097】

以下に、本発明を、実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中で記載の「%」は、特に断りのない限り質量%を表す。

【0098】

《インクジェット記録用紙の作製》

(シリカ分散液Aの作製)

硝酸でpHを3に調整したエタノールを2%含有する純水に、気相法シリカ(トクヤマ製:レオロシールQS-20)を分散して、20%のシリカ分散液4000gを調製した。これにカチオン性ポリマー(日東紡製:PAS-H-5L)の28%水溶液を220g、ほう酸21g及びホウ砂15gを溶解した水溶液1000mlを添加し、三和株式会社製の高圧ホモジナイザーで分散し、シリカ分散液Aを作製した。

「記録用紙1の作製:(比較例)」

秤量200g/m<sup>2</sup>の原紙の両面をポリエチレンで被覆した写真用紙支持体(厚さ220μm)上の記録面側に下記の第1,2,3,4層塗布液を湿潤膜厚がそれぞれ40,40,40,40μmになるように塗布し、5で10秒間冷却した後、40の風で乾燥させて記録用紙1を作製した。

【0099】

(第1層(最下層)第2層、第3層(隣接層)塗布液)

シリカ分散液A	550g
濃度6%のポリビニルアルコール水溶液(クラレ製:PVA235)	280g

全体の液が1000mlになるように純水を加えて塗布液を作製した。

【0100】

(第4層(最表層)塗布液)

シリカ分散液A	600g
濃度6%のポリビニルアルコール水溶液(クラレ製:PVA235)	280g
濃度4%のカチオン性界面活性剤水溶液(花王製:コータミン24P)	4ml
濃度4%の両性界面活性剤水溶液(ネオス社製:フタージェント400S)	1ml

全体の液が1000mlになるように純水を加えて塗布液を作製した。

「記録用紙2の作製:(比較例)」

記録用紙1の第3層(隣接層)に酢酸ジルコニル(第一稀元素化学工業製:ジルコゾールZA-30)をZrO<sub>2</sub>換算値として0.88g添加し、記録用紙2を作製した。

10

20

30

40

50



「記録用紙 3 の作製：（比較例）」

記録用紙 1 の第 4 層（最表層）に塩基性塩化アルミニウム（多木化学製：タキバイン # 1500）を  $Al_2O_3$ （ $AlO_{3/2}$ ）換算値として 19 g 添加し、第 1 層～4 層までの湿潤膜厚を 50, 40, 50, 20  $\mu m$  にした以外は同様にして記録用紙 3 を作製した。

「記録用紙 4 の作製：（本発明）」

記録用紙 3 において、隣接層に最表層と同じ塗布液を用いた以外は同様にして記録用紙 4 を作製した。

「記録用紙 5 の作製：（本発明）」

記録用紙 1 の第 4 層（最表層）に塩基性塩化アルミニウム（多木化学製：タキバイン # 1500）を  $Al_2O_3$  換算値として 19 g 添加し、第 3 層（隣接層）には硝酸を添加して塗布液の pH を 4.1 にした以外は同様にして記録用紙 5 を作製した。

「記録用紙 6 の作製：（本発明）」

記録用紙 5 の第 3 層（隣接層）に硝酸を添加せず塩基性塩化アルミニウムを  $Al_2O_3$  換算値として 0.59 g 添加した以外は同様にして記録用紙 6 を作製した。

「記録用紙 7 の作製：（比較例）」

記録用紙 2 の最表層に酢酸ジルコニルを  $ZrO_2$  換算値として 1.2 g 添加した以外は同様にして、記録用紙 7 を作製した。

「記録用紙 8 の作製：（本発明）」

記録用紙 3 の最表層の塩基性塩化アルミニウムを酢酸ジルコニルに変更した以外は同様にして記録用紙 8 を作製した。

「記録用紙 9 の作製：（本発明）」

記録用紙 3 において、最表層の塩基性塩化アルミニウムの量を  $Al_2O_3$  換算値として 6.4 g に変更し、隣接層に塩基性塩化アルミニウムを  $Al_2O_3$  換算値として 0.88 g 添加した以外は同様にして記録用紙 9 を作製した。

「記録用紙 10 の作製：（本発明）」

記録用紙 7 において、最表層の酢酸ジルコニルの量を  $ZrO_2$  換算値として、19 g に変更した以外は同様にして記録用紙 10 を作製した。

「記録用紙 11 の作製：（本発明）」

記録用紙 8 において隣接層に酢酸ジルコニルを  $ZrO_2$  換算値として 0.88 g 添加し、さらに 40% 酢酸ナトリウム水溶液を添加して塗布液 pH を 4.9 にした以外は同様にして記録用紙 11 を作製した。

「記録用紙 12 の作製：（本発明）」

記録用紙 11 において、隣接層に酢酸ナトリウム水溶液を添加しなかった以外は同様にして記録用紙 12 を作製した。

「記録用紙 13 の作製：（本発明）」

記録用紙 3 において、隣接層に塩基性塩化アルミニウムを  $Al_2O_3$  換算値として 0.88 g 添加した以外は同様にして記録用紙 13 を作製した。  
この時の最表層の塗布液動的表面張力は 61 mN/m (DST; 50 mS) であり、隣接層は 68 mN/m (DST; 50 mS) であった。また、最表層の塗布液の粘度は 45 cp であり、隣接層の粘度は 37 cp であった。

「記録用紙 14 の作製：（比較例）」

記録用紙 13 において隣接層の塩基性塩化アルミニウムの量を 0.35 g に変更した以外は同様にして記録用紙 14 を作製した。

「記録用紙 15 の作製：（比較例）」

記録用紙 13 において、隣接層の塩基性塩化アルミニウムの量を 2.2 g に変更し、40% 酢酸ナトリウム水溶液を加えて塗布液の pH を 4.4 に調整した以外は同様にして記録用紙 15 を作製した。

「記録用紙 16 の作製：（本発明）」

記録用紙 15 において隣接層に酢酸ナトリウムを添加しなかった以外は同様にして記録用紙 16 を作製した。

10

20

30

40

50

「記録用紙 17 の作製：（本発明）」

記録用紙 13 において隣接層の塩基性塩化アルミニウムを酢酸ジルコニルへ変更した以外は同様にして記録用紙 17 を作製した。

「記録用紙 18 の作製：（本発明）」

記録用紙 13 において、最表層を塩基性塩化アルミニウムから塩化マグネシウムに変更した以外は同様にして記録用紙 18 を作製した。

「記録用紙 19 の作製：（本発明）」

記録用紙 13 において最表層の塩基性塩化アルミニウムを塩基性乳酸アルミニウム（多木化学製：タキセラム M - 160P）に変更した以外は同様にして記録用紙 19 を作製した。

10

「記録用紙 20 の作製：（本発明）」

記録用紙 13 において、最表層の塩基性塩化アルミニウムを塩化カルシウムに変更した以外は同様にして記録用紙 20 を作製した。

「記録用紙 21 の作製：（本発明）」

記録用紙 18 において、隣接層の塩基性塩化アルミニウムを塩化マグネシウムに変更した以外は同様にして記録用紙 21 を作製した。

「記録用紙 22 の作製：（本発明）」

記録用紙 13 において、シリカ微粒子を気相法シリカから湿式シリカ（トクヤマ製：フラインシール X 37B）に変更した以外は同様にして記録用紙 22 を作製した。

「記録用紙 23 の作製：（本発明）」

記録用紙 13 において、最表層を 5% 希釈し粘度を 30 cP とした以外は同様にして記録用紙 23 を作製した。

20

「記録用紙 24 の作製：（本発明）」

記録用紙 13 において、最表層の活性剤を抜いた以外は同様にして記録用紙 24 を作製した。その時の最表層の動的表面張力は 70 mN/m であった。

【0101】

なお、動的表面張力（DST）の測定は、塗布液温度 25 において、クルス社製の BP2 を使用し、連続的に泡を発生させ、パブルプレッシャー法により 50 ms 時の表面張力の値を測定した。

【0102】

各記録用紙の最表層の膜厚について評価したが、前記第 1, 2, 3, 4 層の湿潤膜厚を 40, 40, 40, 40  $\mu\text{m}$  になるように塗布し形成した記録用紙 1, 2, 5~7, 10 については、25 で 5 時間の調湿後、各試料について断層写真を走査型電子顕微鏡にて撮影し測定した。最表層膜厚は 9.8 ~ 10.4  $\mu\text{m}$  の範囲であり、インク吸収層全体の膜厚に対し 24.5 ~ 26% の範囲であった（厚膜）。それに対し前記第 1, 2, 3, 4 層の湿潤膜厚を 50, 40, 50, 20  $\mu\text{m}$  になるように塗布し形成した記録用紙 3, 8, 9, 11~24 においては、最表層膜厚 4.8 ~ 5.1  $\mu\text{m}$  の範囲にあり、インク吸収層全体の膜厚に対し 12.0 ~ 12.8% の範囲であった（薄膜）。

30

尚、記録用紙 4 については最表層、その隣接層とも同じものを用いており最表層 17.1  $\mu\text{m}$  であり実質厚膜（全体の 42%）である。

40

【0103】

《評価》

（膜面故障）

各記録用紙について、10 x 10  $\text{cm}^2$  あたりの 0.2 mm 以上の大きさのひび割れ個数をルーペを用いて観察し、また目視で筋故障を観察し、下記の通り評価を行った。なお、筋故障とは塗布方向に平行に筋状の模様が見られることをいう。

【0104】

ひび割れ個数は 5 個未満、筋故障なし

ひび割れ個数 6 ~ 10 個、あるいは筋故障が目視でわずかに認められる

× ひび割れが 11 個以上、あるいは筋故障が明らかに認められる

50

上記ランクで、  
、  
であれば実用上問題はないと判断した。

【0105】

(印字濃度)

通常環境下で、エプソン製インクジェットプリンターPMG800を用いて、黒のベタ印字を行い、4時間自然乾燥後に反射濃度を測定した。分光測色計濃度計(X-Rite社製 X-Rite 938)を用いた。

【0106】

(光沢感)

記録面側の光沢感として、C値をスガ試験機(株)製の写像性測定器(ICM-1DP)を用いて反射60度を測定した。

10

【0107】

(電位)

本発明に係るゼータ電位は、濃厚系ゼータ電位測定機(Mattec Applied Sciences社製:ESA-9800)を用い、SiO<sub>2</sub>固形分換算で、3質量%となるように塗布液を希釈し、温度25で測定を行った。

【0108】

(pH)

温度25にて、最表層及び隣接層の塗布液のpHを測定した。

【0109】

(粘度)

ブルックフィールド社製デジタル粘度計DV-II+により、温度40で測定した。

20

【0110】

(動的表面張力)

なお、動的表面張力(DST)の測定は、塗布液温度25において、クルス社製のBP2を使用し、連続的に泡を発生させ、バブルプレッシャー法により50ms時の表面張力の値を測定した。

【0111】

【表 1】

No.		最表層/水溶性多価金属化合物	$\zeta$ 電位 (mV)	最大イオン強度ピーク	pH	隣接層/水溶性多価金属化合物	pH	隣接層 Si/Al	最表層 Si/M	最表層膜厚	備考	光沢感 (写像性C値)	印字濃度 (Black)	膜面故障 (筋、ひび)
1	比較例	なし	40	25 $\mu$ m 付近	4.5	なし	4.5	—	—	厚膜		50	1.95	○
2	比較例	なし	40	25 $\mu$ m 付近	4.5	酢酸ジルコニル	4.5	100	—	厚膜		55	1.95	○
3	比較例	塩基性塩化アルミニウム	55	10 $\mu$ m 以内	3.7	なし	3.7	—	5	薄膜		43	2.20	×
4	比較例	塩基性塩化アルミニウム	55	25 $\mu$ m 付近	3.7	塩基性塩化アルミニウム	3.7	5	5	厚膜		56	2.00	○
5	本発明	塩基性塩化アルミニウム	55	11~20 $\mu$ m	3.7	なし	4.1	—	5	厚膜		60	2.14	○
6	本発明	塩基性塩化アルミニウム	55	11~20 $\mu$ m	3.7	塩基性塩化アルミニウム	4.4	150	5	厚膜		61	2.13	○
7	比較例	酢酸ジルコニル	45	11~20 $\mu$ m	4.5	酢酸ジルコニル	4.3	100	80	厚膜		55	1.98	○
8	本発明	酢酸ジルコニル	51	10 $\mu$ m 以内	4.2	なし	4.5	—	5	薄膜		58	2.15	○
9	本発明	塩基性塩化アルミニウム	48	10 $\mu$ m 以内	4	塩基性塩化アルミニウム	4.3	100	15	薄膜		59	2.10	○
10	本発明	酢酸ジルコニル	51	11~20 $\mu$ m	4.2	酢酸ジルコニル	4.3	100	5	厚膜		60	2.12	○
11	本発明	酢酸ジルコニル	51	10 $\mu$ m 以内	4.2	酢酸ジルコニル	4.9	100+酢Na	5	薄膜		58	2.17	○
12	本発明	酢酸ジルコニル	51	10 $\mu$ m 以内	4.2	酢酸ジルコニル	4.3	100	5	薄膜		63	2.18	○
13	本発明	塩基性塩化アルミニウム	55	10 $\mu$ m 以内	3.7	塩基性塩化アルミニウム	4.3	100	5	薄膜		67	2.20	○
14	比較例	塩基性塩化アルミニウム	55	10 $\mu$ m 以内	3.7	塩基性塩化アルミニウム	4.6	250	5	薄膜		45	2.15	×
15	比較例	塩基性塩化アルミニウム	55	10 $\mu$ m 以内	3.7	塩基性塩化アルミニウム	4.4	40+酢Na	5	薄膜		48	2.03	△
16	本発明	塩基性塩化アルミニウム	55	10 $\mu$ m 以内	3.7	塩基性塩化アルミニウム	4.2	40	5	薄膜		55	2.15	○
17	本発明	塩基性塩化アルミニウム	55	10 $\mu$ m 以内	3.7	酢酸ジルコニル	4.3	100	5	薄膜		58	2.14	○
18	本発明	塩化マグネシウム6水和物	51	10 $\mu$ m 以内	4.7	塩基性塩化アルミニウム	4.3	100	5	薄膜		55	2.14	○
19	本発明	塩基性乳酸アルミニウム	52	10 $\mu$ m 以内	4	塩基性塩化アルミニウム	4.3	100	5	薄膜		61	2.18	○
20	本発明	塩化カルシウム	54	10 $\mu$ m 以内	4.7	塩基性塩化アルミニウム	4.3	100	5	薄膜		55	2.13	○
21	本発明	塩化マグネシウム6水和物	51	10 $\mu$ m 以内	4.7	塩化マグネシウム	4.5	100	5	薄膜		53	2.10	○
22	本発明	塩基性塩化アルミニウム	51	10 $\mu$ m 以内	4.2	塩基性塩化アルミニウム	4.3	100	5	薄膜	13において湿式シリカに変更	58	2.13	○
23	本発明	塩基性塩化アルミニウム	51	10 $\mu$ m 以内	4.2	塩基性塩化アルミニウム	4.3	100	5	薄膜	13の最表層粘度違い	55	2.14	△
24	本発明	塩基性塩化アルミニウム	51	10 $\mu$ m 以内	4.2	塩基性塩化アルミニウム	4.3	100	5	薄膜	13の最表層活性剤なし	57	2.14	△

【図面の簡単な説明】

【0112】

【図1】インク吸収層厚さ方向の多価金属存在位置を示す二次イオン強度の明確なイオン強度ピークの一例を示す。

【図1】

