

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年6月25日 (25.06.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/078236 A1

- (51) 国際特許分類:
B41M 5/00 (2006.01) *B41M 5/52* (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01) *D21H 19/38* (2006.01)
B41M 5/50 (2006.01) *D21H 27/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/070744
- (22) 国際出願日: 2008年11月14日 (14.11.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2007-324595
2007年12月17日 (17.12.2007) JP
特願 2008-282864 2008年11月4日 (04.11.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平山 浩喜 (HIRAYAMA, Koki) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 藤本 正 (FUJIMOTO, Tadashi) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 小野 尚純, 外 (ONO, Hisazumi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋1丁目1番21号 日本酒造会館 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: RECORDING PAPER

(54) 発明の名称: 記録紙

(57) Abstract: It is intended to provide a printing sheet which has irregularity, is capable of clearly forming a painterly, profound and solid image, and is excellent in weather resistance of particularly a yellow pigment. The printing sheet is characterized by comprising a substrate sheet inside of which semisolid plaster precursor particles are dispersed.

(57) 要約: 【課題】凹凸感があり、絵画調の深みのある堅牢な画像を鮮明に形成することが可能であるとともに特に黄色顔料の耐候性に優れた印刷用シートを提供する。【解決手段】半固化状態にある漆喰前駆体粒子が内部に分散された基材シートからなることを特徴とする印刷用シートである。



WO 2009/078236 A1

明 細 書

記録紙

技術分野

[0001] 本発明は、半固化状態の漆喰前駆体粒子が内部に分散されている基材シートからなる記録紙に関する。

背景技術

[0002] パーソナルコンピュータやデジタルカメラの一般家庭への普及に伴い、鮮明なフルカラーの画像をプリントすることが可能なインクジェットプリンタが、価格が安価なこともあって、広く使用されている。インクジェットプリンタに用いる印刷用記録紙としては、通常の上質紙やコート紙では性能の点で使用困難であり、紙面に付着したインクが速やかに内部に吸収されること、紙面上でのインク滴の拡がりや滲みが抑制され、鮮明な画像が形成されること、得られる画像が長期にわたって色落ちなどを生じない堅牢性に優れていることなどの特性が要求される。

[0003] このような特性を紙面に付与するために、種々の無機固体物質を結着剤とともに紙面に塗布し或いは紙内に充填することが提案されている。例えば特許文献1には、無機固体物質として合成シリカ或いはその塩を用いること、特許文献2には、マグネシウムや亜鉛などの2価金属の弱酸塩や酸化物を被覆層として紙面に設けること、特許文献3には、天然または合成のゼオライト、ケイソウ土、合成雲母等を含む被覆層を紙面に設けること、特許文献4、5には、クレー、タルク、炭酸カルシウム、カオリン、酸性白土、活性白土等の白色顔料によりインク吸収層を設けること、特許文献6には、多孔質球状ケイ酸塩粒子を充填することが提案されている。

特許文献1:特開昭57-157786号公報

特許文献2:特開昭58-94491号公報

特許文献3:特開昭59-68292号公報

特許文献4:特開昭58-89391号公報

特許文献5:特開昭59-95188号公報

特許文献6:特開平9-309265号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、上記のような従来公知の記録紙は、インクジェットプリンタ以外のレーザプリンタなどに使用されるものも含めて、いずれも得られる画像は、写真のようなフラットな画像であり、絵画調の深みのある画像を形成し得るものはなかった。

また、従来公知の記録紙では、画像を印刷したとき、特に黄色の耐候性が低く、長期間の保存により黄色の色落ちが顕著となり、このため、フルカラー画像を印刷したとき、黄色の色落ちに起因して全体の色調が変化してしまうという問題もあった。

[0005] 従って、本発明の目的は、凹凸感があり、絵画調の深みのある堅牢な画像を鮮明に形成することが可能な記録紙を提供することにある。

本発明の他の目的は、画像を印刷したとき、特に黄色の耐候性に優れ、黄色画像は勿論のこと、フルカラー画像を印刷した場合においても、長期間にわたって安定した色調を保持することが可能な記録紙を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、インクジェットプリンタを用いての印刷により、上記のような画像を形成することが可能な記録紙を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者等は、消石灰(水酸化カルシウム)と水との混練物を用い、消石灰を炭酸化して得られる漆喰が完全に炭酸化する前の漆喰前駆体粒子を記録紙中に分散させ、このような記録紙に像を形成するときには、凹凸感があり深みのある像が形成され、さらには画像を印刷したときには、特に黄色の色落ちを有効に防止できるという新規な知見を見出し、本発明を完成させるに至った。

[0007] 即ち、本発明によれば、漆喰前駆体粒子が内部に分散された基材シートからなることを特徴とする記録紙が提供される。

[0008] 本発明においては、

- (1)前記漆喰前駆体粒子を2乃至90質量%の割合で含有していること、
- (2)前記漆喰前駆体粒子は、炭酸化率が70%以下であること、
- (3)前記漆喰前駆体粒子を、基材シートに配合されている漆喰前駆体粒子以外の填充剤100質量部当たり5乃至500質量部の量で含んでいること、

- (3) 漆喰前駆体粒子以外の填剤を1乃至50質量%の割合で含有していること、
 - (4) 漆喰前駆体粒子以外の前記填剤がシリカ、アルミナ、珪酸アルミ、タルク、あるいはカオリンの1種類あるいは2種類以上の混合物であること、
 - (5) インクジェット用記録紙として使用されること、
- が好適である。

発明の効果

[0009] 本発明の記録紙では、半固化状態にある漆喰前駆体粒子が内部に分散されている。即ち、このような粒子は、親水性に富んでいるため、画像を形成するインク等が深く浸透する。しかも、この粒子は、大気中の炭酸ガスと反応して炭酸化し、最終的には粒子同士が固化一体化して漆喰(炭酸カルシウム)となる。従って、記録紙中に浸透したインキは、漆喰によって完全に固定されることとなり、この記録紙に形成された像は、堅牢性に優れ、拭き取りなどによる色落ちがほとんどない。また、このように漆喰前駆体粒子が内部に分散されている記録紙の表面は、表面の凹凸が大きく、このため、形成される像は、凹凸感があり、深みのある絵画調のものとなり、壁画に近い感じとなり、写真画像や通常のプリンタで印刷された像とは全く異質のものとなる。即ち、従来公知の記録紙では、無機固体物質の層が印刷面に形成されていたとしても、表面の凹凸が極めて微小であり、マクロ的にみるとフラットな状態である。このため、写真に近いような画像しか形成することができず、絵画調の深みのある像を形成することはできない。また、炭酸カルシウムの粒子などを記録紙に分散させ且つ表面に凹凸を形成したとしても、粒子同士が固化一体化するものではないため、像の堅牢性が劣ったものとなるばかりか、表面から炭酸カルシウムの粒子の脱落を生じ易く、拭き取りによって色落ちなどの不都合が生じやすいものになってしまうのである。

[0010] また、上記のような特性を有効に発揮させるためには、通常、漆喰前駆体粒子を2乃至90質量%の量で含有せしめることが好適であるが、本願発明では、漆喰前駆体粒子を基材シートの内部に分散せしめることにより、特に画像を印刷したとき、黄色の耐候性に優れ、長期間保存した場合にも黄色の色落ちがなく、この結果、長期間にわたって画像の色調を安定に保持することができるという利点も達成される。

[0011] 本発明において、漆喰前駆体粒子の使用により黄色顔料の耐候性が向上するとい

う現象は、多くの実験により現象として見出されたものであり、その理由は正確に解明されるには至っていないが、本発明者等は、漆喰前駆体粒子が水酸化カルシウムであることから、この前駆体粒子が画像の形成に使用される黄色顔料を含む水性インクとの親和性がよく、黄色顔料を含む水性インクが浸透すると、水性インク中に漆喰前駆体粒子からアルカリ成分が溶け出し、その後そのアルカリ成分が炭酸化する際に黄色顔料を被覆するように固化し、この結果、黄色顔料の光や酸化性物質による劣化を有効に抑制しているためであると推定している。

[0012] 本発明において、上記のように印刷画像の黄色の耐候性を向上させることを目的とするために漆喰前駆体粒子を用いる場合には、画像を印刷する面の表面付近に漆喰前駆体粒子が存在すればよく、その量は少量でも効果が発揮されるため、特に基材シート中に配合される他の填剤100質量部当り、5質量部以上の量で基材シートの内部に分散させればよい。

[0013] 本発明の記録紙は、特にインクジェットプリンタ用の記録紙として極めて有用であり、例えばデジタルカメラによる写真像などの印刷に本発明の記録紙を適用した場合にも、絵画調の印刷像を形成することができる。また、このような印刷用の記録紙のみならず、例えば墨汁などを用い、筆による書き込みなどを行うための記録紙として使用することもできる。

発明を実施するための最良の形態

[0014] 本発明の記録紙は、基材シート内に漆喰前駆体粒子を分散させたものであり、消石灰(水酸化カルシウム)のスラリーを基材シート内に含浸させ、乾燥することにより形成される。即ち、基材シート内に分散された消石灰の粒子は、空気中の炭酸ガスと反応し、徐々に炭酸化し、部分的に炭酸化された半固化状態の漆喰前駆体粒子となり、最終的には粒子同士が固化一体化し、漆喰(炭酸カルシウム)となる。

[0015] 基材シートは、その内部に消石灰スラリーを含浸させることにより、消石灰粒子を内部に分散可能な材料で形成されているものであり、例えば、各種の紙、ガラス繊維、ビニロン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエステル繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維、アクリル繊維、アラミド繊維、カーボン繊維等の繊維状物からなる織布または不織布、さらには、これらの積層シートあるいは混抄シートであってもよい。一般的には、

消石灰スラリーを内部に浸透させるために、比較的多孔質のものであることが好ましく、例えば、空隙率が30%以上、特に40%以上のシートであるのがよい。このような観点からは、上記の繊維状物の不織布や目の粗い紙(特に和紙)などが好適である。例えば、通常のシート成形などにより形成された樹脂シートは、内部に半固化状態の漆喰前駆体粒子を分散させることができないため、本発明では使用することができない。

[0016] また、上記の基材シートの厚みは、その用途に応じて適宜の範囲に設定される。例えば、プリンタ用の記録紙として使用する場合には、プリンタを通すことができる範囲内の厚みに設定される。

[0017] 漆喰前駆体粒子を基材シートの内部に分散するために使用される消石灰のスラリーは、消石灰粉末と水との混練物であるが、このような消石灰の粉末としては、できるだけ微粉末を用いることが好ましい。即ち、粒径の小さな消石灰粉末が分散されているスラリーを使用することにより、空隙度がかなり小さい基材シートにも消石灰の粒子を基材シートの内部に浸透させることが可能となるからである。例えば、特開2005-298732号公報や特開2006-298732号公報などには、粒径が5 μ m以下、特に3 μ m以下の消石灰粉末が分散されたスラリーが開示されているが、このようなスラリーを用いた場合には、空隙度が40%以下、特に25%以下の目の細かい基材シートを用いた場合にも、十分な量の漆喰前駆体粒子が内部に分散された記録紙を得ることができる。

[0018] また、消石灰スラリー中の消石灰濃度は、一般に10乃至70質量%、特に30乃至60質量%程度の範囲にあるのがよい。即ち、この濃度が、当該範囲よりも高いと、スラリーの粘度が高く、該スラリーを基材シート内に浸透させる作業が困難となり、また、上記範囲よりも低いと、十分な量の消石灰粒子を基材シートの内部に浸透させることが困難になってしまうからである。

[0019] さらに、上記のスラリー中には、バインダー材としてポリマーエマルジョンが分散されていることが好ましい。このようなポリマーエマルジョンは、水媒体中にモノマー、オリゴマー或いはこれらの重合体等が分散したものであり、例えばアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリウレタン、スチレン/ブタジエンゴム系等の重合体の水性エマルジョン

を挙げることができる。このようなエマルジョンは、消石灰の分散粒子とともに基材シート内に浸透し、その後の乾燥による水分除去によってエマルジョンの固形分として基材シート内に存在し、基材シートの靱性を向上させるものである。但し、このようなポリマーエマルジョンが必要以上に配合されたスラリーを使用すると、消石灰粒子の基材シート内への浸透が阻害され、十分な量の漆喰前駆体粒子を分散させることが困難となったり、また多量のポリマーエマルジョンの固形分が基材シート内に分散されていると、インキ等の画材の記録紙中への浸透性が低下し、像が不鮮明になったり、像の堅牢性等が低下する等のおそれがある。従って、消石灰スラリー中のポリマーエマルジョン含量は、固形分換算で消石灰100質量部当り60質量部以下であることが好ましく、特に2乃至40質量部の範囲として記録紙の靱性向上を図るのがよい。

[0020] 上述した消石灰スラリーの基材シート内への浸透は、ディッピング、ロールコート、スプレー、刷毛塗りなどにより行うことができる。一般的には、浸漬時間の調整等により、基材シート内に導入される消石灰量などを容易に調整できることから、ディッピングにより行うことが好適であるが、印刷面の表面付近のみ漆喰前駆体粒子を分散した記録紙を得る場合は、ロールコートにより行うことが好適である。例えば、空隙度が高い基材シートに対して、ディッピングにより消石灰スラリーを浸透させたときには、基材シートの全体に漆喰前駆体粒子を分散させることができ、空隙度が低い基材シートに対して、ロールコートにより消石灰スラリーを浸透させたときには、基材シートの表面側に漆喰前駆体粒子が多く分散するような構造となる。

[0021] 上記のようにして消石灰スラリーを基材シート内に浸透させた後、この基材シートを乾燥することにより、消石灰粒子、即ち漆喰前駆体粒子が内部に分散された本発明の記録紙を得ることができ、例えば、所定の大きさに裁断して販売に供されるか、場合によっては、長尺のシート状としてロールに巻き取った形態で保存され、ロール状のまま販売に供することもできるし、ロールから巻き出して、所定の大きさに裁断されて販売されることもある。

[0022] このような本発明の記録紙においては、漆喰前駆体粒子を2乃至90質量%の量で含有していることにより、前述した種々の利点が得られるが、特に表面の払拭などによる画像落ちなどが効果的に防止され、堅牢性の優れた画像を形成し、さらには、表

面に凹凸が形成され、深みのある画像を形成させるという観点からは、20乃至90質量%、特に30乃至80質量%の量で漆喰前駆体粒子を含有していることが好ましい。即ち、この量が上記範囲よりも少ないと、漆喰前駆体粒子による像の堅牢性等の効果が不十分となるおそれがあり、また漆喰前駆体粒子の量が少ないため、記録紙表面の凹凸性も低く、これに施される像が平滑なものとなり、深みのある像を得るには不適當となるおそれがある。また、上記範囲よりも多量に漆喰前駆体粒子を含んでいるときには、記録紙の靱性が損なわれ、割れなどを生じ易くなってしまふからである。

[0023] また、既に述べたように、上記のような漆喰前駆体粒子の使用により、黄色画像に対する耐候性を向上させることができるが、この目的のためには、漆喰前駆体粒子は少量でよい。例えば、基材シート中には、印刷インキの浸透性を高めるために各種の填材、具体的には前述した先行技術にも記載されているように、非晶質シリカ、多孔質珪酸塩、マグネシウムや亜鉛などの2価金属の弱酸塩や酸化物、天然または合成のゼオライト、アルミナ、ケイソウ土、合成雲母、各種のクレイ、タルク、炭酸カルシウム、カオリン、酸性白土、活性白土等を、基材シートの総量当り1乃至50質量%の程度の量で充填することができるが、前述した漆喰前駆体粒子を、これらの填剤100質量部当り5質量部以上、特に20質量部以上の量で使用することにより、黄色画像に対する耐候性を著しく向上させることができる。この場合、漆喰前駆体粒子の量が上記範囲よりも少量の場合には、黄色画像の耐候性を効果的に向上させることが困難となる。また、上記範囲よりも多量に使用したとしても、それ以上に黄色画像の耐候性を向上させることができない。従って、印刷画像に深みを与えるなどの面ではよいが、単に黄色画像の耐候性を高めるためという点では、上記範囲よりも多量に漆喰前駆体粒子を使用する必要は無い。

[0024] 尚、漆喰前駆体粒子と併用される他の填材としては、特にシリカあるいはアルミナが好適であり、また、これらの填材は、漆喰前駆体粒子と混合して基材シート中に浸透させることもできるし、抄紙過程で基材シート中に浸透させることもできる。

[0025] 本発明において、漆喰前駆体粒子の配合により耐候性が向上する黄色画像の形成に使用される黄色顔料としては、例えば、黄鉛、亜鉛黄、カドミウムエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンエロー、ネーブルスエロー、ナフトー

ルエローS、ハンザーイエローG、ハンザーイエロー10G、ベンジジンエローG、ベンジジンエローGR、キノリンエローレーキ、パーマメントエローNCG、タートラジンレーキなどを例示することができる。

[0026] ところで、上記のように基材シート内に分散された消石灰粒子(漆喰前駆体粒子)は、徐々に空気中の炭酸ガスと反応して、最終的に粒子同士が固化一体化して漆喰(炭酸カルシウム)となるが、本発明において、この粒子は、完全に固化する前の半固化状態に保持されていなければならない。完全に炭酸化して固化してしまうと、インキ等の画材の浸透性が損なわれてしまい、像の堅牢性が低下し、色落ちなどが生じ易くなってしまふからである。従って、本発明において、この漆喰前駆体粒子は、炭酸化率が70%以下、特に60%以下の範囲に保持されていることが好適である。上記の説明から理解されるように、炭酸化率の増大に伴って、印刷等により像を書き込んだとき、像の浸透性が低下していくからである。尚、この炭酸化率は、基材シート内部に導入された消石灰の重量に対し、生成した炭酸化カルシウムの重量割合を示すものである。

[0027] また、本発明においては、漆喰前駆体粒子の炭酸化の進行を防止するために、この記録紙を、像形成時までは、密封して保存しておくことが好ましい。具体的には、シリコーンペーパーなどの非通気性の離型性の保護シートを両面に貼着し或いは樹脂フィルムなどで包装した状態で保存しておき、像形成時に、この保護シートや樹脂フィルムを引き剥がして使用に供することが好適である。

[0028] 上記のような漆喰前駆体粒子が内部に分散されている本発明の記録紙は、種々の手段で像の書き込みを行うことができる。例えば、所定の顔料乃至染料が分散乃至溶解したインクを使用し、グラビア印刷などによって、所定の大きさのものを連続して印刷することもできるし、A4サイズ等の適当な大きさに裁断されたものを使用し、インクジェットプリンタによって印刷を行うこともできる。また、墨汁などを用いての筆による書き込みを行うこともできる。特に本発明の記録紙は、水溶性染料が溶解し或いは顔料が界面活性剤などで水(或いは水/アルコール混合溶媒など)に分散された親水性のインクや墨が水に分散された墨汁などを用いての書き込みに最も好適である。このような親水性の材料を用いた場合には、漆喰前駆体粒子が親水性であるため、記

録紙表面に滲みがなく且つ安定に保持された鮮鋭な画像を形成することができる。

[0029] 上記のようにして像が形成された記録紙は、既に述べたように、これを大気中に放置することにより(通常、0.5~30日程度)、漆喰前駆体粒子が大気中の炭酸ガスを吸収し、炭酸化して固化一体化して漆喰(炭酸カルシウム)となる。従って、像は、凹凸のある多孔質の漆喰に浸透して固定されて壁画調となり、写真画像などを比較すると、深みのあるものとなっている。また、形成された像は堅牢性に優れ、これを擦ったりしても色落ち等を生じることがなく、長期間、安定に保持される。さらには、黄色画像の耐候性が優れているため、長期間保存した場合においても、黄色の色落ちが有効に防止され、画像の色調を安定に保持することができるという利点もある。

[0030] 本発明の記録紙は、特にインクジェットプリンタ用の記録紙として特に有用である。即ち、デジタルカメラなどによるデジタル画像を印刷した場合にも、フレスコ画に似た深みのある像を形成し、さらには、フルカラー画像を印刷した場合にも、フルカラー画像の色調を長期間にわたって安定に保持することができるからである。

実施例

[0031] 本発明の優れた効果を、次の実施例で説明する。

なお、以下に、実施例で用いた各試験方法および材料を示す。

[0032] (1)画像のにじみ率:

各実施例及び比較例に示す条件で作製した記録紙にインクジェットプリンタ(エプソン製PM-4000PX型、顔料が分散された水溶性インク使用)を用い、記録紙の表面に、直径10mmの円を印刷して、印刷画像を得た。得られた印刷画像(円画像)を市販のカラーキャナーでデジタル画像としてパーソナルコンピュータに読み込み、画像処理ソフトを用いて、転写された色のピクセル数を測定し、インクジェットプリンタ用専用紙(普通紙)に印刷した場合のピクセル数と比較することにより、下記式によりにじみ率(SR)を算出した。

$$SR = P1 / P0$$

SR: にじみ率(-); 通常1以上、にじみが多いと数値が大きくなる。

P1: 各実施例及び比較例に示す条件で作製した記録紙に印刷した印刷画像のピクセル数(ピクセル)

P0: インクジェットプリンタ用専用紙に印刷した画像のピクセル数(ピクセル)

[0033] (2) 耐摩擦試験:

JIS A 6921にしたがって、湿潤時の摩擦試験を行い、5段階評価における耐摩擦度(級)を測定した。

耐摩擦度: 1~5級の5段階評価; 耐摩擦度としては5級が最も高い。

[0034] (3) 無機粒子含量:

次の式から無機粒子含量(重量%)を算出した。

$$\text{無機粒子含量(重量\%)} = 100 \times (P1 - P0) / P1$$

P0: 基材シート目付け重量(g/m^2)

P1: 記録紙目付け重量(g/m^2)

[0035] (4) 炭酸化率:

強熱減量法により、化粧層中の水酸化カルシウムおよび炭酸カルシウムを定量し、水酸化カルシウムの炭酸カルシウムへの変化率(炭酸化率)を算出した。

[0036] (5) 黄色耐候性試験:

各実施例及び比較例に示す条件で作製された試験体(A4判)を用意した。次に、インクジェットプリンタ(エプソン製PM-4000PX型、顔料が分散された水性インク使用)により、黄色を100mm×100mmの大きさに印刷したものを各試験体2枚ずつ用意した。各々1枚ずつを紫外線照射用蛍光ランプ(三菱電機製「ネオルミスーパー」、型式:FL30SBL-360)により、 $500 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ の強度の紫外線を照射し、残りの1枚ずつは、暗所に保存した。

3ヶ月間紫外線を照射した試験体と3ヶ月間暗所に保存した試験体を取り出し、分光色差計(日本電色工業製、ハンディ型簡易分光色差計、型番:NF333)を用い、JIS Z 8730に準じて、紫外線照射部分と未照射部分の黄色のL*、a*、b*表色系における色差(ΔE)を求めた。

尚、色の変化が大きい場合、色差(ΔE)が大きくなる。

[0037] 以下の実施例及び比較例で用いた材料は、以下の通りである。

[0038] (A) 基材シート

ガラス繊維混抄紙A:

北越製紙株式会社製「MPS-S5N」(商品名)

厚さ;0.32mm

平均細孔径;12 μ m

空隙度;50%

目つけ量;75g/m²

ガラス繊維混抄紙B:

北越製紙株式会社製「MPS-03N」(商品名)

厚さ;0.35mm

平均細孔径;4.5 μ m

空隙度;40%

目つけ量80g/m²

[0039] (B) 水酸化カルシウム

消石灰A:

宇部マテリアルズ製「高純度消石灰CH」(商品名)

平均粒径;5 μ m

消石灰B:

トクヤマ製微粉碎消石灰(50重量%水性スラリー)

平均粒径;0.5 μ m

[0040] (C) 無機粉体

炭酸カルシウム:

薬仙石灰製「ホワイト7」(商品名)

平均粒径;約8 μ m

硫酸カルシウム:

和光純薬製(二水和物、試薬特級)

[0041] (D) 水性エマルジョン

ポリトロン:

アクリル系共重合体ラテックス

(旭化成工業株式会社製「ポリトロンA1480」)

固形分;40重量%

[0042] (E)アルミナ

ベーマイト・アルミナ

(サンゴバン社製「CAM9010」)

BET表面積;120m²/g、

長さ;約90nm

[0043] (実施例1)

消石灰A100重量部、水性エマルジョン20重量部、水60重量部の配合比で混練し、消石灰スラリーを得た。次に、ガラス繊維混抄紙A(300×200mm)を、上記消石灰スラリーに3分間浸漬した後取り出して、50°Cの乾燥機中で30分間乾燥させ、消石灰を内部に分散した記録紙を作製した。このときの、漆喰前駆体粒子含量は75質量%であり、炭酸化率は20%であった。

[0044] 続いて、記録紙の表面に、インクジェットプリンタで直径10mmの黒色の円を印刷し、室内にて10分乾燥させた。このようにして得られた記録紙のにじみ率は、1.01であった。さらに、消石灰(水酸化カルシウム)を炭酸化するため、室内にて3日および30日間放置した。そのときの炭酸化率、にじみ率、耐摩擦度および黄色耐候性試験の色差を表1に示す。

[0045] (実施例2)

実施例1において、消石灰スラリーの組成を、消石灰B200重量部、水性エマルジョン20重量部の配合比に変更した以外は実施例1と同様にして記録紙を作製し、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

[0046] 消石灰B100重量部、水性エマルジョン30重量部、アルミナ5重量部の配合比で混練し、消石灰スラリーを得た。次に、ガラス繊維混抄紙B(300×200mm)の表面に、上記消石灰スラリーをバーコーターで塗布した後、50°Cの乾燥機中で30分間乾燥させ、消石灰を内部に分散した記録紙を作製した。このときの、漆喰前駆体粒子含量は10質量%であり、炭酸化率は35%であった。

[0047] 続いて、実施例1と同様の評価を行った。そのときの炭酸化率、にじみ率、耐摩擦度および黄色耐候性試験の色差を表1に示す。

[0048] (比較例1~2)

実施例1において消石灰の代わりに炭酸カルシウムまたは硫酸カルシウムを使った以外は、同様な操作を行い、記録紙を得た。得られた記録紙のにじみ率、耐摩擦度および黄色耐候性試験の色差の評価結果を表1に示す。

[0049] (比較例3)

実施例3において消石灰の代わりに炭酸カルシウムを使った以外は、同様な操作を行い、記録紙を得た。得られた記録紙のにじみ率、耐摩擦度および黄色耐候性試験の色差の評価結果を表1に示す。

[0050] [表1]

	無機粒子含量		炭酸化時間(日)	炭酸化率(%)	にじみ率(-)	耐摩擦度(級)	耐候性試験での色差(ΔE)
	無機粒子	含量(%)					
実施例1	漆喰前駆体	75	製造直後	20	1.01	4	3.1
			3	55	1.09	5	4.2
			30	93	1.38	5	8.7
実施例2	漆喰前駆体	60	製造直後	18	1.02	4	2.5
			3	50	1.05	5	3.4
			30	89	1.31	5	8.1
実施例3	漆喰前駆体	10	製造直後	35	1.03	4	3.0
			3	65	1.07	4	4.1
			30	95	1.44	5	8.2
比較例1	炭酸カルシウム	72	-	-	1.39	1	14.9
比較例2	硫酸カルシウム	70	-	-	1.30	2	11.4
比較例3	炭酸カルシウム	15	-	-	1.39	1	13.1

請求の範囲

- [1] 漆喰前駆体粒子が内部に分散された基材シートからなることを特徴とする記録紙。
- [2] 前記漆喰前駆体粒子を2乃至90質量%の割合で含有している請求項1に記載の記録紙。
- [3] 前記漆喰前駆体粒子は、炭酸化率が70%以下である請求項1に記載の記録紙。
- [4] 前記漆喰前駆体粒子を、基材シートに配合されている漆喰前駆体粒子以外の填剤100質量部に対して5乃至500質量部の量で含んでいる請求項2に記載の記録紙。
- [5] 漆喰前駆体粒子以外の填剤を1乃至50質量%の割合で含有している請求項2に記載の記録紙。
- [6] 漆喰前駆体粒子以外の前記填剤がシリカ、アルミナ、珪酸アルミ、タルク、あるいはカオリンの1種類あるいは2種類以上の混合物である請求項5に記載の記録紙。
- [7] インクジェット用記録紙として使用される請求項1に記載の記録紙。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/070744

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B41M5/00 (2006.01) i, *B41J2/01* (2006.01) i, *B41M5/50* (2006.01) i, *B41M5/52* (2006.01) i, *D21H19/38* (2006.01) i, *D21H27/00* (2006.01) i
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B41M5/00, *B41J2/01*, *B41M5/50*, *B41M5/52*, *D21H19/38*, *D21H27/00*

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-77357 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 23 March, 2006 (23.03.06), Par. Nos. [0049], [0070] to [0075] & US 2006/51528 A1	1-7
X	JP 2002-201597 A (Seiko Epson Corp.), 19 July, 2002 (19.07.02), Claims 2, 4; Par. Nos. [0019] to [0021] (Family: none)	1-7
X	JP 2001-270994 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 02 October, 2001 (02.10.01), Claim 1; Par. No. [0016]; examples (Family: none)	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 04 December, 2008 (04.12.08)	Date of mailing of the international search report 16 December, 2008 (16.12.08)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/070744

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-62053 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 15 March, 2007 (15.03.07), Par. No. [0081] (Family: none)	1-7
A	JP 2001-334747 A (Osaka Sealing Printing Co., Ltd.), 04 December, 2001 (04.12.01), Examples 3, 6 (Family: none)	1-7
A	JP 2004-74440 A (Seiko PMC Corp.), 11 March, 2004 (11.03.04), Claim 6; examples (Family: none)	1-7
P,A	WO 2008/013294 A1 (Tokuyama Corp.), 31 January, 2008 (31.01.08), Full text; all drawings (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B41M5/00(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/50(2006.01)i, B41M5/52(2006.01)i, D21H19/38(2006.01)i, D21H27/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B41M5/00, B41J2/01, B41M5/50, B41M5/52, D21H19/38, D21H27/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2006-77357 A (富士ゼロックス株式会社) 2006.03.23, 【0049】、【0070】 - 【0075】 US 2006/51528 A1	1-7
X	JP 2002-201597 A (セイコーエプソン株式会社) 2002.07.19, 【請求項 2】、【請求項 4】、【0019】 - 【0021】 (ファミリーなし)	1-7
X	JP 2001-270994 A (三菱製紙株式会社) 2001.10.02, 【請求項 1】、【0016】、【実施例】 (ファミリーなし)	1-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.12.2008

国際調査報告の発送日

16.12.2008

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

川村 大輔

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

2H

3155

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2007-62053 A (日本合成化学工業株式会社) 2007.03.15, 【0081】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2001-334747 A (大阪シーリング印刷株式会社) 2001.12.04, 【実施例 3】、【実施例 6】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2004-74440 A (星光PMC株式会社) 2004.03.11, 【請求項 6】、【実施例】 (ファミリーなし)	1-7
P, A	WO 2008/013294 A1 (株式会社トクヤマ) 2008.01.31, 全文全図 (ファミリーなし)	1-7