

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3581023号
(P3581023)

(45) 発行日 平成16年10月27日(2004.10.27)

(24) 登録日 平成16年7月30日(2004.7.30)

(51) Int. Cl.⁷

B 4 1 M 5/00

F I

B 4 1 M 5/00

B

請求項の数 4 (全 13 頁)

| | |
|--|--|
| <p>(21) 出願番号 特願平10-214269 (22) 出願日 平成10年7月29日(1998.7.29) (65) 公開番号 特開2000-43401(P2000-43401A) (43) 公開日 平成12年2月15日(2000.2.15) 審査請求日 平成14年2月21日(2002.2.21)</p> | <p>(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 金子 智 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 (72) 発明者 芦田 哲也 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 藤井 勲</p> |
|--|--|

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体として防水性支持体を用い、該支持体に近い方から水溶性ポリマーを 2 g / m^2 以上含有する層及び一次粒子の平均粒径が 50 nm 以下の気相法による合成シリカを 5 g / m^2 以上含有する層を少なくとも有し、該水溶性ポリマー層はその水溶性ポリマーが膨潤することによってインクを吸収するための層であって、且つ該水溶性ポリマーがゼラチン、ポリビニルピロリドン、水溶性セルロース誘導体から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とするインクジェット記録用シート。

【請求項2】

前記水溶性ポリマーを含有する層と前記気相法シリカを含有する層が下記条件式1を満足することを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録用シート。

$$\text{条件式1} \quad (A \times 2) + (B \times 8) \quad 40$$

式中、Aは前記気相法による合成シリカの 1 m^2 当たりの含有重量を表し、Bは前記水溶性ポリマーの 1 m^2 当たりの含有重量を表す。

【請求項3】

前記気相法による合成シリカを含有する層に、バインダーとその架橋剤とを含有する請求項1に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項4】

前記水溶性ポリマーを含有する層に、炭素数4以下の脂肪族カルボン酸を含有する請求項1に記載のインクジェット記録用シート。

10

20

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、インクジェット記録シートに関し、特にインク吸収容量、印字後の乾燥性及び光沢性に優れたインクジェット記録用シートに関する。

【0002】**【従来の技術】**

インクジェット記録方式に使用される記録用シートとしては、通常の紙やインクジェット記録用紙と称される支持体上に非晶質シリカ等の顔料をポリビニルアルコール等の水溶性バインダーからなる多孔質のインク吸収層を設けてなる記録用シートが使用されてきた。

10

【0003】

例えば、例えば特開昭55-51583号、同56-157号、同57-107879号、同57-107880号、同59-230787号、同60-204390号、同62-160277号、同62-184879号、同62-183382号、及び同64-11877号公報等に掲載のごとく、シリカ等の含珪素顔料を水系バインダーと共に紙支持体に塗布して得られる記録シートが提案されている。

【0004】

また、特開平3-215082号、同4-67986号、及び同5-32037号、同10-81064号公報等には、シリカ微粒子やアルミナゾルを水溶性バインダーと共に支持体表面に塗布した記録シートが記載されている。

20

【0005】

一方、水溶性ポリマーを主体としたインク受容層を設けた記録シートが多数提案されている。例えば、特開昭60-168651号ではポリビニルアルコールとポリアクリル酸系水溶性高分子の使用が、特開昭60-262685号ではヒドロキシエチルセルロースの使用が、特開昭61-181679号ではカルボキシメチルセルロースとポリエチレンオキサイドの混合物の使用が、特開昭61-193879号では水溶性セルロースとポリビニルピロリドンの混合物の使用が、特開昭62-263084号では特定pHのゼラチン水溶液から形成された受容層が、また特開平1-146784号ではゼラチンと界面活性剤の混合物の使用がそれぞれ提案されている。

【0006】

30

また、非晶質シリカ等の顔料と特定のバインダーを含有する記録シートも多数提案されている。例えば、特開平6-32046号、特開平6-143800号、特開平7-32725号、特開平7-149037号、特開平8-34160号は何れも顔料と特定バインダー、特定化合物の組み合わせが提案されている。

【0007】

また、シリカ微粒子やアルミナゾル等からなる空隙層の上に水溶性ポリマーからなる膨潤層を設けた記録シートが特開平9-323475号に、水溶性ポリマーからなるインク保持層の上に疎水性ポリマーからなる微細多孔性のインク透過層を有する記録シートが特開昭61-35275号、同62-196175号に記載されており、また水溶性ポリマーからなる層の上に顔料からなる多孔質層を有する記録シートが特開昭62-140878号、同昭62-222887号、同平3-72460号、同平7-186521号、同平10-29369号等に記載されている。

40

【0008】

上記した従来の記録シートは、インク吸収容量、印字後の乾燥性及び光沢性という重要な性能を同時に満足するものではなかった。特に近年、大型でインク量の多い高速プロッターが普及しており、上記性能は益々重要になってきている。

【0009】**【発明が解決しようとする課題】**

従って、本発明の目的は、インク吸収容量が多く、印字後の乾燥性が速く、かつ光沢が高いインクジェット記録シートを提供することにある。

50

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、支持体として防水性支持体を用い、該支持体に近い方から水溶性ポリマーを $2 \text{ g} / \text{m}^2$ 以上含有する層及び一次粒子の平均粒径が 50 nm 以下の気相法による合成シリカを $5 \text{ g} / \text{m}^2$ 以上含有する層を少なくとも有し、該水溶性ポリマー層はその水溶性ポリマーが膨潤することによってインクを吸収するための層であって、且つ該水溶性ポリマーがゼラチン、ポリビニルピロリドン、水溶性セルロース誘導体から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とするインクジェット記録用シートによって達成された。

【 0 0 1 1 】

更に、水溶性ポリマーを含有する層及び気相法による合成シリカを含有する層が、下記条件式1を満足するインクジェット記録用シートによって、高インク量の印字に適用が可能となる。

$$\text{条件式 1} \quad (A \times 2) + (B \times 8) \leq 40$$

式中、Aは前記気相法による合成シリカの 1 m^2 当たりの含有重量を表し、Bは前記水溶性ポリマーの 1 m^2 当たりの含有重量を表す。

【 0 0 1 2 】

気相法による合成シリカ微粒子（以降、気相法シリカと称す）を用いることは、前述の特開昭60-204390号、同平10-81064号等に関示されており、また水溶性ポリマーを用いることも前述の特開公報に記載されており、公知である。しかしながら、本発明の上記構成によって、インク吸収容量、乾燥性及び光沢性を同時に満足することを本発明者は見いだした。

【 0 0 1 3 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

合成シリカには、湿式法によるものと気相法によるものがある。通常シリカ微粒子といえは湿式法シリカを指す場合が多い。湿式法シリカとしては、1 ケイ酸ナトリウムの酸などによる複分解やイオン交換樹脂層を通して得られるシリカゾル、または2 このシリカゾルを加熱熟成して得られるコロイダルシリカ、3 シリカゾルをゲル化させ、その生成条件を変えることによって数 μm から $10 \mu\text{m}$ 位の一次粒子がシロキサン結合をした三次元的な二次粒子となったシリカゲル、更には4 シリカゾル、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム等を加熱生成させて得られるもののようなケイ酸を主体とする合成ケイ素化合物等がある。

【 0 0 1 4 】

本発明に用いられる気相法シリカは、上記湿式法に対して乾式法とも呼ばれ、一般的には火炎加水分解法によって作られる。具体的には四塩化ケイ素を水素及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、四塩化ケイ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、単独または四塩化ケイ素と混合した状態で使用することができる。気相法シリカは日本アエロジル株式会社からアエロジルとして市販されており入手することができる。

【 0 0 1 5 】

本発明に用いられる気相法シリカの一次粒子の平均粒径は 50 nm 以下であり、好ましくは $5 \sim 30 \text{ nm}$ である。気相法シリカの特徴は、一次粒子が網目構造または鎖状につながりあって二次的に凝集した状態で存在することであり、これによって、高いインク吸収性が得られる。また一次粒子径が非常に小さいため、記録シートの最上層に用いても高い光沢を維持することができる。

【 0 0 1 6 】

湿式法によるコロイダルシリカは、一次粒子径は数 nm ~ 数十 nm と非常に小さいが、一次粒子として孤立して存在するために、塗膜を形成した場合粒子が密な状態で存在するため、インク受容層に用いたとき、光沢は高いが、空隙性が乏しくインク吸収性を低下させる。また、数 μm から $10 \mu\text{m}$ の二次凝集シリカ粒子は、インク吸収性は高いが、光沢を

10

20

30

40

50

低下させる。アルミナゾルは所望するインク吸収性が得られず、また皮膜形成及び耐水性のため120程度の高温加熱処理を必要とするため、作業性及び支持体の選択性（ポリエチレン樹脂被覆紙はポリエチレン樹脂層が溶融しプリスターを発生させる）の問題がある。

【0017】

本発明は、微粒子の気相法シリカを水溶性ポリマーからなる層の上に配置することによって、印字されたインクを速やかに下層に透過させ、透過したインクを水溶性ポリマーの膨潤によって吸収するという基本コンセプトに基づくものであり、更にインク量の多い高速プロッターに適應できるように、気相法シリカ層と水溶性ポリマー層を特定の条件に設定するというものである。即ち、下記条件式1を満足することによって、高速プロッターに充分適用できることを見いだした。

10

【0018】

条件式1 $(A \times 2) + (B \times 8) > 40$

ここで、Aは1m²当たりの気相法シリカの含有重量であり、少なくとも5g/m²必要である。Bは1m²当たりの水溶性ポリマーの含有重量であり、少なくとも2g/m²必要である。気相法シリカは単位重量当たり約2倍程度のインク保持容量があることを、また水溶性ポリマー（常温常圧にて水に5重量%以上溶解するポリマー）は単位重量当たり約8倍程度のインク吸収容量があることを経験的に求めることにより上記条件式1を導き出した。

【0019】

20

水溶性ポリマーのインク吸収容量は、ポリエチレン樹脂を被覆した紙支持体上に水溶性ポリマーを4g/m²塗布乾燥した試料を、プリンターでインク量32ml/m²の条件で印字したときにインクが溢れているか否かを目視観察することによって、経験的に求めたものである。常温常圧にて水に5重量%以上溶解するポリマーはいずれも上記インク吸収容量を有することを確認している。

【0020】

単に、気相法シリカを多量に含有する層のみを設けたり、または水溶性ポリマーを多量に含有する層のみを設けても、インク吸収性、乾燥性及び光沢性を同時に満足させることはできない。両者を組み合わせて用いることが重要であり、更に両者のバランスが重要である。従って、上記条件式1において、(A×2)と(B×8)の比が、5:1~1:5の範囲が好ましく、特に4:1~1:4の範囲が好ましく、更に3:1~1:3の範囲が好ましい。

30

【0021】

気相法シリカの含有量は1m²当たり5~30gが好ましく、特に5~20gが好ましい。水溶性ポリマーの含有量は、1m²当たり2~10gが好ましく、特に3~8gが好ましい。

【0022】

上記条件式1の内、より好ましくは、下記条件式2を満足することである。

条件式2 $(A \times 2) + (B \times 8) > 50$

【0023】

40

本発明において、上層の気相法シリカを含有する層には、皮膜としての特性を維持するためにバインダーを有していることが好ましい。このバインダーとしては、公知の各種バインダーを用いることができるが、気相法シリカとの結着性が良好なポリビニルアルコールまたはカチオン変性ポリビニルアルコールが好ましく用いられる。

【0024】

ポリビニルアルコールの中でも特に好ましいのは、ケン化度が80以上の部分または完全ケン化したもので、皮膜形成性及び皮膜脆弱性を改良する観点から平均重合度200~5000、好ましくは500~3000のものが用いられる。

【0025】

また、カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば特開昭61-10483号に

50

記載されているような、第1～3級アミノ基や4級アンモニウム基をポリビニルアルコールの種鎖あるいは側鎖中に有するポリビニルアルコールである。

【0026】

また、他の親水性バインダーも併用することができるが、ポリビニルアルコールに対して20重量%以下であることが好ましい。気相法シリカと共に用いられる親水性バインダーの量は、気相法シリカに対して、50重量%以下、好ましくは30～1重量%の範囲である。

【0027】

更に、皮膜の脆弱性を改良するために各種油滴を含有することが好ましいが、そのような油滴としては室温における水に対する溶解性が0.01重量%以下の疎水性高沸点有機溶媒（例えば、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等）や重合体粒子（例えば、スチレン、ブチルアクリレート、ジビニルベンゼン、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等の重合性モノマーを一種以上重合させた粒子）を含有させることができる。そのような油滴は好ましくは親水性バインダーに対して10～50重量%の範囲で用いることができる。

【0028】

本発明の層構成の場合、下層の水溶性ポリマー層がインクを吸収して膨潤するとき、上層の気相法シリカ層に微小の亀裂が入りやすくなる。この亀裂は光沢を低下させる要因となる。これを回避するために、気相法シリカを含有する層に、親水性バインダーとともに該バインダーの架橋剤を含有するのが好ましい。架橋剤としては写真材料の分野で公知の無機または有機のものが使用できる。例えば、ホルムアルデヒド、グリオキザール、グルタルアルデヒドの如きアルデヒド系化合物、ジアセチル、クロルペンタンジオンの如きケトン化合物、ビス(2-クロロエチル尿素)-2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、米国特許第3288775号記載の如き反応性のハロゲンを有する化合物、ジビニルスルホン、米国特許第3635718号記載の如き反応性のオレフィンをもつ化合物、米国特許第2732316号記載の如きN-メチロール化合物、米国特許第3103437号記載の如きイソシアナート類、米国特許第3017280号、同第2983611号記載の如きアジリジン化合物類、米国特許第3100704号記載の如きカルボジイミド系化合物類、米国特許第3091537号記載の如きエポキシ化合物、ムコクlor酸の如きハロゲンカルボキシアリド類、ジヒドロキシジオキサンの如きジオキサン誘導体、クロム明ばん、カリ明ばん、硫酸ジルコニウム、ホウ酸、ホウ砂の如き無機硬膜剤等があり、これらを1種または2種以上組み合わせ用いることができる。特に、ポリビニルアルコールをバインダーとして用いる場合は、グリオキザール、ホウ酸、ホウ砂が好ましい。架橋剤の添加量は水溶性バインダーに対して0.5重量%以上が好ましく、特に0.5～5重量%が好ましい。

【0029】

本発明において、下層に用いられる水溶性ポリマーとしては、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、水溶性セルロース誘導体の中から1種もしくは2種以上の水溶性ポリマーを組み合わせ用いる。特にゼラチンとその他の水溶性ポリマー（例えばポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース等）を併用するのが好ましい。

【0030】

上記水溶性ポリマーの中でも特にゼラチンが好ましく用いられる。ゼラチンとしては、動物のコラーゲンを原料としたゼラチンであれば何れでも使用できるが、豚皮、牛皮、牛骨を原料としたコラーゲンを原料としたゼラチンが好ましい。さらにゼラチンの種類としては特に制限はないが、石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、ゼラチン誘導体（例えば特公昭38-4854号、同昭39-5514号、同昭40-12237号、同昭42-26345号、米国特許第2525753号、同第2594293号、同第2614928号、同第2763639号、同第3118766号、同第3132945号、同第3186846号、同第3312553号、英国特許第861414号、同第1033189号等に記載のゼラチン誘導体）を単独またはそれらを組み合わせ用いることができる。また

10

20

30

40

50

、ゼラチンのゼリー強度（PAGI法、ブルーム式ゼリー強度計による）としては、150g以上、特に200g以上であることが好ましい。

【0032】

本発明において、好ましく用いられる水溶性セルロース誘導体としてはメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の水溶性セルロース誘導体を挙げることができる。これら水溶性セルロース誘導体の中でもインク受容性やドット再現性さらには印字部のベタ付き防止性の点から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、メチルセルロースがさらに好ましい。

【0033】

本発明において、水溶性ポリマーを含有する下層に、炭素数が4以下（カルボキシル基の炭素数は含まない）の脂肪族カルボン酸を含有させることが好ましい。これによって、インク吸収性が更に向上する。上記カルボン酸の中で特に好ましくは、ジカルボン酸またはトリカルボン酸であり、例えば、マロン酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等が挙げられる。これらのカルボン酸の含有量は水溶性ポリマーに対し1重量%以上で、好ましくは3～20重量%である。

【0034】

下層には水溶性ポリマーと共に不定形多孔質シリカ、炭酸カルシウム、タルク、クレー、カオリン、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウムなどの無機顔料、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナなどのコロイド状無機微粒子、熱硬化性有機樹脂粒子などを適宜加えてもよい。下層には更に前記した硬膜剤を含有させてもよいが、インク吸収性を考慮すると実質的に含有させない方が好ましい。含有させても、水溶性ポリマーに対して0.5重量%以下である。

【0035】

本発明において、気相法シリカを含有する上層、または水溶性ポリマーを含有する下層には、界面活性剤を添加することができる。用いられる界面活性剤はアニオン系、カチオン系、ノニオン系、ベタイン系のいずれのタイプでもよく、また低分子のもでも高分子のもでもよい。1種もしくは2種以上界面活性剤をインク受容層塗液中に添加するが、2種以上の界面活性剤を組み合わせる場合は、アニオン系のものとカチオン系のものを組み合わせることは好ましくない。界面活性剤の添加量はインク受容層を構成するバインダー100gに対して0.001g～5gが好ましく、より好ましくは0.01～3gである。

【0036】

本発明において、上層または下層には、更に、界面活性剤、硬膜剤の他に着色染料、着色顔料、インク染料の定着剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、蛍光増白剤、粘度安定剤、pH調節剤などの公知の各種添加剤を添加することもできる。

【0037】

本発明に於いて、下層と上層を同時重層塗布してもよいし、また下層を塗布乾燥後上層を塗布乾燥してもよい。その場合の塗布方法は、特に限定されず、公知の塗布方法を用いることができる。例えば、スライドリップ方式、カーテン方式、エクストルージョン方式、エアナイフ方式、ロールコーティング方式、ロッドバーコーティング方式等がある。

【0038】

また、水溶性ポリマーを含有する下層及び気相法シリカを含有する上層の塗布後の乾燥は、一旦ゲル状態にせしめた後、低温で乾燥する所謂コールドドライ法により乾燥されるのが好ましい。これはゼラチンのゾル、ゲル化現象を利用し、均質な膜面を形成すべく、低温で乾燥する方法である。乾燥の過程は、原崎勇次著「コーティング工学」（昭和46年度、朝倉書店）、278～281頁に記載されているように材料予熱期間、単位時間当りの溶媒の蒸発量、即ち溶媒の蒸発速度が一定である乾燥プロセスの恒率乾燥期間、その後

10

20

30

40

50

に溶媒の蒸発速度が徐々に低下して、蒸気がほとんどなくなる（つまり、塗膜がほぼ外気の温湿条件下における平衡含水率となる。）までの乾燥プロセスの減率乾燥期間の3つのプロセスに分けられ、さらに必要により調湿期間を設けることもある。通常は約5～8%位の平衡含水率に達した時乾燥完了となるが、乾燥行程中の膜面の温度（この温度を表面湿球温度と称する）を低くすれば、均質な塗膜となり、良質のインク受容層となる。インク受容層塗液を塗布した後、表面湿球温度が塗液のゲル化温度以下で塗布層を冷却セット（ゲル化）し、その後も塗液のゲル化温度以下の温度で受容層を徐々に乾燥させる。溶媒が蒸発し固形分濃度が上昇した後は、セット戻りを起こさない程度に温度を上昇させて乾燥させてもよい。

【0039】

本発明において、インク記録シートは気相法シリカを含有する上層と水溶性ポリマーを含有する下層の少なくとも2層構成であるが、さらにインク吸収層、インク定着層、中間層、保護層等を設けてもよい。

【0040】

本発明に用いられる支持体としては防水性支持体を用いる。防水性支持体としては、透明な支持体も不透明な支持体も用いることができる。透明な支持体としては、従来公知のものがいずれも使用でき、例えばポリエステル樹脂、ジアセテート樹脂、トリアセテート樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリイミド樹脂、セロハン、セルロイド等のフィルムもしくは板およびガラス板等が挙げられ、これらの中でもポリエチレンテレフタレートからなるフィルムが最も好ましく用いられる。

【0041】

このような透明な防水性支持体はその厚さが約10～200 μm 程度のものであることが好ましい。

【0042】

不透明な防水性支持体としては、合成紙、樹脂被覆紙、顔料入り不透明フィルム、発砲フィルム等の従来公知のものがいずれも使用できる。光沢、平滑性の点から樹脂被覆紙、各種フィルムがより好ましいが、手触り感、高級感から写真用支持体に類似の樹脂被覆紙と白色度と強度が高い顔料入りのポリエチレンテレフタレートからなるフィルムがさらに好ましく用いられる。

【0043】

本発明において好ましく用いられる防水性支持体としての樹脂被覆紙を構成する原紙は、特に制限はなく、一般に用いられている紙が使用できるが、より好ましくは例えば写真用支持体に用いられているような平滑な原紙が好ましい。原紙を構成するパルプとしては天然パルプ、再生パルプ、合成パルプ等を1種もしくは2種以上混合して用いられる。この原紙には一般に製紙で用いられているサイズ剤、紙力増強剤、填料、帯電防止剤、蛍光増白剤、染料等の添加剤が配合される。

【0044】

さらに、表面サイズ剤、表面紙力剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、染料、アンカー剤等が表面塗布されていてもよい。

【0045】

また、原紙の厚味に関しては特に制限はないが、紙を抄造中または抄造後カレンダー等にて圧力を印加して圧縮するなどした表面平滑性の良いものが好ましく、その坪量は30～250 g/m^2 が好ましい。

【0046】

樹脂被覆紙の樹脂としては、ポリオレフィン樹脂や電子線で硬化する樹脂を用いることができる。ポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテンなどのオレフィンのホモポリマーまたはエチレン-プロピレン共重合体などのオレフィンの2つ以上からなる共重合体およびこれらの混合物であり、各種の密度、溶融粘度指数（メルトインデックス）のものを単独にあるいはそれらを混合して使用できる。

10

20

30

40

50

【0047】

また、樹脂被覆紙の樹脂中には、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウムなどの白色顔料、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミドなどの脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩、イルガノックス1010、イルガノックス1076などの酸化防止剤、コバルトブルー、群青、セシリアンブルー、フタロシアニンブルーなどのブルーの顔料や染料、コバルトバイオレット、ファストバイオレット、マンガン紫などのマゼンタの顔料や染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤などの各種の添加剤を適宜組み合わせるの
10

【0048】

本発明において好ましく用いられる支持体である樹脂被覆紙は、走行する原紙上にポリオレフィン樹脂の場合は、加熱溶融した樹脂を流延する、いわゆる押出コーティング法により製造され、その両面が樹脂により被覆される。また、電子線により硬化する樹脂の場合は、グラビアコーター、ブレードコーターなど一般に用いられるコーターにより樹脂を塗布した後、電子線を照射し、樹脂を硬化させて被覆する。また、樹脂を原紙に被覆する前に、原紙にコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことが好ましい。支持体のインク受容層が塗布される面（表面）は、その用途に応じて光沢面、マット面などを有し、特に光沢面が優位に用いられる。裏面に樹脂を被覆する必要はないが、カール防止の点から樹脂被覆したほうが好ましい。裏面は通常無光沢面であり、表面あるいは必要に応じて表裏両面にもコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことができる。また、被覆樹脂層の厚味としては特に制限はないが、一般に5～50μmの厚味に表面または表裏両面にコーティングされる。
20

【0049】

本発明における支持体には帯電防止性、搬送性、カール防止性などのために、各種のバックコート層を塗設することができる。バックコート層には無機帯電防止剤、有機帯電防止剤、親水性バインダー、ラテックス、硬化剤、顔料、界面活性剤などを適宜組み合わせる含有せしめることができる。

【0050】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限られるものではない。
30

【0051】

実施例1

支持体として、LBKP（50部）とLBSP（50部）のパルプ配合からなる120g/m²の基紙の表面に低密度ポリエチレン（70部）と高密度ポリエチレン（20部）と酸化チタン（10部）からなる樹脂組成物を25g/m²塗布し、裏面に高密ポリエチレン（50部）と低密度ポリエチレン（50部）からなる樹脂組成物を25g/m²塗布してなる樹脂被覆紙を用意した。

【0052】

上記支持体上に、下記の下層塗布液を塗布乾燥後、上層塗布液を塗布乾燥して、各種インクジェット記録シートを作成した。水溶性ポリマーの種類及び添加量、ならびに無機微粒子の種類及び添加量を表1のようにして各種記録シートを作成した。
40

【0053】

<下層>

水

(固形分濃度が5重量%になるように調整)

水溶性ポリマー

Xg/m²

ジー2-エチルヘキシルスルホコハク酸ソーダ

0.2g/m²

【0054】

10

20

30

40

50

<上層>

水 (固形分濃度が10重量%になるように調整)

無機微粒子 Y g/m²

ポリニアルコール (平均重合度3500、ケ化度88%) Yの20重量%

ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ソーダ 0.2 g/m²

【0055】

【表1】

10

| 記録シート | 下層 水溶性ポリマー(g/m ²) | 上層 無機微粒子(g/m ²) |
|-------|----------------------------------|--------------------------------|
| 比較例1 | ゼラチン(1) | 気相法シリカ(7) |
| 本発明1 | ゼラチン(3) | 気相法シリカ(7) |
| 本発明2 | ゼラチン(5) | 気相法シリカ(7) |
| 本発明3 | ゼラチン(3) | 気相法シリカ(10) |
| 比較例2 | ゼラチン(3) | 気相法シリカ(3) |
| 比較例3 | ゼラチン(3) | 湿式ニタルシリカ(7) |
| 比較例4 | ゼラチン(3) | 2μmの湿式シリカ(7) |
| 比較例5 | ゼラチン(8) | 上層なし |
| 比較例6 | 下層なし | 気相法シリカ(15) |

20

気相法シリカ：アエロシル、平均一次粒子径12nm
湿式ニタルシリカ：平均一次粒子径10~15nm

【0056】

更に比較例として、本発明1の下層を上層に、上層を下層に逆転して塗布したものを比較例7とした。これらの10種類の記録シートについて、インクジェットプリンター(エプソン社製のMJ930)を用いて、インク吸収容量、乾燥性、光沢度を下記の方法で試験した。結果を表2に示す。

【0057】

30

<インク吸収容量>

Y、M、C、Kの各インクの最大インク量の100%吐出時のインクの溢れの状態を目視で観察し、下記の基準で評価した。

：印字直後に全く溢れない。

：印字直後に僅かに溢れているが、約10秒後以内に吸収する。

：印字直後に溢れており、約20秒後以内に吸収する。

×：印字直後に溢れており、吸収するのに30秒以上かかる。

【0058】

<乾燥性>

上記条件で印字後、一定時間経過後、普通紙を重ねて放置し、インクが普通紙に転写しなくなるまでの時間を測定し以下の基準で評価した。

40

：2分以内

：2~4分

：4~6分

×：6分以上

【0059】

<光沢度>

鏡面光沢度測定方法(JIS-Z8741)による60度鏡面光沢を光沢計(日本電色工業(株)製VGS-1D)を用いて測定した。

【0060】

50

【表 2】

| 記録シート | インク吸収容量 | 乾燥性 | 光沢度(%) |
|-------|---------|-----|--------|
| 比較例1 | △ | ○ | 48 |
| 本発明1 | ◎ | ◎ | 52 |
| 本発明2 | ◎ | ◎ | 54 |
| 本発明3 | ◎ | ◎ | 50 |
| 比較例2 | △ | △ | 54 |
| 比較例3 | × | △ | 55 |
| 比較例4 | ○ | ○ | 22 |
| 比較例5 | ○ | × | 60 |
| 比較例6 | ○ | ◎ | 41 |
| 比較例7 | △ | × | 58 |

10

【0061】

上記結果より、本発明の記録シートは、インク吸収容量が多く、かつ乾燥性及び光沢性に優れていることが分かる。

【0062】

実施例 2

実施例 1 の本発明 2 の記録シートに用いた気相法シリカ A に代えて、平均一次粒子径が 7 nm の気相法シリカ、もしくは平均一次粒子径が 20 nm の気相法シリカを用いた以外は本発明 2 の記録シートと同様にして、本発明の 2 種類の記録シートを作成した。実施例 1 と同様に試験した結果、前記 2 種類の記録シートはいずれも本発明 2 の記録シートと同様な結果が得られた。

20

【0063】

実施例 3

実施例 1 の本発明 2 の記録シートに用いたゼラチンに代えて、

(1) ポリビニルピロリドン 5 g/m^2

(2) カルボキシメチルセルロース 5 g/m^2

(3) ゼラチン 2.5 g/m^2 とポリビニルピロリドン 2.5 g/m^2

(4) ゼラチン 2.5 g/m^2 とカルボキシメチルセルロース 2.5 g/m^2

30

を、それぞれ用いる以外は本発明 2 の記録シートと同様にして、本発明の 4 種類の記録シートを作成した。実施例 1 と同様に試験した結果、前記 4 種類の記録シートはいずれも本発明 2 の記録シートと同様な結果が得られた。

【0064】

実施例 4

実施例 1 に従って、表 3 に示すような本発明の記録シートを作成した。

【0065】

【表 3】

| 記録シート | 下層 水溶性ポリマー (g/m^2) | 上層 無機微粒子 (g/m^2) | 条件式 1 ($A \times 2$) + ($B \times 8$) |
|-------|----------------------------------|--------------------------------|--|
| 本発明 4 | ゼラチン (2) | 気相法シリカ (10) | 36 |
| 本発明 5 | ゼラチン (3) | 気相法シリカ (7) | 38 |
| 本発明 6 | ゼラチン (3) | 気相法シリカ (10) | 44 |
| 本発明 7 | ゼラチン (4) | 気相法シリカ (5) | 42 |
| 本発明 8 | ゼラチン (5) | 気相法シリカ (7) | 54 |
| 本発明 9 | ゼラチン (5) | 気相法シリカ (10) | 60 |

40

気相法シリカ A : フェソール、平均一次粒子径 12 nm

【0066】

上記記載の方法で作成した記録シートをインク量の多いインクジェットプロッター（エン

50

キヤド社製のNovaJet PRO、GAインク)を用いて、Y、M、C、Kの各インクの最大インク量の90%吐出で印字し、インク吸収容量、乾燥性及び光沢性を実施例1と同様な方法で評価した。その結果を表4に示す。

【0067】

【表4】

| 記録シート | インク吸収容量 | 乾燥性 | 光沢(%) |
|-------|---------|-----|-------|
| 本発明4 | ○ | ○ | 50 |
| 本発明5 | ○ | ○ | 52 |
| 本発明6 | ◎ | ○ | 50 |
| 本発明7 | ◎ | ○ | 55 |
| 本発明8 | ◎ | ◎ | 54 |
| 本発明9 | ◎ | ◎ | 51 |

10

【0068】

上記結果から、 $(A \times 2) + (B \times 8) > 40$ を満足する層構成にすることによって、更にインク量の多いプロッターに充分適用できることが分かる。特に $(A \times 2) + (B \times 8) > 50$ を満足させることによって、更に大きな効果が得られる。

【0069】

実施例5

実施例4の本発明4～9の記録シートにおいて、下層にコハク酸をゼラチン量に対して10重量%、あるいはリンゴ酸を5重量%添加する以外同様にして本発明10～21の記録シートを作成した。これらの記録シートをインク量の多いインクジェットプロッター(エンキヤド社製のNovaJet PRO、GAインク)を用いて、Y、M、C、Kの各インクの最大インク量の100%吐出で印字し、インク吸収容量、乾燥性及び光沢性を実施例1と同様な方法で評価した。その結果を表5に示す。

20

【0070】

【表5】

| 記録シート | インク吸収容量 | 乾燥性 | 光沢(%) | 加ボ"ン酸 |
|-------|---------|-----|-------|-------|
| 本発明10 | ◎ | ○ | 50 | コハク酸 |
| 本発明11 | ◎ | ○ | 52 | " |
| 本発明12 | ◎ | ◎ | 50 | " |
| 本発明13 | ◎ | ◎ | 55 | " |
| 本発明14 | ◎ | ◎ | 54 | " |
| 本発明15 | ◎ | ◎ | 51 | " |
| 本発明16 | ◎ | ○ | 50 | リンゴ酸 |
| 本発明17 | ◎ | ○ | 52 | " |
| 本発明18 | ◎ | ◎ | 50 | " |
| 本発明19 | ◎ | ◎ | 55 | " |
| 本発明20 | ◎ | ◎ | 54 | " |
| 本発明21 | ◎ | ◎ | 51 | " |

30

40

【0071】

上記結果から、コハク酸、リンゴ酸のような炭素数4以下の脂肪族カルボン酸を下層の水溶性ポリマー層に含有させることによって、インク吐出量を更に増やしても、十分に対応できることが分かる。

【0072】

実施例6

実施例4の本発明9の記録シートの上層に、架橋剤としてホウ酸あるいはグリオキザールをポリビニルアルコールに対して1重量%添加した以外、本発明9と同様にして本発明の

50

記録シート22、23を作成した。実施例4と同様の方法でインク吸収容量、乾燥性及び光沢性を評価した。その結果、インク吸収容量及び乾燥性は、本発明22、23の記録シートは本発明9と同程度であり、光沢性は、更に5%上昇した。この光沢の上昇は、上層に硬膜剤を含有させることによって、インク吸収時に下層が膨潤するのに伴う上層の歪みによる微小な亀裂の発生が防止できたためである。

【0073】

【発明の効果】

本発明のインクジェット記録シートによれば、インク吸収容量、乾燥性及び光沢度を同時に満足することができる。特にインク量の多い高速プロッターに好適に用いられる。また下層に水溶性ポリマーとともに特定のカルボン酸を含有させることによって、更にインク吸収容量及び乾燥性が向上する。また、上層に気相法シリカとともにバインダーとその架橋剤を含有させることによって、微小な亀裂を防止し、光沢を更に向上させることができる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平09 - 066663 (JP, A)
特開平10 - 119424 (JP, A)
特開平10 - 157277 (JP, A)
特開平10 - 193779 (JP, A)
特開平08 - 090900 (JP, A)
特開平11 - 048603 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

B41M 5/00