

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3920643号
(P3920643)

(45) 発行日 平成19年5月30日(2007.5.30)

(24) 登録日 平成19年2月23日(2007.2.23)

(51) Int. Cl.		F I	
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	I O I Y
B 4 1 M 5/52	(2006.01)		
B 4 1 J 2/01	(2006.01)		

請求項の数 5 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2002-1156 (P2002-1156)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成14年1月8日(2002.1.8)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2003-200652 (P2003-200652A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成15年7月15日(2003.7.15)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	平成16年3月10日(2004.3.10)		弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279
			弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	中野 良一
			静岡県富士宮市大中里200番地 富士写
			真フイルム株式会社内

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及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

気相法シリカと、水溶性樹脂と、架橋剤とを含有する色材受容層を支持体上に有するインクジェット記録用シートであって、

前記色材受容層が、

1) ジアリルジメチルカチオンポリマーと、

2) ポリアリルアミン及びポリビニルアミンから選ばれる少なくとも1種と、

3) カルボキシル基、スルホ基及びホスホノ基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有する炭素数が4以上である疎水性有機酸及び前記疎水性有機酸のアンモニウム塩から選ばれる少なくとも1種と、を含有し、

前記2) ポリアリルアミン及びポリビニルアミンから選ばれる少なくとも1種に対する、前記3) 疎水性有機酸及び前記疎水性有機酸のアンモニウム塩から選ばれる少なくとも1種の含有量が、質量比で0.5~2である、インクジェット記録用シート。

【請求項2】

前記色材受容層が、空隙率50~80%の三次元網目構造を有し、前記水溶性樹脂に対する無機微粒子の含有量が、質量比で1.5~10である請求項1に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項3】

前記架橋剤が、ホウ素化合物である請求項1または請求項2に記載のインクジェット記録用シート。

10

20

【請求項 4】

前記疎水性有機酸が、芳香環を有するスルホン酸である請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれかに記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 5】

支持体表面に、色材受容層を有するインクジェット記録用シートの製造方法であって、前記色材受容層が、平均一次粒子径が 20 nm 以下の気相法シリカ、水溶性樹脂、ジアリルジメチルカチオンポリマー、及び前記水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤を含有する第 1 の塗布液を塗布した塗布層を架橋硬化させた層であり、

前記架橋硬化が、前記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前に、ポリアリルアミン及びポリビニルアミンから選ばれる少なくとも 1 種と、カルボキシル基、スルホ基及びホスホノ基から選ばれる少なくとも 1 種の置換基を有する炭素数が 4 以上である疎水性有機酸及び前記疎水性有機酸のアンモニウム塩から選ばれる少なくとも 1 種とを含有し、前記ポリアリルアミン及びポリビニルアミンから選ばれる少なくとも 1 種に対する、前記疎水性有機酸及び前記疎水性有機酸のアンモニウム塩から選ばれる少なくとも 1 種の含有量が、質量比で 0.5 ~ 2 である第 2 の塗布液を、前記塗布層に付与することにより行われることを特徴とするインクジェット記録用シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水性インク、油性インク等の液状インクや、常温では固体であり、熔融液状化させて印画に供する固体状インク等を用いたインクジェット記録に適した被記録材及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、情報産業の急速な発展に伴い、種々の情報処理システムが開発され、その情報システムに適した記録方法および装置も開発され、各々実用化されている。

上記記録方法の中で、インクジェット記録方法は、多種の記録材料に記録可能なこと、ハード（装置）が比較的安価であること、コンパクトであること、静粛性に優れること等の点から、オフィスは勿論、いわゆるホームユースにおいても広く用いられてきている。

【0003】

また、近年のインクジェットプリンタの高解像度化に伴い、いわゆる写真ライクな高画質記録物を得ることも可能になってきた。さらに、ハード（装置）の発展に伴って、インクジェット記録用の記録シートも各種開発されてきている。

上記インクジェット記録用の記録シートに要求される特性としては、一般的に、（1）速乾性があること（インクの吸収速度が大きいこと）、（2）インクドットの径が適正で均一であること（ニジミのないこと）、（3）粒状性が良好であること、（4）ドットの真円性が高いこと、（5）色濃度が高いこと、（6）彩度が高いこと（くすみのないこと）、（7）印画部の耐光性、耐水性が良好なこと、（8）記録シートの白色度が高いこと、（9）記録シートの保存性が良好なこと（長期保存で黄変着色を起こさないこと）、（10）変形しにくく、寸法安定性が良好であること（カールが十分小さいこと）、（11）ハード走行性が良好であること等が挙げられる。更に、いわゆる写真ライクな高画質記録物を得る目的で用いられるフォト光沢紙の用途としては、上記特性に加えて、光沢性、表面平滑性、銀塩写真に類似した印画紙状の風合い等も要求される。

【0004】

これら特性の向上を目的として、色材受容層に多孔質構造を有するインクジェット記録用シートが開発され実用化されている。該インクジェット記録用シートは、多孔質構造を有することによってインク吸収性（速乾性）に優れ、高い光沢を有する。

【0005】

このようなインクジェット記録用シートとして、特開平 2001 - 253165 号公報、

10

20

30

40

50

特開平 8 - 2 1 8 2 7 9 号公報、特開昭 6 3 - 1 6 2 2 7 5 号公報等に、無機微粒子の凝集防止剤としてジアリルジメチルカチオンポリマーを使用したインクジェット記録用シートが開示されているが、経時にじみが未だ大きく、また、光沢感のさらなる向上も望まれる。

また、有機媒染剤として、ポリアリルアミンを使用したインクジェット記録用シートが、特開平 1 1 - 1 1 5 3 0 8 号公報、特開平 1 0 - 1 8 1 1 9 0 号公報に開示されている。前記特開平 1 1 - 1 1 5 3 0 8 号公報においては、無機微粒子の凝集防止剤としてアンモニウムを使用しているが、この場合、印画濃度が低いという問題がある。

【 0 0 0 6 】

【 発明が解決しようとする課題 】

従って、本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、印画濃度を高く維持しつつ、経時にじみがなく、かつ光沢度の高いインクジェット記録用シートを提供することを目的とする。

【 0 0 0 7 】

【 課題を解決するための手段 】

上記課題を解決するための手段は以下の通りである。即ち、

< 1 > 気相法シリカと、水溶性樹脂と、架橋剤とを含有する色材受容層を支持体上に有するインクジェット記録用シートであって、前記色材受容層が、1) ジアリルジメチルカチオンポリマーと、2) ポリアリルアミン及びポリビニルアミンから選ばれる少なくとも1種と、3) カルボキシル基、スルホ基及びホスホノ基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有する炭素数が4以上である疎水性有機酸及び前記疎水性有機酸のアンモニウム塩から選ばれる少なくとも1種とを含有し、前記2) ポリアリルアミン及びポリビニルアミンから選ばれる少なくとも1種に対する、前記3) 疎水性有機酸及び前記疎水性有機酸のアンモニウム塩から選ばれる少なくとも1種の含有量が、質量比で0.5～2である、インクジェット記録用シートである。

【 0 0 0 9 】

< 2 > 前記色材受容層が、空隙率50～80%の三次元網目構造を有し、前記水溶性樹脂に対する無機微粒子の含有量が、質量比で1.5～10である< 1 > に記載のインクジェット記録用シートである。

< 3 > 前記架橋剤が、ホウ素化合物である< 1 > または< 2 > に記載のインクジェット記録用シートである。

< 4 > 前記疎水性有機酸が、芳香環を有するスルホン酸である< 1 > ～< 3 > のいずれかに記載のインクジェット記録用シートである。

【 0 0 1 0 】

< 5 > 支持体表面に、色材受容層を有するインクジェット記録用シートは製造方法であって、前記色材受容層が、平均一次粒子径が20nm以下の気相法シリカ、水溶性樹脂、ジアリルジメチルカチオンポリマー、及び前記水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤を含有する第1の塗布液を塗布した塗布層を架橋硬化させた層であり、前記架橋硬化が、前記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前に、ポリアリルアミン及びポリビニルアミンから選ばれる少なくとも1種と、カルボキシル基、スルホ基及びホスホノ基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有する炭素数が4以上である疎水性有機酸及び前記疎水性有機酸のアンモニウム塩から選ばれる少なくとも1種とを含有し、前記ポリアリルアミン及びポリビニルアミンから選ばれる少なくとも1種に対する、前記疎水性有機酸及び前記疎水性有機酸のアンモニウム塩から選ばれる少なくとも1種の含有量が、質量比で0.5～2である第2の塗布液を前記塗布層に付与することにより行われることを特徴とするインクジェット記録用シートの製造方法である。

【 0 0 1 1 】

【 発明の実施の形態 】

《インクジェット記録用シート》

本発明のインクジェット記録用シートは、気相法シリカと、水溶性樹脂と、架橋剤とを

10

20

30

40

50

含有する色材受容層を支持体上に有するインクジェット記録用シートであって、前記色材受容層が、ジアリルジメチルカチオンポリマーと、ポリアリルアミン及びポリビニルアミンから選ばれる少なくとも1種と、カルボキシル基、スルホ基及びホスホノ基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有する炭素数が4以上である疎水性有機酸及び前記疎水性有機酸のアンモニウム塩から選ばれる少なくとも1種とを含有し、前記ポリアリルアミン及びポリビニルアミンから選ばれる少なくとも1種に対する、前記疎水性有機酸及び前記疎水性有機酸のアンモニウム塩から選ばれる少なくとも1種の含有量が、質量比で0.5～2であることを特徴とする。ジアリルジメチルカチオンポリマーと、ポリアリルアミン及びポリビニルアミンから選ばれる少なくとも1種とを併用することで、経時にじみがなく、かつ、光沢度及び印画濃度の高いインクジェット記録用シートを得ることができる。

10

【0013】

色材受容層

(ジアリルジメチルカチオンポリマー)

ジアリルジメチルカチオンポリマーは、無機微粒子の凝集を防止するために用いられ、ポリアリルアミンと併用することにより、優れた耐経時にじみ性を有すると共に、高い光沢度及び印画濃度を有するインクジェット記録用シートを得ることができる。

【0014】

前記ジアリルジメチルカチオンポリマーとしては、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド等が挙げられ、ジアリルジメチルカチオンポリマーは、それぞれの単量体の単体重合体であってもよいし、共重合体であってもよい。

20

また、上記ジアリルジメチルカチオンポリマーは、他のモノマーとの共重合体であってもよい。該他のモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリルなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル(アルキル基の炭素数が1～18)など)、(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル((メタ)アクリル酸シクロヘキシルなど)、(メタ)アクリル酸アリアルエステル((メタ)アクリル酸フェニルなど)、アラルキルエステル((メタ)アクリル酸ベンジルなど)、置換(メタ)アクリル酸アルキルエステル(例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルなど)、(メタ)アクリアミド類(例えば、(メタ)アクリルアミド、ジメチ(メタ)アクリルアミドなど)、芳香族ビニル類(スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなど)、ビニルエステル類(酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニルなど)、アリルエステル類(酢酸アリルなど)、ハロゲン含有単量体(塩化ビニリデン、塩化ビニルなど)、シアン化ビニル((メタ)アクリロニトリルなど)、オレフィン類(エチレン、プロピレンなど)などの非イオン性単量体が挙げられる。これらの非イオン性単量体は、単独で又は二種以上組み合わせで使用することができる。

30

【0015】

ジアリルジメチルカチオンポリマーの分子量としては、重量平均分子量で2000～10000であることが好ましく、4000～7000であることがより好ましい。分子量が2000以上であることにより、より十分な耐水性をインクジェット記録用シートに付与することができ、10000以下であることにより、粘度の過剰な上昇を抑制してハンドリング適性をより良好に維持することができる。

40

【0016】

ジアリルジメチルカチオンポリマーの含有量としては、無機微粒子100質量部に対して、0.5～30質量部であることが好ましく、1～10質量部であることがより好ましい。ジアリルジメチルカチオンポリマーの含有量が上記範囲にあることにより本発明の効果をより有効に発揮することができる。

【0017】

50

前記ジアリルジメチルカチオンポリマーは、特に限定されないが、水溶性、または、水性エマルジョンタイプなどを好適に使用できる。

また、前記ジアリルジメチルカチオンポリマーは、他のカチオン性ポリマーと併用することもできる。他のカチオン性ポリマーと併用する場合、ジアリルジメチルカチオンポリマーの含有量としては、全カチオン性ポリマー中、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましい。

【0018】

前記他のカチオン性ポリマーとしては、例えば、ジシアンジアミド-ホルマリン重縮合物に代表されるジシアン系カチオン樹脂、ジシアンアミド-ジエチレントリアミン重縮合物に代表されるポリアミン系カチオン樹脂、エピクロルヒドリン-ジメチルアミン付加重合物、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド-SO₂共重合体、ジアリルアミン塩-SO₂共重合体、ジメチルアリルアンモニウムクロライド重合体、アリルアミン塩の重合体、ジアルキルアミノエチル(メタ)アクリレート4級塩重合体、アクリルアミド-ジアリルアミン塩共重合体等のポリカチオン系カチオン樹脂などが挙げられ、モノメチルジアリルアンモニウムクロライドおよびポリアミンが好ましく、耐水性の点からモノメチルアンモニウムクロライドが特に好ましい。該カチオン性ポリマーは、単独で併用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

【0019】

(ポリアリルアミン、ポリビニルアミン)

本発明のインクジェット記録用シートにおいては、前記ジアリルジメチルカチオンポリマーとの併用による、耐経時ニジミ性、光沢度及び印画濃度の向上を図るために、ポリアリルアミン及びポリビニルアミンから選ばれる少なくとも1種(これらの塩、及び変性体を含む)を含有する。

20

前記ポリアリルアミン及びポリビニルアミン(有機媒染剤)は、アニオン性染料を色材として有する液状インクとの間で相互作用し色材を安定化し、耐水性や耐経時にじみ性を特に向上させることができる。

【0020】

ポリアリルアミンの分子量としては、重量平均分子量で3000~30000であることが好ましく、5000~20000であることがより好ましい。ポリビニルアミンの分子量としては、重量平均分子量で3000~30000であることが好ましく、5000~20000であることがより好ましい。分子量が上記範囲にあることにより、耐水性や耐経時にじみ性をより十分に向上させることができる。

30

【0021】

前記ポリアリルアミンの塩としては、塩酸塩、硫酸塩等の無機酸塩、酢酸塩、トルエンスルホン酸塩、メタンスルホン酸塩等の有機酸塩等が挙げられる。

前記ポリビニルアミンの塩としては、前記ポリアリルアミンと同様の塩が挙げられる。。

【0022】

前記ポリアリルアミン変性体は、アクリルニトリル、クロロメチルスチレン、TEMPO、エポキシヘキサソール等をポリアリルアミンに2~50mol%付加したものであり、好ましくは、アクリルニトリル、クロロメチルスチレンの5~10mol%付加物であり、特にポリアリルアミンの5~10mol%アクリルニトリル付加物が、オゾン褪色性防止効果を発揮する観点から好ましい。

40

前記ポリビニルアミンの変性体は、前記ポリアリルアミン変性体と同様である。

【0023】

ポリアリルアミン又はポリビニルアミンの含有量(併用する場合は総含有量)としては、無機微粒子100質量部に対して、1~5質量部であることが好ましく、1.25~3.75質量部であることがより好ましい。ポリアリルアミンの含有量が上記範囲にあることにより本発明の効果をより有効に発揮することができる。

【0024】

また、前記ポリアリルアミン及びポリビニルアミンは、他の有機媒染剤と併用することも

50

できる。他の有機媒染剤と併用する場合、ポリアリルアミン又はポリビニルアミンの含有量（併用する場合は総含有量）としては、全有機媒染剤中、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましい。

前記他の有機媒染剤（カチオン性媒染剤）としては、カチオン性基として、第1級～第3級アミノ基、または第4級アンモニウム塩基を有するポリマー媒染剤が好適に用いられるが、カチオン性の非ポリマー媒染剤を使用することもできる。

上記ポリマー媒染剤としては、第1級～第3級アミノ基およびその塩、または第4級アンモニウム塩基を有する単量体（媒染モノマー）の単独重合体や、該媒染モノマーと他のモノマー（以下、「非媒染モノマー」という。）との共重合体または縮重合体として得られるものが好ましい。また、これらのポリマー媒染剤は、水溶性ポリマー、または水分散性のラテックス粒子のいずれの形態でも使用できる。

10

【0025】

上記単量体（媒染モノマー）としては、例えば、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチル-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチル-m-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-エチル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジエチル-N-メチル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-n-プロピル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-n-オクチル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジエチル-N-ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-(4-メチル)ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-フェニル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、

20

【0026】

トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムブロマイド、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムブロマイド、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムアセテート、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムアセテート、N,N,N-トリエチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N,N,N-トリエチル-N-2-(3-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N,N-ジエチル-N-メチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N,N-ジエチル-N-メチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムアセテート、

30

【0027】

N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドのメチルクロライド、エチルクロライド、メチルブロマイド、エチルブロマイド、メチルアイオダイド若しくはエチルアイオダイドによる4級化物、またはそれらのアニオンを置換したスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、酢酸塩若しくはアルキルカルボン酸塩等が挙げられる。

40

【0028】

具体的には、例えば、モノメチルジアリルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(アクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(アクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-(メタクリロイルオキシ)プロピルアンモニウムク

50

ロライド、トリエチル - 3 - (メタクリロイルオキシ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル - 2 - (メタクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル - 2 - (メタクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル - 2 - (アクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル - 2 - (アクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル - 3 - (メタクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル - 3 - (アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル - 3 - (アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、

【0029】

N, N - ジメチル - N - エチル - 2 - (メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、N, N - ジエチル - N - メチル - 2 - (メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、N, N - ジメチル - N - エチル - 3 - (アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル - 2 - (メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムプロマイド、トリメチル - 3 - (アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムプロマイド、トリメチル - 2 - (メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムスルホネート、トリメチル - 3 - (アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムアセテート等を挙げることができる。

その他、共重合可能なモノマーとして、N ビニルイミダゾール、N ビニル - 2 - メチルイミダゾール等も挙げられ。

【0030】

上記非媒染モノマーとは、第1級～第3級アミノ基およびその塩、または第4級アンモニウム塩基等の塩基性あるいはカチオン性部分を含まず、インクジェットインク中の染料と相互作用を示さない、あるいは相互作用が実質的に小さいモノマーをいう。

上記非媒染モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル；(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等の(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル；(メタ)アクリル酸フェニル等の(メタ)アクリル酸アリールエステル；(メタ)アクリル酸ベンジル等のアラルキルエステル；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等のビニルエステル類；酢酸アリル等のアリルエステル類；塩化ビニリデン、塩化ビニル等のハロゲン含有単量体；(メタ)アクリロニトリル等のシアン化ビニル；エチレン、プロピレン等のオレフィン類、等が挙げられる。

【0031】

上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、アルキル部位の炭素数が1～18の(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアрил等が挙げられる。中でも、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタ

アクリレート、エチルメタアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレートが好ましい。

上記非媒染モノマーも、一種単独で、または二種以上組合せて使用できる。

【0032】

更に、ポリマー媒染剤として、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ポリメタクリロイルオキシエチル - α - ヒドロキシエチルジメチルアンモニウムクロライド、ポリエチレニミン、ポリアミド - ポリアミン樹脂、カチオン化でんぷん、ジシアンジアミドホルマリン縮合物、ジメチル - 2 - ヒドロキシプロピルアンモニウム塩重合体、ポリアミジン等も好ましいものとして挙げることができる。

【0033】

10

20

30

40

50

(疎水性有機酸)

本発明では、特に経時での着色（ファイル黄変）防止の観点から、前記ジアリルジメチルカチオンポリマーに加えて、カルボキシル基、スルホ基及びホスホノ基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有する炭素数が4以上である疎水性有機酸、及び前記疎水性有機酸のアンモニウム塩を含有する。前記疎水性有機酸の炭素数は4以上であることが好ましく、5以上であることがさらに好ましい。また、酸の価数に制限はなく、多価の酸やポリマー酸でもよい。また、これらの疎水性有機酸の含有量は、酸の種類により異なり、膜面のpHが適当になるように量を調節して用いることが好ましい。

【0034】

前記疎水性有機酸は、酸性基として、カルボキシル基、スルホ基(-SO₃H)、ホスホノ基(-PO(OH)₂)を有するものであり、特にスルホン酸が好ましい。また、酸性基は一分子中に二個以上有していてもよい。具体的に好ましい疎水性有機酸としては、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、安息香酸、ナフタレンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸、ナフタレントリスルホン酸、プロバギル酸、スチレンスルホン酸、2-エチルヘキサン酸、シクロヘキシルカルボン酸等が挙げられ、これらのアンモニウム塩も好ましい。特に、トルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸アンモニウムが好ましい。

10

【0035】

また、炭素数が4以上の疎水性有機酸（アンモニウム塩）のインクジェット記録用シートにおける総含有量としては、有機媒染剤100質量部に対して50～200質量部であるが、60～180であることがより好ましい。総含有量が50質量部以上であることにより、ファイル黄変の発生をより十分に抑制することができ、200質量部以下であることにより、経時ニジミを抑制し、インク吸収性の悪化を防止することができる。

20

【0036】

(無機微粒子)

本発明のインクジェット記録用シートは、気相法シリカを含むが、含水シリカ微粒子、コロイダルシリカ、二酸化チタン、硫酸バリウム、珪酸カルシウム、ゼオライト、カオリナイト、ハロイサイト、雲母、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、ペーナイト、擬ペーナイト等の他の無機微粒子を更に含有することが好ましい。

なお、前記無機微粒子は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。前記気相法シリカと他の無機微粒子を併用する場合、全無機微粒子中、気相法シリカの含有量は90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがより好ましい。

30

【0037】

シリカ微粒子は、通常その製造法により湿式法粒子と乾式法（気相法）粒子とに大別される。上記湿式法では、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主流である。一方、気相法は、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）、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酸化し、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主流であり、「気相法シリカ」とは当該気相法によって得られた無水シリカ微粒子を意味する。

【0038】

上記気相法シリカは、上記含水シリカと表面のシラノール基の密度、空孔の有無等に相違があり、異なった性質を示すが、空隙率が高い三次元構造を形成するのに適している。この理由は明らかではないが、含水シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が5～8個/nm²で多く、シリカ微粒子が密に凝集（アグリゲート）し易く、一方、気相法シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が2～3個/nm²であり少ないことから疎な軟凝集（フロキュレート）となり、その結果、空隙率が高い構造になるものと推定される。

40

【0039】

上記気相法シリカは、比表面積が特に大きいので、インクの吸収性、保持の効率がよく、また、屈折率が低いので、適切な粒子径まで分散をおこなえば受容層に透明性を付与でき

50

、高い色濃度と良好な発色性が得られるという特徴がある。受容層が透明であることは、OHP等透明性が必要とされる用途のみならず、フォト光沢紙等の記録用シートに適用する場合でも、高い色濃度と良好な発色性光沢を得る観点で重要である。

【0040】

上記気相法シリカの平均一次粒子径としては30nm以下が好ましく、20nm以下がさらに好ましく、10nm以下が特に好ましく、3~10nmが最も好ましい。上記気相法シリカは、シラノール基による水素結合によって粒子同士が付着しやすいため、平均一次粒子径が30nm以下の場合に空隙率の大きい構造を形成することができ、インク吸収特性を効果的に向上させることができる。

【0041】

(水溶性樹脂)

また、本発明のインクジェット記録用シートは水溶性樹脂を含む。前記水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、セルロース系樹脂〔メチルセルロース(MC)、エチルセルロース(EC)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)、カルボキシメチルセルロース(CMC)等〕、キチン類、キトサン類、デンプン；エーテル結合を有する樹脂であるポリエチレンオキサイド(PEO)、ポリプロピレンオキサイド(PPO)、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリビニルエーテル(PVE)；アミド基またはアミド結合を有する樹脂であるポリアクリルアミド(PAAM)、ポリビニルピロリドン(PVP)、並びに、解離性基としてカルボキシル基を有する、ポリアクリル酸塩、マレイン酸樹脂、アルギン酸塩、ゼラチン類等を含むことが好ましく、これら

の中でもポリビニルアルコールを含むことが特に好ましい。
なお、前記水溶性樹脂は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。前記ポリビニルアルコールと他の水溶性樹脂を併用する場合、全水溶性樹脂中、ポリビニルアルコールの含有量は、90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがより好ましい。

【0042】

前記ポリビニルアルコールとしては、ポリビニルアルコール(PVA)に加えて、カチオン変性ポリビニルアルコール、アニオン変性ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールおよびその他ポリビニルアルコールの誘導体も含まれる。上記ポリビニルアルコールは1種単独でもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0043】

前記PVAは、その構造単位に水酸基を有するが、この水酸基とシリカ微粒子表面のシラノール基とが水素結合を形成して、シリカ微粒子の二次粒子を鎖単位とする三次元網目構造を形成しやすくする。これは上記三次元網目構造の形成によって、空隙率の高い多孔質構造の色材受容層を形成しうると考えられる。

インクジェット記録において、上述のようにして得た多孔質の色材受容層は、毛細管現象によって急速にインクを吸収し、インクニジミのない真円性の良好なドットを形成することができる。

【0044】

前記ポリビニルアルコールの含有量としては、該含有量の過少による、膜強度の低下や、乾燥時のひび割れを防止し、さらに、該含有量の過多によって、該空隙が樹脂によってふさがれやすくなり、空隙率が減少することでインク吸収性が低下するのを防止する観点から、色材受容層の全固形分質量に対して、9~40質量%が好ましく、16~33質量%がさらに好ましい。

【0045】

上記ポリビニルアルコールは、ひび割れ防止の観点から数平均重合度が1800以上が好ましく、2000以上がさらに好ましい。また、透明性や色材受容層用塗布液の粘度の観点から、鹼化度90%以上のPVAがさらに好ましく、鹼化度95%以上のPVAが特に好ましい。

【0046】

- 気相法シリカとポリビニルアルコールとの含有比 -

気相法シリカ（他の無機微粒子と併用する場合には全無機微粒子； i ）とポリビニルアルコール（他の水溶性樹脂と併用する場合には全水溶性樹脂； p ）との含有比〔 P/B 比（ $i:p$ ）〕、ポリビニルアルコール質量部に対する気相法シリカの質量は、色材受容層の膜構造にも大きな影響を与える。即ち、 P/B 比が大きくなると、空隙率、細孔容積、表面積（単位質量当り）が大きくなる。

具体的には、上記 P/B 比（ $i:p$ ）としては、該 P/B 比が大きすぎることに起因する、膜強度の低下や、乾燥時のひび割れを防止し、さらに、該 P/B 比が小さすぎることによって、該空隙が樹脂によってふさがれやすくなり、空隙率が減少することでインク吸収性が低下するのを防止する観点から、 $1.5:1 \sim 10:1$ が好ましい。

10

【0047】

インクジェットプリンターの搬送系を通過する場合、記録用シートに応力が加わることがあるので、色材受容層には十分な膜強度を有していることが必要である。さらにシート状に裁断加工する場合、色材受容層の割れ、剥がれ等を防止する上でも色材受容層には十分な膜強度を有していることが必要である。

この場合、上記 P/B 比としては $5:1$ 以下が好ましく、インクジェットプリンターで高速インク吸収性をも確保する観点からは、 $2:1$ 以上であることが好ましい。

【0048】

例えば、平均一次粒子径が 20 nm 以下の無水シリカ微粒子と水溶性樹脂とを P/B 比 $2:1 \sim 5:1$ で水溶液中に完全に分散した塗布液を支持体上に塗布し、該塗布層を乾燥した場合、シリカ微粒子の二次粒子を鎖単位とする三次元網目構造が形成され、平均細孔径が 30 nm 以下、空隙率が $50\% \sim 80\%$ 、細孔比容積 0.5 ml/g 以上、比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の、透光性の多孔質膜を容易に形成することができる。

20

【0049】

（架橋剤）

本発明のインクジェット記録用シートは、無機微粒子（気相法シリカ）および水溶性樹脂（ PVA ）を含む塗布層（多孔質層）に、更に前記水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤を含む。

【0050】

上記水溶性樹脂を架橋しうる架橋剤としては、色材受容層に用いられる水溶性樹脂との関係で好適な物を適宜選択すればよいが、中でも、架橋反応が迅速である点から、ホウ素化合物が好ましく、該ホウ素化合物としては、例えば、硼砂、硼酸、硼酸塩（例えば、オルト硼酸塩、 $InBO_3$ 、 $SrBO_3$ 、 YBO_3 、 $LaBO_3$ 、 $Mg_3(BO_3)_2$ 、 $Co_3(BO_3)_2$ 、二硼酸塩（例えば、 $Mg_2B_2O_5$ 、 $Co_2B_2O_5$ ）、メタ硼酸塩（例えば、 $LiBO_2$ 、 $Ca(BO_2)_2$ 、 $NaBO_2$ 、 KBO_2 ）、四硼酸塩（例えば、 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ）、五硼酸塩（例えば、 $KB_5O_8 \cdot 4H_2O$ 、 $Ca_2B_6O_{11} \cdot 7H_2O$ 、 CsB_5O_5 ）等を挙げることができる、これらの中でも、ポリビニルアルコールと速やかに架橋反応を起こす点で、硼砂、硼酸、硼酸塩が好ましく、硼酸塩がより好ましい。

30

また、グリオキザール、メラミン・ホルムアルデヒド（例えば、メチロールメラミン、アルキル化メチロールメラミン）、メチロール尿素、レゾール樹脂、ポリイソシアネート、エポキシ樹脂等を用いることもできる。

40

【0051】

例えば、上記ポリビニルアルコールにゼラチンを併用する場合には、ゼラチンの硬膜剤として知られている、下記化合物を架橋剤して使用することができる。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等のアルデヒド系化合物；ジアセチル、シクロペンタンジオン等のケトン系化合物；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、2,4-ジクロロ-6-S-トリアジン・ナトリウム塩等の活性ハロゲン化合物；ジビニルスルホン酸、1,3-ビニルスルホニル-2-プロパノール、 N,N' -エチレンビス（ビニルスルホニルアセタミド）、

50

1, 3, 5 - トリアクリロイル - ヘキサヒドロ - S - トリアジン等の活性ビニル化合物 ;
ジメチロ - ル尿素、メチロールジメチルヒダントイン等の N - メチロール化合物 ;

【 0 0 5 2 】

1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート系化合物 ; 米国特許明細書
第 3 0 1 7 2 8 0 号、同第 2 9 8 3 6 1 1 号に記載のアジリジン系化合物 ; 米国特許明細
書第 3 1 0 0 7 0 4 号に記載のカルボキシイミド系化合物 ; グリセロールトリグリシジル
エーテル等のエポキシ系化合物 ; 1, 6 - ヘキサメチレン - N, N' - ビスエチレン尿素
等のエチレンイミノ系化合物 ; ムコクロール酸、ムコフェノキシクロール酸等のハロゲン化カ
ルボキシアアルデヒド系化合物 ; 2, 3 - ジヒドロキシジオキサンのジオキサン系化合物
 ; クロム明ばん、カリ明ばん、硫酸ジルコニウム、酢酸クロム等である。

10

尚、上記架橋剤は、一種単独でも、2種以上を組合わせてもよい。

【 0 0 5 3 】

インクジェット記録用シートにおける色材受容層を第 1 の塗布液と第 2 の塗布液を使用し
て作製する場合、架橋剤は、第 1 の塗布液に含有させてもよいし、第 2 の塗布液に含有さ
せてもよい。

架橋剤の含有量としては、前記水溶性樹脂に対して 2 ~ 4 0 質量 % であることが好ましく
、 3 ~ 3 0 質量 % であることがより好ましい。

なお、第 1 の塗布液及び第 2 の塗布液については後述する。

【 0 0 5 4 】

(界面活性剤)

20

本発明のインクジェット記録用シートは、界面活性剤を含有することが好ましい。インク
ジェット記録用シートにおける色材受容層を第 1 の塗布液と第 2 の塗布液を使用して作製
する場合、第 1 の塗布液はノニオン若しくは両性界面活性剤を含有し、第 2 の塗布液はノ
ニオン系界面活性剤を含有することが好ましい。

【 0 0 5 5 】

上記ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルおよびポリ
オキシアルキレンアルキルフェニルエーテル類 (例えば、ジエチレングリコールモノエチ
ルエーテル、ジエチレングリーコールジエチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエ
ーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエ
ーテル等)、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸
エステル類 (例えば、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタン
トリオレート等)、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類 (例えば、ポリオキ
シエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポ
リオキシエチレンソルビタントリオレート等)、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸
エステル類 (例えば、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット等)、グリセリン
脂肪酸エステル類 (例えば、グリセロールモノオレート等)、ポリオキシエチレングリセ
リン脂肪酸エステル類 (モノステアリン酸ポリオキシエチレングリセリン、モノオレイン
酸ポリオキシエチレングリセリン等)、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類 (ポリエチ
レングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノオレート等)、ポリオキシ
エチレンアルキルアミン等が挙げられ、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類が好ま
しい。該ノニオン系界面活性剤は、第 1 の塗布液および第 2 の塗布液において使用する
ことができる。また、上記ノニオン系界面活性剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併
用してもよい。また、第 1 および第 2 の塗布液の両液にノニオン系界面活性剤を用いる場
合、同一のものでよいし、異なる種類のものであってもよい。

30

40

【 0 0 5 6 】

上記両性界面活性剤としては、アミノ酸型、カルボキシアンモニウムベタイン型、スルホ
ンアンモニウムベタイン型、アンモニウム硫酸エステルベタイン型、イミダゾリウムベタ
イン型等が挙げられ、例えば、米国特許第 3, 8 4 3, 3 6 8 号明細書、特開昭 5 9 - 4
9 5 3 5 号公報、同 6 3 - 2 3 6 5 4 6 号公報、特開平 5 - 3 0 3 2 0 5 号公報、同 8 -
2 6 2 7 4 2 号公報、同 1 0 - 2 8 2 6 1 9 号公報等に記載されているものを好適に使用

50

できる。該両性界面活性剤としては、アミノ酸型両性界面活性剤が好ましく、該アミノ酸型両性界面活性剤としては、特開平5-303205号公報に記載されているように、例えば、アミノ酸（グリシン、グルタミン酸、ヒスチジン酸等）から誘導体化されたものであり、長鎖のアシル基を導入したN-アミノアシル酸およびその塩が挙げられる。上記両性界面活性剤は1種で使用してもよく、2種以上を併用してもよく、さらに、上記ノニオン系界面活性剤と併用してもよい。

【0057】

第1の塗布液におけるノニオン若しくは両性界面活性剤の含有量としては、0.01~1%が好ましく、特に好ましくは0.03~0.6%である。また、第2の塗布液におけるノニオン系界面活性剤の含有量としては、0.001~0.5%が好ましく、特に好ましくは0.05~0.3%である。

10

【0058】

（高沸点有機溶媒）

上記第1の塗布液に上記ノニオン若しくは両性界面活性剤と高沸点有機溶剤とを含有させることで、インクジェット記録用シートのカールを平坦に保つことができる。

上記高沸点有機溶剤は水溶性のものが好ましく、該水溶性の高沸点有機溶剤としては、例えば、エチレングリコール、ポリピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（DEGMBE）、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、グリセリンモノメチルエーテル、1,2,3-ブタントリオール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,4-ペンタントリオール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、トリエタノールアミン、ポリエチレングリコール（重量平均分子量が400以下）等のアルコール類が挙げられ、好ましくはジエチレングリコールモノブチルエーテル（DEGMBE）である。

20

【0059】

上記高沸点有機溶剤の第1の塗布液中の含有量としては、0.05~1%が好ましく、特に好ましくは0.1~0.6%である。

【0060】

（オゾン褪色防止剤）

また、本発明のインクジェット記録用シートは、チオウレア、または、チオシアン酸塩等のオゾン褪色防止剤を含有することで、さらにオゾン褪色を防止することができる。

30

上記チオウレアとしては、グアニルチオウレアが挙げられる。

上記チオシアン酸塩としては、例えば、チオシアン酸アンモニウム、チオシアン酸亜鉛、チオシアン酸カルシウム、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸マグネシウム、チオシアン酸アルミニウム、チオシアン酸リチウム、チオシアン酸銀、チオシアン酸クロロメチル、チオシアン酸コバルト、チオシアン酸銅、チオシアン酸鉛、チオシアン酸バリウム、チオシアン酸ベンジル等が挙げられる。上記チオウレアおよびチオシアン酸塩は1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0061】

本発明において上記チオウレア、または、チオシアン酸塩は第1の塗布液および第2の塗布液のいずれに添加してもよいが、液安定性の点から第2の塗布液に添加して色材受容層に付与するのが好ましい。上記チオウレア、または、チオシアン酸塩の色材受容層中の含有量としては、1~20質量%が好ましく、特に好ましくは2~10質量%である。該含有量が1質量%より少ないとオゾン褪色防止効果を十分に発揮することが困難となり、20質量%を超えるとひび割れが発生する場合がある。

40

【0062】

（他の成分）

本発明のインクジェット記録用シートには、必要に応じて下記成分を含んでいてもよい。色材の劣化を抑制する目的で、各種の紫外線吸収剤、酸化防止剤、一重項酸素クエンチャー等の褪色防止剤を含んでいてもよい。

上記紫外線吸収剤としては、桂皮酸誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾリル

50

フェノール誘導体等が挙げられる。例えば、 α -シアノ-フェニル桂皮酸ブチル、 o -ベンゾトリアゾールフェノール、 o -ベンゾトリアゾール- p -クロロフェノール、 o -ベンゾトリアゾール-2,4-ジ- t -ブチルフェノール、 o -ベンゾトリアゾール-2,4-ジ- t -オクチルフェノール等が挙げられる。ヒンダートフェノール化合物も紫外線吸収剤として使用でき、具体的には少なくとも2位または6位のうち1ヵ所以上が分岐アルキル基で置換されたフェノール誘導体が好ましい。

【0063】

また、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、オキザリックアシッドアニリド系紫外線吸収剤等も使用できる。例えば、特開昭47-10537号公報、同58-111942号公報、同58-212844号公報、同59-19945号公報、同59-46646号公報、同59-109055号公報、同63-53544号公報、特公昭36-10466号公報、同42-26187号公報、同48-30492号公報、同48-31255号公報、同48-41572号公報、同48-54965号公報、同50-10726号公報、米国特許第2,719,086号明細書、同3,707,375号明細書、同3,754,919号明細書、同4,220,711号明細書等に記載されている。

10

【0064】

蛍光増白剤も紫外線吸収剤として使用でき、例えば、クマリン系蛍光増白剤等が挙げられる。具体的には、特公昭45-4699号公報、同54-5324号公報等に記載されている。

20

【0065】

上記酸化防止剤としては、ヨーロッパ公開特許第223739号公報、同309401号公報、同309402号公報、同310551号公報、同第310552号公報、同第459416号公報、ドイツ公開特許第3435443号公報、特開昭54-48535号公報、同60-107384号公報、同60-107383号公報、同60-125470号公報、同60-125471号公報、同60-125472号公報、同60-287485号公報、同60-287486号公報、同60-287487号公報、同60-287488号公報、同61-160287号公報、同61-185483号公報、同61-211079号公報、同62-146678号公報、同62-146680号公報、同62-146679号公報、同62-282885号公報、同62-262047号公報、同63-051174号公報、同63-89877号公報、同63-88380号公報、同66-88381号公報、同63-113536号公報、

30

【0066】

同63-163351号公報、同63-203372号公報、同63-224989号公報、同63-251282号公報、同63-267594号公報、同63-182484号公報、特開平1-239282号公報、特開平2-262654号公報、同2-71262号公報、同3-121449号公報、同4-291685号公報、同4-291684号公報、同5-61166号公報、同5-119449号公報、同5-188687号公報、同5-188686号公報、同5-110490号公報、同5-1108437号公報、同5-170361号公報、特公昭48-43295号公報、同48-33212号公報、米国特許第4814262号、同第4980275号公報等に記載のものが挙げられる。

40

【0067】

具体的には、6-エトキシ-1-フェニル-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-フェニル-2,2,4-トリメチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2,2,4-トリメチル-1,2,3,4,4-テトラヒドロキノリン、シクロヘキサ酸ニッケル、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサ、2-メチル-4-メトキシ-ジフェニルアミン、1-メチル-2-フェニルインドー

50

ル等が挙げられる。

【0068】

上記褪色性防止剤は、単独でも2種以上を併用してもよい。この上記褪色性防止剤は、水溶性化、分散、エマルジョン化してもよく、マイクロカプセル中に含ませることもできる。

上記褪色性防止剤の添加量としては、色材受容層塗布液の0.01~10質量%が好ましい。

【0069】

また、無機微粒子の分散性を高める目的で、各種無機塩類、pH調整剤として酸やアルカリ等を含んでいてもよい。

更に、表面の摩擦帯電や剥離帯電を抑制する目的で、電子導電性を持つ金属酸化物微粒子を、表面の摩擦特性を低減する目的で各種のマット剤を含んでいてもよい。

【0070】

色材受容層の形成方法

本発明のインクジェット記録用シートは、支持体表面に色材受容層を有することが好ましい。

また、前記色材受容層は、平均一次粒子径が20nm以下の上記無機微粒子、上記水溶性樹脂、上記ジアリルジメチルカチオンポリマー、及び前記水溶性樹脂を架橋し得る上記架橋剤を含有する第1の塗布液を塗布した塗布層を架橋硬化させた層であり、前記架橋硬化が、(1)前記塗布液を塗布すると同時に、(2)前記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前、又は(3)前記塗布液を塗布して形成される塗布層を乾燥して塗膜を形成した後、のいずれかのときに、上記ポリアリルアミン及びポリビニルアミンから選ばれる少なくとも1種と、上記炭素数が4以上である疎水性有機酸及び前記疎水性有機酸のアンモニウム塩から選ばれる少なくとも1種とを含有する第2の塗布液を前記塗布層又は塗膜に付与することにより行われることが好ましい。

【0071】

上記のように製造されたインクジェット記録用シートにおいては、ポリアリルアミン及びポリビニルアミンから選ばれる少なくとも1種(媒染剤)を別途(第2の塗布液に含有させて)塗布することにより、色材受容層の耐水性を向上させることができる。即ち、上記媒染剤を色材受容層用の塗布液に添加すると、該媒染剤はカチオン性であるので、表面にアニオン電荷を持つ気相法シリカとの共存下では凝集を生ずる場合があるが、媒染剤を含む第2の塗布液と色材受容層用塗布液(第1の塗布液)とをそれぞれを独立に調製し、個々に塗布する方法を採用すれば、無機微粒子の凝集を考慮する必要がなく、媒染剤の選択範囲が広がる。また、上記のように製造されたインクジェット記録用シートは、塗布層が乾燥する間に発生するひび割れの発生を効果的に防止することができる。即ち、上記第1の塗布液が塗布されたと同時に、あるいは塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に第2の塗布液が塗布層内に浸透し、塗布層内のポリビニルアルコールと速やかに反応し、ポリビニルアルコールをゲル化(硬化)させることにより、塗布層の膜強度を即時に大幅に向上させる。

【0072】

本発明において、気相法シリカと、ジアリルジメチルカチオンポリマーと、PVAと、架橋剤と、ノニオン若しくは両性界面活性剤と、高沸点有機溶剤とを含む第1の塗布液は、例えば、以下のようにして調製できる。

即ち、気相法シリカを水中に添加して、カチオン性樹脂を更に添加して、高圧ホモジナイザー、サンドミル等で分散した後、架橋剤を加える。その後、ポリビニルアルコール水溶液(例えば、気相法シリカの1/3程度の質量のPVAとなるように)を加え、さらにノニオン若しくは両性界面活性剤、高沸点有機溶剤を添加し、攪拌することで調製することができる。得られた塗布液は均一ゾルであり、これを下記塗布方法で支持体上に塗布形成することにより、三次元網目構造を有する多孔質性の色材受容層を形成することができる。

10

20

30

40

50

なお、架橋剤をポリビニルアルコール（水溶性樹脂）を加える前に添加する（架橋剤を薄めた後にポリビニルアルコールを加える）ことにより、部分的にポリビニルアルコールが架橋されてシート表面にひび割れが発生することを防止することができる。

【0073】

また、上記のように製造するインクジェット記録用シートにおける第1の塗布液は、pHが5以下であることが好ましく、4.2以下であることがより好ましく、3.7以下であることがさらに好ましい。第1の塗布液のpHが5以下であることにより、画像の印画濃度、鮮鋭性、及び光沢感の向上を効果的に図ることができる。第1の塗布液のpHは、カチオン性樹脂の種類や添加量を適宜選定することで5以下に調整することができる。また、無機の酸やアルカリを添加して調整してもよい。

10

上記第1の塗布液（色材受容層用塗布液）には、必要に応じて、更に、pH調整剤、帯電防止剤等を添加することもできる。

【0074】

第1の塗布液（色材受容層用塗布液）の塗布は、例えば、エクストルージョンダイコータ、エアードクターコータ、ブレードコータ、ロッドコータ、ナイフコータ、スクイズコータ、リバースロールコータ、パーコータ等の公知の塗布方法によりおこなうことができる。

【0075】

第1の塗布液を塗布した後、該塗布層に第2の塗布液が塗布されるが、第2の塗布液は、塗布後の塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に付与することがより好ましい。

20

なお、第2の塗布液は、pHが8.5以上であることが好ましく、9.0以上であることがより好ましく、更に9.2以上であることが好ましい。第2の塗布液のpHが8.5以上であることにより色材受容層のひび割れをより十分に防止することができる。

【0076】

ここで、「塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前」とは、通常、色材受容層塗布液の塗布直後から数分間を指し、この間においては、塗布された塗布層中の溶剤の含有量が時間に比例して減少する現象である恒率乾燥速度を示す。該恒率乾燥速度を示す時間については、化学工学便覧（p.707～712、丸善（株）発行、昭和55年10月25日）に記載されている。

【0077】

上記の通り、第1の塗布液の塗布後、その塗布層が減率乾燥速度を示すようになるまで乾燥されるが、該乾燥は一般に50～180で0.5～10分間（好ましくは、0.5～5分間）おこなわれる。この乾燥時間としては、当然塗布量により異なるが上記範囲が適当である。

30

【0078】

上記塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に第2の塗布液を付与する方法としては、（1）第2塗布液を塗布層上に更に塗布する方法、（2）スプレー等の方法によって噴霧する方法、（3）第2の塗布液中に、該塗布層が形成された支持体を浸漬する方法、等が挙げられる。

【0079】

上記方法（1）において、第2の塗布液を塗布する方法としては、例えば、カーテンフローコータ、エクストルージョンダイコータ、エアードクターコーター、ブレードコータ、ロッドコータ、ナイフコータ、スクイズコータ、リバースロールコータ、パーコータ等の公知の塗布方法を利用することができる。しかし、エクストリュージョンダイコータ、カーテンフローコータ、パーコータ等のように、既に形成されている塗布層にコータが直接接触しない方法を利用することが好ましい。

40

【0080】

色材受容層に付与する、第1の塗布液の塗布量としては、150～250g/m²であることが好ましく、160～220g/m²であることがより好ましい。色材受容層に付与する、第2の塗布液の塗布量としては、5～40g/m²であることが好ましく、10～

50

30 g / m²であることがより好ましい。

【0081】

第2の塗布液の付与後は、一般に40～180 で0.5～30分間加熱され、乾燥および硬化がおこなわれる。中でも、40～150 で1～20分間加熱することが好ましい。

【0082】

また、上記第2の塗布液は、第1の塗布液を塗布すると同時に付与してもよい。この場合、第1の塗布液及び第2の塗布液を、該第1の塗布液が支持体と接触するようにして支持体上に同時塗布（重層塗布）し、その後乾燥硬化させることにより色材受容層を形成することができる。

10

【0083】

上記同時塗布（重層塗布）は、例えば、エクストルージョンダイコータ、カーテンフローコータを用いた塗布方法によりおこなうことができる。同時塗布の後、形成された塗布層は乾燥されるが、この場合の乾燥は、一般に塗布層を40～150 で0.5～10分間加熱することによりおこなわれ、好ましくは、40～100 で0.5～5分間加熱することによりおこなわれる。

例えば、架橋剤溶液に含有する架橋剤として硼砂や硼酸を使用する場合は、60～100 で5～20分間加熱することが好ましい。

【0084】

上記同時塗布（重層塗布）を、例えば、エクストルージョンダイコータによりおこなった場合、同時に吐出される二種の塗布液は、エクストルージョンダイコータの吐出口付近で、即ち、支持体上に移る前に重層形成され、その状態で支持体上に重層塗布される。塗布前に重層された二層の塗布液は、支持体に移る際、既に二液の界面で架橋反応を生じ易いことから、エクストルージョンダイコータの吐出口付近では、吐出される二液が混合して増粘し易くなり、塗布操作に支障を来す場合がある。従って、上記のように同時塗布する際は、第1の塗布液および第2の塗布液の塗布と共に、更に架橋剤と反応しない材料からなるバリアー層液（中間層液）を上記二液間に介在させて同時三重層塗布することが好ましい。

20

【0085】

上記バリアー層液は、架橋剤と反応せず液膜を形成できるものであれば、特に制限なく選択できる。例えば、ホウ素化合物と反応しない水溶性樹脂を微量含む水溶液や、水等を挙げることができる。上記水溶性樹脂は、増粘剤等の目的で、塗布性を考慮して使用されるもので、例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ゼラチン等のポリマーが挙げられる。尚、バリアー層液には、上記媒染剤を含有させることもできる。

30

【0086】

また、各塗布液における溶媒として水、有機溶媒、またはこれらの混合溶媒を用いることができる。この塗布に用いることができる有機溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、メトキシプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、酢酸エチル、トルエン等が挙げられる。

40

【0087】

支持体上に色材受容層を形成した後、該色材受容層は、例えば、スーパーカレンダ、グロスカレンダ等を用い、加熱加圧下にロールニップ間を通してカレンダ処理を施すことにより、表面平滑性、光沢度、透明性および塗膜強度を向上させることが可能である。しかしながら、該カレンダ処理は、空隙率を低下させる要因となることがあるため（即ち、インク吸収性が低下することがあるため）、空隙率の低下が少ない条件を設定しておく必要がある。

【0088】

カレンダ処理をおこなう場合のロール温度としては、30～150 が好ましく、40

50

～ 100 がより好ましい。

また、カレンダー処理時のロール間の線圧としては、50～400 kg/cmが好ましく、100～200 kg/cmがより好ましい。

【0089】

上記色材受容層の層厚としては、インクジェット記録の場合では、液滴を全て吸収するだけの吸収容量をもつ必要があるため、層中の空隙率との関連で決定する必要がある。例えば、インク量が8 nL/mm²で、空隙率が60%の場合であれば、層厚が約15 μm以上の膜が必要となる。

この点を考慮すると、インクジェット記録の場合には、色材受容層の層厚としては、10～50 μmが好ましい。

【0090】

また、色材受容層の細孔径は、メジアン径で0.005～0.030 μmが好ましく、0.01～0.025 μmがより好ましい。

上記空隙率および細孔メジアン径は、水銀ポロシメーター（商品名：ポアサイザー9320-PC2、（株）島津製作所製）を用いて測定することができる。

【0091】

また、色材受容層は、透明性に優れていることが好ましいが、その目安としては、色材受容層を透明フィルム支持体上に形成したときのヘイズ値が、30%以下であることが好ましく、20%以下であることがより好ましい。

上記ヘイズ値は、ヘイズメーター（HGM-2DP：スガ試験機（株））を用いて測定することができる。

【0092】

支持体

上記支持体としては、プラスチック等の透明材料よりなる透明支持体、紙等の不透明材料からなる不透明支持体のいずれをも使用できる。色材受容層の透明性を生かす上では、透明支持体または高光沢性の不透明支持体を用いることが好ましい。

【0093】

上記透明支持体に使用可能な材料としては、透明性で、OHPやバックライトディスプレイで使用される時の輻射熱に耐え得る性質を有する材料が好ましい。該材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル類；ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等を挙げることができる。中でも、ポリエステル類が好ましく、ポリエチレンテレフタレートは特に好ましい。

上記透明支持体の厚みとしては、特に制限はないが、取り扱い性の点で、50～200 μmが好ましい。

【0094】

高光沢性の不透明支持体としては、色材受容層の設けられる側の表面が40%以上の光沢度を有するものが好ましい。上記光沢度は、JIS P-8142（紙および板紙の75度鏡面光沢度試験方法）に記載の方法に従って求められる値である。具体的には、下記支持体が挙げられる。

【0095】

例えば、アート紙、コート紙、キャストコート紙、銀塩写真用支持体等に使用されるバライタ紙等の高光沢性の紙支持体；ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル類、ニトロセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロースエステル類、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等のプラスチックフィルムに白色顔料等を含有させて不透明にした（表面カレンダー処理が施されていてもよい。）高光沢性のフィルム；或いは、上記各種紙支持体、上記透明支持体若しくは白色顔料等を含有する高光沢性のフィルムの表面に、白色顔料を含有若しくは含有しないポリオレフィンの被覆層が設けられた支持体が挙げられる。

10

20

30

40

50

更に、白色顔料含有発泡ポリエステルフィルム（例えば、ポリオレフィン微粒子を含有させ、延伸により空隙を形成した発泡PET）も好適に挙げることができる。

【0096】

上記不透明支持体の厚みについても特に制限はないが、取り扱い性の点で、50～300μmが好ましい。

【0097】

また、上記支持体には、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、紫外線照射処理等を施したものを使用してもよい。

【0098】

次に、上記紙支持体に用いられる原紙について詳述する。

10

上記原紙としては、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などの合成パルプ、あるいはナイロンやポリエステルなどの合成繊維を用いて抄紙される。上記木材パルプとしては、LBKP、LBSP、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、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。

但し、LBSPおよび/またはLDPの比率としては、10質量%以上、70質量%以下が好ましい。

【0099】

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パルプ）が好ましく用いられ、漂白処理をおこなって白色度を向上させたパルプも有用である。

20

【0100】

原紙中には、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、酸化チタンなどの白色顔料、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などを適宜添加することができる。

【0101】

抄紙に使用するパルプの濾水度としては、CSFの規定で200～500mlが好ましく、また、叩解後の繊維長が、JIS P-8207に規定される24メッシュ残分質量%と42メッシュ算分の質量%との和が30～70%が好ましい。なお、4メッシュ残分の質量%は20質量%以下であることが好ましい。

30

【0102】

原紙の坪量としては、30～250gが好ましく、特に50～200gが好ましい。原紙の厚さとしては、40～250μmが好ましい。原紙は、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。原紙密度は0.7～1.2g/m²（JIS P-8118）が一般的である。

更に、原紙剛度としては、JIS P-8143に規定される条件で20～200gが好ましい。

【0103】

原紙表面には表面サイズ剤を塗布してもよく、表面サイズ剤としては、上記原紙中添加できるサイズと同様のサイズ剤を使用できる。

40

原紙の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。

【0104】

原紙表面およ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）および/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。

【0105】

特に、色材受容層を形成する側のポリエチレン層は、写真用印画紙で広くおこなわれているように、ルチルまたはアナターゼ型の酸化チタンをポリエチレン中に添加し、不透明度および白色度を改良したものが好ましい。ここで、酸化チタン含有量としては、ポリエチ

50

レンに対して、概ね3～20質量%が好ましく、4～13質量%がより好ましい。

【0106】

ポリエチレン被覆紙は、光沢紙として用いることも、また、ポリエチレンを原紙表面上に溶融押し出してコーティングする際に、いわゆる型付け処理をおこなって通常の写真印画紙で得られるようなマット面や絹目面を形成したものも使用できる。

【0107】

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例中の「部」および「%」は、特に指定しない限り「質量部」および「質量%」を表し、「WM」に続く数字は「重量平均分子量」を表し、「重合度」は「重量平均重合度」を表す。

【0108】

- 支持体の作製 -

L B K P 1 0 0部からなる木材パルプをダブルディスクリファイナーによりカナディアンフリーネス300mlまで叩解し、エポキシ化ベヘン酸アミド0.5部、アニオンポリアクリルアミド1.0部、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン0.1部、カチオンポリアクリルアミド0.5部を、いずれもパルプに対する絶乾質量比で添加し、長網抄紙機により秤量し170g/m²の原紙を抄造した。

【0109】

上記原紙の表面サイズを調整するため、ポリビニルアルコール4%水溶液に蛍光増白剤(Whitex BB, 住友化学工業(株)製)を0.04%添加し、これを絶乾質量換算で0.5g/m²となるように上記原紙に含浸させ、乾燥した後、さらにキャレンダー処理を施して密度1.05に調整された基紙を得た。

【0110】

得られた基紙のワイヤー面(裏面)側にコロナ放電処理をおこなった後、溶融押出機を用いて高密度ポリエチレンを厚さ19μmとなるようにコーティングし、マット面からなる樹脂層を形成した(以下、樹脂層面を「裏面」と称する。)。この裏面側の樹脂層にさらにコロナ放電処理を施し、その後、帯電防止剤として、酸化アルミニウム(アルミナゾル100、日産化学工業(株)製)と二酸化ケイ素(スノーテックスO、日産化学工業(株)製)とを1:2の比(質量比)で水に分散した分散液を、乾燥質量が0.2g/m²となるように塗布した。

【0111】

更に、樹脂層の設けられていない側のフェルト面(表面)側にコロナ放電処理を施した後、アナターゼ型二酸化チタン10%、微量の群青、および蛍光増白剤0.01%(対ポリエチレン)を含有する、MFR(メルトフローレート)3.8の低密度ポリエチレンを溶融押出機を用いて、厚み29μmとなるように溶融押し出しし、高光沢な熱可塑性樹脂層を基紙の表面側に形成し(以下、この高光沢面を「オモテ面」と称する。)、支持体とした。

【0112】

[実施例1]

- 第1の塗布液の調製 -

下記組成中の(1)気相法シリカ微粒子、(2)イオン交換水を混合し、さらに(3)ジメチルジアリルアンモニウムクロライドを混合し、ダイノーミルKDP((株)シンマルエンタープライゼス製)を用いて分散した後、(4)ポリビニルアルコール8%水溶液、および(5)ホウ酸水を攪拌しながら加え、さらに(6)ポリオキシエチレンラウリルエーテル、及び(7)ジエチレングリコールモノブチルエーテルを加え、pH3.3の第1の塗布液を調製した。

【0113】

(第1の塗布液の組成)

(1)気相法シリカ微粒子(無機微粒子)

((株) トクヤマ製 QS - 30 BET法による比表面積 $300 \text{ m}^2 / \text{g}$)		
(2) イオン交換水		107部
(3) ポリジメチルジアリルアンモニウムクロライド		1.7部
(日東紡製 PAS - H - 5L WM4万 固形分濃度 28%)		
(4) ポリビニルアルコール 8%水溶液 (水溶性樹脂)		44.3部
(PVA124、(株)クラレ製、鹸化度 98.5%、重合度 2400)		
(5) ホウ酸		0.65部
(6) ポリオキシエチレンラウリルエーテル (界面活性剤)		0.19部
(エマルゲン 109P (10%)、花王 (株) 製)		
(7) ジエチレングリコールモノブチルエーテル (DEGMBE)		0.58部
【0114】		10
- インクジェット記録用シートの作製 -		
上記支持体のオモテ面にコロナ放電処理をおこなった後、上記から得られた第1の塗布液を、支持体のオモテ面にエクストルージョンダイコーターを用いて $200 \text{ ml} / \text{m}^2$ の塗布量で塗布し (塗布工程)、熱風乾燥機にて 80 (風速 $3 \sim 8 \text{ m} / \text{sec}$) で塗布層の固形分濃度が 20% になるまで乾燥させた。塗布層は、この期間恒率乾燥速度を示した。その直後、下記組成の第2の塗布液に 30秒浸漬して該塗布層上にその $20 \text{ g} / \text{m}^2$ を付着させ、更に 80 下で 10分間乾燥させた (乾燥工程)。これより、乾燥膜厚 $32 \mu\text{m}$ の色材受容層を支持体上に作製し、本発明のインクジェット記録用シート (1) を作製した。		
		20
【0115】		
(第2の塗布液の組成)		
・イオン交換水		76部
・ポリアリルアミン 10%水溶液		27部
(日東紡 PAA10 - C WM1.5万)		
・ポリオキシエチレンラウリルエーテル (界面活性剤)		2.0部
(エマルゲン 109P (10%)、花王 (株) 製)		
・トルエンスルホン酸		3部
【0116】		
[実施例 2]		
実施例 1 において、第2塗布液の組成を下記組成に変更した以外は同様にして、本発明のインクジェット記録用シート (2) を作製した。		
(第2の塗布液の組成)		
・イオン交換水		76部
・ポリアリルアミン 10%水溶液		27部
(日東紡 PAA10 - C WM1.5万)		
・ポリオキシエチレンラウリルエーテル (界面活性剤)		1部
(エマルゲン 109P (10%)、花王 (株) 製)		
・トルエンスルホン酸アンモニウム		3部
【0117】		40
[実施例 3]		
実施例 1 において、第2塗布液の組成を下記組成に変更した以外は同様にして、本発明のインクジェット記録用シート (3) を作製した。		
(第2の塗布液の組成)		
・イオン交換水		76部
・ポリアリルアミン 10%水溶液		27部
(日東紡 PAA10 - C WM1.5万)		
・ポリオキシエチレンラウリルエーテル (界面活性剤)		1部
(エマルゲン 109P (10%)、花王 (株) 製)		
・2 - エチルヘキサン酸		3部
		50

【 0 1 1 8 】

[実施例 4]

実施例 1 において、第 1 塗布液の組成を下記組成に変更した以外は同様にして、本発明のインクジェット記録用シート (4) を作製した。

(第 1 の塗布液の組成 (pH = 3 . 3))

- | | | |
|--|-------------|----|
| (1) 気相法シリカ微粒子 (無機微粒子) | 1 6 部 | |
| ((株) トクヤマ製 QS - 3 0 BET 法による比表面積 3 0 0 m ² / g) | | |
| (2) イオン交換水 | 1 0 7 . 8 部 | |
| (3) ポリジメチルジアリルアンモニウムクロライド | 0 . 9 部 | |
| (第一工業製薬製 シャロール DC 9 0 2 P WM 9 千 固形分濃度 5 1 %) | | 10 |
| (4) ポリビニルアルコール 8 % 水溶液 (水溶性樹脂) | 4 4 . 3 部 | |
| (PVA 1 2 4、(株) クラレ製、鹸化度 9 8 . 5 %、重合度 2 4 0 0) | | |
| (5) ホウ酸 | 0 . 6 5 部 | |
| (6) ポリオキシエチレンラウリルエーテル (界面活性剤) | 0 . 1 9 部 | |
| (エマルゲン 1 0 9 P (1 0 %)、花王 (株) 製) | | |
| (7) ジエチレングリコールモノブチルエーテル (DEGMBE) | 0 . 5 8 部 | |

【 0 1 1 9 】

[比較例 1]

実施例 1 において、第 2 塗布液の組成を下記組成に変更した以外は同様にして、比較用インクジェット記録用シート (1) を作製した。

(第 2 の塗布液の組成)

- | | | |
|--|-------|--|
| ・イオン交換水 | 8 7 部 | |
| ・アンモニア水 (1 0 %) | 2 0 部 | |
| ・ポリオキシエチレンラウリルエーテル (界面活性剤) | 1 部 | |
| (エマルゲン 1 0 9 P (1 0 %)、花王 (株) 製) | | |

【 0 1 2 0 】

[比較例 2]

実施例 1 において、第 1 塗布液の組成を下記組成に変更した以外は同様にして、比較用インクジェット記録用シート (2) を作製した。

【 0 1 2 1 】

(第 1 の塗布液の組成 (pH = 3 . 0))

- | | | |
|--|-------------|----|
| (1) 気相法シリカ微粒子 (無機微粒子) | 1 6 部 | |
| ((株) トクヤマ製 QS - 3 0 BET 法による比表面積 3 0 0 m ² / g) | | |
| (2) イオン交換水 | 1 0 3 . 5 部 | |
| (3) ポリアミン | 5 . 2 部 | |
| (ハイモ (株) 製 SC 7 0 0 改 WM 6 千 固形分濃度 3 0 %) | | |
| (4) ポリビニルアルコール 8 % 水溶液 (水溶性樹脂) | 4 4 . 3 部 | |
| (PVA 1 2 4、(株) クラレ製、鹸化度 9 8 . 5 %、重合度 2 4 0 0) | | |
| (5) ホウ酸 | 0 . 6 5 部 | |
| (6) ポリオキシエチレンラウリルエーテル (界面活性剤) | 0 . 1 9 部 | 40 |
| (エマルゲン 1 0 9 P (1 0 %)、花王 (株) 製) | | |
| (7) ジエチレングリコールモノブチルエーテル (DEGMBE) | 0 . 5 8 部 | |

【 0 1 2 2 】

< 性能評価 >

上記より得られた本発明のインクジェット記録用シート (1) ~ (4)、並びに、比較用インクジェット記録用シート (1) ~ (2) のそれぞれについて、以下の評価をおこなった。評価結果は、下記表 1 に示す。

【 0 1 2 3 】

(インク吸収速度)

インクジェットプリンタ (PM - 9 0 0 C、セイコーエプソン (株) 製) を用いて、各記

録シートの色材受容層上にY（黄）、M（マゼンタ）、C（シアン）、K（黒）、B（青）、G（緑）およびR（赤）のベタ画像を印画し、その後（約10秒後）、該画像上に紙を接触押圧し、インクの紙への転写の程度により下記基準に従って評価した。

〔基準〕

AA：紙上へのインクの転写は認められなかった（インク吸収速度が良好なことを示す）。

CC：紙上へのインクの一部転写が認められた。

【0124】

（耐水性）

上記インク吸収速度の評価と同様にして、Y（黄）、M（マゼンタ）、C（シアン）、K（黒）、B（青）、G（緑）およびR（赤）のベタ画像を印字し、3時間放置した後、水中に1分間浸漬し、インクの水の中への流出程度を目視により下記基準に従って評価した。

〔基準〕

AA：染料の流出は全く認められなかった。

BB：一部分の染料の流出が認められ、一部分の画像の色濃度が低下した。

CC：水中へ染料がほぼ完全に流れ出てしまった。

【0125】

（経時ニジミ）

各インクジェット記録用シート上に、インク吸収速度の測定と同じプリンタを用いてマゼンタインクとブラックインクとを隣り合わせにした格子状の線状パターン（線幅0.28mm）を印画し、Xライト310TR（Xライト社製）によってビジュアル濃度を測定した。印画後3時間放置した後、40℃、相対湿度90%の恒温恒湿槽に1日間保管した後、再度ビジュアル濃度を測定し、その濃度差（OD）によって評価した。濃度差（OD）の値が小さいほど経時ニジミの発生は抑制されている。

【0126】

（光沢度）

印画前の記録シートの色材受容層表面における60°光沢度を、デジタル変角光沢度計（UGV-50DP，スガ試験機（株）製）にて測定した。

【0127】

（印画濃度）

インクジェットプリンター（PM-900C、セイコーエプソン（株）製）によって、インクジェット記録用シートにY（黄）、M（マゼンタ）、C（シアン）、K（黒）、B（青）、G（緑）およびR（赤）のベタ印画を行い、K（黒）部の濃度をXライト濃度計により測定した。

【0128】

（ファイル黄変）

得られた記録用シートをポリプロピレン製プラスチックファイル（コクヨ製 CLEAR BOOK）の中に一部はみ出した状態で入れて、室内に1ヶ月放置後、記録シートを取り出し、ファイルに挟まれた部分とはみ出し部分のY（黄）の濃度をXライト濃度計により測定した。黄変化の程度は、ファイルに挟まれた部分とはみ出し部分とのYの差（ OD_Y ）で表すことができる。この値が小さいほど、黄変化は少なく、この OD_Y が0.02以下のものをとした。

【0129】

【表1】

10

20

30

40

	インク吸収速度	耐水性	経時にじみ	光沢度(%)	黒濃度	ファイル黄変
実施例1	AA	AA	0.24	52	2.32	○
実施例2	AA	AA	0.26	55	2.31	○
実施例3	AA	AA	0.30	53	2.33	○
実施例4	AA	AA	0.20	51	2.28	○
比較例1	AA	AA	0.56	28	2.16	○
比較例2	AA	AA	0.41	38	2.07	○

10

【0130】

上記表1の結果から明らかなように、本発明のインクジェット記録用シート(1)~(4)は、インク吸収速度、耐水性、耐経時ニジミ性に優れ、また、光沢感及び印画濃度も高く、更にファイル黄変も発生しなかった。

一方、比較用インクジェット記録用シート(1)~(2)は、耐経時にじみ性及び光沢度の点で劣っていた。

【0131】

【発明の効果】

本発明によれば、印画濃度を高く維持しつつ、経時にじみがなく、かつ光沢度の高いインクジェット記録用シートを提供することができる。

20

フロントページの続き

- (72)発明者 吉村 耕作
静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内
- (72)発明者 東 俊作
静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 藤原 伸二

- (56)参考文献 特開2001-150807(JP,A)
特開2000-289325(JP,A)
特開2000-247021(JP,A)
特開2000-203153(JP,A)
特開昭61-058788(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B41M 5/00
B41M 5/50-5/52