

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3798169号

(P3798169)

(45) 発行日 平成18年7月19日(2006.7.19)

(24) 登録日 平成18年4月28日(2006.4.28)

(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 1 O 1 Y

B 4 1 M 5/52 (2006.01)

B 4 1 J 2/01 (2006.01)

請求項の数 4 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平11-12758  
 (22) 出願日 平成11年1月21日(1999.1.21)  
 (65) 公開番号 特開2000-211235(P2000-211235A)  
 (43) 公開日 平成12年8月2日(2000.8.2)  
 審査請求日 平成15年9月22日(2003.9.22)

(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 徳永 幸雄  
 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 杉田 元  
 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 川村 大輔

(56) 参考文献 特開平02-188287(JP, A)  
 特開平11-192777(JP, A)  
 特開平9-99631(JP, A)

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】

耐水性支持体上に、少なくとも1層のインク受容層を有するインクジェット記録用シートにおいて、該インク受容層が、一次粒子の平均粒径 $3 \sim 30 \text{ nm}$ の気相法シリカをポリジアルルアミン誘導体の構成単位を有するカチオンポリマーの存在下に分散機を用いて二次粒径 $50 \sim 500 \text{ nm}$ に分散した気相法シリカを固形分付着量 $10 \sim 30 \text{ g/m}^2$ と、親水性バインダーとを含有す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】

請求項1記載の気相法シリカの分散液に親水性バインダーを添加したインク受容層である請求項1に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項3】

ポリジアルルアミン誘導体の構成単位を有するカチオンポリマーの分子量が $2,000 \sim 5$ 万である請求項1または2に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項4】

前記インク受容層が更に4級化度が30%以上のカチオンポリマーを含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のインクジェット記録用シート。

【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、特にインク吸収性、光沢性、耐光性及び耐

水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、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知られている。

【0003】

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62-160277号、同62-184879号、同62-183382号、及び同64-11877号公報等の開示のごとく、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。

10

【0004】

また、特公平3-56552号、特開平2-188287号、同平10-81064号公報には、超微粒子の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）を用いることによりインク受容層がインクを吸収したり保持したりする空隙を多く有する層（空隙層）を形成させ、記録シートのインク吸収性を高める技術が開示されている。

【0005】

また一方、水溶性インクをインク受容層に定着するためのカチオンポリマーが知られている。例えば、特開昭60-49990号、同昭60-83882号、同昭61-58788号、同昭62-174184号、同平10-86508号、同平10-193776号、同平10-217601号公報等に記載されている。これらのカチオンポリマーとシリカ等の顔料を併用することが行われている。

20

【0006】

上述した記録シートの支持体としては、従来、紙が一般的に用いられており、紙自体にインク吸収層としての役割を持たせていた。近年、フォトライクの記録シートが要望される中、紙支持体を用いた記録シートは、光沢、質感、耐水性、印字後のコックリング（皺あるいは波打ち）等の問題があり、耐水性の支持体、例えば、ポリエステルフィルム等の樹脂フィルム支持体、紙の両面にポリエチレン樹脂等をラミネートした樹脂ラミネート紙等が用いられるようになってきた。しかしながら、これらの耐水性支持体は、紙支持体と違ってインクを吸収することができないため、支持体上に設けられたインク受容層のインク吸収性が重要であり、従って、紙支持体の記録シートに比べ、耐水性支持体の記録シートは、多量の顔料を塗布する必要がある。顔料の塗布量を多くすることによって、光沢の著しい低下が生じた。

30

【0007】

従って、インク吸収性及び光沢性を同時に満足する耐水性支持体を用いた記録シートが要望されており、また、大型ポスターとしての屋外展示に耐え得るだけの耐候性及び耐水性も要求されるようになってきた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

40

従って、本発明の目的は、インク吸収性及び光沢が高く、更に耐候性及び耐水性に優れたインクジェット記録シートを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、耐水性支持体上に、少なくとも1層のインク受容層を有するインクジェット記録用シートにおいて、該インク受容層が、一次粒子の平均粒径3～30nmの気相法シリカをポリジアリルアミン誘導体の構成単位を有するカチオンポリマーの存在下に分散機を用いて二次粒径50～500nmに分散した気相法シリカを固形分付着量10～30g/m<sup>2</sup>と、親水性バインダーとを含有す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。

50

## 【0010】

インク受容層に気相法シリカを用いることは、前述したように知られている。気相法シリカは通常一次粒子の平均粒径が50nm以下、好ましくは30nm以下の気相法シリカ微粒子が用いられるが、超微粒子なるが故に凝集しやすく、塗液調整に際してその分散に工夫が必要である。微粒子の気相法シリカが大きな凝集体を形成した場合、著しい光沢の低下を招く。しかしながら、気相法シリカと特定構造のポリジアリルアミン誘導体カチオンポリマーを併用することにより、気相法シリカ微粒子の分散性が向上し、凝集が防止されることにより、優れたインク吸収性及び光沢性を同時に満足することを見いだした。また、これにより耐光性も向上することが分かった。

## 【0011】

## 【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ば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ミクロンから10ミクロン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酸化合物等がある。

## 【0012】

本発明に用いられる気相法シリカは、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。

## 【0013】

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3～30nmであり、より好ましくは3～15nmで、かつBET法による比表面積が200m<sup>2</sup>/g以上、好ましくは250～500m<sup>2</sup>/gである。更に好ましい気相法シリカは一次平均粒子径が3～10nmでかつ比表面積が250～500m<sup>2</sup>/gである。本発明で云うBET法とは、気相吸着法による粉体の表面積測定法の一つであり、吸着等温線から1gの試料の持つ総表面積、即ち比表面積を求める方法である。通常吸着気体としては、窒素ガスが多く用いられ、吸着量を被吸着気体の圧、または容積の変化から測定する方法が最も多く用いられている。多分子吸着の等温線を表すのに最も著名なものは、Brunauer、Emmett、Tellerの式であってBET式と呼ばれ表面積決定に広く用いられている。BET式に基づいて吸着量を求め、吸着分子1個が表面で占める面積を掛けて、表面積が得られる。

## 【0014】

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。前記二次凝集の状態は50～500nm程度に保たれ、これによって、光沢を低下させずに高いインク吸収性が得られる。しかしながら、超微粒子の気相法シリカは凝集を起こしやすく、数μm程度の凝集体を形成し光沢を著しく低下させる。特に、印字後の高湿下における画像安定化（高湿にじみ）及び印字画像の耐水性向上のために、インクの色素を定着するカチオンポリマーを用いた場合に、更に凝集が起こりやすいという問題があった。

## 【0015】

また、気相法シリカの一つの特長である高い光沢性を得るには、一次粒子のより小さいものを用いるのが好ましいが、前記したように凝集を引き起こしやすい。従って、気相法シリカの特長を最大限に引き出すためには、超微粒子の気相法シリカを安定な分散状態に保

10

20

30

40

50

つことが重要であり、本発明はその課題を解決した点において極めて有意義である。前述したように、通常定着剤として用いられるカチオンポリマーは気相法シリカを凝集させる方に働くが、ポリジアリルアミン誘導体からなるカチオンポリマーは、気相法シリカの分散安定化に寄与することが分かった。

【0016】

本発明の好ましい形態は、気相法シリカの中でも特に平均一次粒子が $3 \sim 15 \text{ nm}$ で、かつBET法による表面積が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものを用いることである。特定構造のポリジアリルアミン誘導体のカチオンポリマーとの併用で分散安定性を向上させることによって、高い光沢が得られ、更にBET法による比表面積が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の気相法シリカによって、高いインク吸収性が得られる。

10

【0017】

本発明において、インク受容層に含有させる気相法シリカの付着量は、 $10 \sim 30 \text{ g}/\text{m}^2$ の範囲である。気相法シリカを含有するインク受容層は、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、透明性が高くインクのより高い浸透性が得られる親水性バインダーが好ましく用いられる。親水性バインダーの使用に当たっては、親水性バインダーがインクの初期の浸透時に膨潤して空隙を塞いでしまわないことが重要であり、この観点から比較的室温付近で膨潤性の低い親水性バインダーが好ましく用いられる。特に好ましい親水性バインダーは完全または部分ケン化の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である。

20

【0018】

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ある。平均重合度 $200 \sim 1000$ 以下のポリビニルアルコールと平均重合度 $2000 \sim 5000$ のポリビニルアルコールを併用することが好ましい。この場合、前者を後者に対して $2 \sim 50$ 重量%の範囲で用いることが、皮膜形成性及び皮膜脆弱性の観点から好ましい。

【0019】

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号に記載されているような、第1～3級アミノ基や第4級アンモニウム基をポリビニルアルコールの主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。

30

【0020】

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 $30 \sim 1$ 重量%の範囲である。

【0021】

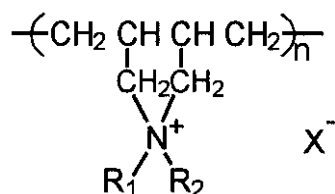
本発明に用いられるポリジアリルアミン誘導体は下記一般式(1)、(2)、(3)又は(4)で表される構造式を構成単位とするカチオンポリマーである。これらの誘導体はジアリルアミン化合物の環化縮合によって得られ、シャロールDC902P(第一工業製薬)、ジェットフィックス110(里田化工)、ユニセンスCP-101～103(センカ

40

【0022】

【化1】

## 一般式 (1)

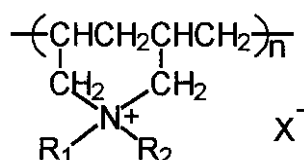


【 0 0 2 3 】

【 化 2 】

10

## 一般式 (2)

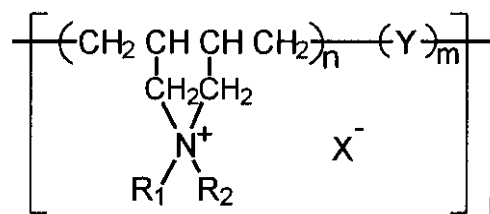


【 0 0 2 4 】

【 化 3 】

20

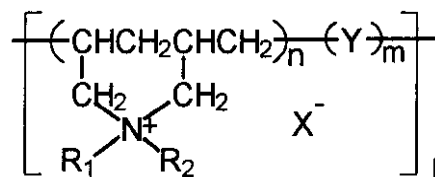
## 一般式 (3)



【 0 0 2 5 】

【 化 4 】

## 一般式 (4)



30

【 0 0 2 6 】

一般式 (1)、(2)、(3) 及び (4) において、 $R_1$  及び  $R_2$  は各々、水素原子、メチル基、エチル基等のアルキル基、またはヒドロキシエチル基等の置換アルキル基を表し、 $Y$  はラジカル重合可能なモノマー (例えば、スルホニル、アクリルアミド及びその誘導体、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等) を表す。また、一般式 (3) 及び (4) において、 $n/m = 9/1 \sim 2/8$ 、 $1 = 5 \sim 10000$  である。 $X$  はアニオンを表す。

40

【 0 0 2 7 】

一般式 (3) 又は (4) で示されるポリジアリルアミンの誘導体の具体的な例としては、特開昭 60 - 83882 号公報記載の  $SO_2$  基を繰り返し単位に含むもの、特開平 1 - 9776 号公報に記載されているアクリルアミドとの共重合体等が挙げられる。本発明に用いられるポリジアリルアミン誘導体のカチオンポリマーの分子量は、気相法シリカの分散安定化の観点から 10 万以下が好ましく、2,000 ~ 5 万程度がより好ましい。

50

## 【 0 0 2 8 】

本発明に用いられるポリジアリルアミン誘導体カチオンポリマーの使用量は気相法シリカ 1 0 0 部に対して 1 ~ 1 0 部、好ましくは 2 ~ 7 部である。気相法シリカに対してポリジアリルアミン誘導体カチオンポリマーの添加量が上記範囲より多すぎる場合はインク受容層のインク吸収性が低下し、少なすぎると塗液中での気相法シリカの分散安定性が低下し、結果としてインク受容層の乾燥後の光沢が低下する。

## 【 0 0 2 9 】

気相法シリカを含有するインク受容層塗布液の製造過程における上記ポリジアリルアミン誘導体カチオンポリマーの添加方法は、該カチオンポリマーの存在下で気相法シリカの分散を行う。但し、ポリビニルアルコール等のバインダーの添加前に気相法シリカの分散液中に添加することが重要であり、また、後述する他のカチオンポリマーの添加前に添加することが重要である。これによって、気相法シリカの分散安定性が向上する。気相法シリカの分散には、高圧ホモジナイザー、ボールミル等の一般に知られている分散機を用いることができる。

## 【 0 0 3 0 】

本発明において、気相法シリカとポリジアリルアミン誘導体カチオンポリマーを含有するインク受容層に更にこのポリマー以外の従来知られているカチオンポリマー、例えばジシアンジアミド誘導体、ポリアルキレンポリアミン誘導体、ポリアミン誘導体等で 4 級化度が 3 0 % 以上、好ましくは 5 0 % 以上のカチオンポリマーを含有させることによりインク受容層の耐水性（例えば、高湿にじみ）を更に向上させることができる。このカチオンポリマーの分子量は、5 , 0 0 0 以上が好ましく、更に 5 , 0 0 0 ~ 1 0 万程度が好ましい。

## 【 0 0 3 1 】

上記のカチオンポリマーの 4 級化度とは、ポリマー中の窒素がどの程度 4 級アンモニウム化しているかの尺度で、ポリマーのカチオン濃度の p H 依存性をコロイド滴定法で測定する。

## 【 0 0 3 2 】

## ( 1 ) コロイド滴定法

カチオンポリマーにイオン交換水を加えて適当な濃度に希釈し、ホールピペットでその 5 m l を取り 5 0 m l ビーカーに入れる。0 . 1 % のトルイジンブルー ( T B ) 水溶液をパスツールピペットで 2 滴加えてスターラーで攪拌する。この混合溶液をアニオン濃度が既知のポリビニル硫酸カリウム ( P V S K ) で滴定する。滴定の終点は溶液の色が青色からピンク色 ( 淡い赤紫色 ) に変化してから、数秒たってもピンク色を保っている点と定める。

## 【 0 0 3 3 】

## ( 2 ) コロイド滴定に用いる薬品

- ・ポリビニル硫酸カリウム ( P V S K )      エステル化度 9 7 . 7 %
- ・トルイジンブルー ( T B )                      C . I . 5 2 0 4 0

## 【 0 0 3 4 】

## ( 3 ) P V S K の調整

減圧下のデシケーターで 1 日乾燥させた P V S K の 0 . 4 1 0 5 g をイオン交換水に溶かし 1 L とする。

P V S K の硫酸エステル濃度

$$= 0 . 4 1 0 5 / 1 6 2 . 2 \times 0 . 9 7 7 = 2 . 4 7 3 \times 1 0^{-3} ( M )$$

## 【 0 0 3 5 】

## ( 4 ) カチオン濃度の計算

試験品の希釈度を d、コロイド滴定終点時における P V S K の滴定量を x ( m l ) とするとカチオン濃度は次式で求められる。

$$= 2 . 4 7 3 \times 1 0^{-3} \times x / 5 / d ( M )$$

## 【 0 0 3 6 】

10

20

30

40

50

(5) 試験品の4級アンモニウムの割合

4級化度(%)

= pH 11以上のカチオン濃度 / pH 3~4のカチオン濃度

【0037】

これらカチオンポリマーの使用量は気相法シリカ100部に対して1~10部、好ましくは2~7部である。気相法シリカに対してカチオンポリマーの添加量が上記範囲より多すぎる場合はインク受容層のインク吸収性が低下し、少なすぎると耐水性が低下する。

【0038】

本発明におけるインク受容層は、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。

【0039】

本発明において、インク受容層には、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、また低分子のものでも高分子のものでもよい。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と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0.001~5gが好ましく、より好ましくは0.01~3gである。

【0040】

本発明において、インク受容層には、耐水性、ドット再現性を向上させる目的で適当な硬膜剤で硬膜することができる。硬膜剤の具体的な例としては、ホルムアルデヒド、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3,288,775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3,635,718号記載の如き反応性のオレフィンを持つ化合物、米国特許第2,732,316号記載の如きN-メチロール化合物、米国特許第3,103,437号記載の如きイソシアナート類、米国特許第3,017,280号、同2,983,611号記載の如きアジリジン化合物類、米国特許第3,100,704号記載の如きカルボジイミド系化合物類、米国特許第3,091,537号記載の如きエポキシ化合物、ムコクロル酸の如きハロゲンカルボキシアルデヒド類、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、硫酸ジルコニウム、ほう酸及びほう酸塩の如き無機硬膜剤等があり、これらを1種または2種以上組み合わせる用いることができる。硬膜剤の添加量はインク受容層を構成する水溶性ポリマー100gに対して0.01~10gが好ましく、より好ましくは0.1~5gである。

【0041】

本発明において、インク受容層には、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。

【0042】

本発明において、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、ケッドバーコーティング方式等がある。

【0043】

10

20

30

40

50

本発明において、支持体上に１層のインク受容層を設けた構成であるが、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。

【００４４】

本発明に用いられる耐水性支持体としては、例えばポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートのようなポリエステル樹脂、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、セルロイド等の樹脂フィルム、また、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂で紙を被覆（ラミネート）した支持体、更にガラス板等が挙げられる。

【００４５】

これらの支持体は、透明であっても不透明であってもよい。本発明に用いられる耐水性支持体の厚みは、約５０～２００μｍ程度のものが好ましい。

10

【００４６】

本発明において好ましい支持体は、ポリエチレンテレフタレートやポリオレフィン樹脂被覆紙である。以下、ポリオレフィン樹脂被覆紙について詳細に説明する。

【００４７】

ポリオレフィン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。

20

【００４８】

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。

【００４９】

また、原紙の厚み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３０～２５０ｇ／ｍ<sup>2</sup>が好ましい。

【００５０】

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及びこれらの混合物であり、各種の密度、熔融粘度指数（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。

30

【００５１】

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

40

【００５２】

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、加熱溶解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

50



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処理を施すことができる。また、樹脂被覆層の厚みとしては特に制限はないが、一般に5～50 μmの厚みに表面または表裏両面にコーティングされる。

#### 【0053】

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て含有せしめることができる。

10

#### 【0054】

##### 【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。

#### 【0055】

##### 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120 g/m<sup>2</sup>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25 g/m<sup>2</sup>塗布し、裏面に高密度ポリエチレン（50部）と低密度ポリエチレン（50部）からなる樹脂組成物を25 g/m<sup>2</sup>塗布してなる樹脂被覆紙を用意した。

20

#### 【0056】

上記支持体の下記組成のインク受容層を塗布乾燥して記録シートを作成した。シリカの塗布量は固形分で15 g/m<sup>2</sup>とした。インク受容層塗布液の製造は、水：エチルアルコール＝20：1の分散媒に気相法シリカ（全体の10重量%）とカチオンポリマーを添加して、高圧ホモジナイザーで分散した後、ほう酸、ポリビニルアルコール、界面活性剤を添加して塗布液（合計の固形分濃度10重量%）を作った。塗布液を2時間放置後塗布した。なお、部とは固形分重量部を意味する。

#### 【0057】

30

##### <記録シート1>

気相法シリカ 100部

（商品名：アエロジル380、日本アエロジル（株）製、平均一次粒径7 nm、BET法による比表面積380 m<sup>2</sup>/g）

ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー 4部

（商品名：シャロールDC902P、第一工業製薬（株）製、分子量9000）

ほう酸 6部

ポリビニルアルコール 20部

（商品名：PVA235、（株）クラレ製、ケン化度88%、平均重合度3500）

両性界面活性剤 0.3部

40

（商品名：SWAM AM-2150、日本サーファクタント製）

#### 【0058】

##### <記録シート2>

前記記録シート1の気相法シリカをアエロジル200V（日本アエロジル（株）製、平均一次粒径12 nm、BET法による比表面積200 m<sup>2</sup>/g）に代える以外同様にして作成した。

#### 【0059】

##### <記録シート3>

前記記録シート1の気相法シリカをアエロジル90G（日本アエロジル（株）製、平均一次粒径20 nm、BET法による比表面積90 m<sup>2</sup>/g）に代える以外同様にして作成した。

50

## 【 0 0 6 0 】

## &lt; 記録シート 4 &gt;

前記記録シート 1 のジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマーを分子量 30,000 のジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー（商品名：ユニセンス CP-101、センカ（株）製）に代える以外同様にして作成した。

## 【 0 0 6 1 】

## &lt; 記録シート 5 &gt;

前記記録シート 1 からジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマーを抜いた以外同様にして作成した。

## 【 0 0 6 2 】

## &lt; 記録シート 6 &gt;

前記記録シート 1 のジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマーをポリアリルアミン塩酸塩（商品名：PAA-HC1、日東紡績（株）製）に代える以外同様にして作成した。

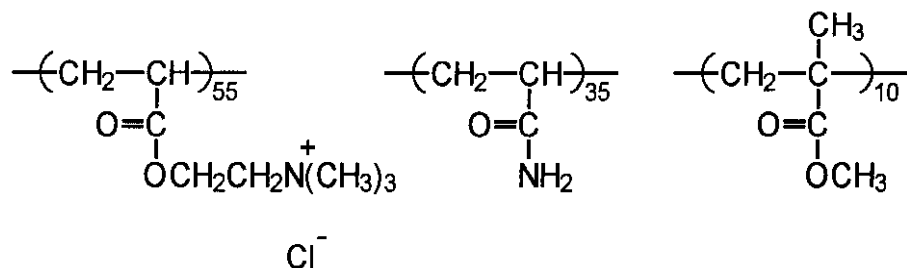
## 【 0 0 6 3 】

## &lt; 記録シート 7 &gt;

前記記録シート 1 のジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマーを下記化 5 のカチオンポリマーに代える以外同様にして作成した。

## 【 0 0 6 4 】

## 【 化 5 】



## 【 0 0 6 5 】

## &lt; 記録シート 8 &gt;

前記記録シート 1 のジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマーをアルキルアミンエピクロルヒドリン重縮合物（商品名：ジェットフィックス 30、里田化工（株）製）に代える以外同様にして作成した。

## 【 0 0 6 6 】

## &lt; 記録シート 9 &gt;

前記記録シート 1 のアエロジルを湿式法シリカ（商品名：ファインシール X60、（株）トクヤマ製、粒径 5.5 ~ 6.5 μm）に代える以外同様にして作成した。

## 【 0 0 6 7 】

上記記載の 9 種のインク受容層を塗布したインクジェット記録シートについて下記の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 6 8 】

## &lt; 光沢性 &gt;

未プリントのインクジェット記録シート表面の光沢を目視で判定。

：光沢が非常に高く良好。

：光沢は高いが、 に比べやや劣る。

： に比べ光沢がやや劣る。

×：光沢が低く、見劣りがする。

## 【 0 0 6 9 】

## &lt; インク吸収性 &gt;

赤ベタ印字を行い、印字直後に PPC 用紙を印字部に重ねて軽く圧着し、PPC 用紙に転

10

20

30

40

50

写したインク量の程度を目視で観察し、下記の基準で評価した。

：全く転写しない。

：やや転写する。

×：転写が著しい。

【0070】

<耐光性>

マゼンタベタ印字を行い、印字したインクジェット記録シートを蛍光灯下に放置し、1ヶ月後の画像濃度の変化を目視判定した。評価基準は以下の通りである。

：印字直後と比較して画像の変化は認められない。

：僅かに画像の退色が認められるが、ほぼ問題ないレベル。

：画像の退色が認められる。

×：著しい画像の退色が認められる。

【0071】

【表1】

試料	光沢性	インク吸収性	耐光性	備考
記録シート1	◎	○	◎	本発明
記録シート2	○～◎	○	◎	本発明
記録シート3	○	○	◎	本発明
記録シート4	◎	○	◎	本発明
記録シート5	×	△	◎	比較
記録シート6	×	○	△～×	比較
記録シート7	×	○	△～×	比較
記録シート8	×	○	△～×	比較
記録シート9	×	△	◎	比較

【0072】

上記結果から明らかなように、本発明のインクジェット記録シートは光沢性、インク吸収性、耐光性の何れの性能も満足することができる。

【0073】

実施例2

実施例1の記録シート1のインク受容層塗液に更にポリジアリルアミン誘導体カチオンポリマー以外のカチオンポリマーを添加した下記の2種のインク受容層塗液を実施例1と同様に作成した。但し、ポリジアリルアミン誘導体カチオンポリマー以外のカチオンポリマーは、気相法シリカをジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマーの存在下で分散した後に添加した。

【0074】

<記録シート10>

気相法シリカ 100部

(商品名：アエロジル380、日本アエロジル(株)製、平均一次粒径7nm、BET法による比表面積380m<sup>2</sup>/g)

ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー 4部

(商品名：シャロールDC902P、第一工業製薬(株)製、分子量9000)

アルキルアミンエピクロルヒドリン重縮合物 4部

(4級化度80%、平均分子量7000)

ほう酸 6部

ポリビニルアルコール 20部

(商品名：PVA235、(株)クラレ製、ケン化度88%、平均重合度3500)

両性界面活性剤 0.3部

(商品名：SWAM AM-2150、日本サーファクタント製)

【0075】

## &lt; 記録シート 11 &gt;

前記記録シート 10 のアルキルアミンエピクロルヒドリン重縮合物を 4 級化度 40 % のアルキルアミンエピクロルヒドリン重縮合物に替えた以外は記録シート 10 と同様にして作成した。

## 【 0076 】

## &lt; 記録シート 12 &gt;

前記記録シート 10 のアルキルアミンエピクロルヒドリン重縮合物を 4 級化度 2 % のアルキルアミンエピクロルヒドリン重縮合物に替えた以外は記録シート 10 と同様にして作成した。

## 【 0077 】

得られた各試料について、実施例 1 と同様の評価判定をした。ただし、今回は耐水性の評価を加えた。その結果を表 2 に示す。

## 【 0078 】

## &lt; 耐水性 &gt;

マゼンタベタ印字したインクジェット記録用シートを 20 の流水に浸漬し、画像のにじみ、水への溶け出しによる濃度低下の発生する時間を測定した。

## 【 0079 】

## 【 表 2 】

試 料	光沢性	インク吸収性	耐光性	耐水性
記録シート 1	○	○	○	～10分
記録シート 10	○	○	○	1時間以上
記録シート 11	○	○	○	40～50分
記録シート 12	○	○	○	20～30分

## 【 0080 】

結果から明らかなように、気相法シリカ及びポリジアリルアミン誘導体カチオンポリマーを含有するインク受容層に更に 4 級化度 30 % 以上のカチオンポリマーを含有させることにより、良好な光沢性と耐光性を保持しつつ耐水性を向上させることができる。

## 【 0081 】

## 【 発明の効果 】

本発明により光沢性、耐光性、耐水性に優れたインクジェット記録シートを提供できる。

---

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B41M 5/00

B41M 5/50

B41M 5/52