

(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2004-195969
(P2004-195969A)

(43) 公開日 平成16年7月15日(2004.7.15)

(51) Int.C1.⁷B 41 M 5/00
B 41 J 2/01

F 1

B 41 M 5/00
B 41 J 3/04

テーマコード(参考)

2 C 0 5 6
2 H 0 8 6

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2003-402587 (P2003-402587)	(71) 出願人	000005201 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成15年12月2日 (2003.12.2)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
(31) 優先権主張番号	特願2002-351082 (P2002-351082)	(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
(32) 優先日	平成14年12月3日 (2002.12.3)	(74) 代理人	100085279 弁理士 西元 勝一
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	鈴木 勝喜 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写 真フィルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用媒体

(57) 【要約】

【課題】 良好な光沢性と印画濃度を保持しながら、画像の経時ニジミを改善したインクジェット記録用媒体を提供する。

【解決手段】 支持体上にインク受容層を有するインクジェット記録用媒体において、該インク受容層が、少なくとも自己乳化性高分子の水分散物を含有し、該水分散物の平均粒子径が0.05μm以下であることを特徴とするインクジェット記録用媒体。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

支持体上にインク受容層を設けてなるインクジェット記録用媒体において、該インク受容層が、少なくとも自己乳化性高分子の水分散物を含む塗布液を用いて形成され、該水分散物の平均粒子径が $0.05\mu m$ 以下であることを特徴とするインクジェット記録用媒体。

【請求項 2】

前記自己乳化性高分子の水分散物が、カチオン性ウレタン樹脂の水分散物であり、且つそのガラス転移温度が 50 以上であ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媒体。10

【請求項 3】

前記インク受容層が、更に水溶性樹脂を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のインクジェット記録用媒体。

【請求項 4】

前記水溶性樹脂が、ポリビニルアルコール系樹脂、セルロース系樹脂、エーテル結合を有する樹脂、カルバモイル基を有する樹脂、カルボキシ基を有する樹脂、及びゼラチン類から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項3に記載のインクジェット記録用媒体。

【請求項 5】

前記インク受容層が、水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤を含有することを特徴とする請求項3又は4に記載のインクジェット記録用媒体。20

【請求項 6】

前記インク受容層が、更に微粒子を含有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のインクジェット記録用媒体。

【請求項 7】

前記微粒子が、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、アルミナ微粒子、及び擬ベーマイトから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項6に記載のインクジェット記録用媒体。

【請求項 8】

前記インク受容層が、更に媒染剤を含有することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のインクジェット記録用媒体。30

【請求項 9】

前記インク受容層が、少なくとも微粒子と水溶性樹脂を含有する塗布液を塗布した塗布層を架橋硬化させた層であり、該架橋硬化が、上記塗布液及び/又は下記塩基性溶液に架橋剤を添加し、且つ(1)上記塗布液を塗布して塗布層を形成すると同時に、又は(2)上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速度を示す前の何れかの時に、pHが8以上の塩基性溶液を上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請求項1～8のいずれかに記載のインクジェット記録用媒体。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明はインクジェット記録用媒体に関し、特に、良好な光沢度と高い印画濃度を保持しながら、画像の経時ニジミが改良されたインクジェット記録用媒体に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、情報技術(I.T.)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、それぞれの情報処理システムに適した記録方法及び記録装置も開発され、実用化されている。この様な記録方法の中でも、インクジェット記録方法は、多種の記録材料に記録可能のこと、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、及び低騒音に優れること等の利点から、オフィスは勿論、所謂ホームユースにおいても広汎に用いら

10

30

40

50

れて来ている。

【0003】

また、近年のインクジェットプリンター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り、更なるハード(装置)面の発展に伴って、インクジェット記録用の記録シートも各種の改良が為されて来た。

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、一般に、(1)速乾性があること(インクの吸収速度が早いこと)、(2)インクドットの径が適正で均一であること(滲みのないこと)、(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)印画部の耐光性や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、長期保存で画像が滲まないこと)、(10)変形し難く、寸法安定性が良好であること(カールが充分小さいこと)、(11)ハードの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に用いられるフォト光沢紙の用途では、上記特性に加えて、更に光沢性、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】

上記の諸特性を向上する目的で、近年ではインク受容層に多孔質構造を有するインクジェット記録用媒体が開発され実用化されている。この様なインクジェット記録用媒体は多孔質構造を有することで、インク受容性(速乾性)に優れ高い光沢度も有する。

【0005】

例えば、微細な無機顔料粒子及び水溶性樹脂を含有し、高い空隙率を有するインク受容層が支持体上に設けられたインクジェット記録用媒体が提案されている(例えば、特許文献1及び2参照)。これらの記録用媒体、特に無機顔料微粒子としてシリカを用いた多孔質構造からなるインク受容層を設けたインクジェット記録用媒体は、その構造によりインク吸収性に優れ、高解像度の画像を形成し得る高いインク受容性能を有し且つ高光沢を示すことが可能とされている。

【0006】

また、インクジェット用記録シートにはインクの染料成分を固定化する目的で3級アミノ基や4級アンモニウム塩を有する化合物、特にこれらを有する高分子化合物を添加することが広く行われている。例えば、ジアリルアンモニウム塩誘導体の(共)重合体(例えば、特許文献3、4、及び5参照)、アリルアミン塩共重合体(例えば、特許文献6及び7参照)、アンモニウム塩を有する(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド系(共)重合体、ビニルベンジルアンモニウム塩(共)重合体などのビニル(共)重合体(例えば、特許文献8~14参照)、変性ポリビニルアルコール(例えば、特許文献15参照)、アミン・エピクロルヒドリン重付加体(例えば、特許文献16及び17参照)、ポリアミジン(例えば、特許文献18及び19参照)等の多数の化合物が用いられている。これらの化合物を用いて染料の固定化を図ることで経時ニジミの防止が為されている。

【0007】

しかしながら、これらの化合物は何れも基本的に水溶性高分子であり、水溶性染料を完全には固定化することはできず、特に高温高湿下での経時ニジミの改善は未だ不十分である。また、印画後に直ちにクリヤーファイル等に保管すると、インクの水分やインクに少量含有される高沸点溶剤(グリセリンやジエチレングリコール誘導体等)が残存したままの状態にある為、やはり経時でのニジミが発生してしまう。

【0008】

一方、同様な3級アミノ基や4級アンモニウム塩を有するが水不溶性である塩基ラテックスを含有するものも知られている(例えば、特許文献20、特許文献21、特許文献22、特許文献23参照。)。そして、これらの疎水性のラテックスを用いることで耐水性の向上が図られている。

【0009】

10

20

30

40

50

しかも、十分な耐水性を付与するためには、これらの化合物を大量に添加する必要があり、その結果として画像耐光性の劣化や顔料との混和性の低下などの問題を引き起こす。また、これらの多くは3級アミノ基や4級アンモニウム塩の様な疎水性のモノマー単位をラテックス化するために架橋性モノマー（即ち、分子内に2個以上の重合性官能基を有するモノマー）を用いている。この為に水溶性インクがこの顔料粒子内に浸透し難く、インクの受容性は十分とは言えない。また、粒子状の化合物を添加するために多孔質膜からなる受容層に用いた場合、多孔質膜の空隙を塞ぎ、インクの吸収性を阻害してしまう。

【0010】

更に、上記の様な手段を用いても、印画された画像を印画直後にクリヤーファイル等の中に保管したり、また、特に高湿度条件下で長期間に亘って保存したりした場合には、画像の経時ニジミが発生するといった問題点もある。

【0011】

また、ラテックスではなく、水不溶性だが溶剤可溶性である疎水性のビニルベンジルアンモニウム塩系カチオンポリマーを用いる例が開示されている（例えば、特許文献24参照）。しかし、これを用いた場合であっても、経時ニジミの改善効果は高いものの、画像の耐光性の低下を引き起こすという問題があった。

【0012】

上述の問題に対しては、例えば、（メタ）アクリレート及び／又は（メタ）アクリルアミド系のカチオン部分と、ビニルベンジルアンモニウム塩系のカチオン部分との両者を有するカチオンポリマーを用いることで経時ニジミの防止と耐光性の低下抑制の両立が図られているが、これらの場合であっても経時ニジミの改善効果は未だ不十分であった（例えば、特許文献25参照）。

【0013】

また、ビニルベンジルアンモニウム塩系の水溶性ポリマー（カチオン部分の含有率が40モル%以上）の（共）重合体を用いることで経時ニジミの改善が可能であると記載されている（例えば、特許文献26参照）。しかしながら、この重合体では経時ニジミは改善されるものの、インク吸収性の減少や印画濃度の低下を引き起こす。また、微粒子としてシリカを用いた場合にはその分散性を悪化させる場合もある。

【0014】

この様に、良好なインク吸収性を有し高解像度で高濃度な画像を形成でき、画像部の保存性（耐光性、耐オゾン性等）に優れ、且つ特に高温高湿環境下に長時間保存された場合でも経時ニジミが発生することがないインクジェット記録用媒体は未だ開発されていないのが現状である。

【特許文献1】特開平10-119423号公報

【特許文献2】特開平10-217601号公報

【特許文献3】特開昭60-83882号公報

【特許文献4】特開昭64-75281号公報

【特許文献5】特開昭59-20696号公報

【特許文献6】特開昭61-61887号公報

【特許文献7】特開昭61-72581号公報

【特許文献8】特開平6-340163号公報

【特許文献9】特開平4-288283号公報

【特許文献10】特開平7-242055号公報

【特許文献11】特開平9-300810号公報

【特許文献12】特開平8-318672号公報

【特許文献13】特開平10-272830号公報

【特許文献14】特開昭63-115780号公報

【特許文献15】特開平10-44588号公報

【特許文献16】特開平6-234268号公報

【特許文献17】特開平11-277888号公報

10

20

30

40

50

【特許文献18】特開平11-58934号
 【特許文献19】特開平11-28860号公報
 【特許文献20】特開昭57-36692号公報
 【特許文献21】特開平11-180034号公報
 【特許文献22】特開平11-20302号公報
 【特許文献23】特開平8-244336号公報
 【特許文献24】特開2000-239014号公報
 【特許文献25】特開平11-348409号公報
 【特許文献26】国際公開第99/64248号パンフレット

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明は、上記事情に鑑みて為されたものであり、良好なインク吸収性と光沢度を有し高解像度で高濃度な画像を形成でき、画像部の保存性（耐光性、耐オゾン性等）に優れ、且つ特に高温高湿環境下に長時間保存された場合でも経時ニジミが発生することがないインクジェット記録用媒体を提供することを目的とし、該目的を達成することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0016】

20

上記課題を解決するための本発明の手段は以下の通りである。即ち、

<1> 支持体上にインク受容層を設けてなるインクジェット記録用媒体において、該インク受容層が、少なくとも自己乳化性高分子の水分散物を含む塗布液を用いて形成され、該水分散物の平均粒子径が0.05μm以下であることを特徴とするインクジェット記録用媒体。

<2> 前記自己乳化性高分子の水分散物が、カチオン性ウレタン樹脂の水分散物であり、且つそのガラス転移温度が50以上であることを特徴とする上記<1>に記載のインクジェット記録用媒体。

<3> 前記インク受容層が、更に水溶性樹脂を含有することを特徴とする上記<1>又は<2>に記載のインクジェット記録用媒体。

<4> 前記水溶性樹脂が、ポリビニルアルコール系樹脂、セルロース系樹脂、エーテル結合を有する樹脂、カルバモイル基を有する樹脂、カルボキシ基を有する樹脂、及びゼラチン類から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記<3>に記載のインクジェット記録用媒体。

30

<5> 前記インク受容層が、水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤を含有することを特徴とする上記<3>又は<4>に記載のインクジェット記録用媒体。

<6> 前記インク受容層が、更に微粒子を含有することを特徴とする上記<1>～<5>のいずれかに記載のインクジェット記録用媒体。

40

<7> 前記微粒子が、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、アルミナ微粒子、及び擬ベーマイトから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記<6>に記載のインクジェット記録用媒体。

<8> 前記インク受容層が、更に媒染剤を含有することを特徴とする上記<1>～<7>のいずれかに記載のインクジェット記録用媒体。

<9> 前記インク受容層が、少なくとも微粒子と水溶性樹脂を含有する塗布液を塗布した塗布層を架橋硬化させた層であり、該架橋硬化が、上記塗布液及び/又は下記塩基性溶液に架橋剤を添加し、且つ(1)上記塗布液を塗布して塗布層を形成すると同時に、又は(2)上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速度を示す前、の何れかの時に、pHが8以上の塩基性溶液を上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上記<1>～<8>のいずれかに記載のインクジェット記録用媒体。

【発明の効果】

50

【0017】

本発明に依れば、良好な光沢性と印画濃度を保持しながら、画像の経時ニジミを改善したインクジェット記録用媒体を提供することが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明のインクジェット記録用媒体は、支持体上に設けられたインク受容層が、少なくとも自己乳化性高分子の水分散物を含む塗布液を用いて形成され、該水分散物の平均粒子径が $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。更に、本発明のインクジェット記録用媒体のインク受容層には、目的ないし必要に応じて、水溶性樹脂や架橋剤、微粒子、媒染剤、その他の添加剤などを含有することができる。また、支持体上には更に他の層が設けられていてもよい。尚、本発明においては、インク受容層は、後述するWOW法により支持体上に形成される態様が好ましい。

以下、本発明の主要な構成及び製造につき詳細に説明する。

【0019】

(自己乳化性高分子の水分散物)

本発明のインクジェット記録用媒体のインク受容層は、少なくとも「自己乳化性高分子」の水分散物を含む塗布液を用いて形成される。この「自己乳化性高分子」とは、乳化剤もしくは界面活性剤を用いることなく、或いは用いるとしてもごく少量の添加で、水系分散媒体中に自然に安定した乳化分散物となり得る高分子化合物を意味する。定量的には、上記「自己乳化性高分子」とは、室温 25°C で水系分散媒体に対して 0.5 質量\% 以上の濃度で安定して乳化分散性を有する高分子物質を表し、該濃度としては 1 質量\% 以上であることが好ましく、特に 3 質量\% 以上であることがより好ましい。

【0020】

本発明の上記「自己乳化性高分子」は、より具体的には、親水性基及び/又は親水性結合を有する高分子物質を表し、例えば、3級アミノ基、4級アンモニウム基等のカチオン性の基、又はカルボン酸、スルホン酸等のアニオン性の基を有する親水性基含有ポリマー、或いは、ウレタン、ウレア、エステル、アミド、カーボネート結合等の親水性結合を有する重付加系もしくは重縮合系高分子化合物が挙げられる。

【0021】

上記親水性基含有高分子として有効なビニル重合系ポリマーは、例えば、以下のビニルモノマーを重合して得られるポリマーが挙げられる。即ち、アクリル酸エステル類やメタクリル酸エステル類（エステル基は置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基であり、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、tert-オクチル基、2-クロロエチル基、シアノエチル基、2-アセトキシエチル基、テトラヒドロフルフリル基、5-ヒドロキシペンチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、3-メトキシブチル基、2-(2-メトキシエトキシ)エチル基、2,2,2-テトラフルオロエチル基、1H,1H,2H,2H-パーフルオロデシル基、フェニル基、2,4,5-テトラメチルフェニル基、4-クロロフェニル基等）；

【0022】

ビニルエステル類、具体的には、置換基を有していてもよい脂肪族カルボン酸ビニルエ斯特ル（例えば、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルカプロエート、ビニルクロロアセテート等）、置換基を有していてもよい芳香族カルボン酸ビニルエ斯特ル（例えば、安息香酸ビニル、4-メチル安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル等）；

【0023】

アクリルアミド類、具体的には、アクリルアミド、N-モノ置換アクリルアミド、N-ジ置換アクリルアミド（置換基は置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、シリル基であり、例えば、メチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、tert-ブチル基、tert-オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシ

10

20

40

50

メチル基、アルコキシメチル基、フェニル基、2,4,5-テトラメチルフェニル基、4-クロロフェニル基、トリメチルシリル等) ;

【0024】

メタクリルアミド類、具体的には、メタクリルアミド、N-モノ置換メタクリルアミド、N-ジ置換メタクリルアミド(置換基は置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、シリル基であり、例えば、メチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、tert-オクチル基、シクロヘキシリル基、ベンジル基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、フェニル基、2,4,5-テトラメチルフェニル基、4-クロロフェニル基、トリメチルシリル等) ;

【0025】

オレフィン類(例えば、エチレン、プロピレン、1-ペンテン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、イソブレン、クロロブレン、ブタジエン等)、スチレン類(例えば、スチレン、メチルスチレン、イソプロピルスチレン、メトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロルスチレン等)、ビニルエーテル類(例えば、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシリルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル等) ; 等が挙げられる。

【0026】

その他のビニルモノマーとして、クロトン酸エステル、イタコン酸エステル、マレイン酸ジエステル、フマル酸ジエステル、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メトキシエチルビニルケトン、N-ビニルオキサゾリドン、N-ビニルピロリドン、メチレンマロンニトリル、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジオクチル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート等が挙げられる。

【0027】

また、親水性基を有するモノマーとしては、アニオン性基を有するモノマー やカチオン性基を有するモノマーが挙げられる。

上記アニオン性基を有するモノマーとしては、例えば、カルボン酸モノマー、スルホン酸モノマー、リン酸モノマー等が挙げられる。

【0028】

上記カルボン酸モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、クロトン酸、イタコン酸モノアルキルエステル(例えば、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチルなど)、マレイン酸モノアルキルエステル(例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチルなど)等が挙げられる。

【0029】

上記スルホン酸モノマーとしては、例えば、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリロイルオキシアルキルスルホン酸(例えば、アクリロイルオキシメチルスルホン酸、アクリロイルオキシエチルスルホン酸、アクリロイルオキシプロピルスルホン酸など)、メタクリロイルオキシアルキルスルホン酸(例えば、メタクリロイルオキシメチルスルホン酸、メタクリロイルオキシエチルスルホン酸、メタクリロイルオキシプロピルスルホン酸など)、アクリルアミドアルキルスルホン酸(例えば、2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸など)、メタクリルアミドアルキルスルホン酸(例えば、2-メタクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸など)等が挙げられる。

【0030】

上記リン酸モノマーとしては、例えば、ビニルホスホン酸、メタクリロイルオキシエチルホスホン酸などが挙げられる。

【0031】

10

20

30

40

50

これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリルアミドアルキルスルホン酸、メタクリルアミドアルキルスルホン酸が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸がより好ましい。

【0032】

上記カチオン性基を有するモノマーとしては、例えば、ジアルキルアミノエチルメタクリレート、ジアルキルアミノエチルアタクリレート等の3級アミノ基を有するモノマーが挙げられる。

【0033】

上記親水性基含有ポリマーに適用可能なポリウレタンとしては、例えば、以下に挙げるジオール化合物とジイソシアネート化合物とを種々組み合わせて、重付加反応により合成されたポリウレタンが挙げられる。 10

上記ジオール化合物の具体例としては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,2-ペナタンジオール、1,4-ペナタンジオール、1,5-ペナタンジオール、2,4-ペナタンジオール、3,3-ジメチル-1,2-ブタンジオール、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2-ヘキサンジオール、1,5-ヘキサンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2,5-ヘキサンジオール、2-メチル-2,4-ペナタンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2,4-ジメチル-2,4-ペナタンジオール、1,7-ヘプタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、1,2-オクタンジオール、1,8-オクタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペナタンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ハイドロキノン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール(平均分子量=200,300,400,600,1000,1500,4000)、ポリプロピレングリコール(平均分子量=200,400,1000)、ポリエステルポリオール、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-2,2-プロパン、4,4'-ジヒドロキシフェニルスルホン等が挙げられる。 20

【0034】

上記ジイソシアネート化合物としては、メチレンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチルビフェニレンジイソシアネート、4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)等が挙げられる。 30

【0035】

本発明に係わる親水性基含有ポリウレタンは、例えば、ポリウレタンの合成時に、親水性基を有するジオールを使用することによって得られる。その場合は、親水性基はポリマー主鎖からの置換基としてポリウレタンに導入される。親水性基、特にアニオン性基を有するジオールとしては、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸、2,5,6-トリメトキシ-3,4-ジヒドロキシヘキサン酸、2,3-ジヒドロキシ-4,5-ジメトキシペンタン酸、3,5-ジ(2-ヒドロキシ)エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸及びこれらの塩が挙げられるが、これらに限定されるものではない。 40

【0036】

親水性基含有ポリウレタンが含有する親水性基としては、カルボキシル基、スルホン酸 50

基、硫酸モノエステル基、 OPO(OH)_2 、スルフィン酸基、又はこれらの塩（例えば、Na, K等のアルカリ金属塩、あるいはアンモニア、ジメチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリメチルアミン等のアンモニウム塩）の様なアニオン性基、或いは1級～3級アミン、4級アンモニウム塩の如きカチオン性基が挙げられる。本発明の分散物に用いる自己乳化性高分子としては、後者のカチオン性基を有するウレタン樹脂が好ましく、特に3級アミン及び4級アンモニウム塩の如きカチオン性基を有するウレタン樹脂が好ましい。

【0037】

上記ポリウレタンの合成に使用可能なジオール化合物、ジイソシアネート化合物は、各々1種を単独で使用してもよいし、種々の目的（例えば、ポリマーのガラス転移温度（Tg）の調整や溶解性の向上、バインダーとの相溶性付与、分散物の安定性改善等）に応じて、各々2種以上を任意の割合で使用することもできる。10

【0038】

更に、上記親水性基含有ポリマーに適用可能なポリエステルとしては、例えば、以下に挙げるジオール化合物と、ジカルボン酸化合物とを種々組み合わせて、重縮合反応により合成されたポリエステルが挙げられる。

上記ジカルボン酸化合物としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ジメチルマロン酸、アジピン酸、ピメリシン酸、20、ジメチルコハク酸、アセトンジカルボン酸、セバシン酸、1,9-ノナンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2-ブチルテレフタル酸、テトラクロロテレフタル酸、アセチレンジカルボン酸、ポリ(エチレンテレフタレート)ジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、20 ポリ(エチレンオキシド)ジカルボン酸、p-キシリレンジカルボン酸等が挙げられる。

【0039】

上記ジカルボン酸化合物は、ジオール化合物と重縮合反応を行う際には、ジカルボン酸のアルキルエステル（例えば、ジメチルエステル）およびジカルボン酸の酸塩化物の形態で用いてもよいし、無水マレイン酸、無水コハク酸及び無水フタル酸のように酸無水物の形態で用いてもよい。

【0040】

上記ジオール化合物としては、上記ポリウレタンにおいて例示したジオール類と同様の化合物を用いることができる。30

【0041】

親水性基含有ポリエステルは、カルボン酸以外にスルホン酸基、硫酸モノエステル基、 OPO(OH)_2 、スルフィン酸基、またはこれらの塩（例えば、Na, K等のアルカリ金属塩、あるいはアンモニア、ジメチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリメチルアミン等のアンモニウム塩）のようなアニオン性基、あるいは一級、二級、三級アミン、四級アンモニウム塩の如きカチオン性基のような親水性基を有するジカルボン酸化合物を用いて合成することにより得られる。親水性基含有ポリエステルが含有する親水性基としては、アニオン性基が好ましく、特にスルホン酸基が好ましい。40

【0042】

上記スルホン酸基を有するジカルボン酸、ジオール原料の好ましい例としては、スルホフタル酸類（3-スルホフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホイソフタル酸、5-スルホイソフタル酸、2-スルホテレフタル酸）、スルホコハク酸、スルホナフタレンジカルボン酸類（4-スルホ-1,8ナフタレンジカルボン酸、7-スルホ-1,5ナフタレンジカルボン酸等）、3,5-ジ(2-ヒドロキシ)エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸及びこれらの塩を挙げることができる。

【0043】

上記ポリエステルの合成に使用されるジオール化合物、ジカルボン酸類、およびヒドロ50

キシカルボン酸エステル化合物は、各々 1 種を単独で用いてもよいし、種々の目的（例えば、ポリマーのガラス転移温度（ T_g ）の調整や溶解性、染料との相溶性、分散物の安定性）に応じて、各々 2 種以上を任意の割合で混合して用いることもできる。

【0044】

また、上記親水性基含有ポリマーに適用可能なポリアミドとしては、例えば、以下に挙げるジアミン化合物と、ジカルボン酸化合物とを種々組み合わせて、重縮合により合成されたポリアミドが挙げられる。また、アミノカルボン酸化合物の重縮合によって合成されたポリアミド、およびラクタム類の開環重合によって合成されたポリアミドが挙げられる。

上記ジアミン化合物としては、エチレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、1,2-プロパンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、キシリレンジアミン等を挙げることができ、アミノカルボン酸としてはグリシン、アラニン、フェニルアラニン、アミノヘキサン酸、アミノデカン酸、アミノウンデカン酸、アントラニル酸が挙げられる。また、開環重合に用い得る单量体としてはカブロラクタム、アゼチジノン、ピロリドン等を挙げることができる。

【0045】

上記ジカルボン酸化合物としては、上記ポリエステルにおいて例示したジカルボン酸類と同様の化合物を用いることができる。

【0046】

上記ポリアミドの合成に使用されるジアミン化合物、ジカルボン酸類、およびアミノカルボン酸化合物は、各々 1 種を単独で用いてもよいし、種々の目的（例えば、ポリマーのガラス転移温度（ T_g ）の調整や溶解性、バインダーとの相溶性、分散物の安定性）に応じて、各々 2 種以上を任意の割合で混合して用いることもできる。

【0047】

また、上記親水性基含有ポリマーに適用可能なポリウレアとしては、例えば、以下に挙げるジアミン化合物と、ジイソシアネート化合物とを種々組み合わせて、重付加反応により合成されたポリウレアが挙げられる。また、ジアミン化合物と尿素の脱アンモニア反応によって合成されたポリウレアが挙げられる。

上記ジアミン化合物としては、上記ポリアミドにおいて例示したジアミン類と同様の化合物を用いることができる。

上記ジイソシアネート化合物としては、上記ポリウレタンにおいて例示したジイソシアネート類と同様の化合物を用いることができる。

【0048】

上記ポリウレアの合成に使用されるジアミン化合物、ジイソシアネート化合物等の原料は、各々 1 種を単独で用いてもよいし、種々の目的（例えば、ポリマーのガラス転移温度（ T_g ）の調整や溶解性、バインダーとの相溶性、分散物の安定性）に応じて、各々 2 種以上を任意の割合で混合して用いることもできる。

【0049】

また、上記親水性基含有ポリマーに適用可能なポリカーボネートとしては、例えば、以下に挙げるジオール化合物と、ホスゲンもしくは炭酸エステル誘導体（例えば、ジフェニルカーボネート等の芳香族エステル）を反応させて合成されたポリカーボネートが挙げられる。

上記ジオール化合物としては、上記ポリウレタンにおいて例示したジオール類と同様の化合物を用いることができる。

【0050】

上記ポリカーボネートの合成に使用されるジオール化合物等の原料は、各々 1 種を単独で用いてもよいし、種々の目的（例えば、ポリマーのガラス転移温度（ T_g ）の調整や溶解性、バインダーとの相溶性、分散物の安定性）に応じて、各々 2 種以上を任意の割合で

10

20

30

40

50

混合して用いることもできる。

【0051】

上記親水性基は、種々の方法で上記各ポリマーに導入することができる。例えば、上記親水性基含有ポリマーとしてポリウレタンを使用する場合、ポリウレタンの合成時に、親水性基を含有するジオールを使用して、ポリマー主鎖からの置換基として導入することができる。また、上記親水性基含有ポリマーとしてポリエステルを使用する場合、ポリエステルの末端にジカルボン酸の未反応末端として残存させることによって導入することができる。さらに、上記各ポリマーを重合により製造後に、末端に残存する-OH基、アミノ基等の反応性基に対し、酸無水物（例えば無水マレイン酸）等の反応によって親水性基を導入することもできる。

10

【0052】

上記親水性基含有ポリマーにおける親水性基の含有量は、0.1～3mmol/gが好ましく、0.2～2mmol/gがより好ましい。尚、上記親水性基の含量が少な過ぎると、ポリマーの分散安定性が小さくなり、多過ぎると、バインダーとの相溶性が低下してくる。

【0053】

上述した親水性基及び／又は親水性結合を有する高分子物質の中でも、本発明の自己乳化性高分子としては、その製造適性及び優れる観点より、3級アミノ基或いは4級アンモニウム塩基の様なカチオン性基を有するポリマーが好ましく、特にカチオン性基を有するウレタン樹脂が最も好ましい。

20

【0054】

以下に、本発明に係わる自己乳化性高分子の例示化合物を列挙する。括弧内の数字は共重合体内での各モノマーの質量構成比を表す。但し、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

(P-1) *t e r t* - プチルメタクリルアミド - メチルメタクリレート - アクリル酸共重合体 (60 : 30 : 10)

(P-2) *n* - プチルアクリレート - アクリル酸共重合体 (80 : 20)

(P-3) メチルメタクリレート - イソブチルメタクリレート - アクリル酸共重合体 (52 : 28 : 20)

(P-4) *s e c* - プチルアクリレート - アクリル酸共重合体 (85 : 15)

(P-5) *n* - プチルメタクリレート - ペンチルメタクリレート - メタクリル酸共重合体 (38 : 38 : 24)

(P-6) エチルアクリレート - アクリル酸 (95 : 5)

(P-7) イソプロピルアクリレート - アクリル酸共重合体 (90 : 10)

(P-8) プチルメタクリレート - 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート - アクリル酸共重合体 (85 : 5 : 10)

(P-9) シアノエチルアクリレート - ベンジルメタクリレート - アクリル酸共重合体 (60 : 30 : 10)

【0055】

(P-10) イソブチルメタクリレート - テトラヒドロフルフリルアクリレート - アクリル酸共重合体 (60 : 30 : 10)

(P-11) *n* - プチルメタクリレート - メタアクリル酸共重合体 (90 : 10)

【0056】

(P-12) *n* - プチルメタクリレート - 1H, 1H, 2H, 2H - パーフルオロデシルアクリレート - アクリル酸共重合体 (75 : 20 : 5)

(P-13) メチルメタクリレート - *n* - プチルアクリレート - アクリル酸共重合体 (50 : 45 : 5)

(P-14) 2 - エチルヘキシルメタクリレート - メチルアクリレート - アクリル酸共重合体 (40 : 55 : 5)

(P-15) 3 - メトキシブチルメタクリレート - スチレン - アクリル酸共重合体 (35 : 50)

: 5 0 : 1 5)

(P - 1 6) シクロヘキシルメタクリレート - アリルメタクリレート - アクリル酸共重合体 (3 5 : 5 0 : 1 5)

(P - 1 7) イソプロピルメタクリレート - フルフリルメタクリレート - アクリル酸共重合体 (8 0 : 1 0 : 1 0)

(P - 1 8) イソプロピルメタクリレート - 2 - ブトキシエチルメタクリレート - アクリル酸共重合体 (7 5 : 1 5 : 1 0)

(P - 1 9) エチルアクリレート - フェニルメタクリレート - アクリル酸共重合体 (7 2 : 1 5 : 1 3)

(P - 2 0) イソブチルメタクリレート - 2 - (2 - エトキシエトキシ) エチルメタクリレート - アクリル酸共重合体 (8 0 : 1 0 : 1 0) 10

(P - 2 1) イソブチルメタクリレート - ポリエチレングリコールモノメチルエーテル (エチレンオキシ鎖繰り返し数 2 3) のメタクリル酸エステル - アクリル酸共重合体 (7 0 : 2 0 : 1 0)

(P - 2 2) イソブチルメタクリレート - ジプロピレングリコールモノメタクリレート - アクリル酸共重合体 (8 5 : 5 : 1 0)

(P - 2 3) イソブチルメタクリレート - ポリエチレングリコールモノメチルエーテル (エチレンオキシ鎖繰り返し数 9) のメタクリル酸エステル - アクリル酸共重合体 (8 0 : 1 0 : 1 0)

(P - 2 4) イソブチルアクリレート - グリシジルメタクリレート - アクリル酸共重合体 20
(7 5 : 1 5 : 1 0)

【 0 0 5 7 】

(P - 2 5) イソブチルアクリレート - メトキシスチレン - アクリル酸共重合体 (7 5 : 1 5 : 1 0)

(P - 2 6) イソブチルアクリレート - N - ビニルピロリドン - アクリル酸共重合体 (6 0 : 3 0 : 1 0)

(P - 2 7) t e r t - プチルアクリレート - メタクリル酸共重合体 (8 8 : 1 2)

(P - 2 8) ヘキシルアクリレート - スチレン - メタクリル酸共重合体 (8 0 : 5 : 1 5)

(P - 2 9) 2 , 2 , 2 - テトラフルオロエチルメタクリレート - メチルメタクリレート - メタクリル酸共重合体 (2 5 : 6 0 : 1 5) 30

(P - 3 0) エチルメタクリレート - 2 - メトキシエチルメタクリレート - メタクリル酸共重合体 (7 0 : 1 5 : 1 5)

(P - 3 1) エチルメタクリレート - 2 - エトキシエチルメタクリレート - メタクリル酸共重合体 (7 0 : 1 5 : 1 5)

(P - 3 2) ビニルアセテート - メタクリル酸共重合体 (8 5 : 1 5)

(P - 3 3) n - プチルメタクリレート - アクリルアミド - メタクリル酸共重合体 (7 0 : 1 5 : 1 5)

(P - 3 4) t e r t - オクチルアクリルアミド - プロピルメタクリレート - メタクリル酸共重合体 (2 0 : 6 5 : 1 5)

(P - 3 5) n - プチルメタクリレート - ブトキシメチルアクリルアミド - メタクリル酸共重合体 (8 0 : 5 : 1 5) 40

(P - 3 6) n - プチルメタクリレート - ジフェニル - 2 - メタクリロイルオキシエチルホスフェート - メタクリル酸共重合体 (5 0 : 3 5 : 1 5)

(P - 3 7) イソブチルメタクリレート - ジメチルアクリルアミド - メタクリル酸共重合体 (7 0 : 1 5 : 1 5)

(P - 3 8) n - プチルメタクリレート - プチルアクリルアミド - メタクリル酸共重合体 (7 0 : 1 5 : 1 5)

(P - 3 9) n - プチルメタクリレート - フェニルアクリルアミド - メタクリル酸共重合体 (7 0 : 1 5 : 1 5) 50

【0058】

- (P-40)n-ブチルメタクリレート-メタクリルアミド-メタクリル酸共重合体(70:15:15)
 (P-41)n-ブチルメタクリレート-メトキシエチルメタクリルアミド-メタクリル酸共重合体(70:15:15)
 (P-42)n-ブチルメタクリレート-N-ビニルピロリドン-メタクリル酸共重合体(70:15:15)
 (P-43)イソブチルメタクリレート-1H, 1H, 2H, 2H-パーグルオロデシルアクリレート-メタクリル酸共重合体(55:30:15)
 (P-44)イソブチルメタクリレート-2-(2-メトキシエトキシ)エチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(50:35:15) 10
 (P-45)n-ブチルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体(90:10)
 (P-46)エチルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体(90:10)
 (P-47)n-ブチルアクリレート-スチレン-スチレンスルホン酸共重合体(80:10:10)
 (P-48)イソブチルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体(90:10)
 (P-49)イソブチルアクリレート-トリエチレングリコールモノメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体(80:10:10)
 (P-50)n-ブチルアクリレート-1H, 1H, 2H, 2H-パーグルオロデシルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体(80:10:10) 20
 (P-51)n-ブチルアクリレート-2-ブトキシエチルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体(70:20:10)
 (P-52)n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体(90:10)
 (P-53)n-ブチルアクリレート-2-ブトキシエチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体(70:20:10) (P-54)イソブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体(90:10)

【0059】

- (P-55)イソブチルアクリレート-n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体(70:20:10)
 (P-56)エチルアクリレート-tert-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体(60:30:10)
 (P-57)n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(90:10)
 (P-58)エチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(90:10)
 (P-59)エチルアクリレート-tert-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(60:30:10)
 (P-60)n-ブチルアクリレート-tert-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(60:30:10) (P-61)tert-ブチルアクリレート-テトラヒドロフルフリルアクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(50:40:10) 40
 (P-62)tert-ブチルアクリレート-1H, 1H, 2H, 2H-パーグルオロデシルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(60:30:10)
 (P-63)tert-ブチルアクリレート-ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(エチレンオキシ鎖繰り返し数23)のメタクリル酸エステル-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(70:27:3)
 (P-64)イソブチルアクリレート-N-ビニルピロリドン-2-アクリルアミド-2 50

- メチルプロパンスルホン酸共重合体 (6 0 : 3 0 : 1 0)

(P - 6 5) エチルメタクリレート - 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸ソーダ共重合体 (9 0 . 4 : 9 . 6)

(P - 6 6) n - ブチルメタクリレート - 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸ソーダ共重合体 (9 8 : 2)

(P - 6 7) イソブチルメタクリレート - 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸ソーダ共重合体 (9 0 . 4 : 9 . 6)

(P - 6 8) n - ブチルメタクリレート - t e r t - ブチルメタクリレート - 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸ソーダ共重合体 (5 0 : 3 5 : 1 5)

(P - 6 9) ビニルピロリドン - イソブチルメタクリレート - 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸ソーダ共重合体 (5 0 : 3 5 : 1 5) 10

【 0 0 6 0 】

(P - 7 0) n - ブチルメタクリレート - 2 - メタクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸共重合体 (9 0 : 1 0)

(P - 7 1) n - ブチルアクリレート - t e r t - ブチルメタクリレート - 2 - メタクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸共重合体 (6 0 : 3 0 : 1 0)

(P - 7 2) イソブチルアクリレート - ヒドロキシメチルアクリルアミド - 2 - メタクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸共重合体 (8 0 : 1 0 : 1 0)

(P - 7 3) n - ブチルアクリレート - t e r t - ブチルメタクリレート - ビニルスルホン酸共重合体 (6 0 : 3 0 : 1 0) 20

(P - 7 4) ヘキシルメタクリレート - メチルメタクリレート - ビニルスルホン酸共重合体 (4 0 : 4 5 : 1 5)

(P - 7 5) エチルアクリレート - t e r t - ブチルメタクリレート - ビニルスルホン酸共重合体 (6 0 : 3 0 : 1 0)

(P - 7 6) n - ブチルメタクリレート - 2 - アクリルアミド - 2 - メチルブタンスルホン酸共重合体 (9 0 : 1 0)

(P - 7 7) エチルメタクリレート - 2 - アクリルアミド - 2 - メチルブタンスルホン酸共重合体 (9 0 : 1 0)

(P - 7 8) エチルアクリレート - t e r t - ブチルメタクリレート - 2 - アクリルアミド - 2 - メチルブタンスルホン酸共重合体 (6 0 : 3 0 : 1 0) 30

(P - 7 9) n - ブチルアクリレート - t e r t - ブチルメタクリレート - 2 - アクリルアミド - 2 - メチルブタンスルホン酸共重合体 (6 0 : 3 0 : 1 0)

(P - 8 0) エチルメタクリレート - 2 - アクリルアミド - 2 - メチルブタンスルホン酸ソーダ共重合体 (9 0 . 4 : 9 . 6)

(P - 8 1) n - ブチルメタクリレート - 2 - アクリルアミド - 2 - メチルブタンスルホン酸ソーダ共重合体 (9 8 : 2)

(P - 8 2) イソブチルメタクリレート - 2 - アクリルアミド - 2 - メチルブタンスルホン酸ソーダ共重合体 (9 0 . 4 : 9 . 6)

(P - 8 3) n - ブチルメタクリレート - t e r t - ブチルメタクリレート - 2 - アクリルアミド - 2 - メチルブタンスルホン酸ソーダ共重合体 (5 0 : 3 5 : 1 5) 40

(P - 8 4) n - ブチルメタクリレート - 2 - メタクリルアミド - 2 - メチルブタンスルホン酸共重合体 (9 0 : 1 0)

【 0 0 6 1 】

また、縮合系の自己乳化性高分子の例示化合物を以下に列挙する。括弧内の数字は各構造単位のモル組成比を表す。尚、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

(P - 8 5) 4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート / ヘキサメチレンジイソシアネート / テトラエチレングリコール / エチレングリコール / 2 , 2 - ビス (ヒドロキシメチル) プロピオン酸 (4 0 / 1 0 / 2 0 / 2 0 / 1 0)

(P - 8 6) 4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート / ヘキサメチレンジイソシアネート / ブタンジオール / ポリエチレングリコール (M w = 4 0 0) / 2 , 2 - ビス (ヒ 50

ドロキシメチル)プロピオン酸(40/10/20/10/20)
 (P-87)1,5-ナフチレンジイソシアネート/ブタンジオール/4',4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2'-プロパン/ポリプロピレングリコール(Mw=400)/2,2'-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸(50/20/5/10/15)
 (P-88)1,5-ナフチレンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/2,2'-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸/ポリブチレンオキシド(Mw=500)(35/15/25/25)
 (P-89)イソホロンジイソシアネート/ジエチレングリコール/ネオペンチルグリコール/2,2'-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸(50/20/20/10)
 (P-90)トルエンジイソシアネート/2,2'-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸/ポリエチレングリコール(Mw=1000)/シクロヘキサンジメタノール(50/10/10/30) 10
 (P-91)ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/テトラエチレングリコール/ブタンジオール/3,5-ジ(2-ヒドロキシ)エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸(40/10/10/33/7)
 (P-92)ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/ブタンジオール/エチレングリコール/2,2'-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸/3,5-ジ(2-ヒドロキシ)エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸(40/10/20/15/10/5)
 【0062】 20
 (P-93)テレフタル酸/イソフタル酸/5-スルホイソフタル酸/エチレングリコール/ネオペンチルグリコール(24/24/2/25/25)
 (P-94)テレフタル酸/イソフタル酸/5-スルホイソフタル酸/シクロヘキサンジメタノール/1,4ブタンジオール/エチレングリコール(22/22/6/25/15/10)
 (P-95)イソフタル酸/5-スルホイソフタル酸/シクロヘキサンジメタノール/エチレングリコール(40/10/40/10)
 (P-96)シクロヘキサンジカルボン酸/イソフタル酸/3,5-ジ(2-ヒドロキシ)エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸/シクロヘキサンジメタノール/エチレングリコール(30/20/5/25/20) 30
 【0063】
 (P-97)11アミノウンデカン酸(100)
 (P-98)12アミノドデカン酸(100)
 (P-99)ポリ(12-アミノドデカン酸)と無水マレイン酸との反応物
 (P-100)11-アミノウンデカン酸/7-アミノヘプタン酸(50/50)
 (P-101)ヘキサメチレンジアミン/アジピン酸(50/50)
 (P-102)N,N'-ジメチルエチレンジアミン/アジピン酸/シクロヘキサンジカルボン酸(50/20/30)
 (P-103)トルエンジイソシアネート/ヘキサメチレンジアミン/2,2'-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸(50/40/10) 40
 (P-104)11アミノウンデカン酸/ヘキサメチレンジアミン/尿素(33/33/33)
 【0064】

本発明の上記自己乳化性高分子をインク受容層に用いる場合、特に重要なのはそのガラス転移温度である。インクジェット記録により画像を形成した後の、画像の経時ニジミを長期に亘り抑制するためには、上記自己乳化性高分子のガラス転移温度が50以上のが好ましい。更に、該自己乳化性高分子のガラス転移温度が55以上のがより好ましく、特にガラス転移温度が60以上のが最も好ましい。該ガラス転移温度が50未満であると、経時ニジミを長期に亘り効果的に抑制出来ないことがある。尚、該ガラス転移温度の上限には特に制限はないが、通常の用途では150もあれば十分で、こ 50

れを越えると水分散物を調製する際の製造適性が低下する懸念がある。

【0065】

本発明に用いる上記自己乳化性高分子の質量平均分子量(M_w)としては、通常1000~200000が好ましく、2000~50000がより好ましい。該分子量が1000未満であると、安定な水分散物となり得るのが難しくなる傾向があり、また該分子量が200000を超えると、溶解性が悪くなり液粘度が増加し、水分散物の平均粒子径を小さくする、特に0.05μm以下に制御することが難しくなる傾向がある。

【0066】

本発明のインク受容層において、上記自己乳化性高分子の含有量としては、インク受容層を構成する全固形分の0.1~30質量%が好ましく、0.3~20質量%がより好ましく、特に0.5~15質量%が最も好ましい。該含有量が0.1質量%未満であると、経時ニジミの改善効果が不十分となる傾向があり、一方、該含有量が30質量%を超えると、微粒子及びバインダー成分の割合が少なくなり、高画質記録紙へのインク吸収性が低下する傾向がある。

【0067】

次に、本発明に係わる上記自己乳化性高分子の水分散物の調整方法につき説明する。

上記の自己乳化性高分子を水系溶媒と混合して、必要に応じて添加剤を混合し、該混合液を分散機を用いて細粒化することで、平均粒子径0.05μm以下の水分散液を得ることができる。該水分散液を得るために用いる分散機としては、高速回転分散機、媒体攪拌型分散機（ボールミル、サンドミル、ビーズミルなど）、超音波分散機、コロイドミル分散機、高圧分散機等従来公知の各種の分散機を使用することができるが、形成されるダマ状微粒子の分散を効率的に行うという観点から、媒体攪拌型分散機、コロイドミル分散機又は高圧分散機が好ましい。

【0068】

高圧分散機（ホモジナイザー）は、米国特許第4533254号明細書、特開平6-47264号公報等に詳細な機構が記載されているが、市販の装置としては、ゴーリンホモジナイザー（A.P.V GAULIN INC.）、マイクロフルイダイザー（MICROFLUIDEX INC.）、アルティマイザー（株式会社スギノマシン）等が使用できる。また、近年になって、米国特許第5720551号明細書に記載されているよう、超高压ジェット流内で微粒子化する機構を備えた高圧ホモジナイザーは、本発明の乳化分散に特に有効である。この超高压ジェット流を用いた乳化装置の例として、DeBEE2000（BEE INTERNATIONAL LTD.）が挙げられる。

【0069】

上記の分散工程における水系溶媒として水、有機溶媒、又はこれらの混合溶媒を用いることができる。この分散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。

【0070】

本発明の上記自己乳化性高分子は、それ自身で自然に安定した乳化分散物となり得るが、該乳化分散をより速やかにもしくはより安定化する為に、少量の分散化剤（界面活性剤）を用いてもよい。この様な目的に用いる界面活性剤としては、例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYN

10

20

30

40

50

O L S (Air Products & Chemicals社)も好ましく用いられる。また、N,N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157,636号の第(37)~(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo.308119(1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも使用することができる。

【0071】

乳化直後の安定化を図る目的で、前記界面活性剤と併用して水溶性ポリマーを添加することもできる。水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロイドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体が好ましく用いられる。また多糖類、カゼイン、ゼラチン等の天然水溶性ポリマーを用いるのも好ましい。10

【0072】

上記乳化分散法により、本発明の上記自己乳化性高分子を水系媒体に分散させる場合、特に重要なのはその粒子サイズのコントロールである。インクジェットにより画像を形成した際の、色純度や色濃度を高める為には、上記水分散物における自己乳化性高分子の平均粒子径を小さくすることを要する。具体的には、本発明のインク受容層には、上記自己乳化性高分子の体積平均粒子径は、0.05 μm以下であることが必要であり、該平均粒子径は0.04 μm以下が好ましく、更には0.03 μm以下がより好ましい。

【0073】

(微粒子)

本発明に係るインク受容層は、一般に微粒子を含有することが好ましい。

上記微粒子は、無機顔料微粒子が好適であり、該無機顔料微粒子としては、例えば、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、ベーマイト、擬ベーマイト等を挙げることができる。中でも、シリカ微粒子が特に好ましい。

【0074】

上記シリカ微粒子は、比表面積が特に大きいので、インクの吸収性及び保持の効率が高く、また屈折率が低いので、適切な微小粒子径まで分散を行なえばインク受容層に透明性を付与でき、高い色濃度と良好な発色性が得られるという利点がある。この様に受容層が透明であるということは、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媒体に適用する場合でも、高い色濃度と良好な発色性及び光沢度を得る観点より重要である。30

【0075】

無機顔料微粒子の平均一次粒子径としては、20 nm以下が好ましく、15 nm以下がより好ましく、特に10 nm以下が好ましい。該平均一次粒子径が20 nm以下であると、インク吸収特性を効果的に向上させることができ、また同時にインク受容層表面の光沢性をも高めることができる。

【0076】

特にシリカ微粒子は、その表面にシラノール基を有し、該シラノール基の水素結合により粒子同士が付着し易いため、また該シラノール基と水溶性樹脂を介した粒子同士の付着効果のため、上記の様に平均一次粒子径が20 nm以下の場合にはインク受容層の空隙率が大きく、透明性の高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。40

【0077】

一般にシリカ微粒子は、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気化し、これを空気で酸化する方法(アーク法)によつて50

無水シリカを得る方法が主流であり、上記「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指す。

【0078】

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と多く、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と少ないことから疎な軟凝聚（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。10

本発明においては、上記乾式法で得られる気相法シリカ微粒子（無水シリカ）が好ましく、更に微粒子表面におけるシラノール基の密度が2～3個/nm²であるシリカ微粒子が好ましい。

【0079】

（水溶性樹脂）

本発明に係るインク受容層は、更に水溶性樹脂を含有することが好ましい。

該水溶性樹脂としては、例えば、親水性構造単位としてヒドロキシル基を有する樹脂である、ポリビニルアルコール（PVA）、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、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；親水性の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）；親水性構のアミド基又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）等が挙げられる。また、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、ゼラチン類等を挙げることもできる。20

上記の中でも、特にポリビニルアルコール（PVA）類が好ましい。

【0080】

上記水溶性樹脂の含有量としては、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、且つ、該含有量の過多によって、該空隙が樹脂によって塞がれ易くなり、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、インク受容層の全固形分質量に対して、9～40質量%が好ましく、12～33質量%がより好ましい。30

尚、インク受容層を主に構成する上記の微粒子と水溶性樹脂とは、それぞれ単一素材であってもよいし、複数素材の混合系であってもよい。

【0081】

上記ポリビニルアルコール（PVA）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以上がより好ましい。また、シリカ微粒子と組合わせる場合には、透明性の観点から水溶性樹脂の種類が重要となる。特に無水シリカを用いる場合、水溶性樹脂としてPVAを用いるのが好ましく、中でも鹹化度70～99%のPVA樹脂がより好ましい。40

【0082】

上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、カチオン変性PVA、アニオン変性PVA、シラノール変性PVA及びその他ポリビニルアルコールの誘導体も含まれる。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。

【0083】

上記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

構造を形成し易くする。この様な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インク受容層を形成し得ると考えられる。

インクジェット記録用媒体において、上述のようにして得られた多孔質のインク受容層は、毛細管現象によって急速にインクを吸収し、インク滲みのない真円性の良好なドットを形成することができる。

【0084】

(微粒子と水溶性樹脂との含有比)

微粒子(好ましくはシリカ微粒子; x)と水溶性樹脂(y)との含有比[PB比(x/y)、水溶性樹脂1質量部に対する無機顔料微粒子の質量]は、インク受容層の膜構造にも大きな影響を与える。即ち、PB比が大きくなると、空隙率や細孔容積、表面積(単位質量当り)が大きくなる。具体的には、上記PB比(x/y)としては、該PB比が大き過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、且つ該PB比が小さ過ぎることによって、該空隙が樹脂によって塞がれ易くなり、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、1.5/1~10/1が好ましい。

【0085】

インクジェットプリンターの搬送系を通過する場合、記録用媒体に応力が加わることがあるので、インク受容層は充分な膜強度を有していることが必要である。更にシート状に裁断加工する場合、インク受容層の割れ及び剥がれ等を防止する上でも、インク受容層には充分な膜強度が必要である。この様な観点より、上記PB比(x/y)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。

【0086】

例えば、平均一次粒子径が20nm以下の無水シリカ微粒子と水溶性樹脂とをPB比(x/y)が2/1~5/1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30nm以下、空隙率が50%~80%、細孔比容積0.5ml/g以上、比表面積が100m²/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。

【0087】

(架橋剤)

本発明に係るインク受容層は、無機微粒子及び水溶性樹脂等を含む層が、更に該水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤を含み、該架橋剤による水溶性樹脂の架橋反応によって硬化された多孔質層である態様が好ましい。

【0088】

上記架橋剤としては、インク受容層に含まれる水溶性樹脂との関係で好適なもの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でホウ素化合物が好ましく、例えば、硼砂、硼酸、硼酸塩(例えば、オルト硼酸塩、InBO₃、ScBO₃、YBO₃、LaBO₃、Mg₃(BO₃)₂、Co₃(BO₃)₂、二硼酸塩(例えば、Mg₂B₂O₅、Co₂B₂O₅))、メタ硼酸塩(例えば、LiBO₂、Ca(BO₂)₂、NaBO₂、KB₂O₂)、四硼酸塩(例えば、Na₂B₄O₇·10H₂O)、五硼酸塩(例えば、KB₅O₈·4H₂O、Ca₂B₆O₁₁·7H₂O、CsB₅O₅)等を挙げることができる。中でも、速やかに架橋反応を起こすことができる点で、硼砂、硼酸、硼酸塩が好ましく、特に硼酸が好ましく、これを水溶性樹脂であるポリビニルアルコールと組合させて使用することが最も好ましい。

【0089】

本発明においては、上記架橋剤は、前記水溶性樹脂1.0質量部に対して、0.05~0.50質量部含有されることが好ましく、0.08~0.30質量部含有されることがより好ましい。架橋剤の含有量が上記範囲であると、水溶性樹脂を効果的に架橋してひび割れ等を防止することができる。

【0090】

前記水溶性樹脂としてゼラチンを用いる場合などには、ホウ素化合物以外の下記化合物も架橋剤として用いることができる。

10

20

30

40

50

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)、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；メラミン樹脂(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)；エポキシ樹脂；

【0091】

10

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3017280号、同第2983611号に記載のアジリジン系化合物；米国特許明細書第3100704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；ムコクロル酸、ムコフェノキシクロル酸等のハロゲン化カルボキシアルデヒド系化合物；2,3-ジヒドロキシジオキサン等のジオキサン系化合物；乳酸チタン、硫酸アルミニウム、クロム明ばん、カリ明ばん、酢酸ジルコニル、酢酸クロム等の金属含有化合物、テトラエチレンpentamin等のポリアミン化合物、アジピン酸ジヒドラジド等のヒドラジド化合物、オキサゾリン基を2個以上含有する低分子又はポリマー等である。上記の架橋剤は、1種単独でも、2種以上を組合せて用いてもよい。

20

【0092】

本発明において、上記架橋剤は、インク受容層を形成する際に、インク受容層用塗布液中及び/又はインク受容層の隣接層を形成するための塗布液中に添加してもよく、或いは予め架橋剤を含む塗布液を塗布した支持体上に、上記インク受容層用塗布液を塗布する、又は架橋剤非含有のインク受容層用塗布液を塗布し乾燥後に架橋剤溶液をオーバーコートする等してインク受容層に架橋剤を供給することができる。好ましくは、製造効率の観点から、インク受容層用塗布液又はこの隣接層形成用の塗布液中に架橋剤を添加し、インク受容層の形成と同時に架橋剤を供給するのが好ましい。特に、画像の印画濃度及び光沢感の向上の観点より、インク受容層用塗布液に含有するのが好ましい。また、インク受容層用塗布液中の架橋剤の濃度としては、0.05~1.0質量%が好ましく、0.1~7質量%がより好ましい。

30

【0093】

例えば、以下の様にして好適に架橋剤を付与することができる。ここでは、ホウ素化合物を例に説明する。即ち、インク受容層がインク受容層用塗布液(第1塗液)を塗布した塗布層を架橋硬化させた層である場合、該架橋硬化は、(1)上記塗布液を塗布して塗布層を形成すると同時に、(2)上記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥塗中であって該塗布層が減率乾燥速度を示す前の何れかの時に、pHが8以上の塩基性溶液(第2塗液)を上記塗布層に付与することにより行われる。架橋剤であるホウ素化合物は、上記の第1塗液又は第2塗液の何れかに含有させればよく、第1塗液及び第2塗液の両方に含有させてよい。

40

【0094】

(媒染剤)

本発明においては、形成画像の耐水性及び耐経時ニジミの向上を図るために、インク受容層に媒染剤を含有することが好ましい。該媒染剤としては、カチオン性のポリマー(カチオン性媒染剤)等の有機媒染剤、及び水溶性金属化合物等の無機媒染剤のいずれも使用できる。中でも、有機媒染剤が好ましく、特にカチオン性媒染剤が好ましい。

【0095】

少なくともインク受容層の上層部に上記媒染剤を存在させることによって、アニオン性染料を色材として有するインクジェット用の液状インクとの間で相互作用が働き、該色材を安定化させて耐水性や耐経時ニジミを更に改善することができる。

50

【0096】

この場合、上記のインク受容層用塗布液（第1塗液）及び塩基性溶液（第2塗液）のいずれに含有させてもよいが、無機微粒子（特に気相法シリカ）を含む液とは別液となる第2塗液に含有させて用いることが好ましい。即ち、媒染剤を直接インク受容層用塗布液に添加すると、アニオン電荷を有する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、媒染剤を含む液とインク受容層用塗布液とをそれぞれを独立に調製し、別々に塗布する方法を採用すれば、無機微粒子の凝集を懸念する必要がなく、媒染剤種の選択範囲が広がる。

【0097】

中でも特に、塩基性媒染剤（例えば、ポリアリルアミン）を用いることが好ましい。塩基性媒染剤を用いると、媒染剤としての役割を果たすと同時に、塩基性物質としての機能も果たし、塩基性物質を用いることなく塩基性溶液を調製することが可能となる。

【0098】

上記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、又は第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も使用することができる。

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、又は第4級アンモニウム塩基を有する单量体（以下、「媒染剤モノマー」と言う。）の単独重合体や、該媒染モノマーと他のモノマー（以下、「非媒染剤ポリマー」という。）との共重合体又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、又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。

【0099】

上記媒染剤モノマーとしては、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-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-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；

【0100】

トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムプロマイド、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムプロマイド、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、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；

【0101】

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)

10

20

30

40

50

) アクリルアミドのメチルクロライド、エチルクロライド、メチルプロマイド、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、又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。

【0102】

具体的な化合物としては、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、トリエチル-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；

【0103】

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る。

【0104】

また、アリルアミンやジアリルアミン、その誘導体、塩なども利用できる。この様な化合物の例としてはアリルアミン、アリルアミン塩酸塩、アリルアミン酢酸塩、アリルアミン硫酸塩、ジアリルアミン、ジアリルアミン塩酸塩、ジアリルアミン酢酸塩、ジアリルアミン硫酸塩、ジアリルメチルアミン及びこの塩(該塩としては、例えば、塩酸塩、酢酸塩、硫酸塩など)、ジアリルエチルアミン及びこの塩(該塩としては、例えば、塩酸塩、酢酸塩、硫酸塩など)、ジアリルジメチルアンモニウム塩(該塩の対アニオンとしてはクロライド、酢酸イオン硫酸イオンなど)等が挙げられる。尚、これらのアリルアミン及びジアリルアミン誘導体はアミンの形態では重合性が劣るので塩の形で重合し、必要に応じて脱塩することが一般的な製法である。

また、N-ビニルニアセトアミド、N-ビニルホルムアミドなどの重合単位を用い、重合後に加水分解によってビニルアミン単位とすること、及びこれを塩にしたものも利用できる。

【0105】

上記非媒染剤モノマーとは、第1級～第3級アミノ基及びその塩、又は第4級アンモニウム塩基等の塩基性或いはカチオン性部分を含まず、インクジェット用インク中の染料と相互作用を示さない、若しくは相互作用が実質的に小さい単量体をいう。

上記非媒染剤モノマーとしては、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リ等の(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

10

20

30

40

50

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、¹⁰ -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、バ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。

【0106】

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、具体的には例えば、(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等が挙げられる。これらの中でも、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。上記非媒染剤モノマーも、1種単独で又は2種以上を組合せて使用できる。

【0107】

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-²⁰ -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、ポリアリルアミンおよびその変性体、ポリアリルアミン塩酸塩、ポリアミド-ポリアミン樹脂、カチオン化でんぶん、ジ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物、ポリアミジン、ポリビニルアミン、又は特開平10-264511、特開2000-43409、特開2000-343811、特開2002-120452に記載のアクリルシリコンラテックスのカチオン性アクリルエマルジョン(ダイセル化学工業(株)製の商品名「アクアブリッドシリーズ ASi-781、ASi-784、ASi-578、ASi-903」)、等も好ましいものとして挙げることができ、ポリアリルアミン及びポリアリルアミン変性体が特に好ましい。

【0108】

上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、エポキシヘキサン、ソルビン酸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、TEMPOの5~10mol%付加物であり、特にポリアリルアミンの5~10mol%TEMPO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。

【0109】

上記媒染剤の分子量としては、質量平均分子量で2000~300000が好ましい。分子量がこの範囲にあると、耐水性及び耐経時ニジミ性を一層向上させることができる。

【0110】

(他の成分)

本発明のインク受容層は、必要に応じて下記成分を含有させて構成される。³⁰

即ち、インク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、ベンゾトリシアゾリルフェノール誘導体等が挙げられる。例えば、-シアノ-フェニル桂皮酸ブチル、o-ベンゾトリシアゾールフェノール、o-ベンゾトリシアゾール-p-クロロフェノール、o-ベンゾトリシアゾール-2,4-ジ-t-ブチルフェノール、o-ベンゾトリシアゾール-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位又は6位の内、1カ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。

【0111】

10

20

30

40

50

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。

【0112】

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。

【0113】

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；

【0114】

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。

【0115】

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,-テトラヒドロキノリン、シクロヘキサン酸ニッケル、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-エチルヘキサン、2-メチル-4-メトキシ-ジフェニルアミン、1-メチル-2-フェニルインドール等が挙げられる。

【0116】

これら褪色性防止剤は、単独でも2種以上を併用してもよい。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。褪色性防止剤の添加量としては、インク受容層塗布液の0.01~10質量%が好ましい。

【0117】

本発明において、インク受容層はカール防止用に高沸点有機溶剤を含有するのが好まし

い。上記高沸点有機溶剤としては、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、ポロピレングリコール、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(D E G M B E)、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る。好ましくは、ジエチレングリコールモノブチルエーテル(D E G M B E)である。

【0118】

10

上記高沸点有機溶剤のインク受容層用塗布液中における含有量としては、0.05~1質量%が好ましく、特に好ましくは0.1~0.6質量%である。

また、無機顔料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。

【0119】

20

(支持体)

本発明に用いる支持体としては、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も使用できる。インク受容層の透明性を生かす上では、透明支持体又は高光沢性の不透明支持体を用いることが好ましい。また、CD-ROM、DVD-ROM等の読み出し専用光ディスク、CD-R、DVD-R等の追記型光ディスク、更には書き換え型光ディスクを支持体として用いレベル面側にインク受容層を付与することもできる。

【0120】

30

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。この様な材料としては、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、特にポリエチレンテレフタレートが好ましい。

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

【0121】

30

高光沢性の不透明支持体としては、インク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。該光沢度は、JIS P-8142(紙及び板紙の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、下記の様な支持体が挙げられる。

【0122】

40

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パ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사이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、前記各種紙支持体、前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等が挙げられる。

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。更に、銀塩写真用

50

印画紙に用いられるレジンコート紙も好適である。

【0123】

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

また、上記支持体の表面には、濡れ特性及び接着性を改善するために、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するのが好ましい。

【0124】

次に、レジンコート紙など紙支持体に用いられる原紙について述べる。

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。前記木材パルプとしては、LBKP、LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUK P、NUK Pのいずれも用いることができるが、短纖維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。但し、LBSP及び/又はLD Pの比率としては、10質量%～70質量%が好ましい。

【0125】

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）が好適に用いられ、漂白処理を行なって白色度を向上させたパルプも有用である。

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などを適宜添加することができる。

【0126】

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、叩解後の纖維長が、JIS P-8207に規定される24メッシュ残分質量%と42メッシュ残分の質量%との和が30～70%が好ましい。尚、4メッシュ残分は20質量%以下であることが好ましい。

【0127】

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、抄紙段階又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。

【0128】

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、前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。

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。

【0129】

原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/又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。

【0130】

特に、インク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行なわれている様に、ルチル又はアナターゼ型の酸化チタン、蛍光増白剤、群青をポリエチレン中に添加し、不透明度、白色度及び色相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。ポリエチレン層の厚みは特に限定はないが、表裏面層とも10～50μmが好適である。更にポリエチレン層上にインク受容層との密着性を付与するために下塗り層を設けることもできる。該下塗り層としては、水性ポリエステル、ゼラチン、PVAが好ましい。また、該下塗り層の厚みとしては、0.01～5μmが好ましい。

10

20

30

40

50

【0131】

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行って通常の写真印画紙で得られる様なマット面や絹目面を形成したものも使用できる。

【0132】

支持体にはバックコート層を設けることもでき、このバックコート層に添加可能な成分としては、白色顔料や水性バインダー、その他の成分が挙げられる。

バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリソ、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。10

【0133】

バックコート層に用いられる水性バインダーとしては、例えば、スチレン／マレイン酸塩共重合体、スチレン／アクリル酸塩共重合体、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、澱粉、カチオン化澱粉、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。20

バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0134】

(インクジェット記録用媒体の作製)

本発明のインクジェット記録用媒体のインク受容層は、例えば、支持体上に少なくとも本発明に係わる自己乳化性高分子の水分散物及び微粒子と水溶性樹脂を含有する塗布液(第1塗液)を塗布して塗布層を形成し、更に上記塗布液(第1塗液)及び／又は下記塩基性溶液(第2塗液)に架橋剤を添加し、且つ(1)上記塗布液(第1塗液)を塗布して塗布層を形成すると同時に、又は(2)上記塗布液(第1塗液)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速度を示す前、の何れかの時に、pHが8以上の塩基性溶液(第2塗液)を上記塗布層に付与し、上記塗布層を架橋硬化させる方法(これを「Wet on Wet法」と称する。)により形成されるのが好ましい。30

【0135】

前述の水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤は、上記の第1塗液或いは第2塗液の少なくとも一方又は両方に含有せしめるのが好ましい。この様に第1塗液に対して、上記(1)同時に、又は(2)乾燥途中、の何れかに塩基性溶液(第2塗液)を付与して架橋硬化させたインク受容層は、インク吸収性や膜のひび割れ防止等の利点を有する他に、ハジキ故障等の外観を向上させる上で特に好ましい。

【0136】

ここで、インク受容層に含有される本発明の自己乳化性高分子の水分散物は、上記第1の塗布液及び第2の塗布液(塩基性溶液)の少なくとも一方に添加して用いられるが、第1塗液中の微粒子及び水溶性樹脂と十分に混合され長期に亘り経時ニジミを効果的に防止できる観点から、本発明に係る上記自己乳化性高分子の水分散物は第1塗液(微粒子と水溶性樹脂を含有する塗布液)に含有させる態様が好ましい。この際、必ずしも本発明に係る上記自己乳化性高分子の水分散物の全てを第1塗液に含有させる必要はなく、本発明に係る上記自己乳化性高分子の水分散物の少なくとも一部を第2塗液に含有させることも有效であり、これにより経時ニジミを効果的に防止することができる。また、本発明に係る上記自己乳化性高分子の水分散物の少なくとも一部を、第1塗液及び第2塗液の両方に含4050

有させる態様も好ましい。

【0137】

また媒染剤は、インク受容層表面から媒染剤が存在する部分の厚みがインク受容層の全厚みに対して10～60%である様に存在させるのが好ましい態様である。例えば、(1)微粒子と水溶性樹脂及び架橋剤を含有する塗布層を形成し、媒染剤含有溶液をその上に塗布する方法、(2)微粒子と水溶性樹脂を含む塗布液と媒染剤含有溶液を重層塗布する方法、等の任意の方法で形成できる。また、媒染剤含有溶液中に無機微粒子、水溶性樹脂、架橋剤等が含有されていてもよい。上記の様に構成すると、媒染剤がインク受容層の所要の部分に多く存在するので、インクジェットのインク色材が十分に媒染され、色濃度や経時ニジミ、印画部光沢、印字後の文字や画像の耐水性、耐オゾン性が更に向かうので好ましい。媒染剤の一部は最初に支持体に設ける層に含有させてもよく、その場合は、後から付与する媒染剤は同じものでも異なっていてもよい。

【0138】

本発明において、第1塗液である無機顔料微粒子と水溶性樹脂及びホウ素化合物(架橋剤)を含んでなる塗布液は、例えば、以下の様にして調製できる。

即ち、平均一次粒子径20nm以下のシリカ微粒子を水中に添加して(例えば、10～20質量%)、高速回転湿式コロイドミル(例えば、エム・テクニック(株)製の「クリアミックス」)を用いて、例えば、回転数10000rpm(好ましくは5000～20000rpm)の高速回転の条件で20分間(好ましくは、10～30分間)かけて分散させた後、ホウ素化合物(例えば、シリカの0.5～20質量%)を加え、上記と同じ条件で分散を行ない、ポリビニルアルコール水溶液(例えば、シリカの1/3程度の質量のPVAとなる様に)を加え、更に上記と同じ回転条件で分散を行なうことにより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、これを下記の塗布方法で支持体上に塗布し形成することにより、三次元網目構造を有する多孔質構造のインク受容層を得ることができる。

上記第1塗液には、必要に応じて、更にpH調整剤、分散剤、界面活性剤、消泡剤、帯電防止剤等を添加することができる。

【0139】

上記分散に用いる分散機械としては、高速回転分散機、媒体攪拌型分散機(ボールミル、サンドミルなど)、超音波分散機、コロイドミル分散機、高圧分散機等従来公知の各種の分散機を使用することができるが、発生するダマ状微粒子の分散を効率的に行なう為には、媒体攪拌型分散機やコロイドミル分散機又は高圧分散機が好ましい。

【0140】

また、各塗布液の調製に用いる溶媒としては、水や有機溶媒、又はこれらの混合溶媒を用いることができる。この塗布液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。

【0141】

また、界面活性剤を含む第2塗液(塩基性溶液)は、例えば、以下の様にして調製できる。即ち、イオン交換水に媒染剤(例えば、0.1～5.0質量%)と界面活性剤類(例えば、総量として0.01～1.0質量%)と必要に応じて架橋剤(0～5.0質量%)とを加え充分に攪拌する。第2塗液のpHとしては8.0以上が好ましく、pH調整はアンモニア水、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、アミノ基含有化合物(エチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、ポリアリルアミン等)等を用いてpH8.0以上に適宜に行なうことができる。

【0142】

第1塗液(インク受容層用塗布液)の塗布は、例えば、エクストルージョンダイコーダー、エアードクターコーダー、プレッドコーダー、ロッドコーダー、ナイフコーダー、スクイズコーダー、リバースロールコーダー、バーコーダー等の公知の塗布方法によって行

10

20

30

40

50

うことができる。

【0143】

第1塗液(インク受容層用塗布液)の塗布と同時又は塗布した後に、該塗布層に第2塗液(塩基性溶液)が付与されるが、該第2塗液は、塗布後の塗布層が減率乾燥を示すようになる前に付与してもよい。即ち、インク受容層用塗布液の塗布後、この塗布層が恒率乾燥を示す間に塩基性溶液を導入することで好適に製造される。この第2塗液には、媒染剤を含有させてもよい。

【0144】

ここで、前記「塗布層が減率乾燥を示すようになる前」とは、通常、インク受容層用塗布液の塗布直後から数分間の過程を指し、この間においては、塗布された塗布層中の溶剤(分散媒体)の含有量が時間に比例して減少する「恒率乾燥」の現象を示す。この「恒率乾燥」を示す時間については、例えば、「化学工学便覧」(頁707~712、丸善(株)発行、昭和55年10月25日)に記載されている。

【0145】

上記の通り、第1塗液の塗布後、該塗布層が減率乾燥を示す様になるまで乾燥されるが、この乾燥は一般に温度50~180で0.5~10分間(好ましくは、0.5~5分間)行われる。この乾燥時間としては、当然塗布量により異なるが、通常は上記範囲が適当である。

【0146】

減率乾燥速度を示すようになる前に第2塗液を付与する方法としては、(1)第2塗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り噴霧する方法、(3)第2塗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。

【0147】

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

【0148】

第2塗液の塗布量としては、5~50g/m²が一般的であり、10~30g/m²が好ましい。

【0149】

第2塗液の付与後は、一般に温度40~180で0.5~30分間加熱され、乾燥及び硬化が行なわれる。中でも、温度40~150で1~20分間加熱する方が好ましい。例えば、第1塗液中に含有する架橋剤を硼砂や硼酸とする場合には、温度60~100での加熱を5~20分間行なうことが好ましい。

【0150】

また、上記塩基性溶液(第2塗液)を、インク受容層塗布液(第1塗液)を塗布すると同時に付与する場合、第1塗液及び第2塗液を、第1塗液が支持体と接触する様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インク受容層を形成することができる。

【0151】

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ー、カーテンフローコーターを用いた塗布方法により行なうことができる。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、一般に塗布層を温度40~150で0.5~10分間加熱することにより行なわれ、好ましくは、温度40~100で0.5~5分間加熱することにより行なわれる。

【0152】

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ーにより行った

10

20

30

40

50

場合、同時に吐出される2種の塗布液は、エクストルージョンダイコーターの吐出口附近で、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2層の塗布液は、支持体に移る際、既に2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ーの吐出口付近では、吐出される2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、上記の様に同時塗布する際は、第1塗液及び第2塗液の塗布と共に、バリアー層液（中間層液）を上記2液間に介在させて同時3重層塗布することが好ましい。

【0153】

上記バリアー層液は、特に制限なく選択できる。例えば、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、セルロース系樹脂（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等）、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。ここで、該バリアー層液には、前記媒染剤を含有させることもできる。10

【0154】

支持体上にインク受容層を形成した後、該インク受容層は、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ー処理を施すことにより、表面平滑性や光沢度、透明性及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、該カレンダー処理は、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があるため）、空隙率の低下が少ない条件を設定して行なう必要がある。20

【0155】

上記カレンダー処理を行なう場合のロール温度としては、30～150が好ましく、40～100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、50～400kg/cmが好ましく、100～200kg/cmがより好ましい。

【0156】

本発明のインク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持つ必要があるため、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8nL/mm²で、空隙率が60%の場合であれば、層厚が約1.5μm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、インク受容層の層厚としては、10～50μmが好ましい。30

【0157】

また、インク受容層の細孔径は、メジアン径で0.005～0.030μmが好ましく、0.01～0.025μmがより好ましい。空隙率及び細孔メジアン径は、（株）島津製作所製の水銀ポロシメーター「ボアサイザー9320-P C2」を用いて測定することができる。

【0158】

また、インク受容層は、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、インク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。該ヘイズ値は、スガ試験機（株）製のヘイズメーター「HGM-2DP」を用いて測定することができる。40

【実施例】

【0159】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、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」及び「%」は、全て「質量部」及び「質量%」を表す。

【0160】

（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300m¹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 170 g / m² の原紙を抄造した。

【 0 1 6 1 】

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（住友化学工業（株）製の「White x BB」）を 0 . 0 4 % 添加し、これを絶乾重量換算で 0 . 5 g / m² となる様に上記原紙に含浸させ、乾燥した後、更にキャレンダー処理を施して密度 1 . 0 5 に調整した基紙を得た。

【 0 1 6 2 】

得られた基紙のワイヤー面（裏面）側にコロナ放電処理を行なった後、溶融押出機を用いて高密度ポリエチレンを厚さ 19 μm となる様にコーティングし、マット面からなる樹脂層を形成した（以下、この樹脂層面を「ウラ面」と称する。）。このウラ側の樹脂層に更にコロナ放電処理を施した後、帯電防止剤として酸化アルミニウム（日産化学工業（株）製の「アルミナゾル 100」）と二酸化ケイ素（日産化学工業（株）製の「スノーテックス 0」）を質量比 1 : 2 で水に分散した分散液を、乾燥重量が 0 . 2 g / m² となる様に塗布した。

【 0 1 6 3 】

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、及び蛍光増白剤 0 . 0 1 %（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 29 μm となる様に溶融押し出しし、高光沢の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。）、本実施例に用いる支持体とした。

【 0 1 6 4 】

[実施例 1]

(インク受容層用塗布液の調製)

下記組成中の(1)シリカ微粒子、(2)分散剤、及び(3)イオン交換水を混合し、高速回転式コロイドミル（エム・テクニック（株）製の「クレアミックス」）を用いて、回転数 10000 rpm で 20 分間かけて分散させた後、下記の(4)架橋剤、(5)ポリビニルアルコール、(6)ジエチレングリコールモノブチルエーテル、(7)添加剤（カチオン性ウレタン分散物）、及び(8)と(9)の界面活性剤を加え、更に上記と同一条件で分散を行ない、目的とするインク受容層用塗布液を調製した。

【 0 1 6 5 】

<インク受容層用塗布液の組成>

(1)シリカ微粒子（無機顔料微粒子）	100 kg
（（株）トクヤマ製の「レオロシール Q S - 30」、平均一次粒子径：7 nm）		
(2)分散剤	15 . 0 kg
（三洋化成工業（株）製の「ケミスタート 7005」、40 %）		
(3)イオン交換水	575 . 3 kg
(4)硼酸（架橋剤、5 . 3 %）	77 . 4 kg
(5)水溶性樹脂（ポリビニルアルコール）	317 . 2 kg
（（株）クラレ製の「PVA 124」、7 % 水溶液）		
(6)ジエチレングリコールモノブチルエーテル（100 %）	3 . 6 kg
(7)添加剤（カチオン性ウレタン樹脂分散物）	24 . 9 kg
（第一工業製薬（株）製の「スーパーフレックス 600」、平均粒子径：0 . 0 1 μm、Tg = 70 、25 % 分散液）		
(8)界面活性剤（ポリオキシエチレンオレイルエーテル）	9 . 3 kg
（花王（株）製の「エマルゲン 109P」、10 %）		
(9)界面活性剤（フッ素界面活性剤）	6 . 0 kg
（大日本インキ化学（株）製の「メガファック F - 1405」、10 %）		

10

20

30

40

50

【0166】

(インクジェット記録用媒体の作製)

前記の支持体のオモテ面にコロナ放電処理を行なった後、上記で得られたインク受容層用塗布液を、支持体のオモテ面にエクストルージョンダイコーテーを用いて 170 ml/m^2 の塗布量で塗布し(塗布工程)、熱風乾燥機にて温度40(風速 5 m/sec)で塗布層の固形分濃度が18%になるまで乾燥させた。この間、上記塗布層は恒率乾燥速度を示した。その直後、下記組成からなる塩基性溶液($\text{pH}=9.6$)に浸漬して、上記塗布層上にその 20 g/m^2 を付着させ(溶液付与工程)、更に温度80で10分間乾燥させた(乾燥工程)。これにより、乾燥膜厚 $35\mu\text{m}$ のインク受容層が設けられた、本発明のインクジェット記録用媒体(1)を得た。

10

【0167】

<塩基性溶液の組成>

(1)硼酸(架橋剤、100%) 6.5 kg
(2)イオン交換水 723.5 kg
(3)塩基性媒染剤 150 kg
(日東紡績(株)製の「PAA-03」、20%水溶液)	
(4)表面pH調整剤(塩化アンモニウム、100%) 1.0 kg
(5)表面pH調整剤(p-トルエンスルホン酸、100%) 18.0 kg
(6)界面活性剤 100.0 kg
(花王(株)製の「エマルゲン109P」、2%)	
(7)界面活性剤(フッ素界面活性剤) 2.0 kg
(大日本インキ化学(株)製の「メガファックF-1405」、100%)	

20

【0168】

[実施例2]

実施例1において、<インク受容層用塗布液の組成>中の(7)添加剤(カチオン性ウレタン樹脂水分散物)の代わりに、(7)添加剤(例示化合物:P-5、平均粒子径:0.02μm、Tg=75、10%分散液)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、本発明のインクジェット記録用媒体(2)を得た。

【0169】

[比較例1]

実施例1において、<インク受容層用塗布液の組成>中の(7)添加剤(カチオン性ウレタン水分散物)9.3kgを用いなかったこと以外は、実施例1と同様にして、比較例1のインクジェット記録用媒体(3)を得た。

30

【0170】

[比較例2]

実施例1において、<インク受容層用塗布液の組成>中の(7)添加剤(カチオン性ウレタン水分散物)の代わりに、(7)添加剤(スチレン-アクリルエマルジョン「ポリマロン1602」(荒川化学工業(株)製、平均粒子径:0.15μm)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、比較例2のインクジェット記録用媒体(4)を得た。

40

【0171】

(評価試験)

上記より得たインクジェット記録用媒体(1)~(4)について、下記の評価試験を行なった。その結果を下記の表1に示す。

(1)経時ニジミ

キャノン(株)製のインクジェットプリンター「BJF-900」を用いて、各インクジェット記録用媒体にマゼンタとイエローのインクを隣接して格子状の線状パターン(幅0.28mm)を印画した。該印画サンプルを透明なPP製ファイルに挿入して、温度35、湿度80%RHの環境下に3日間保管した後、線状のマゼンタの幅を測定して、印画直後の幅に対するマゼンタ線幅の増加率(%)を算出して、経時ニジミの評価指標とした。

50

【0172】

(2) 印画濃度

キャノン(株)製のインクジェットプリンター「BJF-900」を用いて、各インクジェット記録用媒体にブラック(黒色)のベタ画像を印画し、3時間放置後の該印画面の反射濃度を、Xrite社製の反射濃度計「Xrite 938」で測定した。

【0173】

(2) 光沢度

各インクジェット記録用媒体のインク受容層表面における60°光沢度を、スガ試験機(株)製のデジタル変角光沢度計「UGV-50DP」を用いて測定した。

【0174】

10

【表1】

IJ記録媒体	経時ニジミ	印画濃度	光沢度(%)
実施例1	130	2.35	50
実施例2	132	2.34	50
比較例1	150	2.33	51
比較例2	133	2.33	25

【0175】

20

上記表1に示す様に、平均粒子径が0.05μm以下である自己乳化性高分子の水分散物を含有する本発明のインクジェット記録用媒体(1)及び(2)は、比較例のインクジェット記録用媒体(3)及び(4)に比較して、印画濃度と光沢度において同水準以上を維持しながら、経時ニジミが改善されていることが判明した。

フロントページの続き

(72)発明者 高島 正伸

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フィルム株式会社内

(72)発明者 小林 孝史

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フィルム株式会社内

F ターム(参考) 2C056 EA13 FC06

2H086 BA01 BA15 BA33 BA35 BA36 BA37 BA41 BA45