

(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2004-202964

(P2004-202964A)

(43) 公開日 平成16年7月22日(2004.7.22)

(51) Int.Cl.⁷

B 4 1 M 5/00

B 4 1 J 2/01

F I

B 4 1 M 5/00

B 4 1 J 3/04

B

1 O 1 Y

テーマコード (参考)

2 C O 5 6

2 H O 8 6

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2002-377027 (P2002-377027)

(22) 出願日 平成14年12月26日 (2002.12.26)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(74) 代理人 100079049

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 高島 正伸

静岡県富士宮市中大里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

(57) 【要約】

【課題】凝集或いは増粘等の事故を回避し、高いインク吸収性能と良好な光沢度や面状品質を維持しながら、記録画像の経時ニジミ及び耐水性を改善したインクジェット記録用シートを提供する。

【解決手段】支持体上に色材受容層を有するインクジェット記録用シートにおいて、該色材受容層が、少なくとも微粒子と水溶性アルミニウム系化合物を含有してなり、該水溶性アルミニウム系化合物が含む硫酸イオン濃度が0.5質量%以下であることを特徴とするインクジェット記録用シート。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に色材受容層を有するインクジェット記録用シートにおいて、該色材受容層が、少なくとも微粒子と水溶性アルミニウム系化合物を含有してなり、該水溶性アルミニウム系化合物が含む硫酸イオン濃度が 0.5 質量% 以下であることを特徴とするインクジェット記録用シート。

【請求項 2】

前記水溶性アルミニウム系化合物の少なくとも 1 種が、ポリ塩化アルミニウム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シート。

【請求項 3】

前記ポリ塩化アルミニウムの塩基度が 80% 以上であることを特徴とする請求項 2 に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 4】

前記ポリ塩化アルミニウムとして、塩基度が 80% 以上のものと塩基度が 80% 未満のものを併用す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シート。

【請求項 5】

前記色材受容層が、更に水溶性ジルコニウム系化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 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 6】

前記微粒子が、気相法シリカ微粒子であ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シート。

【請求項 7】

前記色材受容層が、更に水溶性樹脂を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 6 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 8】

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 7 に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 9】

前記色材受容層が、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 7 又は 8 に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 10】

前記色材受容層が、更に媒染剤を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 9 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 11】

前記色材受容層が、I/O 値が 3.0 以下のカチオン性ポリマーを含有することを特徴とする請求項 1 ~ 10 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 12】

前記色材受容層が、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、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 ~ 11 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 13】

前記 pH が 8 以上の塩基性溶液中に、アンモニウム塩系化合物が含まれていることを特徴とする請求項 12 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、水性インク及び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供給される被記録材に関し、特に、製造適性や光沢度及び面状品質を維持し、画像の経時ニジミ及び耐水性を改善したインクジェット記録用シートに関する。

【0002】**【従来の技術】**

近年、情報技術（ＩＴ）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

10

【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（機器）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速いこと）、（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。

20

【0004】

上記の諸特性を向上する目的で、近年では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。この様な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で、インク受容性（速乾性）に優れた高い光沢度も有する。

30

【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色材受容層が支持体上に設けられたインクジェット記録用シートが提案されている（例えば、特許文献１及び２参照）。これらの記録用シート、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色材受容層を設けたインクジェット記録用シートは、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。

40

50

【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。 10

【0009】

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る、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。 20

【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）アクリレート及びノ又は（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）。 30

【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。 40

【0014】

また、特に画像保存性に優れるインクジェット記録用紙として、塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物を含有させた多孔質構造を有するインク受理体（例えば、特許文献27参照）、及び平均分子量が10万以下のカチオンポリマーを含有させた多孔質構造を有するインク受理体（例えば、特許文献28参照）が開示されている。しかしながら、この種の化合物を含むインク受容層用塗布液は、特にシリカ微粒子と共存する時、凝集し易く経時的に増粘してしまい製造適性に欠け、また製品での光沢性低下と表面欠陥という問題があった。その対策として、上記特許文献28では予備混合の特定条件を提案し、また別途、上記カチオン性化合物を塗布の直前にインライン添加する方法も提案されているが（例えば、特許文献29参照）、製造プロセス上の制約や不利益は未だかなり残されており、更な 50

る改善が要望されている。

【 0 0 1 5 】

以上、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、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く、且つ製造適性を損なわないインクジェット記録用シートは未だ開発されていないのが現状である。

【 0 0 1 6 】

【 特 許 文 献 1 】

特開平 1 0 - 1 1 9 4 2 3 号

【 特 許 文 献 2 】

特開平 1 0 - 2 1 7 6 0 1 号 公 報

【 特 許 文 献 3 】

特開昭 6 0 - 8 3 8 8 2 号 公 報

【 特 許 文 献 4 】

特開昭 6 4 - 7 5 2 8 1 号 公 報

【 特 許 文 献 5 】

特開昭 5 9 - 2 0 6 9 6 号 公 報

【 特 許 文 献 6 】

特開昭 6 1 - 6 1 8 8 7 号 公 報

【 特 許 文 献 7 】

特開昭 6 1 - 7 2 5 8 1 号 公 報

【 特 許 文 献 8 】

特開平 6 - 3 4 0 1 6 3 号 公 報

【 特 許 文 献 9 】

特開平 4 - 2 8 8 2 8 3 号 公 報

【 特 許 文 献 1 0 】

特開平 7 - 2 4 2 0 5 5 号 公 報

【 特 許 文 献 1 1 】

特開平 9 - 3 0 0 8 1 0 号 公 報

【 特 許 文 献 1 2 】

特開平 8 - 3 1 8 6 7 2 号 公 報

【 特 許 文 献 1 3 】

特開平 1 0 - 2 7 2 8 3 0 号 公 報

【 特 許 文 献 1 4 】

特開昭 6 3 - 1 1 5 7 8 0 号 公 報

【 特 許 文 献 1 5 】

特開平 1 0 - 4 4 5 8 8 号 公 報

【 特 許 文 献 1 6 】

特開平 6 - 2 3 4 2 6 8 号 公 報

【 特 許 文 献 1 7 】

特開平 1 1 - 2 7 7 8 8 8 号 公 報

【 特 許 文 献 1 8 】

特開平 1 1 - 5 8 9 3 4 号

【 特 許 文 献 1 9 】

特開平 1 1 - 2 8 8 6 0 号 公 報

【 特 許 文 献 2 0 】

特開昭 5 7 - 3 6 6 9 2 号 公 報

【 特 許 文 献 2 1 】

特開平 1 1 - 1 8 0 0 3 4 号 公 報

【 特 許 文 献 2 2 】

10

20

30

40

50

特開平 1 1 - 2 0 3 0 2 号公報

【特許文献 2 3】

特開平 8 - 2 4 4 3 3 6 号公報

【特許文献 2 4】

特開 2 0 0 0 - 2 3 9 0 1 4 号公報

【特許文献 2 5】

特開平 1 1 - 3 4 8 4 0 9 号公報

【特許文献 2 6】

国際公開第 9 9 / 6 4 2 4 8 号パンフレット

【特許文献 2 7】

特開昭 6 1 - 1 6 8 8 4 号公報

【特許文献 2 8】

特開 2 0 0 1 - 1 9 4 2 1 号公報

【特許文献 2 9】

特開 2 0 0 1 - 7 1 6 2 8 号公報

【0 0 1 7】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、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く、製造適正にも優れた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。

10

20

【0 0 1 8】

【課題を解決するための手段】

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。

< 1 > 支持体上に色材受容層を有するインクジェット記録用シートにおいて、該色材受容層が、少なくとも微粒子と水溶性アルミニウム系化合物を含有してなり、該水溶性アルミニウム系化合物が含む硫酸イオン濃度が 0 . 5 質量 % 以下であることを特徴とするインクジェット記録用シート。

< 2 > 前記水溶性アルミニウム系化合物の少なくとも 1 種が、ポリ塩化アルミニウム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シート。

30

< 3 > 前記ポリ塩化アルミニウムの塩基度が 8 0 % 以上であることを特徴とする上記< 2 >に記載のインクジェット記録用シート。

< 4 > 前記ポリ塩化アルミニウムとして、塩基度が 8 0 % 以上のものと塩基度が 8 0 % 未満のものを併用す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シート。

< 5 > 前記色材受容層が、更に水溶性ジルコニウム系化合物を含有することを特徴とする上記< 1 >~< 4 >のいずれかに記載のインクジェット記録用シート。

< 6 > 前記微粒子が、気相法シリカ微粒子であ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シート。

< 7 > 前記色材受容層が、更に水溶性樹脂を含有することを特徴とする上記< 1 >~< 6 >のいずれかに記載のインクジェット記録用シート。

40

< 8 > 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< 7 >に記載のインクジェット記録用シート。

< 9 > 前記色材受容層が、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< 7 >又は< 8 >に記載のインクジェット記録用シート。

< 1 0 > 前記色材受容層が、更に媒染剤を含有することを特徴とする上記< 1 >~< 9 >のいずれかに記載のインクジェット記録用シート。

< 1 1 > 前記色材受容層が、I / O 値が 3 . 0 以下のカチオン性ポリマーを含有するこ

50

とを特徴とする上記<1>~<10>のいずれかに記載のインクジェット記録用シート。

<12> 前記色材受容層が、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、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>~<11>のいずれかに記載のインクジェット記録用シート。

<13> 前記pHが8以上の塩基性溶液中に、アンモニウム塩系化合物が含まれていることを特徴とする上記<12>に記載のインクジェット記録用シート。

10

【0019】

【発明の実施の形態】

本発明のインクジェット記録用シートは、支持体上に色材受容層を有するインクジェット記録用シートにおいて、該色材受容層が、少なくとも微粒子と水溶性アルミニウム系化合物を含有してなり、該水溶性アルミニウム系化合物が含む硫酸イオン濃度が0.5質量%以下であることを特徴とする。

本発明のインクジェット記録用シートは、上記の様に、色材受容層に微粒子と水溶性アルミニウム系化合物を含有してなることにより、記録画像の経時ニジミや耐水性が改善され、且つ、該水溶性アルミニウム系化合物が含む硫酸イオン濃度を0.5質量%以下と規定することにより、色材受容層用塗布液(水分散物)中の微粒子、特に気相法シリカの凝集を防止して液の増粘を抑制することができ、その結果、記録用シートの光沢度の低下及び面状欠陥を回避することが出来る。

20

以下、本発明のインクジェット記録用シートの構成を詳細に説明する。

【0020】

(微粒子)

本発明の色材受容層は、微粒子を含有することにより多孔質構造が得られ、これによりインクの吸収性能が向上する。特に、色材受容層における該微粒子の固形分含有量が50質量%以上、より好ましくは60質量%を超えていると、更に空隙率の高い多孔質構造を形成することが可能となり、十分なインク吸収性を備えたインクジェット記録用シートが得られるので好ましい。ここで、微粒子の色材受容層における固形分含有量は、色材受容層を構成する組成物中の水以外の成分に基づき算出される含有量である。

30

【0021】

本発明に用いる微粒子としては、有機微粒子及び無機微粒子を挙げることができるが、インク吸収性及び画像安定性の観点から、無機微粒子を含有する方が好ましい。

上記有機微粒子としては、例えば、乳化重合、マイクロエマルジョン系重合、ソープフリー重合、シード重合、分散重合、懸濁重合等により得られるポリマー微粒子が好ましく、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリアミド、シリコン樹脂、フェノール樹脂、天然高分子等の粉末、ラテックス、又はエマルジョン状のポリマー微粒子等を挙げることができる。

【0022】

上記無機微粒子としては、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、擬ベーマイト、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、アルミナ、珪酸アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化ランタン、酸化イットリウム等が挙げられる。これらの中でも良好な多孔質構造を形成する観点より、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、アルミナ微粒子又は擬ベーマイトが好ましい。これら微粒子は1次粒子のまま用いても、又は2次粒子を形成した状態で使用してもよい。これら微粒子の平均一次粒径は2μm以下が好ましく、200nm以下がより好ましい。

40

更に、平均一次粒径が20nm以下のシリカ微粒子、平均一次粒径が30nm以下のコロ

50

イダルシリカ、平均一次粒径が20 nm以下のアルミナ微粒子、或いは平均細孔半径が2 ~ 15 nmの擬ベーマイトがより好ましく、その中でもシリカ微粒子、アルミナ微粒子、擬ベーマイトがより好ましい。

【0023】

シリカ微粒子は、通常その製造法により湿式法シリカ微粒子と乾式法（気相法）シリカ微粒子とに大別される。前者の湿式法では、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、後者の気相法は、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）、及び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して気化し、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」とは該

10

【0024】

上記「気相法シリカ」は、含水シリカとは表面のシラノール基の密度、或いは空孔の有無等に相違があり、異なった性質を示すが、空隙率が高く三次元構造を形成するのに適している。この理由は必ずしも明らかではないが、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集（フロキュレート）を形成し、その結果、空隙率が高い構造になるものと推定される。

20

【0025】

上記「気相法シリカ」は、比表面積が特に大きいので、インクの吸収性及び保持率が高く、また、屈折率が低いので、適切な粒子径まで微細に分散を行えば色材受容層に透明性を付与でき、高い発色濃度と良好な色相が得られるという利点がある。この様に色材受容層が透明であるということは、OHP等の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色相及び光沢が得られる点で貴重である。

【0026】

上記「気相法シリカ」の平均一次粒子径としては30 nm以下が好ましく、20 nm以下がより好ましく、特に10 nm以下が好ましく、3 ~ 10 nmが最も好ましい。該気相法シリカは、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易いため、平均一次粒子径を30 nm以下にすれば、空隙率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。

30

【0027】

また、シリカ微粒子は、前記他の微粒子と併用してもよい。該他の微粒子と上記気相法シリカとを併用する場合、全微粒子中の気相法シリカの含有量は、30質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましい。

【0028】

本発明に用いる無機微粒子としては、アルミナ微粒子、アルミナ水和物、これらの混合物又は複合物も好ましい。この内、アルミナ水和物は、インクを良く吸収し定着することなどから好ましく、特に、擬ベーマイト（ $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ）が好ましい。該アルミナ水和物は、種々の形態のものを用いることができるが、平滑な層が容易に得られる観点よりゾル状のベーマイトを原料として用いることが好ましい。

40

【0029】

上記擬ベーマイトの細孔構造については、その平均細孔半径は1 ~ 30 nmが好ましく、2 ~ 15 nmがより好ましい。また、その細孔容積は0.3 ~ 2.0 mL/gが好ましく、0.5 ~ 1.5 mL/gがより好ましい。ここで、上記細孔半径及び細孔容積の測定は、窒素吸脱着法により測定されるもので、例えば、ガス吸脱着アナライザー（コールター社製の商品名「オムニソープ369」など）により測定することができる。

また、アルミナ微粒子の中では気相法アルミナ微粒子が比表面積が大きく好ましい。該気

50

相法アルミナの平均一次粒子径としては30nm以下が好ましく、20nm以下がより好ましい。

【0030】

上記の微粒子をインクジェット記録用シートの色材受容層に用いる場合は、例えば、特開平10-81064号、同10-119423号、同10-157277号、同10-217601号、同11-348409号、特開2001-138621号、同2000-43401号、同2000-211235号、同2000-309157号、同2001-96897号、同2001-138627号、特開平11-91242号、同8-2087号、同8-2090号、同8-2091号、同8-2093号、同8-174992号、同11-192777号、特開2001-301314号等公報に開示された態様でも、好ましく用いることができる。

10

【0031】

(水溶性アルミニウム系化合物)

本発明の色材受容層には、記録画像の経時ニジミや耐水性を向上させる為に、上記微粒子と共に水溶性アルミニウム系化合物が含有される。これらの水溶性アルミニウム系化合物は、色材受容層用塗布液を塗布する直前にインライン添加されてもよい。ここで、水溶性とは常温常圧下で水に1質量%以上溶解することを目安とする。

【0032】

上記水溶性アルミニウム系化合物の具体例としては、例えば、硫酸アルミニウム、アルミニウムミョウバン、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物等を好適に挙げることができる。

20

本発明においては、耐水性や耐候性及び経時ニジミの改善及び無機微粒子のひび割れ防止の観点より、上記の中でも特に、ポリ塩化アルミニウムが好ましい。

【0033】

上記水溶性アルミニウム系化合物の質量平均分子量は、500以上が好ましく、特に1000~10000程度が好ましい。

また、これらの水溶性アルミニウム系化合物の使用量は、前記微粒子に対しては、1~100質量%が好ましく、3~50質量%がより好ましい。

【0034】

上記の水溶性アルミニウム系化合物は2種以上を併用することができる。

30

本発明において、上記水溶性アルミニウム系化合物の色材受容層における含有量は、 $0.1\text{ g/m}^2 \sim 20\text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.5\text{ g/m}^2 \sim 10\text{ g/m}^2$ がより好ましく、特に $1\text{ g/m}^2 \sim 7\text{ g/m}^2$ が好ましい。該含有量が 0.1 g/m^2 未満では、経時ニジミ等の改善効果が不十分なことがあり、一方、含有量が 20 g/m^2 を超えて添加するのは、画像濃度及び製造適性の低下を招く懸念がある。

【0035】

上記水溶性アルミニウム系化合物のインライン添加用の溶液は、水溶性アルミニウム系化合物の濃度が2~20質量%程度になる様に、水を主体とする溶媒に溶解もしくは分散して調製される。この濃度に応じて、流量を設定し、所定量の水溶性アルミニウム系化合物が、流量計で制御された所定量の塗布液中に添加される。

40

【0036】

本発明において、上記インラインで添加される水溶性アルミニウム系化合物は、用いる全水溶性アルミニウム系化合物の一部であってもよく、又は全量であってもよい。このインライン添加する割合は、微粒子の種類や塗布液中の微粒子の含量、水溶性アルミニウム系化合物の種類や添加量等によって変わってくる。従って、一概に決めることはできないが、本発明の微粒子、特に気相法シリカを含む塗布液の経時による凝集を防止するという観点から、実験的に求めることができる。

【0037】

(硫酸イオン濃度)

50

本発明に用いる上記水溶性アルミニウム系化合物が含む硫酸イオン濃度は、0.5質量%以下でなければならないが、好ましくは0.3質量%以下、特に0.1質量%以下が好ましい。前記の微粒子、特に気相法シリカ微粒子の分散液を含む本発明の色材受容層用塗布液の調製において、該微粒子の凝集を防ぎ塗布液の増粘を回避する為には、上記の様に水溶性アルミニウム系化合物が含む硫酸イオン濃度を、0.5質量%以下に制御しなければならない

上記の硫酸イオンは、水溶性アルミニウム系化合物を製造する際に、原材料又は安定剤として含まれていることに起因するもので、これが水溶性アルミニウム系化合物内に残存している。従って、本発明に用いる水溶性アルミニウム系化合物は、硫酸イオンが出来るだけ存在しない状態で製造したものが好ましい。

10

ここで、本明細書においては、上記硫酸イオン濃度の測定は、水溶性アルミニウム系化合物の溶液試料の質量を測定し、温度100で水分を除去した後、温度1450で該試料を燃焼させて、 SO_4 の赤外吸収スペクトルより定量して求めたもので、その測定装置としては、堀場製作所(株)製のイオウ分析計「EMIA-120型」を使用したものである。

【0038】

尚、本発明の水溶性アルミニウム系化合物の溶媒としては、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。この場合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、メチロールプロパン、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、エチレングリコール、プロピレングリコール、3,6-ジチオン-1,8-オクタジオール、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、ピロリドン等の水との相溶性の良いものが好ましい。

20

【0039】

また、上記溶媒の水溶性アルミニウム系化合物に対する添加量は、0.1質量%~1000質量%が好ましく、1質量%~100質量%がより好ましい。

本発明の水溶性アルミニウム系化合物を含む分散液を調製するには、微粒子と該水溶性アルミニウム系化合物を溶媒に添加して(好ましくは、水中の気相法シリカの含量は10~20質量%)、例えば(株)シンマルエンタープライゼス製の分散機「KDL-PILOT」等を用いて、分散させる方法等が挙げられる。

30

その際に、後述の媒染剤として例示の化合物を、微粒子の分散剤として使用してもよい。該分散剤としては、I/O値が3.0以下のカチオン性ポリマーが好ましく、2.5以下が更に好ましく、特に2.0以下のカチオン性ポリマーを使用することが、印画後の経時ニジミを防止する観点から好ましい。ここで、上記のI/O値とは、化合物あるいは置換基の親水性/親油性の尺度を表すパラメーターであり、甲田善生著「有機概念図」(三共出版、1984年)にその詳細な解説がある。Iは無機性をOは有機性を表し、I/O値が大きいほど無機性が大きい(極性が高く親水性が大きい)ことを示す。また、I/O値が異なるカチオン性ポリマーを併用して用いてもよい。

【0040】

また、微粒子と水溶性アルミニウム系化合物とからなる分散液の調製は、微粒子分散液を予め調製した後、該分散液を水溶性アルミニウム系化合物の溶液に添加してもよいし、水溶性アルミニウム系化合物溶液を微粒子分散液に添加してよいし、同時に混合してもよい。また、微粒子分散液ではなく、粉体の微粒子を用いて上記の様に水溶性アルミニウム系化合物溶液に添加してもよい。

40

上記の微粒子と水溶性アルミニウム系化合物とを混合した後、該混合液を更に分散機を用いて細粒化することで、微粒子と水溶性アルミニウム系化合物の微細化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混合分散機としては、高速回転分散機、媒体攪拌型分散機(ボールミル、サンドミルなど)、超音波分散機、コロイドミル分散機、高圧分散機等の従来より公知の各種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

50

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。

【0041】

(水溶性樹脂)

本発明のインクジェット記録用シートでは、その色材受容層が、上述の微粒子及び水溶性アルミニウム系化合物と共に水溶性樹脂を含有する態様が好ましい。

【0042】

上記水溶性樹脂としては、例えば、親水性構造単位として水酸基を有する樹脂であるポリビニルアルコール系樹脂〔例えば、ポリビニルアルコール(PVA)、アセトアセチル変性PVA、カチオン変性PVA、アニオン変性PVA、シラノール変性PVA、ポリビニルアセタール等〕、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)、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等〕、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〔例えば、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)等〕、カルバモイル基を有する樹脂〔例えば、ポリアクリルアミド(PAAM)、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリアクリル酸ヒドラジド等〕などが挙げられる。

また、解離性基としてカルボキシ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、ゼラチン類等も利用することができる。

【0043】

以上の中でも、特にポリビニルアルコール(PVA)系樹脂が好ましい。該ポリビニルアルコールの例としては、特公平4-52786号、特公平5-67432号、特公平7-29479号、特許第2537827号、特公平7-57553号、特許第2502998号、特許第3053231号、特開昭63-176173号、特許第2604367号、特開平7-276787号、特開平9-207425号、特開平11-58941号、特開2000-135858号、特開2001-205924号、特開2001-287444号、特開昭62-278080号、特開平9-39373号、特許第2750433号、特開2000-158801号、特開2001-213045号、特開2001-328345号、特開平8-324105号、特開平11-348417号、特開昭58-181687号、特開平10-259213号、特開2001-72711号、特開2002-103805号、特開2000-63427号、特開2002-308928号、特開2001-205919号、特開2002-264489号等に記載されたもの等を使用できる。

また、ポリビニルアルコール系樹脂以外の水溶性樹脂の例としては、特開2001-205919号、特開2002-264489号公報等に記載の化合物、及び特開平11-165461号公報の段落番号[0011~0014]に記載の化合物等も挙げられる。

【0044】

これら水溶性樹脂は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。また本発明のインクジェット記録用シートにおいて、上記水溶性樹脂の含有量としては、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、12~33質量%がより好ましい。

【0045】

また、ポリビニルアルコール系樹脂は、前記その他の水溶性樹脂を併用してもよい。該他の水溶性樹脂と上記ポリビニルアルコール系樹脂とを併用する場合、全水溶性樹脂中、ポリビニルアルコール系樹脂の含有量は、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましい。

【0046】

本発明における色材受容層を主として構成する、前記の水溶性樹脂と上記の微粒子とは、それぞれ単一素材であってもよいし、複数の素材の混合系を使用してもよい。

尚、透明性を保持する観点からは、微粒子特にシリカ微粒子に組み合わされる水溶性樹脂の種類が重要となる。上記気相法シリカを用いる場合には、該水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール系樹脂が好ましく、その中でも、鹸化度 20 ~ 100 % のポリビニルアルコール系樹脂がより好ましく、特に鹸化度 30 ~ 99.5 % のポリビニルアルコール系樹脂が好ましい。

【0047】

前記ポリビニルアルコール系樹脂は、その構造単位に水酸基を有するが、この水酸基と上記シリカ微粒子の表面シラノール基とが水素結合を形成するため、シリカ微粒子の二次粒子を網目鎖単位とした三次元網目構造を形成し易くなる。この三次元網目構造の形成によって、空隙率が高く十分な強度のある多孔質構造の色材受容層が形成されと考えられる 10

。インクジェット記録において、上記の様にして得られ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「にじみ」の発生しない真円性の良好なドットを形成することができる。

【0048】

(微粒子と水溶性樹脂との含有比)

インクジェット記録シートにおいて、色材受容層内の前記微粒子 (x) と上記水溶性樹脂 (y) との質量含有比 [PB 比 (x / y)] は、該色材受容層の膜構造及び膜強度に大きな影響を与える。即ち、該質量含有比 [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) が大きくなるが、密度や強度は低下する傾向にある。 20

【0049】

本発明の色材受容層では、上記質量含有比 [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。

【0050】

インクジェット記録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もあるので、色材受容層は十分な膜強度を有していることが必要である。またシート状に裁断加工する場合、色材受容層の割れや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。これらの場合を考慮すると、上記 PB 比 (x / y) としては 5 / 1 以下がより好ましく、一方、インクジェット記録プリンターで、高速インク吸収性を確保する観点からは、2 : 1 以上であることがより好ましい。 30

【0051】

具体的には、例えば、平均一次粒子径が 20 nm 以下の気相法シリカ微粒子と水溶性樹脂とを、PB 比 (x / y) 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網目鎖とする三次元網目構造が形成され、その平均細孔径が 30 nm 以下、空隙率が 50 ~ 80 %、細孔比容積が 0.5 ml / g 以上、比表面積が 100 m² / 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。

【0052】

(架橋剤)

本発明のインクジェット記録用シートの色材受容層は、上記水溶性樹脂を含む塗布層が更に該水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤を含むことが好ましく、特に前記微粒子及び水溶性アルミニウム系化合物と上記水溶性樹脂とを併用し、更に架橋剤と水溶性樹脂と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。

【0053】

上記の水溶性樹脂、特にポリビニルアルコールの架橋には、ホウ素化合物が好ましい。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、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、Na 40

B₂O₃、K₂B₄O₇）、四硼酸塩（例えば、Na₂B₄O₇・10H₂O）、五硼酸塩（例えば、K₂B₅O₈・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、特に硼酸が好ましい。

【0054】

水溶性樹脂の架橋剤として、上記のホウ素化合物以外の化合物を使用することもできる。例えば、

ホルムアルデヒド、グリオキサール、スクシナルデヒド、グルタルアルデヒド、ジアルデヒドスターチ、植物ガムのジアルデヒド誘導体等のアルデヒド系化合物；ジアセチル、1,2-シクロペンタンジオン、3-ヘキセン-2,5-ジオン等のケトン系化合物；ビス(2-クロロエチル)尿素、ビス(2-クロロエチル)スルホン、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-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、1,3-ビス(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)、ジビニルケトン、1,3-ビス(アクリロイル)尿素、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-ルジメチルヒダントイン等のN-メチロ-ル化合物；トリメチロ-ルメラミン、アルキル化メチロ-ルメラミン、メラミン、ベンゾグアナミン、メラミン樹脂等のメラミン化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジグリセリンポリグリシジルエーテル、スピログリコールジグリシジルエーテル、フェノール樹脂のポリグリシジルエーテル等のエポキシ化合物；

【0055】

1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリ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号等に記載のアジリジン系化合物；米国特許明細書第3100704号等に記載のカルボジイミド系化合物；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のジオキサン系化合物；乳酸チタン、硫酸アルミ、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；テトラエチレンペンタミン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；米国特許明細書第2725294号、米国特許明細書第2725295号、米国特許明細書第2726162号、米国特許明細書第3834902号等に記載の多価酸の無水物、酸クロリド、ビススルホナート化合物；米国特許明細書第3542558号、米国特許明細書第3251972号等に記載の活性エステル化合物等が挙げられる。

上記の架橋剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組合わせて用いることもできる。

【0056】

本発明においては、上記の架橋硬化は、微粒子や水溶性樹脂等を含有する塗布液（以下、「塗布液A」ということがある。）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、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（以下、「塗布液B」ということがある。）を上記塗布層に付与することにより行うことが好ましい。

【0057】

pHが8以上の上記塩基性溶液（「塗布液B」）中には、塩基として、後述の1級～3級アミノ基を有するポリマー媒染剤の他に、塩基性を示す有機化合物、無機化合物（金属錯体又は有機酸の塩を含む）、或いは塩基プレカーサー等を用いることができる。このような化合物としては、例えば、アンモニアとの塩を形成しているアンモニウム塩系化合物、1級～3級アミノ基を有する低分子～オリゴマー化合物、4級アンモニウム塩の水酸化物、

含窒素ヘテロ環系化合物、アルカリ金属やアルカリ土類金属類の水酸化物や酸の塩等が挙げられる。

具体的には、アンモニア水、炭酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、炭酸ジルコニウムアンモニウム、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、トルエンスルホン酸アンモニウム、酸性基を有するポリマー、ラテックスのアンモニウム塩、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、ブチルアミン、ジアリルアミン、ピペリジン、2-メチルピペリジン、ジメチルピペリジン、イミダゾール、水酸化テトラメチルアンモニウム、酢酸ナトリウム、グアニジン、等が挙げられる。

これらの中でも、塩基としては、インクジェット記録用シートの紙面 pH の調整の点で、少なくとも 1 種がアンモニウム塩系化合物であることが好ましい。

10

【0058】

上記架橋剤の付与は、ホウ素化合物を例にとると、下記の様に行われることが好ましい。即ち、色材受容層が、微粒子やポリビニルアルコールを含む水溶性樹脂を含有する塗布液（塗布液 A）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、又は（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（塗布液 B）を上記塗布層に付与することにより行われる。架橋剤たるホウ素化合物は、塗布液 A、又は塗布液 B のいずれかに含有すればよく、塗布液 A 及び塗布液 B の両方に含有させておいてもよい。

本発明の色材受容層における上記架橋剤の使用量は、水溶性樹脂に対して 1 ~ 50 質量 % が好ましく、5 ~ 40 質量 % がより好ましい。

20

【0059】

（媒染剤）

本発明のインクジェット記録シートにおいては、形成画像の耐水性及び耐経時ニジミの改善を図るために、色材受容層に媒染剤を含有するのが好ましい。

上記媒染剤としては有機媒染剤としてカチオン性のポリマー（カチオン性媒染剤）、又は無機媒染剤が好ましく、該媒染剤を色材受容層中に存在させることにより、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が働き色材を安定化し、耐水性や耐経時ニジミを向上させることができる。この様な有機媒染剤及び無機媒染剤は夫々単独で使用してもよく、有機媒染剤及び無機媒染剤を併用してもよい。

30

【0060】

媒染剤の使用手順としては、微粒子と水溶性樹脂を含む前記塗布液 A に添加する方法、又は微粒子との間で凝集を生ずる懸念がある場合には、前記塗布液 B に添加して塗布する方法のどちらも利用できる。

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。これら媒染剤は、色材受容層のインク吸収性を良好化させる観点より、質量平均分子量が 500 ~ 100000 の化合物が好ましい。

上記ポリマー媒染剤としては、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」ということもある。）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ラテックス粒子のいずれの形態でも利用できる。

40

【0061】

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

50

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；

【0062】

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；

10

【0063】

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、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。

20

【0064】

具体的化合物としては、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；

30

40

【0065】

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ブロマイド、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ブロマイド、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。

50

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。

【0066】

また、アリルアミン、ジアリルアミンやその誘導体及び塩なども利用できる。この様な化合物の例としては、例えば、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その塩（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その塩（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）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である。

10

また、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド等の単量体（モノマー）を用いて重合し、重合後に加水分解によってビニルアミン構造単位とすること、及びこれを塩にしたものも利用できる。

【0067】

上記非媒染モノマーとは、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、インクジェットインク中の染料と相互作用を示さない、或いは相互作用が実質的に小さいモノマーを指す。

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ールキルエステル；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。

20

【0068】

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）アクリル酸ステアリル等が挙げられる。

30

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等が好ましい。

上記非媒染モノマーも、1種単独で又は2種以上を組合せて使用できる。

【0069】

更に、前記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、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドと他のモノマー（媒染モノマー、非媒染モノマー）との共重合体、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドと SO_2 との共重合体、ポリジアリルメチルアミン塩酸塩、ポリジアリル塩酸塩等に代表される環状アミン樹脂およびその誘導体（共重合体も含む）；ポリジエチルメタクリロイルオキシエチルアミン、ポリトリメチルメタクリロイルオキシエチルアンモニウムクロライド、ポリジメチルベンジルメタクリロイルオキシエチルアンモニウムクロライド、ポリジメチルヒドロキシエチルアクリロイルオキシエチルアンモニウムクロライド等に代表される2級アミノ、3級アミノまたは4級アンモニウム塩置換アルキル（メタ）アクリレート重合体及び他のモノマーとの共重合体；ポリエチレンイミンおよびその誘導体、ポリアリルアミン及びその誘導体、ポリビニルアミン及びその誘導体等に代表されるポリアミン系樹脂；ポリアミド-ポリアミン

40

50

樹脂、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂等に代表されるポリアミド樹脂；カチオン化でんぶん、キトサンおよびキトサン誘導体等に代表される多糖類；ジシアンジアミドホルマリン重縮合物、ジシアンジアミドジエチレントリアミン重縮合物等に代表されるジシアンジアミド誘導体；ポリアミジンおよびポリアミジン誘導体；ジメチルアミンエピクロロヒドリン付加重合物等に代表されるジアルキルアミンエピクロロヒドリン付加重合物およびその誘導体；第4級アンモニウム塩置換アルキル基を有するスチレン重合体およびその他のモノマーとの共重合体等も好適に挙げることができる。

【0070】

前記ポリマー媒染剤として、具体的には、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号、特開平1-161236号、同10-81064号、同10-157277号、同10-217601号、特開2001-138621号、同2000-211235号、同2001-138627号、特開平8-174992号、特公平5-35162号、同5-35163号、同5-35164号、同5-88846号、特許第2648847号、同2661677号等の各公報に記載のもの等が挙げられる。

【0071】

本発明の媒染剤としては無機媒染剤を用いることも可能で、多価の水溶性金属塩や疎水性金属塩化合物等が挙げられる。

無機媒染剤の具体例としては、例えば、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、マンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、モリブデン、インジウム、バリウム、ランタン、セリウム、プラセオジミウム、ネオジミウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、ジスプロシウム、エルビウム、イッテルビウム、ハフニウム、タングステン、ビスマスから選択される金属の塩又は錯体が挙げられる。

【0072】

具体的化合物としては、例えば、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、ギ酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸バリウム、硫酸バリウム、リン酸バリウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、ギ酸マンガン二水和物、硫酸マンガンアンモニウム六水和物、塩化第二銅、塩化アンモニウム銅(II)二水和物、硫酸銅、塩化コバルト、チオシアン酸コバルト、硫酸コバルト、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、酢酸ニッケル四水和物、硫酸ニッケルアンモニウム六水和物、アミド硫酸ニッケル四水和物、硫酸アルミニウム、アルミニウムミョウバン、塩基性ポリ水酸化アルミニウム、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物、臭化第一鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、フェノールスルホン酸亜鉛、臭化亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、四塩化チタン、テトライソプロピルチタネート、チタンアセチルアセトネート、乳酸チタン、ジルコニウムアセチルアセトネート、酢酸ジルコニル、硫酸ジルコニル、炭酸ジルコニウムアンモニウム、ステアリン酸ジルコニル、オクチル酸ジルコニル、硝酸ジルコニル、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、酢酸クロム、硫酸クロム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム六水和物、クエン酸マグネシウム九水和物、りんタングステン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムタングステン、12タングストリン酸n水和物、12タングストけい酸26水和物、塩化モリブデン、12モリブドリン酸n水和物、硝酸ガリウム、硝酸ゲルマニウム、硝酸ストロンチウム、酢酸イットリウム、塩化イットリウム、硝酸イットリウム、硝酸インジウム、硝酸ランタン、塩化ランタン、酢酸ランタン、安息香酸ランタン、塩

化セリウム、硫酸セリウム、オクチル酸セリウム、硝酸プラセオジミウム、硝酸ネオジミウム、硝酸サマリウム、硝酸ユーロピウム、硝酸ガドリニウム、硝酸ジスプロシウム、硝酸エルビウム、硝酸イッテルビウム、塩化ハフニウム、硝酸ビスマス等が挙げられる。

【0073】

本発明の無機媒染剤としては、アルミニウム含有化合物、チタン含有化合物、ジルコニウム含有化合物、元素周期律表第IIIB族シリーズの金属化合物（塩又は錯体）が好ましい。

本発明で色材受容層に含まれる上記媒染剤の含有量は、 $0.01 \text{ g/m}^2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.1 \text{ g/m}^2 \sim 5 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【0074】

10

（その他の成分）

本発明のインクジェット記録用シートは、必要に応じて、更に各種の公知添加剤、例えば酸、紫外線吸収剤、酸化防止剤、蛍光増白剤、モノマー、重合開始剤、重合禁止剤、にじみ防止剤、防腐剤、粘度安定剤、消泡剤、界面活性剤、帯電防止剤、マット剤、カール防止剤、耐水化剤等を含むことができる。

【0075】

本発明において、色材受容層は酸を含有していてもよい。酸を添加することで、色材受容層の表面pHを3～8、好ましくは5～7.5に調整する。これにより白地部の耐黄変性が向上するので好ましい。表面pHの測定は、日本紙パルプ技術協会（J.TAPPI）の定めた表面PHの測定の内、A法（塗布法）により測定を行う。例えば、上記A法に相当する（株）共立理化学研究所製の紙面用PH測定セット「形式MPC」を使用して該測定を行うことができる。

20

【0076】

具体的な酸の例としては、ギ酸、酢酸、グリコール酸、シュウ酸、プロピオン酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、グルタル酸、グルコン酸、乳酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、サリチル酸、サリチル酸金属塩（Zn, Al, Ca, Mg等の塩）、メタンスルホン酸、イタコン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、スチレンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、バルビツール酸、アクリル酸、メタクリル酸、桂皮酸、4-ヒドロキシ安息香酸、アミノ安息香酸、ナフタレンジスルホン酸、ヒドロキシベンゼンスルホン酸、トルエンスルフィン酸、ベンゼンスルフィン酸、スルファニル酸、スルファミン酸、 α -レゾルシン酸、 β -レゾルシン酸、 γ -レゾルシン酸、没食子酸、フロログリシン、スルホサリチル酸、アスコルビン酸、エリソルビン酸、ビスフェノール酸、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、ポリリン酸、ほう酸、ボロン酸等が挙げられる。これらの酸の添加量は、色材受容層の表面PHが3～8になる様に決めればよい。

30

上記の酸は金属塩（例えばナトリウム、カリウム、カルシウム、セシウム、亜鉛、銅、鉄、アルミニウム、ジルコニウム、ランタン、イットリウム、マグネシウム、ストロンチウム、セリウムなどの塩）、又はアミン塩（例えばアンモニア、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、ポリアリルアミンなど）等の形態で使用してもよい。

40

【0077】

本発明においては、色材受容層が紫外線吸収剤、酸化防止剤、ニジミ防止剤等の保存性向上剤を含むことが好ましい。

これら紫外線吸収剤、酸化防止剤、ニジミ防止剤としては、アルキル化フェノール化合物（ヒンダードフェノール化合物を含む）、アルキルチオメチルフェノール化合物、ヒドロキノン化合物、アルキル化ヒドロキノン化合物、トコフェロール化合物、チオジフェニルエーテル化合物、2個以上のチオエーテル結合を有する化合物、ビスフェノール化合物、O-、N-、S-ベンジル化合物、ヒドロキシベンジル化合物、トリアジン化合物、ホスホネート化合物、アシルアミノフェノール化合物、エステル化合物、アミド化合物、アスコルビン酸、アミン系抗酸化剤、2-（2-ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール化合

50

物、2-ヒドロキシベンゾフェノン化合物、アクリレート、水溶性又は疎水性の金属塩、有機金属化合物、金属錯体、ヒンダードアミン化合物（所謂TEMPO化合物を含む。）
、2-（2-ヒドロキシフェニル）1,3,5-トリアジン化合物、金属不活性化剤、ホスフィット化合物、ホスホナイト化合物、ヒドロキシアミン化合物、ニトロン化合物、過酸化スカルベンジャー、ポリアミド安定剤、ポリエーテル化合物、塩基性補助安定剤、核剤、ベンゾフラノン化合物、インドリノン化合物、ホスフィン化合物、ポリアミン化合物、チオ尿素化合物、尿素化合物、ヒドラジド化合物、アミジン化合物、糖化合物、ヒドロキシ安息香酸化合物、ジヒドロキシ安息香酸化合物、トリヒドロキシ安息香酸化合物等が挙げられる。

【0078】

10

これらの中でも、アルキル化フェノール化合物、2個以上のチオエーテル結合を有する化合物、ビスフェノール化合物、アスコルビン酸、アミン系抗酸化剤、水溶性又は疎水性の金属塩、有機金属化合物、金属錯体、ヒンダードアミン化合物、ヒドロキシアミン化合物、ポリアミン化合物、チオ尿素化合物、尿素化合物、ヒドラジド化合物、ヒドロキシ安息香酸化合物、ジヒドロキシ安息香酸化合物、トリヒドロキシ安息香酸化合物等が好ましい。

【0079】

具体的な化合物例としては、特開2002-240421号、特願2002-13005号、特開平10-182621号、特開2001-260519号、特公平4-34953号、特公平4-34513号、特開平11-170686号、特公平4-34512号、EP1138509号、特開昭60-67190号、特開平7-276808号、特開2001-94829号、特開昭47-10537号、同58-111942号、同58-212844号、同59-19945号、同59-46646号、同59-109055号、同63-53544号、特公昭36-10466号、同42-26187号、同48-30492号、同48-31255号、同48-41572号、同48-54965号、同50-10726号、米国特許第2,719,086号、同3,707,375号、同3,754,919号、同4,220,711号；

20

【0080】

特公昭45-4699号、同54-5324号、ヨーロッパ公開特許第223739号、同309401号、同309402号、同310551号、同第310552号、同第459416号、ドイツ公開特許第3435443号、特開昭54-48535号、同60-107384号、同60-107383号、同60-125470号、同60-125471号、同60-125472号、同60-287485号、同60-287486号、同60-287487号、同60-287488号、同61-160287号、同61-185483号、同61-211079号、同62-146678号、同62-146680号、同62-146679号、同62-282885号、同62-262047号、同63-051174号、同63-89877号、同63-88380号、同63-88381号、同63-113536号；

30

【0081】

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

40

【0082】

上記その他の成分としては、1種を単独でも2種以上を併用してもよい。この様なその他の成分は、水溶性化、分散化、ポリマー分散、エマルジョン化、油滴化して添加してもよ

50

く、マイクロカプセル中に内包することもできる。本発明のインクジェット記録用シートでは、上記その他の成分の添加量としては、 $0.01 \sim 10 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

【0083】

また、無機微粒子の分散性を改善する目的で、無機粒子の表面をシランカップリング剤等で処理してもよい。該シランカップリング剤としては、カップリング処理を行なう部位の他に、有機官能性基（例えば、ビニル基、アミノ基（1級～3級アミノ基、第4級アンモニウム塩基）、エポキシ基、メルカプト基、クロロ基、アルキル基、フェニル基、エステル基等）を有するものが好ましい。

【0084】

本発明において、色材受容層用塗布液は界面活性剤を含有しているのが好ましい。該界面活性剤としてはカチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性系、フッ素系、シリコン系界面活性剤等のいずれも使用可能である。

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、アセチレングリコール類（例えば、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、及び該ジオールのエチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物等）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、後述する塗布液（A）及び塗布液（B）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。

【0085】

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, 843, 368号、特開昭59-49535号、同63-236546号、特開平5-303205号、同8-262742号、同10-282619号、特許第2514194号、特許2759795号、特開2000-351269号の各公報等に記載されているものを好適に使用できる。上記両性界面活性剤の中でも、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が好ましい。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い。

【0086】

上記アニオン系界面活性剤としては、脂肪酸塩（例えば、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム）、アルキル硫酸エステル塩（例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン）、スルホン酸塩（例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）、アルキルスルホコハク酸塩（例えば、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム）、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルキルリン酸塩等が好適に挙げられる。

上記カチオン系界面活性剤としては、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩、ピリジ

10

20

30

40

50

ニウム塩、イミダゾリウム塩等が挙げられる。

【0087】

上記フッ素系界面活性剤としては、電解フッ素化、テロメリゼーション、オリゴメリゼーション等の方法を用いて、パーフルオロアルキル基を持つ中間体をへて誘導される化合物が挙げられる。

例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物、パーフルオロアルキルトリアルキルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル基含有オリゴマー、パーフルオロアルキルリン酸エステル等が挙げられる。

【0088】

上記シリコン系界面活性剤としては、有機官能基で変性したシリコンオイルが好ましく、シロキサン主鎖構造の側鎖を有機基で変性したもの、両末端を変性したもの、片末端を変性したものが挙げられる。有機官能基変性としては、アミノ変性、ポリエーテル変性、エポキシ変性、カルボキシル変性、カルビノール変性、アルキル変性、アラルキル変性、フェノール変性、フッ素変性等が挙げられる。

【0089】

本発明で界面活性剤の含有量としては、色材受容層用塗布液に対して0.001~2.0%が好ましく、0.01~1.0%がより好ましい。また、色材受容層用塗布液として2液以上を用いて塗布を行なう場合には、それぞれの塗布液に界面活性剤を添加するのが好ましい。

本発明に用いる界面活性剤の少なくとも1種としては、両性界面活性剤がより好ましい。

【0090】

本発明において、色材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。該高沸点有機溶剤は常圧で沸点が150以上の有機化合物であり、水溶性又は疎水性の化合物である。これらは、室温で液体でも固体でもよく、低分子でも高分子でもよい。

具体的には、芳香族カルボン酸エステル類（例えば、フタル酸ジブチル、フタル酸ジフェニル、安息香酸フェニルなど）、脂肪族カルボン酸エステル類（例えば、アジピン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、ステアリン酸メチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジブチル、アセチルクエン酸トリエチルなど）、リン酸エステル類（例えば、リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジルなど）、エポキシ類（例えば、エポキシ化大豆油、エポキシ化脂肪酸メチルなど）、アルコール類（例えば、ステアリルアルコール、エチレングリコール、プ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（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など）、植物油（例えば、大豆油、ヒマワリ油など）高級脂肪族カルボン酸（例えば、リノール酸、オレイン酸など）等が挙げられる。

【0091】

（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、透明支持体又は高光沢性の不透明支持体を用いることが好ましい。

【0092】

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耐熱性を有する材料が好ましい。このような材料としては、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、ポリアミド等が挙げられる。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（PET）が好ましい。

10

20

30

40

50

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

【0093】

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（紙及び板紙の75度鏡面光沢度試験方法）に記載の方法に準拠して求められる値である。その様な支持体としては具体的には、下記の支持体が挙げられる。

【0094】

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を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等が挙げられる。

10

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。更に銀塩写真用印画紙に用いられるレジンコート紙も好ましい。

20

【0095】

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

【0096】

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望ましい。

【0097】

次に、上記レジンコート紙に用いられる原紙について詳述する。

該原紙としては、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、或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。

30

但し、LBSP及び/又はLDPの含有率としては、10質量%～70質量%が好ましい。

【0098】

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好適である。また原紙中には、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。

40

【0099】

抄紙に使用するパルプの濾水度としては、CSFの規定で200～500 ml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メッシュ残分の質量%との和が30～70%であることが好ましい。尚、4メッシュ残分は20質量%以下であることが好ましい。

【0100】

原紙の坪量としては、30～250 gが好ましく、特に50～200 gが好ましい。原紙の厚さとしては、40～250 μ mが好ましい。原紙は、抄紙段階又は抄紙後にカレンダー

50

一処理を施して高平滑性を付与することもできる。原紙密度は $0.7 \sim 1.2 \text{ g/m}^2$ (J I S P - 8 1 1 8) が一般的である。

更に、原紙剛度としては、J I S P - 8 1 4 3 に規定される条件で $20 \sim 200 \text{ g}$ が好ましい。

【0101】

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、上記原紙中に添加できるものと同様のサイズ剤を使用できる。

原紙のpHは、J I S P - 8 1 1 3 で規定された熱水抽出法により測定される値で、 $5 \sim 9$ であることが好ましい。

【0102】

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 (L D P E) 及び/又は高密度ポリエチレン (H D P E) であるが、更に L L D P E やポリプロピレン等も一部使用することができる。

【0103】

特に、色材受容層を形成する側のポリエチレン層は、写真用印画紙等で頻繁に実施されている様に、ルチル又はアナターゼ型の酸化チタン及び蛍光増白剤、群青をポリエチレン中に添加し、不透明度や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 $3 \sim 20$ 質量% が好ましく、 $4 \sim 13$ 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されないが、表裏面層とも $10 \sim 50 \mu\text{m}$ が好適である。更にポリエチレン層上に色材受容層との密着性を付与する為に、下塗り層を設けることもできる。該下塗り層としては、水性ポリエステルやゼラチン、P V A が好ましい。また該下塗り層の厚みとしては、 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0104】

ポリエチレン被覆紙は光沢紙として用いることも、また、熔融ポリエチレンを原紙の表面上に押し出してコーティングする工程で、所謂型付け処理を行な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。

【0105】

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、白色顔料や水溶性バインダー、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上記白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、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。

【0106】

バックコート層に用いられる上記水溶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、カルボキシメチルセルロース、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。

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

【0107】

(インクジェット記録用シートの作製)

本発明のインクジェット記録用シートの色材受容層は、例えば、支持体表面に少なくとも微粒子と水溶性樹脂を含む第1の塗布液 (「塗布液 (A) 」 と言うこともある。) を塗布

10

20

30

40

50

し、(1) 該塗布と同時、(2) 該塗布によっ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、少なくとも媒染剤を含む pH が 8 以上の第 2 の塗布液(「塗布液(B)」)ということもある。)を付与した後、該第 2 の塗布液を付与した塗布層を架橋硬化させる方法(Wet-on-Wet 法)により形成されるのが好ましい。ここで、本発明に係わる前記水溶性アルミニウム系化合物は、上記第 1 の塗布液(塗布液(A))或いは第 2 の塗布液(塗布液(B))の少なくとも一方に含有されるのが好ましい。また、上記水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤も、上記塗布液(A)或いは塗布液(B)の少なくとも一方に含有されるのが好ましい。この様にして架橋硬化させた色材受容層を設けることは、インク吸収性や膜のヒビ割れ防止などの観点から好ましい。

10

【0108】

上記の様にすると、媒染剤が色材受容層の表面近くに多く存在するので、インクジェットの色材が効果的に十分に媒染され、印字後の文字や画像の耐水性が向上するので好ましい。媒染剤の一部は上記塗布液(A)に含有させてもよく、その場合は、塗布液(A)と塗布液(B)の媒染剤は同じものでも異なってもよい。

【0109】

本発明において、少なくとも微粒子(例えば、気相法シリカ)と水溶性樹脂(例えば、ポリビニルアルコール)とを含有する色材受容層用塗布液(塗布液(A))は、例えば、以下の様にして調製することができる。即ち、

気相法シリカ微粒子と分散剤を水中に添加して(例えば、水中のシリカ微粒子は 10 ~ 20 質量%)、高速回転湿式コロイドミル(例えば、エム・テクニク(株)製の「クレアミックス」)を用いて、例えば 10000 rpm(好ましくは 5000 ~ 20000 rpm)の高速回転の条件で、例えば 20 分間(好ましくは 10 ~ 30 分間)かけて分散させた後、架橋剤(ホウ素化合物)、ポリビニルアルコール(PVA)水溶液(例えば、上記気相法シリカの 1/3 程度の質量の PVA となる様に)を加え、更に本発明に係わる前記水溶性アルミニウム系化合物を色材受容層用塗布液に含ませる場合には該化合物を加えて、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なゾル状態であり、これを用いて下記の塗布方法で支持体上に塗布し乾燥させることにより、三次元網目構造を有する多孔質構造の色材受容層を形成することができる。

20

【0110】

また、上記気相法シリカと分散剤とからなる水分散物の調製は、気相法シリカ水分散液を予め調製し、該水分散液を分散剤水溶液に添加してもよいし、分散剤水溶液を気相法シリカ水分散液に添加してもよいし、同時に混合してもよい。また、気相法シリカ水分散液ではなく、粉体の気相法シリカを用いて上記の様に分散剤水溶液に添加してもよい。

上記の気相法シリカと分散剤とを混合した後、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 50 ~ 300 nm 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、高速回転分散機や媒体攪拌型分散機(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、高圧分散機等の従来より公知の各種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い得るという観点から、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。

30

40

【0111】

また、各工程における溶媒として水、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。

【0112】

また、上記分散剤としてはカオチン性のポリマーを用いることができる。カオチン性のポリマーとしては、前述の媒染剤の例などが挙げられる。また、分散剤としてシランカップリング剤を用いることも好ましい。

50

上記分散剤の微粒子に対する添加量は、0.1%～30%が好ましく、1%～10%がより好ましい。

【0113】

本発明の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ー、エアードクターコーター、ブレードコーター、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によって行うことができる。

【0114】

色材受容層用塗布液（塗布液（A））の塗布と同時又は塗布した後に、該塗布層に塗布液（B）が付与されるが、該塗布液（B）は、塗布後の塗布層（A）が減率乾燥速度を示すようになる前に付与してもよい。即ち、色材受容層用塗布液（塗布液（A））の塗布後、この塗布層が恒率乾燥速度を示す間に、媒染剤を導入することで好適に製造される。

10

【0115】

ここで、前記「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「恒率乾燥速度」の現象を示す。この「恒率乾燥速度」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。

【0116】

上記の通り、第1の塗布液の塗布後、該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、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切である。

20

【0117】

上記第1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方法としては、（1）塗布液（B）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）塗布液（B）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。

【0118】

前記方法（1）において、塗布液（B）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、ブレードコーター、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、エクストルージョンダイコーター、カーテンフローコーター、バーコーター等の様に、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。

30

【0119】

上記媒染剤溶液（塗布液（B））の付与後は、一般に温度40～180で0.5～30分間加熱され、乾燥及び硬化が行われる。中でも、温度40～150で1～20分間加熱することが好ましい。

【0120】

また、上記媒染剤溶液（塗布液（B））を、色材受容層塗布液（塗布液（A））を塗布すると同時に付与する場合、色材受容層塗布液（塗布液（A））及び媒染剤溶液（塗布液（B））を、該色材受容層塗布液（塗布液（A））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色材受容層を形成することができる。

40

【0121】

上記の同時塗布（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。

50

【0122】

上記の同時塗布（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の附近で、即ち、支持体上に移る前に重層が形成され、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、支持体に移行する際に、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、塗布作業に支障を来す場合がある。従って、上記の様に同時重層塗布する際は、色材受容層塗布液（塗布液（A））と媒染剤溶液（塗布液（B））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。

10

【0123】

上記バリアー層液については、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。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。

【0124】

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（即ち、インク吸収性を低下させる）要因となることがあるため、空隙率の低下が少ない条件を設定して行うことが肝要である。

20

【0125】

カレンダー処理を行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、50～400 kg/cmが好ましく、100～200 kg/cmがより好ましい。

【0126】

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用シートの場合には、色材受容層の層厚としては、10～50 μmが好ましい。

30

【0127】

また、色材受容層の細孔径は、メジアン径で0.005～0.050 μmが好ましく、0.01～0.035 μmがより好ましい。上記空隙率及び細孔メジアン径は、水銀ポロシメーター（（株）島津製作所製の商品名「ポアサイザー9320-PC2」）を用いて測定することができる。

【0128】

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。このヘイズ値は、ヘイズメーター（例えば、スガ試験機（株）製の「HGM-2DP」）を用いて測定することができる。

40

【0129】

本発明のインクジェット記録用シートを構成する層（例えば、色材受容層或いはバック層など）には、ポリマー微粒子の分散物を添加してもよい。このポリマー微粒子分散物は、寸度安定化やカール防止、接着防止、膜のひび割れ防止等のような膜物性の改良の目的で使用される。該ポリマー微粒子分散物については、特開昭62-245258号、同62-131664号、同62-110066号の各公報に記載がある。尚、ガラス転移温

50

度が低い（４０以下の）ポリマー微粒子分散物を、前記媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマー微粒子分散物をバック層に添加しても、カールを防止することができる。

【０１３０】

また、本発明のインクジェット記録用シートは、特開平１０－８１０６４号、同１０－１１９４２３号、同１０－１５７２７７号、同１０－２１７６０１号、同１１－３４８４０９号、特開２００１－１３８６２１号、同２０００－４３４０１号、同２０００－２１１２３５号、同２０００－３０９１５７号、同２００１－９６８９７号、同２００１－１３８６２７号、特開平１１－９１２４２号、同８－２０８７号、同８－２０９０号、同８－２０９１号、同８－２０９３号の各公報に記載の方法でも作製可能である。

10

【０１３１】

【実施例】

以下、実施例により本発明を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、特に断わりがない限り、本実施例中の「部」及び「％」は「質量部」及び「質量％」を表し、「平均分子量」及び「平均重合度」は「質量平均分子量」及び「質量平均重合度」を表す。

【０１３２】

（Ⅰ）シリカ分散液の安定性評価

〔分散液１の調製〕

下記に示す組成の分散液を、（株）シンマルエンタープライゼス製の分散機「ＫＤＬ－Ｐ
ＩＬＯＴ」を用いて分散して、目的とするシリカ微粒子分散液１を作製した。ここで硫酸イオン濃度は、ポリ塩化アルミニウムの水溶液に対する質量％である。

20

【０１３３】

<シリカ微粒子分散液１>

▲１▼イオン交換水

51.6部

▲２▼「ケミスタット７００５」（４０％水溶液）

1.5部

（分散剤、三洋化成工業（株）製、Ｉ／Ｏ値：１．９）

▲３▼気相法シリカ微粒子（平均一次粒子径：７ｎｍ）

10.0部

（（株）トクヤマ製の「ＱＳ－３０」、ＢＥＴ法比表面積：３００ｍ^２/ｇ）

▲４▼ポリ塩化アルミニウム（４０％水溶液）

2.0部

（基本構造式：Ａｌ_２（ＯＨ）_５Ｃｌ、塩基度：８３．３％、硫酸イオン濃度：０．０５質量％）

30

【０１３４】

〔分散液２の調製〕

上記分散液１の調製において、<シリカ微粒子分散液１>中の▲４▼ポリ塩化アルミニウム（４０％水溶液）２．０部を、▲４▼ポリ塩化アルミニウム（４０％水溶液）（基本構造式：Ａｌ_２（ＯＨ）_５Ｃｌ、塩基度：８３．３％、硫酸イオン濃度：０．１質量％）の２．０部に変更したこと以外は、分散液１と同様にしてシリカ微粒子分散液２を作製した。

【０１３５】

〔分散液３の調製〕

上記分散液１の調製において、<シリカ微粒子分散液１>中の▲４▼ポリ塩化アルミニウム（４０％水溶液）２．０部を、▲４▼ポリ塩化アルミニウム（４０％水溶液）（基本構造式：Ａｌ_２（ＯＨ）_５Ｃｌ、塩基度：８３．３％、硫酸イオン濃度：０．２質量％）の２．０部に変更したこと以外は、分散液１と同様にしてシリカ微粒子分散液３を作製した。

40

【０１３６】

〔分散液４の調製〕

上記分散液１の調製において、<シリカ微粒子分散液１>中の▲４▼ポリ塩化アルミニウム（４０％水溶液）２．０部を、▲４▼ポリ塩化アルミニウム（４０％水溶液）（基本構造式：Ａｌ_２（ＯＨ）_５Ｃｌ、塩基度：８３．３％、硫酸イオン濃度：１．０質量％）の２．０部に変更したこと以外は、分散液１と同様にしてシリカ微粒子分散液４を作製した。

50

【0137】

[分散液5の調製]

上記分散液1の調製において、<シリカ微粒子分散液1>中の▲4▼ポリ塩化アルミニウム(40%水溶液)2.0部を、▲4▼ポリ塩化アルミニウム(40%水溶液)(基本構造式： $Al_2(OH)_5Cl$ 、塩基度：83.3%、硫酸イオン濃度：3.0質量%)の2.0部に変更したこと以外は、分散液1と同様にしてシリカ微粒子分散液5を作製した。

【0138】

[分散液6の調製]

上記分散液1の調製において、<シリカ微粒子分散液1>中に更に▲5▼ポリ塩化アルミニウム(40%水溶液)(基本構造式： $Al_2(OH)_{4.5}Cl_{1.5}$ 、塩基度：75.0%、硫酸イオン濃度：0.05質量%)の0.3部を追加したこと以外は、分散液1と同様にしてシリカ微粒子分散液6を作製した。

10

【0139】

[分散液7の調製]

上記分散液1の調製において、<シリカ微粒子分散液1>中に更に▲5▼ポリ塩化アルミニウム(40%水溶液)(基本構造式： $Al_2(OH)_4Cl_2$ 、塩基度：66.0%、硫酸イオン濃度：0.05質量%)の0.3部を追加したこと以外は、分散液1と同様にしてシリカ微粒子分散液7を作製した。

【0140】

[分散液8の調製]

上記分散液1の調製において、<シリカ微粒子分散液1>中に更に▲5▼ポリ塩化アルミニウム(40%水溶液)(基本構造式： $Al_2(OH)_2Cl_4$ 、塩基度：33.3%、硫酸イオン濃度：0.05質量%)の0.1部を追加したこと以外は、分散液1と同様にしてシリカ微粒子分散液8を作製した。

20

【0141】

[分散液9の調製]

上記分散液1の調製において、<シリカ微粒子分散液1>中の▲2▼「ケミスタット7005」(40%水溶液)1.5部を、▲2▼「シャロールDC-902P」(51%水溶液)(分散剤、第一工業製薬(株)製、I/O値：2.5)の1.0部に変更したこと以外は、分散液1と同様にしてシリカ微粒子分散液9を作製した。

30

【0142】

(評価試験)

上記で得られた各シリカ分散液について、30 で24時間かけて放置した後、その液安定性(凝集、増粘)を評価した。ここで、粘度(mPa・s)はB型粘度計で測定したものである。結果を下記の表1に記入した。

【0143】

【表1】

シリカ分散液	硫酸イオン濃度	粘度(液の安定性)
分散液1	0.05質量%	50(mPa・s)
分散液2	0.1質量%	60(mPa・s)
分散液3	0.2質量%	80(mPa・s)
分散液4	1.0質量%	1000(mPa・s)(凝集)
分散液5	3.0質量%	凝集して高粘度化した
分散液6	0.05質量%	70(mPa・s)
分散液7	0.05質量%	100(mPa・s)
分散液8	0.05質量%	150(mPa・s)
分散液9	0.05質量%	40(mPa・s)

10

【0144】

表1から明らかな様に、その硫酸イオン濃度が0.5質量%以下であるポリ塩化アルミニウムを用いたシリカ分散液(分散液1~3、6~9)は、経時による凝集は見られず粘度的に安定していたが、硫酸イオン濃度が0.5質量%を超えるポリ塩化アルミニウムを用いたシリカ分散液(分散液4、5)は、凝集が起こり経時と共に増粘して高粘度化した。

20

【0145】

(II) インクジェット記録用シートの評価

(支持体の作製)

L B K P 100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。

【0146】

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「Whitex BB」)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、更にキャレンダー処理を施して密度1.05g/mLに調整された基紙を得た。

30

【0147】

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「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、その後、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O」)とを1:2の質量比で水に分散した分散液を、乾燥質量が0.2g/m²となる様に塗布した。

40

【0148】

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0.01%(対ポリエチレン)を含有し、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となるように押し出し、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。)、目的とする支持体を得た。

【0149】

[実施例1]

50

(色材受容層用塗布液 A の調製)

下記組成中の▲1▼シリカ分散液1、▲2▼ポリビニルアルコール、及び▲3▼ホウ酸を混合し、ディゾルバーを用いて回転数8000rpmで10分間攪拌した後、▲4▼界面活性剤と▲5▼イオン交換水を加え、更に回転数2000rpmで10分間攪拌して、目的とする色材受容層用塗布液(A)を調製した。

【0150】

<色材受容層用塗布液(A)の組成>

▲1▼前記のシリカ分散液1	66.1部	
▲2▼ポリビニルアルコール(水溶性樹脂)8%水溶液	27.8部	
(株)クラレ製の「PVA235」、鹸化度88モル%、重合度3500)		
▲3▼ホウ酸(架橋剤)	0.4部	10
▲4▼ $C_{14}H_{29}N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$ (10%水溶液)	1.2部	
▲5▼イオン交換水	29.5部	

【0151】

(インクジェット記録用シートの作製)

前記支持体のオモテ面にコロナ放電処理を施した後、上記で得られた色材受容層用塗布液(A)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200mL/m²の塗布量で塗布し(塗布工程)、熱風乾燥機にて80(風速3~8m/秒)で塗布層の固形分濃度が20%になるまで乾燥させた。この塗布層は、この間は恒率乾燥速度を示した。その直後、下記組成の媒染剤塗布液(B)に30秒間浸漬して上記塗布層上にその20g/m²を付着させ(媒染剤溶液を付与する工程)、更に温度80の下で10分間乾燥させた(乾燥工程)。これにより、乾燥膜厚が32μmの色材受容層が設けられた本発明のインクジェット記録用シート(1)を作製した。

【0152】

<媒染剤塗布液(B)の組成>

▲1▼硼酸(架橋剤)	0.65部	
▲2▼炭酸ジルコニウムアンモニウム	6.5部	
(第一稀元素化学工業(株)製の「ジルコゾールAC-7」、28%水溶液)		
▲3▼炭酸アンモニウム	6.0部	
▲4▼イオン交換水	72.0部	30
▲5▼ポリオキシエチレンラウリルエーテル(界面活性剤)	1.0部	
(花王(株)製の「エマルゲン109P」、2%水溶液、HLB値13.6)		
▲6▼ $C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$ (10%水溶液)	2.0部	

【0153】

[実施例2]

実施例1において、<色材受容層用塗布液(A)の組成>中の▲1▼シリカ分散液1を▲1▼前記シリカ分散液2に変更したこと以外は、実施例1と同様にしてインクジェット記録用シート(2)を作製した。

【0154】

[実施例3]

実施例1において、<色材受容層用塗布液(A)の組成>中の▲1▼前記シリカ分散液1を▲1▼前記シリカ分散液3に変更したこと以外は、実施例1と同様にしてインクジェット記録用シート(3)を作製した。

【0155】

[実施例4]

実施例1において、<色材受容層用塗布液(A)の組成>中の▲1▼前記シリカ分散液1を▲1▼前記シリカ分散液4に変更したこと以外は、実施例1と同様にしてインクジェット記録用シート(4)を作製した。

【0156】

[実施例5]

10

20

30

40

50

実施例 1 において、<色材受容層用塗布液 (A) の組成>中の ▲ 1 ▼ 前記シリカ分散液 1 を ▲ 1 ▼ 前記シリカ分散液 5 に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にインクジェット記録用シート (5) を作製した。

【 0 1 5 7 】

[実施例 6]

実施例 1 において、<色材受容層用塗布液 (A) の組成>中の ▲ 1 ▼ 前記シリカ分散液 1 を ▲ 1 ▼ 前記シリカ分散液 6 に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にインクジェット記録用シート (6) を作製した。

【 0 1 5 8 】

[実施例 7]

実施例 1 において、<色材受容層用塗布液 (A) の組成>中の ▲ 1 ▼ 前記シリカ分散液 1 を ▲ 1 ▼ 前記シリカ分散液 7 に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にインクジェット記録用シート (7) を作製した。

【 0 1 5 9 】

[実施例 8]

実施例 1 において、<色材受容層用塗布液 (A) の組成>中の ▲ 1 ▼ 前記シリカ分散液 1 を ▲ 1 ▼ 前記シリカ分散液 8 に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にインクジェット記録用シート (8) を作製した。

【 0 1 6 0 】

[実施例 9]

実施例 1 において、<色材受容層用塗布液 (A) の組成>中の ▲ 1 ▼ 前記シリカ分散液 1 を ▲ 1 ▼ 前記シリカ分散液 9 に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にインクジェット記録用シート (9) を作製した。

【 0 1 6 1 】

(評価試験)

上記より得られたインクジェット記録用シートにつき、下記の様にして評価試験を行ない、その結果を下記の表 2 に示した。

(1) 光沢度

スガ試験機 (株) 製のデジタル変角光沢計「UGV-5D」を用いて、入射角 60 度にて各インクジェット記録用シートの光沢度を測定し、下記の基準に従って評価した。

A ... 光沢度が 40 以上であった。

B ... 光沢度が 30 ~ 40 であった。

C ... 光沢度が 30 以下であった。

【 0 1 6 2 】

(2) インク吸収速度

セイコーエプソン (株) 製のインクジェットプリンター「PM-950C」を用いて、各インクジェット記録用シートに、Y (イエロー)、M (マゼンタ)、C (シアン)、K (黒)、B (青)、G (緑) 及び R (赤) のベタ画像を印画し、その直後 (約 10 秒後) に該画像上に紙を接触させ押圧して、上記画像インクの紙への転写の有無を目視で観察し、下記の基準に従って評価した。

A ... 紙上へのインクの転写は全く見られなかった (インク吸収が良好)。

B ... 紙上へのインクの転写が僅かに見られた (インク吸収がやや不良)。

C ... 紙上へのインクの転写が一部見られた (インク吸収が不良)。

【 0 1 6 3 】

(3) 耐水性

上記と同じプリンター及びインクを用いて、各インクジェット記録用シート上に同じ印画パターンを形成させ、3 時間の放置後に水中に 1 分間浸漬し、該画像インクの流れ具合を目視で観察して、下記の基準に従って評価した。

A ... インク染料が全く流れなかった。

B ... インク染料の一部が流れ色濃度が薄くなった。

C インク染料の大部分が流れた。

【 0 1 6 4 】

(4) 経時ニジミ

上記と同じプリンター及びインクを用いて、各インクジェット記録用シート上にマゼンタインクとブラックインク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ライト社製の「Xライト310TR」によってビジュアル濃度を測定した。次いで、印画後に3時間放置した後、温度40℃湿度90%RHの恒温恒湿槽内に1日保管した後、再度ビジュアル濃度を測定して、両者の濃度差（ ΔOD ）に基づき、下記の基準に従って評価した。この濃度差（ ΔOD ）の値が小さい程、経時ニジミの発生は抑制されている。

A ΔOD が0.25以下であった。

B ΔOD が0.25～0.4であった。

C ΔOD が0.4以上であった。

【 0 1 6 5 】

(5) 印画濃度

上記と同じプリンター及びインクを用いて、各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）及びR（赤）のベタ画像を印画し、K（黒）部の光学濃度を「Xライト310TR」で測定して、下記の基準に従って評価した。

A 光学濃度が2.2以上であった。

B 光学濃度が2.0～2.2であった。

C 光学濃度が2.0以下であった。

【 0 1 6 6 】

【表2】

IJ記録シート	光沢度	インク吸収	印画濃度	経時ニジミ	耐水性	備考
実施例1	A	A	A	B	A	本発明
実施例2	A	A	A	B	A	本発明
実施例3	A	A	A	B	A	本発明
実施例4	C	C	B	B	B	比較例
実施例5	C	C	C	B	B	比較例
実施例6	A	A	A	A	A	本発明
実施例7	A	A	A	A	A	本発明
実施例8	A	A	A	A	A	本発明
実施例9	A	A	A	B	B	本発明

【 0 1 6 7 】

表2の結果より、硫酸イオン濃度が0.5質量%以下であるポリ塩化アルミニウムを用いた本発明のインクジェット記録用シート（実施例1～3、6～9）は、光沢度及び印画濃度が高く、インク吸収性と耐水性に優れ、経時ニジミが抑制されていることが判明した。一方、硫酸イオン濃度が0.5質量%を超えるポリ塩化アルミニウムを用いた比較例のインクジェット記録用シート（実施例4、5）は、上記いずれの特性も劣っていた。

【 0 1 6 8 】

【発明の効果】

本発明に依れば、色材受容層を形成する塗布液としての分散安定性が確保され、インクジェットプリンターで印画した場合、インク速乾性及び表面光沢性を有し、印画濃度が高く、且つ長期に亘り画像ニジミと耐水性が改善された優れたインクジェット記録用シートを

10

20

30

40

50

提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 永田 幸三

静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 遠藤 俊明

静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

F ターム(参考) 2C056 EA13 FC06

2H086 BA31 BA32 BA33 BA35 BA37 BA41