

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4437136号
(P4437136)

(45) 発行日 平成22年3月24日(2010.3.24)

(24) 登録日 平成22年1月8日(2010.1.8)

(51) Int.Cl.

F 1

B 4 1 M 5/00 (2006.01)
 B 4 1 M 5/50 (2006.01)
 B 4 1 M 5/52 (2006.01)
 B 4 1 J 2/01 (2006.01)

B 4 1 M 5/00
 B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y

請求項の数 1 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2006-521105 (P2006-521105)
 (86) (22) 出願日 平成16年7月14日 (2004.7.14)
 (65) 公表番号 特表2006-528096 (P2006-528096A)
 (43) 公表日 平成18年12月14日 (2006.12.14)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2004/022358
 (87) 國際公開番号 WO2005/009743
 (87) 國際公開日 平成17年2月3日 (2005.2.3)
 審査請求日 平成19年6月28日 (2007.6.28)
 (31) 優先権主張番号 10/622,234
 (32) 優先日 平成15年7月18日 (2003.7.18)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 590000846
 イーストマン コダック カンパニー
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ロチェ
 スター ステート ストリート 343
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敏
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100102990
 弁理士 小林 良博
 (74) 代理人 100082898
 弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録要素

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

画像受容層を上に有する支持体を含んで成る記録要素であつて、コアが、無機または有機粒子を含み、そしてシェルが、式：



(ただし、Rは、水素、または炭素原子が1~20個の置換されたもしくは置換されていないアルキル基、または炭素原子が6~20個の置換されたもしくは置換されていないアリール基であり；

Zは、炭素原子が1~20個のアルキル基、または炭素原子が6~20個のアリール基であり、Zのうちの少なくとも1つは、第一級、第二級、第三級、第四級窒素原子のいずれかを少なくとも1つ含み；

aは、1~3の整数であり；

bは、1~3の整数であるが；

a+b=4であることを条件とする)

を有する化合物に由来する有機シランまたは加水分解された有機シランを含み、

さらに、有機シラン・シェル材料の量は、比R(コア粒子のシェルを作るのに使った有機シランのマイクロモル数 / コア粒子の全表面積(単位はm²))が10よりも大きくなるような量であることを条件とする、

コア-シェル粒子を含有する記録要素。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】**【0001】**

本発明は、受容部材に適用される画像の安定性を向上させるコア-シェル粒子を含むインクジェット記録要素に関する。

【背景技術】**【0002】**

インクジェットで記録または印刷する典型的なシステムでは、インクの液滴がノズルから記録要素または記録媒体に向かって高速で放出され、その媒体上に画像が生成される。インクの液滴、すなわち記録用の液体は、一般に、記録剤（例えば色素または顔料）と、大量の溶媒とを含んでいる。溶媒、すなわちキャリア液体は、一般に、水と有機材料（例えば一価アルコール、多価アルコール、またはその混合物）からなる。
10

【0003】

インクジェット記録要素は、一般に支持体を備えており、その少なくとも1つの面にインク受容層または画像受容層が載る。インクジェット記録要素には、反射光で見るための不透明な支持体を有する記録要素と、透過光で見るための透明な支持体を有する記録要素がある。

【0004】

インクジェット記録要素の重要な1つの特徴は、印刷後に素早く乾燥させる必要があることである。その目的を実現するため、ほぼ瞬間に乾燥する多孔性記録要素が開発された。ただしそのためには、厚さと空孔の体積が液体インクを効果的に保持するのに十分な大きさになっている必要がある。例えば多孔性記録要素は、粒子含有コーティングを支持体に適用させて乾燥させるというコーティング法によって製造することができる。
20

【0005】

色素をベースとしたインクを用いて多孔性記録要素に印刷するとき、その色素分子はコーティング層に浸透する。しかしそのような多孔性記録要素には、大気中のガスまたはそれ以外の汚染性ガスが容易にその要素に侵入するため、印刷された画像の光学濃度が低下して画像が褪色するという問題がある。

【0006】

Chuらに付与された米国特許第6,228,475号B1明細書には、ポリマー結合剤とコロイドシリカとを含むインクジェット記録要素であって、画像記録層内のすべてのコロイドシリカが、シラン結合剤が結合したコロイドシリカである記録要素が請求されている。この発明により、色濃度と、水に浸した後の要素の色保持（または画像のにじみ）が改善されることがわかっている。しかしChuらのこの発明では、褪色に対する優れた耐性のあるインクジェット画像が提供されないという問題点がある。本発明の目的は、色素をベースとしたインクを用いて印刷するとき、画像の品質が優れていて、色がよく保持され、乾燥時間が短く、大気中での画像の褪色に対する耐性が優れたインクジェット記録要素を提供することである。
30

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

色素をベースとしたインクを用いて印刷するとき、画像の品質が優れていて、色がよく保持され、乾燥時間が短く、大気中での画像の褪色に対する耐性が優れたインクジェット記録要素が、依然として必要とされている。
40

【0008】

本発明の1つの目的は、色素をベースとしたインクを用いて印刷するとき、画像の品質が優れていて、色がよく保持され、乾燥時間が短く、大気中での画像の褪色に対する耐性が優れたインクジェット記録要素を提供することである。

【課題を解決するための手段】**【0009】**

本発明のこれらの目的ならびに他の目的は、画像受容層を上に有する支持体を含んで成
50

る記録要素であって、コアが、無機または有機粒子を含み、そしてシェルが、式：



(ただし、Rは、水素、または炭素原子が1~約20個の置換されたもしくは置換されていないアルキル基、または炭素原子が約6~約20個の置換されたもしくは置換されていないアリール基であり；

Zは、炭素原子が1~約20個のアルキル基、または炭素原子が約6~約20個のアリール基であり、Zのうちの少なくとも1つは、第一級、第二級、第三級、第四級窒素原子のいずれかを少なくとも1つ含み；

aは、1~3の整数であり；

bは、1~3の整数であるが；

a+b=4であることを条件とする)

を有する化合物に由来する有機シランまたは加水分解された有機シランを含み、

さらに、有機シラン・シェル材料の量は、比R(コア粒子のシェルを作るのに使った有機シランのマイクロモル数 / コア粒子の全表面積(単位はm²))が10よりも大きくなるような量であることを条件とする、

コア-シェル粒子を含有する記録要素によって実現される。

【発明の効果】

【0010】

本発明により、色素をベースとしたインクを用いて印刷するとき、画像の品質が優れていって、色がよく保持され、乾燥時間が短く、大気中での画像の褪色に対する耐性が優れた記録要素が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

インクジェット記録媒体は、一般に、粒子用の結合剤を用いて紙またはプラスチックからなる支持体上にコーティングした薄い微粒子層を備えている。このコーティングは、コーティングされた1つまたは複数の層を含むことができる。そのときそれぞれの層は、特定の機能(例えばインクの吸収速度を大きくする、光沢を与える、色素を媒染させるなど)を持っている。インクジェット記録媒体を作るのに用いる粒子は、一般に、コロイド状金属酸化物(例えばシリカやアルミナ)の中から選択する。コロイド粒子のサイズは、インクジェット記録媒体に対する要求に応じ、約20nm~約5000nmの範囲にすることができる。相対的に小さな粒子は、インクの吸収速度が小さくて光沢のある記録媒体になる傾向があるのに対し、相対的に大きな粒子は、インクの吸収速度が大きいが、光沢のない外観になる。インクジェット記録要素を作るには、コロイド粒子を、ポリマー結合剤とともに水または溶媒に分散させる。結合剤の目的は、支持体の表面に粒子を接着させることである。この分散液は、他の材料(例えば媒染剤、界面活性剤、コーティング助剤)をより少ない割合で含んでいてもよい。次にこの分散液を支持体の表面にコーティングした後、乾燥させる。コーティングは、乾燥後、空孔が多くて光沢のある粒子からなる滑らかな多孔性網状構造を形成することができる。その後、通常はインクジェット・プリンタを用いてこの要素に画像を適用させることができる。インクの取り込みが速くて乾燥時間が短くて済むためには、記録要素が多孔性であることが好ましい。明るくて鮮やかな画像にするためには、非常に光沢があることが好ましい。画像が、にじみや水分による染みに対する耐性を持っていること、また画像が、環境中のガス(例えば酸素やオゾン)による褪色に対する耐性を持っていることも望ましい。

【0012】

色素をベースとしたインクを用いて多孔性記録要素に印刷するとき、その色素分子はコーティング層に侵入する。インクから水分が乾燥すると、その後に乾燥した色素画像が残る。その後その色素は、画像受容層をなす粒子状材料のごく近傍に留まった状態になる。粒子表面と色素の間の化学的相互作用は、画像の寿命に大きな影響を与える。なぜなら、酸素やそれ以外の酸化性ガスが粒子表面に吸着する可能性があるからである。環境中のガスによる色素の酸化(漂白と呼ばれることがある)が画像褪色の原因である、と一般に

10

20

30

40

50

考えられている。そこで、コロイド粒子の表面の化学的な性質を操作し、酸化プロセスまたは漂白プロセスが遅くなるようにすること、あるいはそのプロセスをなくしさえすることが望ましい。

【0013】

本発明の好ましい一つの態様では、コア-シェル粒子は、表面に負電荷を有するコア粒子と、その上に存在するシェルとからなる。本発明において有用なコア粒子は、シリカ、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、二酸化チタン、酸化スズ、硫酸バリウム、酸化アルミニウム、含水アルミナ、炭酸カルシウム、有機ラテックス、ポリマー粒子、粘土材料（例えばモンモリロナイト）を含んでいる。本発明の好ましい一つの態様では、コア粒子は負に帯電している。負に帯電した粒子が好ましいのは、そのような粒子が反応性のある表面を提供し、その表面に正に帯電したシェルを作り上げることができるからである。当業者であれば、さまざまな無機粒子または有機粒子の表面に負電荷を誘導するための好ましい条件を決定できる。本発明の特に好ましい一つの態様では、コア粒子はシリカからなる。シリカとしては、例えば、シリカゲル、含水シリカ、フュームド・シリカ、コロイドシリカなどがある。シリカをベースとしたコア粒子が好ましい。なぜなら、入手が容易で低コストだからである。10

【0014】

コア粒子の平均粒径は、約20nm～約5000nmの範囲が可能である。平均粒径は40nmよりも大きいことが好ましい。より好ましいのは、平均粒径が50～300nmになっていることである。この範囲のサイズになった粒子が好ましいのは、基板にコーティングしたとき、空孔が多くて非常に光沢のある画像受容層を提供できるからである。さらに、コア粒子は比表面積が10～200m²/gであることが好ましい。この範囲の比表面積が好ましいのは、表面を改質させるのに十分な表面積が提供し、結果として非常に安定な画像を提供するからである。20

【0015】

本発明において有用なシェル材料は、一般式：



（ただし、Rは、水素、または炭素原子が1～約20個の置換されたもしくは置換されていないアルキル基、または炭素原子が約6～約20個の置換されたもしくは置換されていないアリール基であり；30

Zは、炭素原子が1～約20個のアルキル基、または炭素原子が約6～約20個のアリール基であり、Zのうちの少なくとも1つは、第一級、第二級、第三級、第四級窒素原子のいずれかを少なくとも1つ含んでおり；

aは、1～3の整数であり；

bは、1～3の整数であるが；

a+b=4であることを条件とする）

で表わされる有機シランまたは加水分解可能な有機シランである。

【0016】

有機シランは、加水分解可能な置換基（例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基）を少なくとも1つ含んでいることが好ましい。加水分解可能な置換基は、有機シランを水に入れたときに上記一般式の化合物に変換される無機の基（例えばCl、Br、I）でもよい。加水分解可能な置換基は、粒子表面のシラノール基との加水分解反応を介して、有機シランをコア粒子の表面に結合する。本発明の好ましい一つの態様では、有機シランは、窒素原子を少なくとも1個有する加水分解しない置換基を少なくとも1つ含んでいる。本発明の特に好ましい一つの態様では、窒素原子は、第一級、第二級、第三級のアミン基、アミド基、ウレイド基いずれかの中の原子である。本発明において有用な有機シランおよび加水分解可能な有機シランとしては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、1,4-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピルト40
50

リエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、(N,N-ジエチル-3-アミノプロピル)トリメトキシシラン、N-トリメトキシシリルプロピル-N,N,N-トリ-n-ブチルアンモニウムクロリド、オクタデシルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロリド、N-トリメトキシシリルプロピル-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロリド、N-(トリメトキシシリルエチル)ベンジル-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロリドなどがある。これらの有機シランが好ましいのは、このような有機シランを含むコア-シェル粒子でできた画像受容層だと、褪色に対する画像の耐性が大きくなるからである。

【0017】

本発明の特に好ましい一つの態様では、有機シランまたは加水分解可能な有機シランからなるシェル材料の量は、コア粒子の表面全体を実質的に改質するのに必要な量よりも過剰な量である。このようにするのが好ましいのは、画像が最も安定するからである。コア粒子の表面全体を実質的に改質するのに必要な量は、コア粒子のサイズと表面積とがどのような値であるかと、有機シラン・シェル材料のサイズと分子量がどのような値であるかによって異なることになる。シェルがコア粒子を覆う程度の1つの指標は、比Rによって与えられる。このRは、コア粒子のシェルとして用いる有機シランのマイクロモル数を、コア粒子の全表面積（単位はm²）で割った値である。比Rが大きくなるにつれ、コア粒子の表面のより多くの部分がシェル材料で覆われる。比R（コア粒子のシェルを作るのに使った有機シランのマイクロモル数 / コア粒子の全表面積（単位はm²））は、10を超えることが好ましく、25を超えることがさらに好ましい。

【0018】

好ましい一つの態様では、コア-シェル粒子は正の静電荷を有する。こうなっているのが好ましいのは、たいていのインクジェット画像形成色素が、負に帯電しているためにコア-シェル粒子に静電的に引き付けられるからである。コア-シェル粒子上の表面電荷は、そのコア-シェル粒子を含む水性分散液に酸または塩基を添加することによって調節できる。塩基を添加すると、表面の正電荷が少なくなる傾向があり、酸を添加すると、表面の正電荷の密度が大きくなる傾向がある。したがってそのコア-シェル粒子の水性分散液のpHを約8.5未満にすることが好ましい。pHの値は、約5.0未満であることがさらに好ましい。分散液のpH調節に適した酸は無機酸または有機酸であり、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、臭化水素酸、酢酸や、これら以外の一般的な酸が挙げられる。

【0019】

本発明を実施するには、コア-シェル粒子をポリマー結合剤やそれ以外の材料（例えば媒染剤、界面活性剤など）と混合した後、支持体の表面にコーティングして画像受容層を形成する。画像受容層は、多孔性であること、また、画像受容層の空孔率を顕著に変化させるには不十分な程度のわずかな量のポリマー結合剤も含んでいることが望ましい。本発明を実施するのに適したポリマーは親水性ポリマーであり、例えばポリ(ビニルアルコール)、ポリ(ビニルピロリドン)、ゼラチン、セルロースエーテル、ポリ(オキサゾリン)、ポリ(ビニルアセトアミド)、一部が加水分解されたポリ(酢酸ビニル/ビニルアルコール)、ポリ(アクリル酸)、ポリ(アクリルアミド)、ポリ(アルキレンオキシド)、スルホン化されたポリエステル、リン酸化されたポリエステル、スルホン化されたポリスチレン、リン酸化されたポリスチレン、カゼイン、ゼイン、アルブミン、キチン、キトサン、デキストラン、ペクチン、コラーゲン誘導体、コロジオン、寒天、クズウコン、グアルゴム、カラギーナン、トラガカント、キサンタン、ラムサンなどが挙げられる。本発明の好ましい一つの態様では、親水性ポリマーは、ポリ(ビニルアルコール)、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリ(アルキレンオキシド)である。これらのポリマー結合剤が好ましいのは、容易に入手できて安価だからである。

【0020】

記録要素は、画像受容層に加え、支持体と画像受容層に挟まれたベース層も備えている。このベース層の機能は、インクから溶媒を吸収することである。ベース層で役に立つ材料としては、分散された有機微粒子、分散された無機微粒子、ポリマー結合剤、架橋剤が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0021】

本発明で使用するインクジェット記録要素の支持体としては、インクジェットを受け入れるのに通常用いられている任意のものが可能であり、例えば、樹脂コート紙、紙、ポリエステル、微孔性材料（例えばPPGインダストリーズ社（ピツバーグ、ペンシルヴェニア州）から商品名Teslin（商標）として市販されているポリエチレン・ポリマー含有材料）、Tyvek（商標）合成紙（デュポン社）、OPPalyte（商標）フィルム（モービル・ケミカル社）、米国特許第5,244,861号に開示されている他の複合フィルムなどがある。不透明な支持体としては、普通紙、コート紙、合成紙、写真ペーパー支持体、溶融押出コート紙、ラミネート紙（例えば二軸性延伸支持体ラミネート）などがある。二軸性延伸支持体ラミネートは、米国特許第5,853,965号、第5,866,282号、第5,874,205号、第5,888,643号、第5,888,681号、第5,888,683号、第5,888,714号に開示されており、引用することによってその内容をこの明細書に組み入れる。二軸性延伸支持体ラミネートとしては、紙基材や、その紙基材の片面または両面に二軸性延伸ポリオレフィン・シート（一般にポリプロピレン）をラミネートしたものが挙げられる。透明な支持体としては、ガラス、セルロース誘導体（例えば、セルロースエステル、三酢酸セルロース、二酢酸セルロース、酢酸プロピオン酸セルロース、酢酸酪酸セルロース）；ポリエステル（例えば、ポリ(テレフタル酸エチレン)、ポリ(ナフタレン酸エチレン)、ポリ(テレフタル酸1,4-シクロヘキサンジメチレン)、ポリ(テレフタル酸ブチレン)、これらのコポリマー）；ポリイミド；ポリアミド；ポリカーボネート；ポリスチレン；ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン）；ポリスルホン；ポリアクリレート；ポリエーテルイミド；これらの混合物などがある。上記の紙には、高級紙（例えば写真用紙）から低級紙（例えば新聞紙）まで、さまざまな紙が含まれる。好ましい一つの態様では、ポリエチレンコート紙を用いる。ポリエチレンコート紙が好ましいのは、非常に滑らかで品質が優れているからである。

10

【0022】

本発明で使用する支持体は、厚さを約50～約500μmにすることができる。厚さは、約75～300μmであることが好ましい。この範囲の厚さが好ましいのは、支持体とうまく一体化した構造になると同時に、可撓性も大きいからである。望むのであれば、酸化防止剤、帯電防止剤、可塑剤や、これら以外の公知の添加剤を支持体に組み込むことができる。

20

【0023】

支持体に対する画像受容層の接着性を向上させるため、支持体の表面をコロナ放電処理し、その後画像受容層を適用する。

30

【0024】

本発明で使用するコーティング組成物を、よく知られている任意の公知方法で適用することができる。方法としては、例えば、浸漬コーティング、巻線ロッド・コーティング、ドクター・ブレード・コーティング、グラビア・リバースロール・コーティング、スライド・コーティング、ビーズ・コーティング、押し出しコーティング、カーテン・コーティングなどがある。コーティングして乾燥させるための公知の方法は、1989年12月に発行されたリサーチディスクロージャ（Research Disclosure）、第308119号の1007～1008ページにさらに詳しく記載されている。ベース層とオーバーコートを同時に適用させることのできるスライド・コーティングが好ましい。スライド・コーティングが好ましいのは、この方法を利用すると、低コストで非常に高品質のコーティングが得られるからである。コーティングの後、一般には単なる蒸発によって層を乾燥させるが、公知の方法（例えば対流加熱）で乾燥を加速させることができる。

40

【0025】

インクジェット記録要素に物理的な耐久性を与えるため、上記の結合剤に作用する架橋剤を少量添加することができる。そのような添加剤は、層の粘着強度を改善する。架橋剤として、1,4-ジオキサン、2,3-ジオール、ホウ砂、ホウ酸とその塩、カルボジイミド、多官能性アジリジン、アルデヒド、イソシアヌ酸塩、エポキシド、多価金属のカチオンなどをすべて使用することができる。

【0026】

50

褪色を改善するため、従来技術でよく知られているように、UV吸収剤、ラジカル・クエンチ剤、酸化防止剤も画像受容層に添加することができる。他の添加剤としては、無機粒子、有機粒子、pH調節剤、接着促進剤、レオロジー調節剤、界面活性剤、殺生物剤、滑剤、色素、光沢剤、つや消し剤、帯電防止剤などがある。十分な大きさの被覆率を実現するためには、界面活性剤、消泡剤、アルコールなどの当業者によく知られた添加剤を用いることができる。コーティング助剤の一般的な量は、溶液の全重量に対して活性なコーティング助剤が0.01%～0.30%である。コーティング助剤は、非イオン性、アニオン性、カチオン性、両性のいずれでもよい。具体的な成分は、Muccutcheonの第1巻、『乳化剤と洗剤』、1995年、ノース・アメリカ出版に記載されている。

【0027】

10

本発明で用いる画像受容層は、1種類以上の媒染剤または媒染用ポリマーを含むことができる。媒染用ポリマーとしては、可溶性ポリマー、帯電した分子、架橋される分散微粒子が可能である。媒染剤は、非イオン性、カチオン性、アニオン性のいずれでもよい。

【0028】

水または有機溶媒からコーティング組成物をコーティングできるが、水からのほうが好み。全固体含有量は、最も経済的な方法で有用な厚さのコーティングになるように選択せねばならない。粒子状コーティング組成物では、固体の含有量は、10%～40%であることが一般的である。

【0029】

20

本発明の記録要素に画像を形成するのに用いるインクジェットは、従来技術でよく知られている。インクジェット印刷で使用するインク組成物は、一般に、溶媒または液体基剤、色素または顔料、湿潤剤、有機溶媒、洗剤、増粘剤、保存剤などを含む液体組成物である。溶媒または液体基剤は、水だけにすること、または水と混和する他の溶媒（例えば多価アルコール）と水を混合したものにすることが可能である。有機物質（例えば多価アルコール）が主要な液体基剤または溶媒であるインクも用いることができる。特に有用なのは、水と多価アルコールが混合した溶媒である。このような組成物で使用する色素は、一般に、そのまま水に溶ける色素か、酸性タイプの色素である。このような液体組成物は従来技術において広く報告されており、例えば米国特許第4,381,946号、第4,239,543号、第4,781,758号などがある（その内容をここで引用することにより明細書に入れる）。

【0030】

30

この明細書に開示した記録要素は主にインクジェット・プリンタで役に立つものであったが、それをペン・プロッターのための記録媒体として使用することもできる。ペン・プロッターは、インク容器と接触している束になった複数の毛細管からなるペンを用い、記録媒体の表面に直接書くという動作をする。本発明は主にインクジェット印刷を対象としているが、記録要素は、他の画像形成分野でも使用することができよう。他の画像形成分野としては、色素熱転写印刷、リソグラフィー印刷、色素昇華印刷、ゼログラフィなどがある。

【実施例】

【0031】

40

以下の例は、本発明を説明するためのものである。

例1色素の安定性評価試験

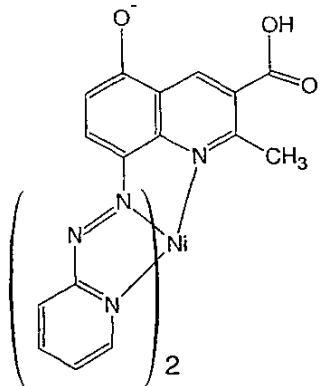
調べた色素は、マゼンタ色のインクジェット色素のナトリウム塩であり、以下に示す構造を持っていた。所定の基板上での色素の安定性を評価するため、量を測定したインクジェット色素および固体粒子か、固体粒子の水性コロイド分散液（一般に固体が約10～20重量%）を、量がわかっている水に添加し、色素の濃度が約 10^{-5} Mで、固体粒子の濃度が約5%になるようにした。この色素が含まれた分散液を注意深く攪拌した後、ガラス基板の表面に1000～2000回転／秒の速度でスピンドル・コーティングした。スピンドル・コーティングによって得られたコーティングを、テスト期間を通じて蛍光灯（約0.5キロルックス）を点灯したままにして周囲温度で放置した。褪色時間は、肉眼で観察したときにマゼンタ色が実質

50

的に完全に消失するのに必要な時間を記録して評価した。その時間は、光学濃度が約1.0の初期状態から出発して元の値の約3%未満に低下するのに要した時間に対応する。

【0032】

【化1】



マゼンタ色素

10

20

【0033】

粒径の測定

シリカとコア-シェルを含む分散液中の粒子の体積加重粒径の中央値を、リーズ & ノースロップ社のマイクロトラック（商標）超微粒子分析装置（UPA）モデル150を用い、動的光散乱法で測定した。分析により、指定したサイズよりも小さい粒子の体積の割合を示す百分位数データが得られた。百分位数が50という数値は、粒径の中央値であることが知られており、それをこの明細書では粒径の中央値と呼ぶ。

【0034】

本発明のコーティングと比較用コーティング

30

シリカ粒子のコロイド分散液は、オンデオ・ナルコ・ケミカル社から入手した。ナルコ（商標）1115は、粒径の中央値が4nm、pHが10.5、比重が1.10g/ml、表面積が750m²/g、固体含有量が15重量%であった。ナルコ（商標）1140は、粒径の中央値が15nm、pHが9.7、比重が1.29g/ml、表面積が200m²/g、固体含有量が40重量%であった。ナルコ（商標）1060は、粒径の中央値が60nm、pHが8.5、比重が1.39g/ml、表面積が50m²/g、固体含有量が50重量%であった。ナルコ（商標）2329は、粒径の中央値が75nm、pHが約9.5、比重が1.29g/ml、表面積が40m²/g、固体含有量が40重量%であった。実質的に同じ2つのナルコ（商標）TX11005サンプルを用いた。どちらのサンプルも粒径の中央値が約110nm、pHが約8.5、表面積が約26m²/gであった。一方のサンプルは固体含有量が30.6重量%であり、他方のサンプルは固体含有量が41重量%であった。

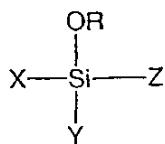
40

【0035】

この実験で調べた加水分解可能な有機シランは、以下の一般式で表わされる。

【0036】

【化2】



【0037】

10

使用した加水分解可能な有機シランは、ゲレスト社から入手した。それは以下のものである。

- ・シラン-1 (3-アミノプロピルトリメトキシシラン) : R=Me、X=Y=OMe、Z=CH₂CH₂CH₂NH

2

- ・シラン-2 (3-アミノプロピルトリエトキシシラン) : R=Et、X=Y=OEt、Z=CH₂CH₂CH₂NH

2

- ・シラン-3 (3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン; 97重量%) : R=Me、X=Y=OMe、Z=(CH₂)₃NHCONH₂

- ・シラン-4 (N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン; 95重量%) : R=Y=Me、X=OMe、Z=(CH₂)₃NH(CH₂)₂NH₂

【0038】

20

C-1

66.7gのナルコ(商標)1115(固体が15%)に0.83g(3.7ミリモル)のシラン-2を添加し、この混合物を激しく搖すった。次に、この混合物に0.32mlの氷酢酸を添加し、再び激しく搖すった。得られた分散液はネバネバした液体であり、その中にはシラン-2に対してシリカが12.0の重量比で含まれていた。次にこの分散液でコーティングし、上記のようにしてテストした。結果は以下の表1に示してある。

【0039】

C-2

1.65g(7.5ミリモル)のシラン-2と0.68mlの氷酢酸を用いてコア-シェル分散液を作った以外は、C-1と同様にして分散液C-2を調製した。この分散液はネバネバした液体であり、その中にはシラン-2に対してシリカが6.0の重量比で含まれていた。次にこの分散液でコーティングし、上記のようにしてテストした。結果は以下の表1に示してある。

【0040】

C-3

3.29g(14.9ミリモル)のシラン-2と1.29mlの氷酢酸を用いてコア-シェル分散液を作った以外は、C-1と同様にして分散液C-3を調製した。この分散液はネバネバした液体であり、その中にはシラン-2に対してシリカが3.0の重量比で含まれていた。次にこの分散液でコーティングし、上記のようにしてテストした。結果は以下の表1に示してある。

【0041】

30

C-4

25.0gのナルコ(商標)1140(固体が40%)に0.83g(3.7ミリモル)のシラン-2を添加し、この混合物を激しく搖すった。次に、この混合物に0.32mlの氷酢酸を添加し、再び激しく搖すった。得られた分散液はネバネバした液体であり、その中にはシラン-2に対してシリカが12.0の重量比で含まれていた。次にこの分散液でコーティングし、上記のようにしてテストした。結果は以下の表1に示してある。

【0042】

40

C-5

1.65g(7.5ミリモル)のシラン-2と0.68mlの氷酢酸を用いてコア-シェル分散液を作った以外は、C-4と同様にして分散液C-5を調製した。この分散液はネバネバした液体であり

50

、その中にはシラン-2に対してシリカが6.0の重量比で含まれていた。次にこの分散液でコーティングし、上記のようにしてテストした。結果は以下の表1に示してある。

【0043】

C-6

3.29g (14.9ミリモル) のシラン-2と1.29mlの氷酢酸を用いてコア-シェル分散液を作った以外は、C-4と同様にして分散液C-6を調製した。この分散液はネバネバした液体であり、その中にはシラン-2に対してシリカが3.0の重量比で含まれていた。次にこの分散液でコーティングし、上記のようにしてテストした。結果は以下の表1に示してある。

【0044】

C-7

10

20.0gのナルコ(商標)1060(固体が50%)に20.0gの蒸留水と0.83g (3.7ミリモル) のシラン-2を添加し、この混合物を激しく搖すた。次に、この混合物に0.32mlの氷酢酸を添加し、再び激しく搖すた。得られた分散液はネバネバしていないコロイド状分散液であり、その中にはシラン-2に対してシリカが12.0の重量比で含まれていた。次にこの分散液でコーティングし、上記のようにしてテストした。結果は以下の表1に示してある。

【0045】

I-1

1.65g (7.5ミリモル) のシラン-2と0.68mlの氷酢酸を用い、コア-シェル粒子が形成されている間にコロイドシリカの表面電荷を負から正に変えた以外は、C-7と同様にして分散液I-1を調製した。この分散液はネバネバしていないコロイド状分散液であり、その中にはシラン-2に対してシリカが6.0の重量比で含まれていた。次にこの分散液でコーティングし、上記のようにしてテストした。結果は以下の表1に示してある。

20

【0046】

I-2

3.29g (14.9ミリモル) のシラン-2と1.29mlの氷酢酸を用い、コア-シェル粒子が形成されている間にコロイドシリカの表面電荷を負から正に変えた以外は、C-7と同様にして分散液I-2を調製した。この分散液はネバネバしていないコロイド状分散液であり、その中にはシラン-2に対してシリカが3.0の重量比で含まれていた。次にこの分散液でコーティングし、上記のようにしてテストした。結果は以下の表1に示してある。

30

【0047】

I-3

24.4gのナルコ(商標)TX11005(固体が41%)に0.83g (3.7ミリモル) のシラン-2を添加し、この混合物を激しく搖すた。次に、この混合物に0.32mlの氷酢酸を添加し、再び激しく搖すた。このようにして、コア-シェル粒子が形成されている間にコロイドシリカの表面電荷を負から正に変えた。得られた分散液はネバネバしていないコロイド状分散液であり、その中にはシラン-2に対してシリカが12.0の重量比で含まれていた。次にこの分散液でコーティングし、上記のようにしてテストした。結果は以下の表1に示してある。
。

【0048】

I-4

40

1.65g (7.5ミリモル) のシラン-2と0.68mlの氷酢酸を用い、コア-シェル粒子が形成されている間にコロイドシリカの表面電荷を負から正に変えた以外は、I-3と同様にして分散液I-4を調製した。得られた分散液はネバネバしていないコロイド状分散液であり、その中にはシラン-2に対してシリカが6.0の重量比で含まれていた。次にこの分散液でコーティングし、上記のようにしてテストした。結果は以下の表1に示してある。

【0049】

I-5

3.29g (14.9ミリモル) のシラン-2と1.29mlの氷酢酸を用い、コア-シェル粒子が形成されている間にコロイドシリカの表面電荷を負から正に変えた以外は、I-3と同様にして分散液I-5を調製した。得られた分散液はネバネバしていないコロイド状分散液であり、そ

50

の中にはシラン-2に対してシリカが3.0の重量比で含まれていた。次にこの分散液でコーティングし、上記のようにしてテストした。結果は以下の表1に示してある。

【0050】

1-6

0.291gの冰酢酸を添加することにより、0.526g(2.5ミリモル)のシラン-4を加水分解した。その加水分解されたシラン-4を5.0gのコロイドシリカ(ナルコ(商標)TX11005; 固体が30.6%)に添加し、コア-シェル粒子が形成されている間にコロイドシリカの表面電荷を負から正に変えた。得られた分散液はネバネバしていないコロイド状分散液であり、その中にはシラン-4に対してシリカが2.9の重量比で含まれていた。次にこの分散液でコーティングし、上記のようにしてテストした。結果は以下の表1に示してある。

10

【0051】

1-7

0.582gの冰酢酸を添加することにより、1.053g(5.0ミリモル)のシラン-4を加水分解した。その加水分解されたシラン-4を5.0gのコロイドシリカ(ナルコ(商標)TX11005; 固体が30.6%)に添加し、コア-シェル粒子が形成されている間にコロイドシリカの表面電荷を負から正に変えた。得られた分散液はネバネバしていないコロイド状分散液であり、その中にはシラン-4に対してシリカが1.5の重量比で含まれていた。次にこの分散液でコーティングし、上記のようにしてテストした。結果は以下の表1に示してある。

【0052】

1-8

20

0.270gの冰酢酸を添加することにより、0.515g(2.2ミリモル)のシラン-3を加水分解した。その加水分解されたシラン-3を5.0gのコロイドシリカ(ナルコ(商標)TX11005; 固体が30.6%)に添加し、コア-シェル粒子が形成されている間にコロイドシリカの表面電荷を負から正に変えた。得られた分散液はネバネバしていないコロイド状分散液であり、その中にはシラン-3に対してシリカが2.9の重量比で含まれていた。次にこの分散液でコーティングし、上記のようにしてテストした。結果は以下の表1に示してある。

【0053】

1-9

30

0.540gの冰酢酸を添加することにより、1.031g(4.5ミリモル)のシラン-3を加水分解した。その加水分解されたシラン-3を5.0gのコロイドシリカ(ナルコ(商標)TX11005; 固体が30.6%)に添加し、コア-シェル粒子が形成されている間にコロイドシリカの表面電荷を負から正に変えた。得られた分散液はネバネバしていないコロイド状分散液であり、その中にはシラン-3に対してシリカが1.5の重量比で含まれていた。次にこの分散液でコーティングし、上記のようにしてテストした。結果は以下の表1に示してある。

【0054】

本発明のコーティングと比較例のコーティングのすべてについて、比Rを用い、「コア粒子のシェルを作るのに使った有機シランのマイクロモル数」と「コア粒子の全表面積」を関係づけた。比Rは、以下のようにして計算される。

$R = (\text{コア粒子のシェルを作るのに使った有機シランのマイクロモル数}) / (\text{コア粒子の全表面積})$

40

ただし(コア粒子のシェルを作るのに使った有機シランのマイクロモル数)=(有機シランの重量(g)) $\times 10^6$ /(有機シランの分子量)であり、(コア粒子の全表面積)=(コア粒子の重量(g)) \times (コア粒子の比表面積(m²/g))である。このようにして計算した値Rは、単位がマイクロモル/m²であり、コア粒子の表面が表面改質有機シラン剤によって被覆される程度に正比例する。

【0055】

【表1】

表1

コーティング	シリカ製コアの粒径 (nm)	コア-シェルの重量比	コア粒子の比表面積 (m ² /g)	R (マイクロモル/m ²)	褪色時間 (日)
C-1	4	12.0	750	0.5	1
C-2	4	6.0	750	1.0	1
C-3	4	3.0	750	2.0	3
C-4	15	12.0	200	1.9	3
C-5	15	6.0	200	3.7	3
C-6	15	3.0	200	7.4	4
C-7	60	12.0	50	7.5	5
I-1	60	6.0	50	15	11
I-2	60	3.0	50	30	>25
I-3	110	12.0	26	14	>25
I-4	110	6.0	26	29	>25
I-5	110	3.0	26	58	>25
I-6	110	2.9	26	63	>25
I-7	110	1.5	26	125	>25
I-8	110	2.9	26	55	11
I-9	110	1.5	26	110	>25

【0056】

表1のデータから、褪色時間（より長いほど安定性が大きい）の改善に対する表面改質有機シラン剤の有効性は、多数の因子（例えば、コア粒子の粒径の中央値、比Rの値）によることが明らかである。褪色時間は、コア粒子の粒径の中央値が大きくなるほど、そしてコア粒子の全比表面積が小さくなるほど改善される。褪色時間は、比Rが大きくなるほど改善される。これは、褪色時間が改善されるのは、表面改質有機シラン剤をかなり過剰に使用してコア粒子の実質的に全表面積が表面改質有機シラン剤で覆われるようとしたときだけであることを意味する。本発明のコーティングはすべて、Rが比較的大きな値（10超）であったのに対し、比較例のコーティングはすべて、Rが比較的小さな値（10未満）であった。このデータからはさらに、褪色時間がコア-シェルの重量比に依存しないことがわかる。

【0057】

例2

要素1(本発明)

有機シランで改質したコア-シェル分散液を以下のようにして調製した。200.0gのナルコ（商標）2329（固体が40%）に、シラン-1と氷酢酸が1:1のモル比になった混合物40.0gを非常にゆっくりと添加し、この混合物を激しく攪拌した。この分散液に含まれるコア-シェル粒子のRの値は52であった。この分散液に、脱イオン石灰で処理したゼラチンと、ゼラチン硬化剤であるビス(ビニル)スルホニルメタンと、界面活性剤であるZonyl（商標）FSN（E.I.デュポン・ドウ・ヌムール社）とを添加することにより、25重量%の固体と、シリカ/ゼラチン/ゼラチン硬化剤/界面活性剤が87.0:10.0:1.4:1.5の比になったコア-シェルとを含むコーティング溶液を調製した。ポリエチレンでコーティングした紙基材をあらかじめコロナ放電処理したものを、40℃に加熱したコーティング・ブロックの上に置いた。間隙が203μmのコーティング・ブレードを用い、コーティング溶液からなる層をこの支持体の上にコーティングした。その後、このコーティングをコーティング・ブ

10

20

30

40

50

ロックの上に放置して乾燥させ、記録要素を得た。この記録要素のインクジェット受容層の厚さは約30 μmであり、被覆率は約46g/m²であった。

【0058】

要素2(本発明)

有機シランで改質したコア-シェル分散液を以下のようにして調製した。200.0gのナルコ(商標)TX11005(固体が30.6%)に、シラン-1と冰酢酸が1:1のモル比になった混合物36.0gを非常にゆっくりと添加し、この混合物を激しく攪拌した。この分散液に含まれるコア-シェル粒子のRの値94であった。それ以外は、要素1と同様にして本発明の要素2を調製した。

【0059】

10

要素3(本発明)

要素1のコア-シェル分散液(Rの値は52)にポリ(ビニルアルコール)Airvol(商標)203(エア・プロダクツ社)と界面活性剤Zonyl(商標)FSN(E.I.デュポン・ドゥ・ヌムール社)を組み合わせることにより、24.6重量%の固体と、シリカ/ポリ(ビニルアルコール)/界面活性剤が88.3:10.2:1.5の比になったコア-シェルとを含むコーティング溶液を調製した。ポリエチレンでコーティングした紙基材にポリ(ビニルアルコール)Airvol(商標)203/ホウ砂が25/75の割合になった混合物からなる下塗り層を720mg/m²の割合であらかじめコーティングしたものを、40℃に加熱したコーティング・ブロックの上に置いた。間隙が203 μmのコーティング・ブレードを用い、コーティング溶液からなる層を、下塗りをしたこの支持体の上にコーティングした。その後、このコーティングをコーティング・ブロックの上に放置して乾燥させ、記録要素を得た。この記録要素のインクジェット受容層の厚さは約30 μmであり、被覆率は約31g/m²であった。

20

【0060】

要素4(本発明)

要素3のコア-シェル・シリカ分散液の代わりに要素2の有機シラン改質コア-シェル分散液(Rの値は94)を用いた以外は、要素3と同様にして本発明の要素4を調製した。

【0061】

30

要素5(比較例)

要素1のコア-シェル・シリカ分散液の代わりにコロイドシリカとしてナルコ(商標)2329(固体が40%)を用いた以外は、要素1と同様にして比較例の要素5を調製した。この分散液に含まれるシェルなしシリカ粒子のRの値は0であった。

【0062】

要素6(比較例)

要素2のコア-シェル・シリカ分散液の代わりにコロイドシリカとしてナルコ(商標)TX11005(固体が30.6%)を用いた以外は、要素2と同様にして比較例の要素6を調製した。この分散液に含まれるシェルなしシリカ粒子のRの値は0であった。

【0063】

40

要素7(比較例)

要素3のコア-シェル・シリカ分散液の代わりにコロイドシリカとしてナルコ(商標)2329(固体が40%)を用いた以外は、要素3と同様にして比較例の要素7を調製した。この分散液に含まれるシェルなしシリカ粒子のRの値は0であった。

【0064】

要素8(比較例)

要素4のコア-シェル・シリカ分散液の代わりにコロイドシリカとしてナルコ(商標)TX11005(固体が30.6%)を用いた以外は、要素4と同様にして比較例の要素8を調製した。この分散液に含まれるシェルなしシリカ粒子のRの値は0であった。

【0065】

50

エプソン社のStylus(商標)写真用870インクジェット・プリンタを用い、カタログ番号C13T007201とC13T008201のインクでそれぞれの要素に印刷した。それぞれのインク(シアン、マゼンタ、イエロー)とプロセス・ブラック(シアン、マゼンタ、イエローのイン

クの組み合わせ)を、濃度を増大させながら6段階で印刷し、GretagMacbeth(商標)スペクトロリノ/スペクトロスキャンを用いて各段階の光学濃度を読み取った。次に、オゾンの濃度を5ppmに制御した雰囲気の中にすべてのサンプルを集め、各段階での濃度を、6時間後と、そのさらに5日後(合計で5.25日後)に再び読み取った。単独の各色素とプロセス・ブラックの各チャネルについて、最初の濃度1.0に対する濃度の損失(%)を内挿により求めた。結果を以下の表2と表3にまとめてある。

【0066】

【表2】

10

表2

要素	6時間後における、最初の濃度1.0からの褪色の内挿値(%)					
	C	M	Y	プロセス・ブラックのC	プロセス・ブラックのM	プロセス・ブラックのY
1(本発明)	1.3	3.5	-1.8	-0.8	1.4	-1.9
2(本発明)	1.1	1.1	-0.4	0.5	0.5	-0.6
3(本発明)	-0.3	2.6	-0.6	-1.7	0.8	-1.2
4(本発明)	-0.2	2.9	-0.2	2.3	3.9	2.9
5(比較例)	10.5	8.0	0.0	11.2	9.7	-0.7
6(比較例)	13.4	10.6	0.7	10.9	9.5	2.0
7(比較例)	36.4	18.0	0.1	36.5	35.1	5.1
8(比較例)	29.9	27.2	1.1	25.1	27.1	5.2

20

【0067】

【表3】

30

表3

要素	5.25日後における、最初の濃度1.0からの褪色の内挿値(%)					
	C	M	Y	プロセス・ブラックのC	プロセス・ブラックのM	プロセス・ブラックのY
1(本発明)	5.5	9.0	0.5	1.7	3.8	1.2
2(本発明)	2.1	1.9	-1.4	3.0	2.5	0.4
3(本発明)	-2.3	2.0	-7.0	-2.9	2.8	-2.3
4(本発明)	0.4	5.3	-11.8	1.7	5.8	0.6
5(比較例)	29.0	42.7	11.5	34.7	48.4	18.3
6(比較例)	33.7	47.8	11.3	28.6	36.1	18.2
7(比較例)	75.5	77.3	6.8	79.3	72.6	24.9
8(比較例)	59.2	91.0	9.3	45.0	49.3	16.5

40

【0068】

表2と表3のデータから、本発明のどの要素でも、シアン、マゼンタ、イエロー、プロセス・ブラックでの褪色が比較例の要素よりも少ないことが容易にわかる。本発明の要素はすべて、Rが比較的大きな値(10超)のコア-シェル粒子を含んでいたのに対し、比較例のコーティングはすべて、Rの値が0のシェルなし粒子を含んでいた。

【0069】

50

例 3要素9（本発明）

有機シランで改質したコア-シェル分散液を以下のようにして調製した。400.0gのナルコ（商標）TX11005（固体が41%）に、シラン-2と氷酢酸が1:2のモル比になった混合物60.0gを非常にゆっくりと添加し、この混合物を激しく攪拌した。この分散液に含まれるコア-シェル粒子のRの値42であった。この分散液に、脱イオン石灰で処理したゼラチンと、ゼラチン硬化剤であるビス(ビニル)スルホニルメタンと、界面活性剤であるZonyl（商標）FSNとを添加することにより、25重量%の固体と、シリカ／ゼラチン／ゼラチン硬化剤／界面活性剤が87.1:10.0:1.4:1.5の比になったコア-シェルとを含むコーティング溶液を調製した。ポリエチレンでコーティングした紙基材をあらかじめコロナ放電処理したもの、40¹⁰に加熱したコーティング・ブロックの上に置いた。間隙が203μmのコーティング・ブレードを用い、コーティング溶液からなる層をこの支持体の上にコーティングした。コーティング溶液を適用させた直後、コーティング・ブロックを12¹⁰に冷却した。10分後、コーティングしたこの支持体をコーティング・ブロックから外して周囲温度で数時間放置し、最終的に炉の中で37¹⁰にて30分間にわたって乾燥させ、記録要素を得た。この記録要素のインクジェット受容層の厚さは約28μmであり、被覆率は約31g/m²であった。

【0070】

要素10（本発明）

有機シランで改質したコア-シェル分散液を以下のようにして調製した。400.0gのナルコ（商標）TX11005（固体が41%）に、シラン-2と氷酢酸が1:2のモル比になった混合物40.0gを非常にゆっくりと添加し、この混合物を激しく攪拌した。この分散液に含まれるコア-シェル粒子のRの値28であった。それ以外は、要素9と同様にして本発明の要素10を調製した。²⁰

【0071】

要素11（本発明）

要素9のコア-シェル分散液（Rの値は42）にポリ(ビニルアルコール)Airvol（商標）203（エア・プロダクツ社）と界面活性剤Zonyl（商標）FSNを混合することにより、24.6重量%の固体と、シリカ／ポリ(ビニルアルコール)／界面活性剤が88.3:10.2:1.5の比になったコア-シェルとを含むコーティング溶液を調製した。ポリエチレンでコーティングした紙基材にポリ(ビニルアルコール)Airvol（商標）203／ホウ砂が25/75の割合になった混合物からなる下塗り層を720mg/m²の割合であらかじめコーティングしたものを、40³⁰に加熱したコーティング・ブロックの上に置いた。間隙が203μmのコーティング・ブレードを用い、コーティング溶液からなる層を、下塗りをしたこの支持体の上にコーティングした。その後、このコーティングをコーティング・ブロックの上に放置して乾燥させ、記録要素を得た。この記録要素のインクジェット受容層の厚さは約27μmであり、被覆率は約43g/m²であった。

【0072】

要素12（本発明）

要素11のコア-シェル・シリカ分散液の代わりに要素10のコア-シェル分散液（Rの値は28）を用いた以外は、要素11と同様にして本発明の要素12を調製した。⁴⁰

【0073】

要素13（比較例）

要素9のコア-シェル・シリカ分散液の代わりにコロイドシリカとしてナルコ（商標）TX11005（固体が41%）を用いた以外は、要素9と同様にして比較例の要素13を調製した。この分散液に含まれるシェルなしシリカ粒子のRの値は0であった。

【0074】

要素14（比較例）

要素11のコア-シェル・シリカ分散液の代わりにコロイドシリカとしてナルコ（商標）TX11005（固体が41%）を用いた以外は、要素11と同様にして比較例の要素14を調製した。この分散液に含まれるシェルなしシリカ粒子のRの値は0であった。⁵⁰

【0075】

エプソン社のStylus（商標）写真用870インクジェット・プリンタを用い、カタログ番号C13T007201とC13T008201のインクでそれぞれの要素に印刷した。それぞれのインク（シアン、マゼンタ、イエロー）とプロセス・ブラック（シアン、マゼンタ、イエローのインクの組み合わせ）を、濃度を増大させながら6段階で印刷し、GretagMacbeth（商標）スペクトロリノ/スペクトロスキャンを用いて各段階の光学濃度を読み取った。次に、オゾンの濃度を5ppmに制御した雰囲気の中にすべてのサンプルを集め、各段階での濃度を、6時間後と、そのさらに3日後（合計で3.25日後）に再び読み取った。単独の各色素とプロセス・ブラックの各チャネルについて、最初の濃度1.0に対する濃度の損失（%）を内挿により求めた。結果を以下の表4と表5にまとめてある。

10

【0076】

【表4】

表4

要素	6時間後における、最初の濃度1.0からの褪色の内挿値（%）					
	C	M	Y	プロセス・ブラックのC	プロセス・ブラックのM	プロセス・ブラックのY
9（本発明）	-0.4	4.4	0.0	-3.2	1.9	2.5
10（本発明）	0.2	-2.5	0.0	-3.4	-1.8	-1.8
11（本発明）	3.2	-0.5	-5.2	0.9	2.1	-5.1
12（本発明）	-2.8	0.5	-0.9	-0.8	1.6	-4.9
13（比較例）	31.0	19.9	3.4	6.0	9.2	7.1
14（比較例）	20.1	2.2	0.4	8.8	9.2	1.7

20

【0077】

【表5】

30

表5

要素	3.25日後における、最初の濃度1.0からの褪色の内挿値（%）					
	C	M	Y	プロセス・ブラックのC	プロセス・ブラックのM	プロセス・ブラックのY
9（本発明）	0.1	4.3	1.0	-2.6	3.1	3.8
10（本発明）	2.2	-2.4	2.1	-1.6	0.1	-1.2
11（本発明）	7.4	4.8	-5.3	0.8	3.0	-7.7
12（本発明）	-2.4	4.8	2.7	0.2	5.4	-4.4
13（比較例）	86.2	89.8	20.3	55.6	61.3	42.8
14（比較例）	70.2	95.4	7.5	19.5	20.5	9.8

40

【0078】

表4と表5のデータから、本発明の要素12では、シアン、マゼンタ、イエロー、プロセス・ブラックの褪色が比較例の要素よりも少ないことが明らかである。本発明の要素はすべて、Rが比較的大きな値（10超）のコア-シェル粒子を含んでいたのに対し、比較例のコーティングはすべて、Rの値が0のシェルなし粒子を含んでいた。

【0079】

50

説明のため、本発明をいくつかの好ましい実施態様を参照して詳細に記述してきたが、当業者であれば、本発明の精神と範囲を逸脱することなく、変形例や改変例を実現できることを理解されたい。

フロントページの続き

(72)発明者 ブリンレイ , ジョゼフ フランシス
アメリカ合衆国 , ニューヨーク 14612 , ロチェスター , ブロンズ リーフ トレイル 87
(72)発明者 シャーマ , クリシュナモハン
アメリカ合衆国 , カリフォルニア 95054 , サンタ クララ , パーク ビュー ドライブ 6
10
(72)発明者 バーバー , ゲイリー ノーマン
アメリカ合衆国 , ニューヨーク 14526 , ペンフィールド , グレン パリー ドライブ 18

審査官 神尾 寧

(56)参考文献 特開2001-301322(JP,A)
特開2003-064281(JP,A)
国際公開第01/021529(WO,A1)
特開平09-066663(JP,A)
特開平09-048865(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41M 5/00
B41J 2/01
B41M 5/50
B41M 5/52