(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3796062号
(P3796062)
(45)発行日　平成18年7月12日(2006.7.12)　(24)登録日　平成18年4月21日(2006.4.21)

(51)Int.Cl.　　F I
B41M 5/00 (2006.01)　　B41M 5/00 B
B41M 5/50 (2006.01)　　B41J 3/04 101Y
B41M 5/52 (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01)

請求項の数 21　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願平11-45154
(22)出願日　平成11年2月23日(1999.2.23)
(65)公開番号　特開平11-286172
(43)公開日　平成11年10月19日(1999.10.19)
審査請求日　平成15年3月31日(2003.3.31)
(31)優先権主張番号　028,509
(32)優先日　平成10年2月23日(1998.2.23)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　398038580
ヒューレット・パッカード・カンパニー
HEWLETT-PACKARD COMPANY
アメリカ合衆国カリフォルニア州パロアルト　ハノーバー・ストリート　3000
(74)代理人　100063897
弁理士　古谷　馨
(74)代理人　100076680
弁理士　溝部　孝彦
(74)代理人　100087642
弁理士　古谷　聡

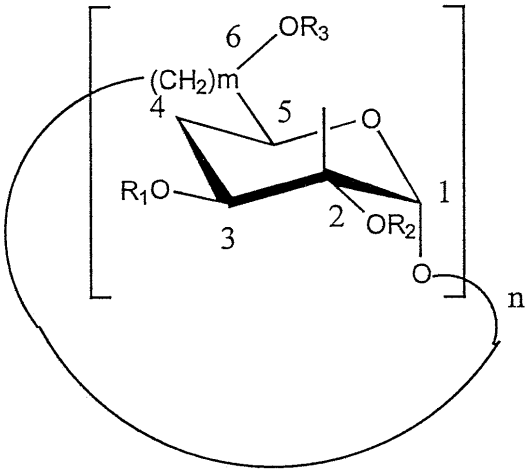
最終頁に続く

(54)【発明の名称】記録シートと記録シートの製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも一つの面の上にインク吸着層を有するサブストレートから成る記録シートにおいて、前記インク吸着層が、少なくとも１つのアルミナゾルと、少なくとも１つのゲル化剤と、少なくとも１つのシクロデキストリン化合物とからなる記録シート。
【請求項２】
前記インク吸着層は、さらに結合剤を含有する請求項１記載の記録シート。
【請求項３】
前記インク吸着層は、さらに少なくとも１つの粘度増強化合物を含有する請求項１記載の記録シート。
【請求項４】
前記インク吸着層は、さらに少なくとも１つの光沢増強化合物を含有する請求項１記載の記録シート。
【請求項５】
前記少なくとも１つのシクロデキストリン化合物は、以下の構造を有する請求項１記載の記録シート。

【化１】

構造　Ｉ



（式中、ｎは少なくとも６であり、ｍは少なくとも１であり、R_1はＨ、アルキル又はアリールであり、R_2は、Ｈ、アルキル又はアリールであり、R_3はＨ、アルキル又はアリールである。）

【請求項６】

前記式中、ｎが８である請求項５記載の記録シート。

【請求項７】

前記式中、ｍが１である請求項５記載の記録シート。

【請求項８】

前記式中、R_1がＨである請求項５記載の記録シート。

【請求項９】

前記式中、R_2がＨである請求項５記載の記録シート。

【請求項１０】

前記式中、R_3がＨである請求項５記載の記録シート。

【請求項１１】

乾燥状態の前記インク吸着層において、少なくとも１つのシクロデキストリン化合物の濃度が、約１から約４０重量％である請求項１記載の記録シート。

【請求項１２】

前記少なくとも１つのシクロデキストリン化合物の濃度が、約２～約３５重量％である請求項１１記載の記録シート。

【請求項１３】

前記少なくとも１つのシクロデキストリン化合物の濃度が、約３～約３０重量％である請求項１２記載の記録シート。

【請求項１４】

少なくとも１つのアルミナゾル化合物と、少なくとも１つのシクロデキストリン化合物とを混合することによってシクロデキストリン含有混合物を調製し、ゲル化剤溶液を調製し、前記ゲル化剤溶液を前記シクロデキストリン含有混合物に加えることによってインク吸着層の混合物を調製し、前記混合物を脱ガスさせるだけの十分な時間にわたって前記インク吸着層の混合物を攪拌し、サブストレートを準備し、前記インク吸着層の混合物で前記サブストレートをコーティングすることから成る記録シートの製造方法。

【請求項１５】

前記シクロデキストリン含有混合物は、さらに少なくとも１つの粘度増強化合物を含有する請求項１４記載の方法。

【請求項１６】

前記インク吸着層は、さらに少なくとも１つの光沢増強化合物を含有する請求項１４記載の記録シート。
【請求項１７】
前記少なくとも１つのシクロデキストリン化合物がγ-シクロデキストリンである請求項１４記載の方法。
【請求項１８】
水性結合剤溶液を調製し、少なくとも１つのアルミナゾル化合物と少なくとも１つのシクロデキストリン化合物とを前記結合剤溶液と共に混合することによってシクロデキストリン含有混合物を調製し、ゲル化剤溶液を調製し、前記ゲル化剤溶液を前記シクロデキストリン含有混合物に加えることによってインク吸着層の混合物を調製し、前記混合物を脱ガスさせるだけの十分な時間にわたって前記インク吸着層の混合物を攪拌し、サブストレートを準備し、前記インク吸着層の混合物で前記サブストレートをコーティングすることからなる記録シートの製造方法。
【請求項１９】
前記シクロデキストリン含有混合物は、さらに少なくとも１つの粘度増強化合物を含有する請求項１８記載の方法。
【請求項２０】
前記シクロデキストリン含有混合物は、さらに少なくとも１つの光沢増強化合物を含有する請求項１８記載の方法。
【請求項２１】
前記少なくとも１つのシクロデキストリン化合物がγ-シクロデキストリンである請求項１８記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、記録シートに関し、より詳細には、インクジェットプリンティングに採用される記録シートに関する。
【０００２】
【従来の技術】
インクジェットプリンティングシステムの使用は、近年、劇的に進展した。この進展は、明らかなコスト低減と相俟って、プリント分解能及び総合的プリント品質の実質的改善の賜物であろう。今日のインクジェットプリンタは、商業上、業務上及び家庭内での多くの用途について、ほんの数年前に利用できた比較製品より完全に一桁低いコストで満足なプリント品質を提供している。それらの最近の成功にも関わらず、インクジェットプリント品質の改善に向けて、集中的研究及び開発努力が継続的になされている。一般に、インクジェットプリントの品質は、写真及びオフセット又は凹版印刷のような比較的高価な技術によって作り出された域には未だ到達していない。インクジェットイメージング（例えば、絵の描写）に関心が高まるにつれ、結果的に、写真に近い品質のプリントイメージを手頃な費用で作り出すことが必要となった。インクジェットプリントイメージの耐光性(lightfastness)をさらに改善するという課題も残されている。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
最近、多くの市販インクジェットプリントサンプルが光にさらされることによって品質を低下させている。インクジェットプリントサンプルの退色を軽減するための現在の解決策には、媒体又はインク組成物に紫外線吸収添加物の添加；サンプル生成後のプリントの積層化；インクに耐光性着色剤を使用すること；媒体への金属性媒染剤の添加；及びインクに金属含有着色剤を使用すること等がある。これらの解決策にはメリットもあるが、積層化によるコスト高騰、耐光性着色剤の場合のコスト、利用可能性及びペンの性能とプリント品質のトレードオフ及び金属性媒染剤の使用による潜在的毒性、のような不利な状況をもたらすこともある。

【０００４】
それ故、コスト効率の高い手段を使ってインクジェットプリントの耐光性をさらに改善するという課題が残っているのである。
【０００５】
【課題を解決するための手段】
本発明に従い、サブストレート（サブストレート、substrate）と、その上の少なくとも一方の側に付けたインク吸着(absorbent)層とから成る記録シートが開示されており、ここにおいて、インク吸着層は、アルミナゾルと、少なくとも１つのゲル化剤と、少なくとも１つのシクロデキストリン(cyclodextrin)化合物と、そして任意に、少なくとも１つの結合剤(binder)とを含むものである。インク吸着層は、さらに、少なくとも１つの粘度調節化合物(viscosity modifying compound)と少なくとも１つの光沢増強化合物(gloss enhancing compound)とを含んでもよい。本発明の記録シートによって、高い耐光性特性が実現されるのである。
【０００６】
【実施例】
本発明は、インクジェットプリンタでの使用に適した記録シートとその製造方法を提供する。本発明に係る記録シートは、優れた耐光性をもたらすものである。記録シートによって、インクジェットカラープリンタは、ある範囲のインクに関して優れた耐光性を有する高品質カラーイメージを生成することが可能である。
【０００７】
より詳細には、本発明に係る記録シートは、サブストレートと、該サブストレート上のインク吸着層とから成り、該インク吸着層は、少なくとも１つのアルミナゾル化合物と、少なくとも１つのゲル化剤と、少なくとも１つのシクロデキストリン化合物と、そして任意に、少なくとも１つの結合剤ちを含むものである。インク吸着層は、さらに、少なくとも１つの粘度調節化合物と少なくとも１つの光沢増強化合物とを含んでもよい。
【０００８】
全ての濃度は、別途記述されない限り、重量パーセント(wt%)で表す。同様に、化合物類の濃度は、コーティング層の乾燥した最終生成物の各化合物の濃度に基づくものである（水性混合物の濃度ではない）。
【０００９】
サブストレート
適切なサブストレートは、透明、不透明又は半透明であってよい。サブストレートは、紙ベースか又はフィルムベースあるいはガラス又は金属のようなその他の任意の材料であってよい。好ましくは、サブストレートは写真用の(photobased)コート紙がよい。より好ましくは、サブストレートは、ポリエチレンのような、耐水性を与えるためのコーティングを有する写真用の用紙である。任意に、そのポリエチレンコーティングは、インク吸着層に対するポリエチレン層の被覆性を改善するためにその上にあるコーティングを有する。そうしたコーティングの１つは、市販されているゼラチンである。あるいは、コロナ放電処理のような、その他の手段を使って、ポリエチレン層の被覆性改善を実施してもよい。ポリエチレン層は、媒体の耐水性を改善するだけではなく、所望の多孔率、吸収率、乾燥時間及び滑らかさをも配慮したものである。
【００１０】
ゼラチンコーティングインクジェット媒体は、典型的には、ゼラチンコーティングをその上に有するポリエチレンコーティングサブストレート又は紙支持体から成る。ゼラチンコーティングインクジェット媒体は、例えば、米国特許第５，１４１，５９９号に記述されている。
【００１１】
インク吸着層
サブストレートは、少なくとも１つのアルミナゾル化合物と少なくとも１つのゲル化剤と少なくとも１つのシクロデキストリン化合物と少なくとも１つの結合剤とから成るインク

吸着層でコーティングする。インク吸着層は、さらに、少なくとも１つの粘度調節化合物と少なくとも１つの光沢増強化合物とから成る群から選択される化合物を含んでいてもよい。粘度調節（例えば、濃厚化）及び光沢増強機能は、同一の又は異なった化合物によって形成させてもよい。

【００１２】

インク吸着層はたとえば以下に示すようにして調製される。

１．結合剤の適切な溶解度を許容できるようコーティング塗布の前に、任意の結合剤の水溶液を十分に用意する。必要なら、任意に、この混合物を例えば、８５℃で３０分間加熱して、結合剤の可溶化を加速させる。

２．アルミナゾルとステップ1の任意の結合剤とシクロデキストリン化合物とさらに、任意の粘度調節化合物及び光沢増強化合物の何れか又は両方とを適度なせん断力(shear)で混合して、シクロデキストリン含有混合物を調製する。

３．ゲル化剤の溶液を調製する。

４．ゲル化剤の溶液をステップ２のシクロデキストリン含有混合物に徐々に添加してインク吸着層の混合物を調製する。インク吸着層の混合物を、さらに、適度なせん断力で十分な時間で混ぜ合わせて、混合物の脱ガスをおこなう。

５．次いで、ステップ４の混合物を保持領域へ移して、サブストレートのコーティングに使用する前に混合物の気泡を十分除去する。

【００１３】

インク吸着層は、ローラ・コーティング、ディップ・コーティング、エアナイフ・コーティング、スライド・コーティング、カーテン・コーティング、ドクター・コーティング、フレキソグラフ(flexographic)・コーティング、又は凹版コーティングのような周知のコーティング法のどれか１つを使ってサブストレート上に設けることができる。

【００１４】

アルミナゾル

本発明に適切に用いられるアルミナには、いわゆる疑似ベーマイトアルミナ類(pseudo boehmite aluminas)とベーマイトアルミナ類がある。これらアルミナ類は、普通、周知の方法でアルミニウムアルコキシドを加水分解することで得られるものである。アルミニウムトリアルコキシド（アルコキシド）は、周知の方法で、低分子量のアルコール、特に分枝アルコールをアルミニウム含有物質と反応させることによって得ることができる。これらアルミニウム含有物質には、純粋アルミニウムに他にアルミニウム合金及び混合合金スクラップがある。このようなアルミニウムアルコキシドを製造する代表的方法は、例えば、ここに参考として引用した米国特許第４，２４２，２７１号に記述されている。アルミニウムアルコキシドは、ここに参考として引用した米国特許第４，２０２，８７０号に教示された処理法によるような、周知の方法で加水分解させることができる。チーグラ化学(Ziegler Chemistry)から誘導化されるアルミニウムアルコキシドを加水分解して得られるアルミナ類は、特に好ましいものである。好ましい原料は、アルミナスラリー、特に、アルミニウムアルコキシドの加水分解で作られるスラリー（泥状物）であるが、その他の供給源からのアルミナをスラリー状にして本願発明に用いてもよい。

【００１５】

次に、そのアルミナスラリーを処理して、ここに参考として引用した米国特許第４，６７６，９２８号等に記述されたような周知の方法を使って水分散性(water dispersible)アルミナコロイドゾルを生成することができる。水分散性アルミナは、アルミニウムアルコキシドの加水分解により得られる未焼成(uncalcined)アルミナから水性アルミナスラリーを形成し、一価酸を前記アルミナスラリーと混ぜて約５．０～約９．０のｐＨを有するアルミナスラリー・酸の合成物を作り、前記アルミナスラリー・酸合成物を約７０℃を越える高温で且つ前記アルミナの大部分をコロイドゾルに変換できるだけの十分な時間をかけてエージングし、前記コロイドゾルを回収し、そして前記コロイドゾルを乾燥することによって調製される。

【００１６】

処理に当たっては、アルミナスラリーを最初に生成する。これは、アルミナを水性媒体に分散させることにより達成される。好ましくは、上で触れたように、そのアルミナスラリーは、アルミニウムアルコキシドの加水分解の生成物として得られたものである。基本的には、アルミニウムアルコキシドが加水分解される時に、アルミナ水和物に加えて、アルコキシドが最初にそれから形成される出発物質アルコールが生成される。そのアルコールを除去すると、ｐＨ、アルミナ含量等の諸特性がかなり変化することがあるアルミナスラリーが残るが、チーグラ化学より誘導されたルミニウムアルコキシドを用いる場合、それは、一般に、重量で９～１５％の、通常、重量で１０～１１．５％のアルミナ含量で特色付けられ且つ約9を上回る、通常、約９～約１０の範囲のｐＨを有するものとなる。

【００１７】

アルミナスラリーを酸で処理して、スラリーのｐＨを約９から約５に減少させる。一般に、このアルミナスラリーの酸性化は、硝酸、塩酸、ギ酸、酢酸等の一塩基酸を使って実行する。用いられる特定の酸の種類は、ある程度、スラリーに含まれているアルミナの種類に依存する。しかし、チーグラ化学から誘導されるアルミニウムアルコキシドの加水分解により得られるアルミナスラリーで処理する時は、硝酸が好ましいことが見出されている。酸をアルミナスラリーと混ぜる際、スラリー・酸混合物におけるゲル生成を避けるため十分混合することが望まれる。スラリーに加えられる酸の量は、スラリーの最初のｐＨ、スラリーのアルミナ含量、採用される酸の種類、スラリーの全量等に依存することが理解される。例えば、約９～約１０のｐＨを有し、重量で１０～１１．５％のあいだのアルミナ含量を有するアルミナスラリーの場合、硝酸使用時、５０ガロンのアルミナスラリーに対して約１５～５００ｍｌの７０％硝酸を使用することが一般に必要である。酸性化処理に使われる酸の濃度は重要な事項ではないことは明らかである。

【００１８】

アルミナスラリーが、所望のｐＨの範囲に、即ち約５～約９に、調節され終わると、次には、アルミナの大部分がコロイドの形状になるまでそのスラリーを高温でエージングする。通常、重量で約９５～９９%のアルミナがコロイドゾルの形に変換される。エージングは、オーブン、圧力容器等におけるような任意の方法で実施してよい。一般的にいえば、エージングにより、約１～約４％の未分散アルミナ、即ち、コロイドゾルの形でないアルミナ、を含む生成物が生ずることになる。アルミナをコロイドゾルに変換するのに要する時間量は、ｐＨと温度によって変わる。その処理が周囲圧力で行われる時は約７０°～約１００℃の温度が好ましいが、その処理が超大気圧(super-atmospheric pressure)（大気圧よりも高い圧力）の下で行われる場合は、１００℃を超える温度も極めて成功裏に使い得るということが分かるであろう。事実、商用的操作において、より高い温度と圧力をエージング段階で採用することがより望ましいのである。

【００１９】

エージングされたコロイドゾルのｐＨは下がるが、それでも、約４以上に留まることが見出されており、このことは、上述のように、アルミナの酸分散により(in terms of acid dispersions of alumina)中性になるものと考えられる。

【００２０】

次に、アルミナゾルを、デカンテーション（傾しゃ法）によるか又は当業者に周知のその他の任意の方法によって回収し、そしてさらに乾燥アルミナに処理できるよう輸送するか、もしくはポンプ汲み出し可能の且つ重量で約１２％を上回るアルミナを含有する濃縮コロイドゾルを生成できるよう水を除去して濃縮してもよい。本願発明の処理では、濃縮ゾルのアルミナ含量が重量で約１２％を越える場合でも、そのゾルは低粘度のままであり、容易にポンプ汲み出し可能な媒体状態に維持されることが見出されている。流体コロイドゾルから得られる乾燥アルミナゾルは、実用上の目的で、完全に、即ち、９８％を上回る分散性である。アルミナゾルは、Vista社(テキサス州ヒューストン)のような会社から市販もされている。

【００２１】

インク受け層におけるアルミナゾルの濃度は、約５～約９５重量%、好ましくは、約１０

～約９０重量％、より好ましくは、約１５～約８５重量％である。

【００２２】

ゲル化剤

本発明の実施に適切に用いられるゲル化剤は、（例えば、上記ステップ4の混合物の脱ガス後）所望の時間枠内での混合物（上記ステップ4の混合物）のゲル化を考慮して所望のイオン強度を与え得る任意の非毒性緩衝剤類、多価カチオン類、有機及び無機酸類及びそれらの塩類を含む。ゲル化剤は、弾性のあるゼラチン状の塊を十分形成できるほどの濃度で用いる。

【００２３】

緩衝剤類は、弱酸とその対応する塩から成る。そうした緩衝剤の例には、酢酸／酢酸ナトリウム、リン酸／リン酸ナトリウム、及びコハク酸／コハク酸ナトリウムがある。好ましくは、酢酸／酢酸ナトリウムは、混合物の約３～約７の、より好ましくは約４～約５の、ｐＨ範囲で用いる。例として、酢酸／酢酸ナトリウムの緩衝剤は、約０．０２～約１０重量％／約０．０２～約１０重量％の；好ましくは、約０．０２～約８重量％／約０．０２～約８重量％の；より好ましくは、約０．０２～約５重量％／約０．０２～約５重量％の濃度範囲にある。

【００２４】

ゲル化剤は、弾性のあるゼラチン状の塊を十分形成できるほどの濃度で用いる。例として、インク受け層における少なくとも１つのゲル化剤の濃度は、約０．０２～約２０重量％、好ましくは、約０．０２～約１６重量％、そしてより好ましくは、約０．０２～約１０重量％である。

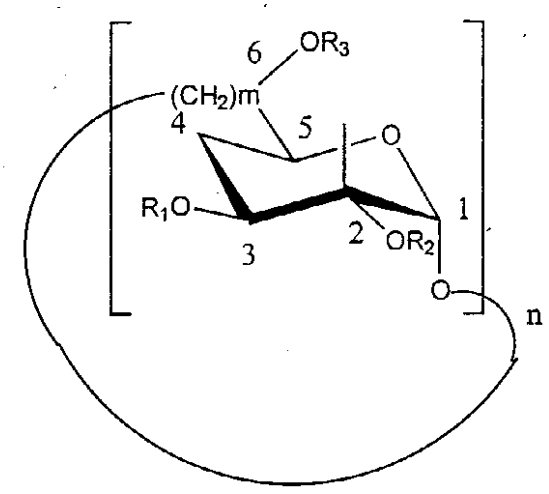
【００２５】

シクロデキストリンシクロデキストリン（本願明細書では、ＣＤと称する）は、少なくとも6グルコピラノース単位から成る環状オリゴ糖類である。これらの化合物は、次の構造Iに示した簡潔で明らかな化学構造を持っている。比較的低い分子量のアルファ(α)-、ベータ(β)-及びガンマ(γ)-ＣＤ（複数）という一般的呼称は、本明細書全体にわたって用い且つ、それぞれ、ｎ＝６、７、又は８グルコピラノース単位である場合の化学構造Iを指す。

【００２６】

【化２】

構造Ⅰ



【００２７】
ここで、ｎ≧６、好ましくは８；ｍ≧１、好ましくは１；R_1は、Ｈ、アルキル又はアリール；好ましくは、Ｈ；R_2は、Ｈ、アルキル又はアリール；好ましくは、Ｈ；そしてR_3は、Ｈ、アルキル又はアリール；好ましくは、Ｈである。
【００２８】
トポロジー的には、ＣＤ（複数）は、その上縁が１次－CH_2OH基と、そしてその下縁が２次ヒドロキシル基と連結された、図１に示したような、円環面体として表してよい。その円環面体と同軸で軸調整されるのは、アルファ-、ベータ-、及びガンマ－ＣＤ（複数）に対して、それぞれ、約５、６又は７．５Ａ．Ｕ．の直径をもつチャンネル状の空洞である。これら空洞のおかげで、シクロデキストリンは適当な直径をもつゲスト分子と包接化合物類を生成することができるのである。本願発明の実施においては、ゲスト分子は、記録シートを使用する用途に向く任意の染料である。好ましくは、その染料は芳香族染料であり、より好ましくは、アニオン芳香族染料である。自由選択の第四アンモニウム化合物が使われる時は、それがアニオン染料と反応してイメージが描かれた記録シートに耐水性を付与する。シクロデキストリンも金属イオンのようなインクのその他の成分の包接に備えるものである。
【００２９】
かなり多数のＣＤ誘導体が調製され且つ文献に記載されている。一般に、これらの化学的に変更されたＣＤ（複数）は、アルファ（１，４）ヘミアセタール結合を乱すことなく、炭素２、３又は６[構造I]に付着した一次又は二次ヒドロキシル基の反応によって生成される。α-シクロデキストリンは、6個のグルコース分子の結合の環化によって形成され、一方、β-及びγ-シクロデキストリンは、それぞれ、７及び８個のグルコース分子の結合で形成される。前述の調製法に関する考察は、背景技術の参考として本願明細書で引用する、１９８３年のTetrahedron　３９（９）の第１４１７～１４７４頁に記載の「Tetrahedron Report Number 147, Synthesis of Chemically Modified Cyclodextrins」（A.P.Croft、R.A.Bartsch　著）（以後、「テトラヘドロンレポート　１４７号」と称するに記載されている。
【００３０】
特に、アルファ(α)-、ベータ(β)-、及びガンマ(γ)-ＣＤ硫酸塩類（Ｎａ塩）は、「テトラヘドロンレポート　１４７号」の表２６（第１４５６頁）において、化合物番号２０７、２０８及び２０９として示される。米国特許第２，９２３，７０４号には、シクロアミロース硫酸塩類の調製法について記載されている。米国特許第４，０２０，１６０号及び米国特許第４，２４７，５３５号と第４，２５８，１８０号は、補体抑制剤類(complement inhibitors)として修飾シクロデキストリン硫酸塩類の用法を開示している。米国特許第４，３８３，９９２号は、ステロイド及び未修飾(unmodified)ベータ-シクロデキストリンの水溶性包接化合物の調製法を開示している。
【００３１】
本願発明の実施において好ましいシクロデキストリン化合物はWacker Chemicals社（コネチカット州ノーウォーク）等の供給元から市販されているγ-シクロデキストリン（ｎ＝８）である。
【００３２】
インク受け層における少なくとも１つのシクロデキストリン化合物の濃度は、約１～約４０重量％、好ましくは、約２～約３５重量％、より好ましくは、約３～約３０重量％である。
【００３３】
結合剤
インク吸着層は、物理的強度を考慮して、任意に、少なくとも１つの結合剤（バインダー、結着剤、binder）を包含してよい。本願発明に適切に用いられる結合剤は、水素結合を形成することができる。結合剤として、デンプン又はその修飾生成物、ポリビニルアルコール（ＰＶＯＨ）又はその修飾生成物、ＳＢＲラテックス、ＮＢＲラテックス、ヒドロキ

シセルロース又はポリビニルピロリドンを用いることは、通常、可能である。ＰＶＯＨは、疑似ベーマイトの所望の物理的特性を実質的に損なわずにインク吸着層の機械的強度を十分改善することが可能であることから、好適な結合剤である。ＰＶＯＨは、ＡＩＲＶＯＬ５２３という商品名でAir-Product社（ニュージャージ州アレンタウン）等から市販されている。ＡＩＲＶＯＬ５２３は、約８７～８９％の加水分解ＰＶＯＨを含み、２０℃の４重量％水溶液で約２３～約２７ｃｐｓの範囲の粘度をもつ。一般に、２４時間でその混合物が完全にゲルになるコーティング混合物の粘度は、結合剤の分子量と加水分解の度合いの選択を制御することになる。

【００３４】

インク受け層における自由選択の少なくとも１つの結合剤の濃度は、約０～約５０重量％、好ましくは、約０．１～約４５重量％、より好ましくは、約０．５～約４０重量％である。

【００３５】

他の成分

自由選択でインク吸着層に濃厚化剤類(増粘剤、thickening agents)を用いてよい。発明の実施に適する濃厚化剤(増粘剤、粘度増強化剤、thickeners)には、ポリアクリル酸塩類、Texanol（テキサノール、アクリル酸エステル）、ＨＥＣ（ヒドロキシエチルセルロース）、ＨＰＣ（ヒドロキシプロピルセルロース）、ＰＥＯ（ポリエチレン酸化物）、ＰＶＯＨ等がある。基本的に、濃厚化剤は、ｐＨのような、バルク材料の１または２以上の物理的特性の変化の結果として混合物の粘度を増加することができる。濃厚化剤は、使用時、約０～約５０重量％、好ましくは、約０．５～約４５重量％、より好ましくは、約０．５～約４０重量％の範囲の濃度をもつ。

【００３６】

自由選択で光沢エンハンサー（増強剤、gloss enchancers）をインク吸着層に用いてよい。適切な光沢エンハンサーには、ポリウレタン類、ＰＵ（ポリウレタン）、ＰＥＯ（ポリエチレン酸化物）、及びＰＶＯＨがある。光沢エンハンサーは、使用時、約０～約５０重量％、好ましくは、約０．５～約４５重量％、より好ましくは、約０．５～約４０重量％の範囲の濃度をもつ。

【００３７】

あるいは、濃厚化と光沢増強化の両機能をもたすのに１つの化合物を用いてもよい。そのような化合物の例には、Acrysol ＲＭ２０２０　ＮＰＲと命名してＲｏｈｍ&Ｈａａｓ社から市販されているポリアクリル酸塩／ポリウレタンブロック共重合体類、及びスチレン、ブタジエン、メタクリル酸メチル及び／又はポリアクリル酸塩類及びポリメタクリル酸塩類を有するランダム及びブロック共重合体類がある。

【００３８】

実験例

退光性(lightfade)に及ぼすシクロデキストリンの効果

下記の手順を使って本願発明によるインク吸着層を被覆した記録シートを作製した。

【００３９】

原液の作製

５ポンド(lbs、約２．２６８ｋｇ)のPVOHと９５ポンド(lbs、約４３．０９２ｋｇ)の水を混合してＰＶＯＨの５重量％原液を作製した。ＰＶＯＨの原液は、ＰＶＯＨの溶解性と脱ガスを配慮してサブストレートのコーティングの4日前に作製した。

【００４０】

インク吸着層の作製

以下に列挙したステップに従い、表１に記述されている成分を混合することにより吸着層混合物を調製した。

Ａ.適度なせん断力(moderate shear)でアルミニウムゾル、ＰＶＯＨ、シクロデキストリン及びAcrysolを一緒にして混ぜ合わせた。

Ｂ．酢酸ナトリウムと酢酸を溶解するまで水に混ぜた。

Ｃ．「Ｂ」合物を「Ａ」混合物に添加して適度なせん断力(shear)で攪拌した。この処理の添加速度は３２８１ｂ／時間であった。
Ｄ．ステップＣの完了後、生ずる混合物を成分の脱ガスができるよう適度なせん断力で攪拌した。
Ｅ．次いで、ステップＤの混合物を容器に移して、４８時間保持し、その後、サブストレートの被覆に用いた。
【００４１】
【表１】

成分	５０ポンドのコーティング混合物を調製するための重量(ポンド)
アルミナゾルDispal 23 N4-23 [1] ２０%ストック溶液	１５
酢酸	０．１４２１
酢酸ナトリウム	０．１１１８
ＰＶＯＨ (Airvol 523) [2] ５%ストック溶液 [3]	１１
Acrysol RM2020 NPR [4]	３．２５
シクロデキシトリン [5]	１
補充用(Makeup)水	１９．５

[1] Dispal 23N4-20：Vista(テキサス州ヒューストン)から市販
[2] Airvol 523：AirProduct(ペンシルバニア州アレンタウン)から市販
[3] 上で作製したＰＶＯＨの原液
[4] Acrysol RM2020 NPR：Rohm & Haasから市販
[5] シクロデキストリン： Wacker Chemicals(コネチカット州ノーウォーク)から市販

【００４２】
サブストレートのコーティング
インク吸着層混合物を用いて、ゼラチンをその上に有するポリエチレンベースのサブストレートを被覆した。
【００４３】
耐光性の評価
退光性に及ぼすシクロデキストリンの効果は、上述の手順に従って作製された記録シート上にステップタブレットイメージをプリントすることにより測定した。各イメージは、ほぼ１ｃｍ^{2}の密度が様々のカラーパレットの四角形から成るもので、これは、全てヒューレット・パッカード・カンパニーから市販されているHewlett-Packard DeskJet（登録商標） Photosmart（登録商標）プリンタ（部品番号C3804A）とHewlett-Packard Photosmart（登録商標）シリーズのインク／プリントカートリッジ（部品番号C3844A及びC3845A）を使って作成した。カラーパレットは、０．３、０．６及び１．０の密度を一括して扱う「ステータスＡ（Status A）」反射光学密度を有するパレットを作成できるようドットオンドット(Dot on Dot)プリント様式を使って作成した。
【００４４】
プリントサンプル（ステップタブレットイメージ）は、先ず、ステータスＡ「初期」initial（露光前）光学密度(OD)について計量し、次いで、（Atlas Electric Devices Co., Chicago,Illinoisから市販されている）Atlas HPUV退色チャンバーによる加速露光法を使って、5年間の屋内退色の相当光(年間３６５日あたり、１２時間／日 × ５年分の４５０光束(lux)の冷却白色蛍光照射（450 lux of Cool White Fluorescent illuminant)）に晒した。露光に続いて、各ステップ上の同一場所のＯＤについて再度サンプルを計量して

露光後の密度を求めた。イメージのステータスＡ光学密度、ＯＤは、Ｘ－Ｒｉｔｅ社(ミシガン州グランドビル)から市販のＸ－Ｒｉｔｅモデル９３８Ｄ濃度計を使って測定した。各サンプルのステップ密度についての退色は、３つの別々の測定値の平均を使って、密度損失パーセント（式I）として計算した。０．３、０．６及び１．０の密度での密度損失％は、一括扱いのステップに関する結果の線形補間によって計算し、表２に掲載する。

【００４５】

式I

密度損失（％）＝（（退色前ＯＤ－退色後ＯＤ）／（退色前ＯＤ）＊１００％

【００４６】

【表２】

ＯＤ%損失（Ｋ／Ｃ／Ｍ／Ｙ）（５年間室内退光後）

記録シート媒体中のシクロデキシトリン／重量%	０．３０ ＯＤ	０．６０ ＯＤ	１．００ ＯＤ
ガンマ　Ｗ８／１２．６%	16.0/10.6/18.3/19.8	12.3/14.1/18.6/13.5	9.0/9.1/12.9/6.6
アルファ　Ｗ６／１２．６%	11.3/8.2/21.6/19.9	9.8/7.0/20.0/10.4	7.8/8.5/12.5/4.1
ベータ　Ｗ７／１２．６%	25.3/21.4/35.7/12.8	23.2/25.0/28.0/9.0	17.1/26.5/18.8/5.9
ベータ　Ｗ７　Ｍ１．８／１２．６%	20.5/9.4/27.4/17.0	13.5/12.7/17.5/8.3	11.0/11.9/13.2/3.0
コントロール／０%	16.0/12.1/34.7/16.1	16.4/14.9/34.6/9.2	13.7/17.9/30.5/4.5

[1] Ｋ／Ｃ／Ｍ／Ｙ：ブラック／シアン／マゼンタ／黄色

【００４７】

表２の結果から分かるように、本発明によるインク受け層を有する記録シートは、比較的優れた総合耐光性を示した。

【００４８】

産業上の有用性

本記録シートは、インクジェットプリンティングにおける業務上の用途を見出すものと期待される。

【００４９】

以上、サブストレートと、その上の少なくとも１つの側に付けたインク吸着層とから成る記録シートが開示された。前記インク吸着層は、アルミナゾルと、少なくとも１つのゲル化剤と、少なくとも１つのシクロデキストリン化合物と、そして任意に、少なくとも１つの結合剤とを含むものである。明らかな性質に関する種々の変更並びに修正は、発明の精神から逸れることなく実施でき、且つ前述の変更並びに修正の全ては、前出のクレームによって限定された発明の範囲内に帰属するものと考えられることは、熟練した当業者には容易に理解される。

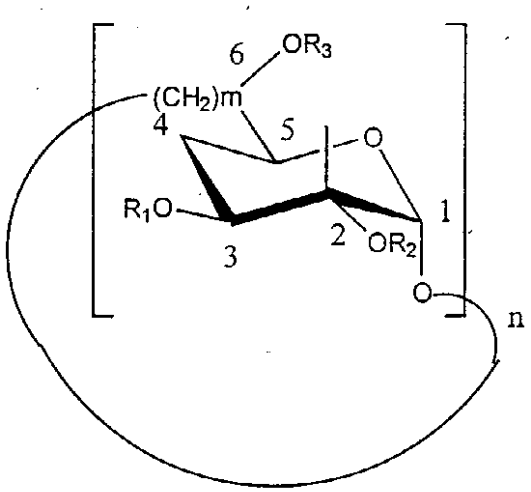
【００５０】

以上、本発明の実施例について詳述したが、以下、本発明の各実子態様の例を示す。

（実施態様１）サブストレートと、その上の少なくとも一方の側に有するインク吸着層とから成る記録シートにおいて、前記インク吸着層が少なくとも１つのアルミナゾルと少なくとも１つのゲル化剤と少なくとも１つのシクロデキストリン化合物とを含むことを特徴

とする記録シート。
（実施態様２）前記インク吸着層がさらに結合剤を含むことを特徴とする前項(1)記載の記録シート。
（実施態様３）前記インク吸着層がさらに少なくとも１つの粘度増強化合物を含むことを特徴とする前項(1)記載の記録シート。
（実施態様４）前記インク吸着層がさらに少なくとも１つの光沢増強化合物を含むことを特徴とする前項(1)記載の記録シート。
（実施態様５）前記シクロデキストリン化合物は以下の構造を有することを特徴とする請求項１記載の記録シート。
【化３】

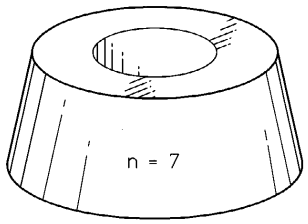
構造 I



ここで、ｎは少なくとも６であり；ｍが少なくとも１であり；R_1はＨ、アルキル又はアリールであり、R_2は、Ｈ、アルキル又はアリールであり、R_3はＨ、アルキル又はアリールである。
（実施態様６）ｎが８であることを特徴とする前項(5)記載の記録シート。
（実施態様７）ｍが１であることを特徴とする前項(5)記載の記録シート。
（実施態様８）R_1がＨであることを特徴とする前項(5)記載の記録シート。
（実施態様９）R_2がＨであることを特徴とする前項(5)記載の記録シート。
（実施態様１０）Ｒ３がＨであることを特徴とする前項(5)記載の記録シート。
（実施態様１１）乾燥形状における前記インク吸着層の前記の少なくとも１つのシクロデキストリン化合物の濃度が、約１から約４０重量％である前項(1)記載の記録シート。
（実施態様１２）前記少なくとも１つのシクロデキストリン化合物の濃度が約２～約３５重量％である前項(11)記載の記録シート。
（実施態様１３）前記少なくとも１つのシクロデキストリン化合物の濃度が約３～約３０重量％である前項(12)記載の記録シート。
（実施態様１４）少なくとも１つのアルミナゾル化合物と、少なくとも１つのシクロデキストリン化合物とを混合することによってシクロデキストリン含有混合物を調製し、ゲル化剤溶液を調製し、前記ゲル化剤溶液を前記シクロデキストリン含有混合物に加えることによってインク吸着層の混合物を調製し、前記混合物の脱ガスを可能にするだけの十分な時間にわたって前記インク吸着層の混合物を攪拌し、サブストレートを設け、前記インク吸着層の混合物を用いて前記サブストレートをコーティングすることから成る記録シート

の製造方法。
（実施態様１５）前記シクロデキストリン含有混合物がさらに少なくとも１つの粘度増強化合物を含むことを特徴とする前項(14)記載の方法。
（実施態様１６）前記シクロデキストリン含有混合物がさらに少なくとも１つの光沢増強化合物を含むことを特徴とする請求項14記載の方法。
（実施態様１７）前記少なくとも１つのシクロデキストリン化合物がγ-シクロデキストリンであることを特徴とする請求項14記載の方法。
（実施態様１８）水性結合剤溶液を調製し、少なくとも１つのアルミナゾル化合物と少なくとも１つのシクロデキストリン化合物とを前記結合剤溶液と共に混合することによってシクロデキストリン含有混合物を調製し、ゲル化剤溶液を調製し、前記ゲル化剤溶液を前記シクロデキストリン含有混合物に加えることによってインク吸着層の混合物を調製し、前記混合物の脱ガスを可能にするだけの十分な時間にわたって前記インク吸着層の混合物を攪拌し、サブストレートを設け、前記インク吸着層の混合物を使って前記サブストレートをコーティングすることを含む記録シートの製造方法。
（実施態様１９）前記シクロデキストリン含有混合物がさらに少なくとも１つの粘度増強化合物を含むことを特徴とする前項(18)記載の方法。
（実施態様２０）前記シクロデキストリン含有混合物がさらに少なくとも１つの光沢増強化合物を含むことを特徴とする前項(18)記載の方法。
（実施態様２１）前記少なくとも１つのシクロデキストリン化合物がγ-シクロデキストリンであることを特徴とする前項(18)記載の方法。
【図面の簡単な説明】
【図１】シクロデキストリン化合物のトポロジーによる幾何学的に表した構造を示す図。

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　カイ・コン・イウ
アメリカ合衆国カリフォルニア州　サン・ディエゴ　ローサーハム・アベニュー８９４４
(72)発明者　ゲイリー・ダブリュー・バイヤーズ
アメリカ合衆国カリフォルニア州　ビスタ　コンパネロ・アベニュー２６１５

審査官　川村　大輔

(56)参考文献　特開平８－２３０３１３（ＪＰ，Ａ）
特開平８－１８７９３４（ＪＰ，Ａ）

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