

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-528090

(P2006-528090A)

(43) 公表日 平成18年12月14日(2006.12.14)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 4 1 M 5/00 (2006.01)	B 4 1 M 5/00 B	2 C 0 5 6
B 4 1 M 5/50 (2006.01)	B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y	2 H 1 8 6
B 4 1 M 5/52 (2006.01)		
B 4 1 J 2/01 (2006.01)		

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2006-520824 (P2006-520824)	(71) 出願人	396023948 チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド Ciba Specialty Chemicals Holding Inc. スイス国, 4057 バーゼル, クリベツクシュトラーセ 141
(86) (22) 出願日	平成16年7月9日 (2004.7.9)	(74) 代理人	100078662 弁理士 津国 肇
(85) 翻訳文提出日	平成18年3月20日 (2006.3.20)	(74) 代理人	100075225 弁理士 篠田 文雄
(86) 国際出願番号	PCT/EP2004/051431	(72) 発明者	ネイスビー, アンドリュウ・ジェイ アメリカ合衆国、ペンシルベニア 19348、ケネット・スクエア、ダベンポート・ロード 134
(87) 国際公開番号	W02005/011993		
(87) 国際公開日	平成17年2月10日 (2005.2.10)		
(31) 優先権主張番号	60/488, 341		
(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)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インキジェット記録媒体

(57) 【要約】

コポリマーまたはコオリゴマーを含む少なくとも1つのコーティング層を含むインキジェット記録媒体が記載され、このコポリマーまたはコオリゴマーは、アクリレート単量体およびアクリルアミド単量体からなる群より選ばれる少なくとも1種の単量体、アミン含有エチレン性不飽和単量体類からなる群より選ばれる少なくとも1種の単量体、およびポリオールのパリアクリレート類からなる群より選ばれる少なくとも1種の単量体に由来する単量体単位を含む。コポリマーまたはコオリゴマーは、酸で少なくとも部分中和される。媒体は、優れた染料洗浄堅牢度、速い乾燥時間、高い光沢、および優れた耐光堅牢度を示す。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体、およびその上にある 1 つ以上のコーティング層を含むインキジェット記録媒体系であって、少なくとも 1 つのコーティング層が、

アクリレート単量体およびアクリルアミド単量体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の単量体、

アミン含有エチレン性不飽和単量体類からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の単量体、および

ポリオールのパリアクリレート類からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の単量体、

に由来する単量体単位を含むコポリマーまたはコオリゴマーを含み、しかも、

コポリマーまたはコオリゴマーが酸で少なくとも部分中和される、

ことからなるインキジェット記録媒体系。

10

【請求項 2】

コポリマーまたはコオリゴマーが、アクリレート単量体およびアクリルアミド単量体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の単量体に由来する約 20 ~ 約 80 重量%の単量体単位と、アミン含有エチレン性不飽和単量体類からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の単量体に由来する約 20 ~ 約 80 重量%の単量体単位と、ポリオールのパリアクリレート類からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の単量体に由来する約 0.01 ~ 約 10 重量%の単量体単位とを含む、請求項 1 記載の記録媒体系。

【請求項 3】

少なくとも 1 つのコーティング層が、乾燥前に水中で測定して約 3 ~ 約 7 の pH を有する、請求項 1 記載の記録媒体系。

20

【請求項 4】

アクリレート単量体が、1 ~ 22 個の炭素原子を含有するアルコールのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルであり、

アミン含有エチレン性不飽和単量体が、ジアルキルアミノアルキルアクリレートまたはメタクリレート、ジアルキルアミノアルキルアクリルアミドまたはメタクリルアミド、アリルアミン、2 - ビニルピリジン、4 - ビニルピリジン、および N', N' - ジメチルアミノエチル - N, N - ジメチルアンモニウム - N - プロピルメタクリレートクロリドからなる群より選ばれ、そして

ポリオールのパリアクリレート類が、芳香族、脂肪族または脂環式ポリオールのアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルからなる群より選ばれる、

請求項 1 記載の記録媒体系。

30

【請求項 5】

アクリレート単量体が、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、およびブチルメタクリレートからなる群より選ばれ、そしてアクリルアミド単量体が、アクリルアミド、メタクリルアミド、N - メチルアクリルアミド、N, N - ジメチルアクリルアミド、N, N - ジメチル(メタ)アクリルアミド、N - イソプロピル(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、および N - モルホリノアクリルアミドからなる群より選ばれ、

アミン含有エチレン性不飽和単量体が、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、t - ブチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、アリルアミン、2 - ビニルピリジン、4 - ビニルピリジン、および N', N' - ジメチルアミノエチル - N, N - ジメチルアンモニウム - N - プロピルメタクリレートクロリドからなる群より選ばれ、そして

ポリオールのパリアクリレートが、ヒドロキノン、4, 4' - ジヒドロキシジフェニル、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - プロパン、クレゾールの、または 2 ~ 12 個の炭素原子を含有するアルキレンポリオールのアクリル酸エステルおよびメタクリル酸

40

50

エステルからなる群より選ばれる、
請求項 1 記載の記録媒体系。

【請求項 6】

アクリレート単量体およびアクリルアミド単量体が、アクリルアミド、メタクリルアミド、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、ジアセトンアクリルアミド、および N , N - ジメチルアクリルアミドからなる群より選ばれ、

アミン含有エチレン性不飽和単量体が、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、および t - ブチルアミノエチルメタクリレートからなる群より選ばれ、そして

ポリオールのパリアクリレートが、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ヘキサメチレングリコールジアクリレート、1 , 4 - ブタンジオールジアクリレート、1 , 4 - ブタンジオールジメタクリレート、ビスフェノール A ジアクリレート、ビルフェノール A ジメタクリレート、4 , 4 ' - ビス (2 - アクリロイルオキシエトキシ) ジフェニルプロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリス (2 - アクリロイルエチル) イソシアヌレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリペンタエリスリトールオクタアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリペンタエリスリトールオクタメタクリレート、1 , 3 - ブタンジオールジアクリレート、1 , 3 - ブタンジオールジメタクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトール - 変性トリアクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、グリセロールジ - またはトリ - アクリレート、および 1 , 4 - シクロヘキサンジアクリレートからなる群より選ばれる、

請求項 1 記載の記録媒体系。

【請求項 7】

コポリマーまたはコオリゴマーが、

アクリルアミド、メタクリルアミド、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、ジアセトンアクリルアミド、および N , N - ジメチルアクリルアミドからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の単量体、

ジメチルアミノエチルメタクリレート、t - ブチルアミノエチルメタクリレート、およびジメチルアミノプロピルメタクリルアミドからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の単量体、および

ペンタエリスリトールトリアセテート、

に由来する単量体単位を含む、請求項 6 記載の記録媒体系。

【請求項 8】

コポリマーまたはコオリゴマーが、

メチルメタクリレート、

ジメチルアミノエチルメタクリレート、または t - ブチルアミノエチルメタクリレート、および

ペンタエリスリトールトリアセテート、

に由来する単量体単位を含む、請求項 7 記載の記録媒体系。

【請求項 9】

10

20

30

40

50

コポリマーまたはコオリゴマーが更に、関連単量体、第四級アンモニウム基を含有するエチレン性不飽和単量体、ヒドロキシ含有エチレン性不飽和単量体、および他のエチレン性不飽和単量体からなる群より選ばれる少なくとも1種のエチレン性不飽和単量体に由来する単量体単位を含む、請求項1～8のいずれか1項記載の記録媒体系。

【請求項10】

コポリマーまたはコオリゴマーが更に、

ステアリルエトキシ(20)メタクリレート、ステアリルエトキシ(10)アリルエーテル、ポリ(エチレングリコール)(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール)モノメチルエーテルモノ(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール)アクリレート、および、ポリ(エチレングリコール)モノメチルエーテルモノアクリレートからなる群より選ばれる関連単量体、

10

ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド、メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレートメチルクロリド第四級塩(DMAEA.MCQ)、およびジアリルジメチルアンモニウムクロリド(DADMAC)からなる群より選ばれる第四級アンモニウム基を含有するエチレン性不飽和単量体、

N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-(2-ヒドロキシプロピル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシプロピル)メタクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート(HEMA)、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ブタンジオールモノビニルエーテル、およびアリルアルコールからなる群より選ばれるヒドロキシ含有エチレン性不飽和単量体、および、

20

N-ビニル-2-ピロリドン、ビニルメチルウルホン、酢酸ビニル、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-N-メチルアセトアミド、スチレン、-メチルスチレンのような置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルエーテル、ビニルエステル、およびN-ビニルアミドからなる群より選ばれる他のエチレン性不飽和単量体、からなる群より選ばれる少なくとも1種のエチレン性不飽和単量体に由来する単量体単位を含む、請求項9記載の記録媒体系。

30

【請求項11】

コポリマーまたはコオリゴマーが、

メチルメタクリレート、

ジメチルアミノエチルメタクリレート、またはt-ブチルアミノエチルメタクリレート

、
ペンタエリスリトールトリアクリレート、および

ステアリルエトキシ(10)アリルエーテル、またはポリ(エチレングリコール)350モノメチルエーテルモノ(メタ)アクリレート、
に由来する単量体単位を含む、請求項9記載の記録媒体系。

40

【請求項12】

支持体の上に直接付着するコーティングを含み、しかも該コーティングがコポリマーまたはコオリゴマーを含む、請求項1記載の記録媒体系。

【請求項13】

支持体と、

少なくとも1つのインキジェットインキ受理性層と、

場合により、保護コーティング層と、

を含み、該インキジェットインキ受理性層のうちの1つまたは1つよりも多くがコポリマーまたはコオリゴマーを含み、または保護コーティング層がコポリマーまたはコオリゴマーを含み、またはインキジェットインキ受理性層および保護コーティング層の両方の層がコポリマーまたはコオリゴマーを含む、請求項1記載の記録媒体系。

50

【請求項 14】

更に支持体と1つまたは複数のインキ受理性層との間にバリアー層を含む、請求項 13 記載の記録媒体系。

【請求項 15】

更にインキジェットインキを含む、請求項 1 記載の記録媒体系。

【請求項 16】

支持体が、セルロースエステル、セルロースアセテート、ポリエステル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリ(酢酸ビニル)、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸、ならびにメチルエステル、エチルエステル、ナイロンのようなポリアミド、ポリ(エチレンテレフタレート)(PET)のようなポリエステル、ポリイミド、ポリエーテル、ポリ塩化ビニル、またはポリスルホンアミドを含む、請求項 1 記載の記録媒体系。

10

【請求項 17】

アクリレート単量体およびアクリルアミド単量体からなる群より選ばれる少なくとも1種の単量体、

アミン含有エチレン性不飽和単量体類からなる群より選ばれる少なくとも1種の単量体、および

ポリオールのパリアクリレート類からなる群より選ばれる少なくとも1種の単量体、に由来する単量体単位を含むコポリマーまたはコオリゴマーを含む、インキジェットインキ。

【請求項 18】

ナノポーラスまたはマイクロポーラスコーティング層を含む、請求項 1 記載の記録媒体系。

20

【請求項 19】

酸が、鉱酸、カルボン酸またはスルホン酸からなる群より選ばれる、請求項 1 記載の記録媒体系。

【請求項 20】

使用する酸が酢酸である、請求項 19 記載の記録媒体系。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インキジェット記録媒体に関し、特に、アクリレート単量体およびアクリルアミド単量体からなる群より選ばれる少なくとも1種の単量体、アミン含有エチレン性不飽和単量体類からなる群より選ばれる少なくとも1種の単量体、およびポリオールのパリアクリレート類からなる群より選ばれる少なくとも1種の単量体に由来する単量体単位を含むある種のコポリマーまたはコオリゴマーを含むインキジェットコーティング層に関する。このコポリマーまたはコオリゴマーは、例えば、コーティングの処方前にまたはその間に酸で中和される。

30

【0002】

インキジェット印刷技術は、例えば、プレゼンテーション(透明画)、グラフィックアート、バナーおよびサイネージ、機械製図、ならびにホームオフィスの用途において使用されている。これらの用途に使用されるインキジェット記録媒体の性能要件としては、効率的なインキ吸収、速乾性、良好な色彩堅牢度、高い解像度、文書保管性(archivability)、およびカール性能が挙げられる。

40

【0003】

インキジェットインキ画像を受ける個々の層は、インキジェット媒体またはインキジェット受像体と称される。インキジェット媒体は、単にセルロース繊維紙、またはインキが繊維と繊維との間で空間に吸収されようようにするためにセルロース繊維および充填剤からなることができる。

【0004】

また、インキジェット記録紙は、例えば、紙(または、支持体)と、1つまたは複数の

50

インキ受理性層またはインキ吸収性層と、場合により、保護被膜層とからなる塗被タイプのものであってよい。インキ受理性層は、インキを受けるまたは画像を乾燥する層である。典型的には、下部層に物理的な保護を提供するために、または画像を保護するために薄い保護被膜層が使用される。保護層は、粘着力を低下させ、光沢のある外観を提供し、そして他の層のように、インキの特定成分に対してキャリアとして働くことができるインキ受理性表面を提供することができる。

【0005】

また、典型的には、紙支持体と1つまたは複数のインキ受理性層との間にバリアー層も用いられる。

【0006】

インキジェット記録媒体の成分として、ある種のポリマーまたはポリマーのブレンドを使用することが試みられている。一般的には、インキ吸収と乾燥時間と画像耐久性との適当なバランスを見つけるためにブレンドが使用されている。

【0007】

USP 4575465には、ビニルピリジン/ビニルベンジル第四級塩コポリマーと、ゼラチン、ポリビニルアルコールおよびヒドロキシプロピルセルロースから選ばれる親水性ポリマーとを含む層を担持する透明な支持体を含むインキジェット透明画が開示されている。

【0008】

USP 5206071には、支持体と、ヒドロゲル錯体およびポリマーの高分子量第四級アンモニウム塩を含む水不溶性で水吸収性でインキ受理性のマトリックス層とを含むインキジェットフィルム複合体が教示されている。

【0009】

US 2002/0127376には、インキジェットコーティングのための陽イオン性コロイド分散ポリマーが開示されている。

【0010】

JP 2001200199は、陽イオン基を有するコポリマーを含有する表面コーティングを持つインキジェット記録媒体が教示されている。

【0011】

USP 6245421、WO 00/46035およびWO 00/46036には、酸で少なくとも部分中和される複数のt-アミン部位を有するコポリマーを含有するインキ受理性の熱可塑性画像層を含む印刷可能な媒体が教示されている。

【0012】

USP 4830911には、ある種の水溶性ポリマーを被覆または含浸したインキジェットプリンター用の記録シートが教示されている。

【0013】

JP 10272830 (JP 3160710B2)には、第四級アンモニウム塩基のコポリマー、カルボキシル基を有する化合物、およびアルキルエステルを有する特定の化合物から製造したインキジェット記録シートのコーティング剤が教示されている。

【0014】

アクリレート単量体およびアクリルアミド単量体からなる群より選ばれる少なくとも1種の単量体、アミン含有エチレン性不飽和単量体類からなる群より選ばれる少なくとも1種の単量体、およびポリオールのアクリレート類からなる群より選ばれる少なくとも1種の単量体からなる群より選ばれる少なくとも1種の単量体を含むある種のコポリマーまたはコオリゴマーは、インキジェット媒体中に組み込まれたときに、優れたインキジェット媒体を提供することが分かった。このコポリマーまたはコオリゴマーのアミン部位は、コーティング処方物をフィルム流延する前に酸で少なくとも部分中和される。インキジェットインキを受けるインキジェット媒体は、優れた染料洗浄堅牢度、速い乾燥時間、高い光沢、および優れた耐光堅牢度を提供する。

【0015】

10

20

30

40

50

本発明は、支持体、およびその上にある1つ以上のコーティング層を含むインキジェット記録媒体系であって、少なくとも1つのコーティング層が、アクリレート単量体およびアクリルアミド単量体からなる群より選ばれる少なくとも1種の単量体、アミン含有エチレン性不飽和単量体類からなる群より選ばれる少なくとも1種の単量体、およびポリオールのポリアクリレート類からなる群より選ばれる少なくとも1種の単量体に由来する単量体単位を含むコポリマーまたはコオリゴマーを含むインキジェット記録媒体系に関する。このコポリマーまたはコオリゴマーは、酸で少なくとも部分中和される。

【0016】

本発明の目的から、用語「インキジェット媒体」、「インキジェット記録媒体」、「インキジェット媒体系」、または「インキジェット記録媒体系」は、インキジェットインキを受ける全組成物を指し、さもなければ、全組成物の任意の個々の層または個々の層の組み合わせも指す。また、これらの用語は、これらの組成物をインキジェットインキで印刷した後のもの、すなわち、更にインキジェットインキを含むものも指す。

10

【0017】

用語「インキ受理性層」は、インキを受けるまたは画像を形成する層を意味する。インキ受理性層は、インキの吸収を意図したスポンジ層とみなすことができる。

【0018】

用語「保護被膜層」は、先に概略を述べたような特定の特性を提供するのに用いることができるインキジェット媒体系のトップコーティング層またはオーバーコーティング層を意味する。保護被膜層は、典型的にはインキ受理性層と比較して薄い。保護被膜層は最外層であり、そしてインキの浸透を許容しなければならず、または後続の積層工程で適用することができる。

20

【0019】

用語「支持体」は、インキジェット媒体のベース基体、例えば、紙それ自体を指す。本発明の支持体は、天然に産する物質であり、または合成物質である。

【0020】

用語「に由来する単量体単位」は、出発単量体が最終コポリマーまたはコオリゴマー中に反応され、かくしてその一部分になっていることを意味する。各個々の反応した単量体分子は、コポリマーまたはコオリゴマーの一部であるときに“単量体単位”である。

【0021】

本発明のコポリマーまたはコオリゴマーは、当業者に周知の遊離基重合技術によって製造される。例えば、本発明のコポリマーまたはコオリゴマーは、US 2002/0127376に記載される方法によって製造される乳化ポリマーまたはコオリゴマーであり、その開示を本明細書に援用する。

30

【0022】

本発明のコポリマーまたはコオリゴマーは、酸で少なくとも部分中和される。このpH調節、または“酸との組み合わせ”または“酸での中和”または“酸の添加”は、任意の段階で実施することができる。例えば、酸での中和は、コポリマーまたはコオリゴマーの製造、コーティング樹脂の処方、またはインキジェット媒体の調製中の任意の段階で実施される。酸は、コポリマーまたはコオリゴマーのアミン部位を部分または完全中和する。

40

【0023】

有利なことに、酸、例えば、酢酸は、最終的には、乾燥時にインキジェット媒体から除去することができる。乾燥は、例えば、加熱時にまたは周囲温度で行われる。

【0024】

例えば、本発明のコポリマーまたはコオリゴマーは、媒体コーティング配合物（コーティング）中に配合される。コーティング配合物は、酸で約3～約7のpHに調整される。例えば、本発明のコーティング配合物のpHは、約3～約6、約4～約7、または約4～約6である。コーティング配合物は、例えば、乳化コポリマーまたはコオリゴマー、水および他の成分を含む。すなわち、コーティング配合物は、例えば、水性コーティング配合物（水性コーティング）である。すなわち、本発明の中和されたコポリマーまたはコオリ

50

ゴマーを含むコーティング層は、乾燥または硬化前に該 pH 範囲を示す。

【0025】

コポリマーまたはコオリゴマーの中和に使用するのに好都合な酸は、例えば、硫酸もしくは塩酸のような鉱酸、またはカルボン酸もしくはスルホン酸のような有機酸である。例えば、中和に使用される酸は、酢酸、プロピオン酸、グリコール酸、乳酸などである。

【0026】

酢酸のような揮発性酸は、乾燥時にインキジェット媒体から除去することができる（蒸発することができる）。中和酸のこの“除去”は、例えば、表面反射 IR 分光法によって観測することができる。

【0027】

例えば、揮発性酸を用いるときには、最終的には中和酸の約 80 モル% よりも多くがインキジェット媒体から除去される。例えば、揮発性酸の約 90% よりも多く、約 95%、または約 98 モル% よりも多くが最終的に除去される。この酸は、熱でまたは周囲温度でインキジェット媒体を乾燥または硬化するときに除去される。

【0028】

本発明のコポリマーまたはコオリゴマーは、アクリレート単量体およびアクリルアミド単量体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の単量体に由来する約 99.89 ~ 約 0.1 重量%の単量体単位と、アミン含有エチレン性不飽和単量体類からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の単量体に由来する約 99.89 ~ 約 0.1 重量%の単量体単位と、ポリオールのパリアクリレート類からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の単量体に由来する

10

20

【0029】

例えば、本発明のコポリマーまたはコオリゴマーは、アクリレート単量体およびアクリルアミド単量体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の単量体に由来する約 20 ~ 約 80 重量%の単量体単位と、アミン含有エチレン性不飽和単量体類からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の単量体に由来する約 20 ~ 約 80 重量%の単量体単位と、ポリオールのパリアクリレート類からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の単量体に由来する約 0.01 ~ 約 10 重量%の単量体単位とを含む。

【0030】

例えば、本発明のコポリマーまたはコオリゴマーは、アクリレート単量体およびアクリルアミド単量体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の単量体に由来する約 30 ~ 約 80 重量%の単量体単位と、アミン含有エチレン性不飽和単量体類からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の単量体に由来する約 20 ~ 約 70 重量%の単量体単位と、ポリオールのパリアクリレート類からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の単量体に由来する約 0.1 ~ 約 1.0 重量%の単量体単位とを含む。

30

【0031】

例えば、本発明のコポリマーまたはコオリゴマーは、ポリオールのパリアクリレート類からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の単量体に由来する約 0.2 ~ 約 0.6 重量%の単量体単位を含む。

【0032】

単量体単位の重量%は、ポリマーの重量に基づく。すなわち、それは、乳化ポリマーの他の成分、例えば、界面活性剤、開始剤、溶媒、殺生物剤などを含まない。

40

【0033】

本発明のコポリマーまたはコオリゴマーは、最小限度において、少なくとも 3 種の異なるエチレン性不飽和単量体に由来する単量体単位を有する“三元ポリマー”であり、そしてこの 3 種は、“アクリレート単量体およびアクリルアミド単量体”、“アミン含有エチレン性不飽和単量体”および“ポリオールのパリアクリレート”である。

【0034】

本発明のコポリマーまたはコオリゴマーは、アクリレート単量体およびアクリルアミド単量体からなる群より選ばれる 1 種または 1 種よりも多くの単量体に由来する単量体単位

50

を含む。このコポリマーまたはコオリゴマーは、1種または1種よりも多くのアミン含有エチレン性不飽和単量体に由来する単量体単位を含む。コポリマーまたはコオリゴマーは、1種または1種よりも多くのポリオール単量体のポリアクリレートに由来する単量体単位を含む。

【0035】

本発明に従った単量体は、重合性のアリル系、ビニル系、またはアクリル系化合物である。すなわち、それらは、エチレン性不飽和である。

【0036】

この発明のアクリレート単量体は、例えば、1~22個の炭素原子を含有するアルコールのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルである。

10

【0037】

本発明のアクリレート単量体は、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、およびブチルメタクリレートである。

【0038】

本発明のアクリルアミド単量体は、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、またはN-モルホリノアクリルアミドである。

20

【0039】

例えば、本発明のアクリレート単量体およびアクリルアミド単量体は、アクリルアミド、メタクリルアミド、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、ジアセトンアクリルアミド、およびN,N-ジメチルアクリルアミドからなる群より選ばれる。

【0040】

例えば、本発明のアクリレート単量体およびアクリルアミド単量体は、アクリルアミド、メタクリルアミド、およびメチルメタクリレートからなる群より選ばれる。

【0041】

本発明のアミン含有エチレン性不飽和単量体は、例えば、ジアルキルアミノアルキルアクリレートまたはメタクリレート、ジアルキルアミノアルキルアクリルアミドまたはメタクリルアミド、アリルアミン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、またはN',N'-ジメチルアミノエチル-N,N-ジメチルアンモニウム-N-プロピルメタクリレートクロリドである。

30

【0042】

本発明のアミン含有エチレン性不飽和単量体は、例えば、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、t-ブチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、アリルアミン、2-ビニルピリジン、または4-ビニルピリジンである。アミン含有エチレン性不飽和単量体は、第四級アンモニウム基を含有することができ、例えば、N',N'-ジメチルアミノエチル-N,N-ジメチルアンモニウム-N-プロピルメタクリレートクロリドである。

40

【0043】

例えば、本発明のアミン含有エチレン性不飽和単量体は、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、またはジメチルアミノプロピルメタクリルアミドである。

【0044】

例えば、アミン含有エチレン性不飽和単量体は、ジメチルアミノエチルメタクリレート、またはt-ブチルアミノエチルメタクリレートである。

【0045】

アルキルは、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-、sec-、iso-、およびt-ブチル、2-エチルブチル、n-ペンチル、イソペンチル、1-

50

メチルペンチル、1, 3 - ジメチルブチル、n - ヘキシル、1 - メチルヘキシル、n - ヘブチル、イソヘブチル、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル、1 - メチルヘブチル、3 - メチルヘブチル、n - オクチル、または2 - エチルヘキシルである。

【0046】

ポリオールのアクリレート類は、芳香族、脂肪族または脂環式ポリオールのアクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルである。

【0047】

芳香族ポリオールは、典型的には、ヒドロキノン、4, 4' - ジヒドロキシジフェニル、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、およびクレゾールである。

【0048】

脂肪族および脂環式ポリオールは、例えば、エチレングリコール、1, 2 - または1, 3 - プロパンジオール、1, 2 - 、1, 3 - 、または1, 4 - ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、ドデカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 3 - シクロペンタンジオール、1, 2 - 、1, 3 - または1, 4 - シクロヘキサジオール、1, 4 - ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、グリセロール、トリス(- ヒドロキシエチル)アミン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ソルビトールなどの2 ~ 12個の炭素原子を含有するアルキレンポリオールである。

【0049】

ポリオールは、アクリレートまたはメタクリレート基で部分または完全エステル化することができ、この場合に、部分エステルの遊離ヒドロキシル基は、変性することができ、例えばエーテル化することができ、または他のカルボン酸でエステル化することができる。

【0050】

ポリオールのアクリレートは、少なくとも2個のアクリレート基を含む。ポリオールは、少なくとも2個のヒドロキシ基を含む。従って、本発明に従ったポリオールの最も簡単なアクリレートは、ジオールのジアクリレート、例えば、ブタンジオールのジアクリレートである。すなわち、アクリレートおよびポリオールについての用語「ポリ」は、2またはそれよりも大きい、例えば、2、3、4、5または6を意味する。アクリレートは、アクリル酸エステル、またはメタクリル酸エステル、あるいはそれらの混合物である。

【0051】

本発明のポリオールのアクリレートは、例えば、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ヘキサメチレングリコールジアクリレート、1, 4 - ブタンジオールジアクリレート、1, 4 - ブタンジオールジメタクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、ビルフェノールAジメタクリレート、4, 4' - ビス(2 - アクリロイルオキシエトキシ)ジフェニルプロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリス(2 - アクリロイルエチル)イソシアヌレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリペンタエリスリトールオクタアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリペンタエリスリトールオクタメタクリレート、1, 3 - ブタンジオールジアクリレート、1, 3 - ブ

10

20

30

40

50

タンジオールジメタクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトール - 変性トリアクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、グリセロールジ - またはトリ - アクリレート、または 1, 4 - シクロヘキサンジアクリレートである。これらの単量体のアクリレートは、メタクリレートと入れ替えることができ、またはそれらの逆も可能である。

【0052】

本発明のポリオールのパリアクリレートは、例えば、ペンタエリスリトールトリアクリレートである。

【0053】

本発明のコポリマーまたはコオリゴマーは、更に、関連単量体、第四級アンモニウム基を含有するエチレン性不飽和単量体、ヒドロキシ含有エチレン性不飽和単量体、または他のエチレン性不飽和単量体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のエチレン性不飽和単量体由来する単量体単位を含むことができる。

【0054】

関連単量体は、例えば、ステアリルエトキシ(20)メタクリレート、ステアリルエトキシ(10)アリルエーテル、ポリ(エチレングリコール)(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール)モノメチルエーテルモノ(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール)アクリレート、およびポリ(エチレングリコール)モノメチルエーテルモノアクリレートである。

【0055】

本発明に従った第四級アンモニウム基を含有するエチレン性不飽和単量体は、例えば、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド、メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド、N, N - ジメチルアミノエチルアクリレートメチルクロリド第四級塩(DMAEA.MCQ)、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド(DADMAC)などである。

【0056】

本発明に従ったヒドロキシ含有エチレン性不飽和単量体は、例えば、N - メチロールアクリルアミド、N - メチロールメタクリルアミド、N - (2 - ヒドロキシプロピル)アクリルアミド、N - (2 - ヒドロキシプロピル)メタクリルアミド、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート(HEMA)、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ブタンジオールモノビニルエーテル、またはアリルアルコールである。

【0057】

例えば、本発明のヒドロキシ含有エチレン性不飽和単量体は、N - メチロールアクリルアミド、N - メチロールメタクリルアミド、N - (2 - ヒドロキシプロピル)アクリルアミド、N - (2 - ヒドロキシプロピル)メタクリルアミド、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート(HEMA)、またはグリセロールモノ((メタ)アクリレート)である。

【0058】

例えば、本発明のヒドロキシ含有エチレン性不飽和モノマーは、N - メチロールアクリルアミド、N - (2 - ヒドロキシプロピル)メタクリルアミド、N - 2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート(HEMA)又はグリセロールモノ((メタ)アクリレート)である。

【0059】

例えば、本発明のヒドロキシ含有エチレン性不飽和モノマーは、N - メチロールアクリルアミドである。

【0060】

本発明に従う他のエチレン性不飽和モノマーは、例えば、N - ビニル - 2 - ピロリドン、ビニルメチルウルホン(methylulphone)、ビニルアセテート、N - ビニル

10

20

30

40

50

ホルムアミド、N - ビニルアセトアミド、N - ビニル - N - メチルアセトアミド、スチレン、 - メチルスチレンのような置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルエーテル、ビニルエステル及びN - ビニルアミドである。

【0061】

炭素原子1 ~ 22アルコールは、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n - ブチル、sec - ブチル、イソブチル、t - ブチル、2 - エチルブチル、n - ペンチル、イソペンチル、1 - メチルペンチル、1, 3 - ジメチルブチル、n - ヘキシル、1 - メチルヘキシル、n - ヘブチル、イソヘブチル、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル、1 - メチルヘブチル、3 - メチルヘブチル、n - オクチル、2 - エチルヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル又はシクロペンチルである。

10

【0062】

例えば、本コポリマー又はコオリゴマーは、アクリルアミド、メタクリルアミド、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、ジアセトンアクリルアミド及びN, N - ジメチルアクリルアミドからなる群より選ぶ少なくとも一種のモノマーに由来するモノマー単位、ジメチルアミノエチルメタクリレート、t - ブチルアミノエチルメタクリレート及びジメチルアミノプロピルメタクリルアミドからなる群より選ぶ少なくとも一種のモノマーに由来するモノマー単位並びにペンタエリトリトールトリアクリレートに由来するモノマー単位を含む。

【0063】

例えば、本コポリマー又はコオリゴマーは、アクリルアミド、メタクリルアミド、メチルアクリレート及びメチルメタクリレートからなる群より選ぶ少なくとも一種のモノマーに由来するモノマー単位、ジメチルアミノエチルメタクリレート及びt - ブチルアミノエチルメタクリレートからなる群より選ぶ少なくとも一種のモノマーに由来するモノマー単位並びにペンタエリトリトールトリアクリレートに由来するモノマー単位を含む。

20

【0064】

例えば、本コポリマー又はコオリゴマーは、メチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート又はt - ブチルアミノエチルメタクリレートに由来するモノマー単位及びペンタエリトリトールトリアクリレートを含む。

【0065】

例えば、本コポリマー又はコオリゴマーは、メチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート又はt - ブチルアミノエチルメタクリレートに由来するモノマー単位、ペンタエリトリトールトリアクリレート及びステアリルエトキシ(10)アリルエーテル又はポリ(エチレングリコール)350モノメチルエーテルモノ(メタ)アクリレートを含む。

30

【0066】

本発明のコポリマー又はコオリゴマーは、任意の分子量のものでよい。それらは、例えば分子量約10,000 ~ 約200万を有することができる。

【0067】

本発明のコポリマー又はコオリゴマーは、インキジェットインキ記録媒体系の任意の層に有利に採用される。それらは、1つのコーティング層、1つよりも多い層、又は層のすべてにおいて採用してよい。

40

【0068】

支持体自体は、インキジェットインキ受理層にすることができる。本例では、コポリマー又はコオリゴマーは、支持体上に直接付着したコーティングとして採用するのが有利である。

【0069】

よって、本発明の目的は、支持体上に直接付着したコーティングを含み、コーティングが本コポリマー又はコオリゴマーを含む、インキジェット媒体系である。

【0070】

50

本発明のインキジェット媒体系は、インキジェット受理層を1つ以上含むことができる。本コポリマー又はコオリゴマーは、受理層の1つ以上において用いるのが有利になり得る。

【0071】

よって、発明の別の目的は、支持体及び少なくとも1つのインキジェットインキ受理層を含み、該層の1つ以上が本コポリマー又はコオリゴマーを含む、インキジェット媒体系である。

【0072】

発明の別の目的は、支持体、少なくとも1つのインキジェットインキ受理層及び保護コーティング層を含み、保護コーティングが本コポリマー又はコオリゴマーを含む、インキジェット媒体系である。

10

【0073】

発明の別の目的は、支持体、少なくとも1つのインキジェットインキ受理層、及び支持体とインキ受理層との間のバリアー層を含み、該受理層の1つ以上が本コポリマー又はコオリゴマーを含む、インキジェット媒体系である。

【0074】

また、本コポリマー又はコオリゴマーをインキジェットインキの成分として有利に用いることも考えられる。

【0075】

よって、発明の別の目的は、インキジェットインキ及び本コポリマー又はコオリゴマーを含む、インキジェット媒体系である。

20

【0076】

支持体は、例えば、紙又は透明なプラスチックである。支持体は、また、半透明なプラスチック、艶消しのプラスチック、不透明なプラスチック、紙等も含む。

【0077】

支持体は、例えば、セルロースエステル、セルロースアセテート、ポリエステル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリ(ビニルアセテート)、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸、メチルエステル、エチルエステル、ナイロンのようなポリアミド、ポリ(エチレンテレフタレート)(PET)のようなポリエステル、ポリイミド、ポリエーテル、ポリ塩化ビニル及びポリスルホンアミドにすることができる。

30

【0078】

バリアー層は、紙支持体とインキ受理層との間に用いるのが有利である。バリアー層は、例えばポリオレフィン、例えばポリエチレンである。バリアー層は、また、アルミニウムホイルのような金属ホイルにすることもできる。

【0079】

本発明のコポリマー及びコオリゴマーを含むコーティング層を、任意の従来技術によって硬化させる。例えば、本コーティング層を、周囲条件下で風乾硬化させ、オープン硬化させ、又は光硬化させる。

【0080】

本発明のコポリマー及びコオリゴマーに、インキジェット媒体系に用いられる広範囲のポリマー又はオリゴマー、例えば、天然の、アニオン性及びカチオン性ポリビニルアルコール(PVOH)及びゼラチンをブレンドすることができる。

40

【0081】

インキジェット媒体系、通常インキ受理層に代表的に用いられるポリマーは、ゼラチン、でんぶん、スチレンブタジエンゴムラテックス、ニトリルブタジエンゴムラテックス、ポリエチレングリコール、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ビニルアルコール/ビニルアセテートコポリマー、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルエチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース及びポリ(N-ビニルピロリドン)を含む。

50

【0082】

本発明のコポリマー及びコオリゴマーを、従来のカチオン性ポリマー、例えばジアルキルアミノアルキルアクリレート及びメタクリレートの四級塩もしくは酸塩、ジアルキルアミノアルキルアクリルアミド及びメタクリルアミドの四級塩もしくは酸塩、N, N - ジアリルジアルキルアンモニウムハライド、マンニヒ生成物等から選ぶ一種以上のモノマーに由来するカチオン性ポリマーと共に用いるのが有利である。N, N - ジメチルアミノエチルアクリレートメチルクロリド四級塩 (DMAEA・MCQ)、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド (DADMAC) 等が、代表的なものである。

【0083】

その他の適した成分が、本発明のインキジェット媒体系及びコーティング中に存在してよい。 10

【0084】

更なる成分は、例えば顔料及び充填剤、例えば非晶質シリカ、結晶性シリカ、アルミニウム三水和物、カオリン、タルカム、チョーク、ベントナイト、ゼオライト、ガラスビーズ、炭酸カルシウム、カリウムナトリウムアルミニウムシリケート、珪藻土、アルミニウム及びマグネシウムのシリケート並びにこれらの混合物を含む。二酸化チタンもまた所定の用途に使用することができる。使用することができる有機微粒子は、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリウレタン、でんぷん、ポリ(メチルメタクリレート)及びポリテトラフルオロエチレンを含む。顔料、充填剤及び有機微粒子は、本発明のコーティング層に、乾燥コーティングの重量に基づいて約0.1~約15重量%で使用することができる。ポリオレフィンは、例えばポリプロピレン又はポリエチレンである。 20

【0085】

本コポリマー及びコオリゴマーは、ナノポーラス又はマイクロポーラスインキジェット媒体系用バインダー又はバインダーの一部として有利に使用することができる。当分野で知られているように、バインダーは、コーティング層の少数、例えば約40重量%未満、例えば約25重量%未満、又は約10重量%未満を構成することができる。

【0086】

紙基材に、例えばクレアをコーティングするのが有利である。

【0087】

更なる添加剤は、また、コーティング混合物の湿潤又は展着作用を制御する界面活性剤、帯電防止剤、増粘剤、懸濁剤、摩擦特性を制御する又は反射性を変える又はスプレーとして作用する微粒子、pH調整用化合物、光安定剤、酸化防止剤、保湿剤、制菌剤、架橋剤、蛍光増白剤等も含む。 30

【0088】

具体的な例は、でんぷん、キサンタンガム、四級アンモニウム塩、キチン、セルロース誘導体、及び水溶性金属塩、例えばCa、Ba、Mgの塩又は希土類金属系列の塩である。

【0089】

安定剤系が、インキ着色剤用に開発された。これらの安定剤もまた本発明のインキジェット媒体系において用いる。それらは、例えば米国特許第5,782,963号及び同第5,855,655号に開示されており、それらの関係する開示を本明細書中に援用する。 40

【0090】

インキジェット媒体系のコーティング層の成分として用いるのが有利な更なる添加剤は、既知のクラスのポリマー安定剤のものを含む。例えば、ポリマー安定剤は、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン光安定剤(HALS)、及び酸化防止剤からなる群より選ぶ。

【0091】

例えば、適した更なる添加剤は、下記から選ぶ：

アルキル化モノフェノール、アルキルチオメチルフェノール、ヒドロキノン、アルキル化ヒドロキノン、トコフェロール、ヒドロキシ化ジチオフェニルエーテル、アルキリデ 50

ンビスフェノール、ベンジル化合物に由来するヒンダードフェノール、ヒドロキシベンジル化マロネート、芳香族ヒドロキシベンジ化合物、トリアジンベースのヒンダードフェノール、ベンジルホスホネート、アシルアミノフェノール、
 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸と一価 - もしくは多価アルコールとのエステル、
 - (5 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) プロピオン酸と一価 - もしくは多価アルコールとのエステル、
 - (3, 5 - ジシクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸と一価 - もしくは多価アルコールとのエステル、
 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル酢酸と一価 - もしくは多価アルコールとのエステル、
 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸のアミド、アスコルビン酸及びアミン性酸化防止剤、例えば N, N' - ジイソプロピル - p - フェニレンジアミンからなる群より選ぶ酸化防止剤。 10

【0092】

酸化防止剤は、例えばフェノール系酸化防止剤、例えばヒドロキシ置換安息香酸の塩、例えばサリチル酸の塩、更にアルキル基で置換されるヒドロキシ置換安息香酸の塩である。

【0093】

UV 吸収剤及び光安定剤は、2 - (2 - ヒドロキシ - フェニル) - 2H - ベンゾトリアゾール、例えば既知の市販ヒドロキシフェニル - 2H - ベンゾトリアゾール、2 - ヒドロキシベンゾフェノン、置換及び非置換の安息香酸のエステル、例えば 4 - tertブチル - フェニルサリチラート、アクリラート及びマロネート、オキサミド類、トリス - アリール - o - ヒドロキシ - フェニル - s - トリアジン並びにヒンダードアミン安定剤、例えば NH、N - アシル、N - オキシル、N - ヒドロキシル、N - アルキル、N - アルコキシ及び N - ヒドロキシアルコキシヒンダードアミンからなる群から選択される。 20

【0094】

例えば、米国特許第 6,254,724 に開示されているニトロキシル、ヒドロキシルアミン及びヒドロキシルアミン塩安定剤は、有利には本発明の記録媒体に使用される。米国特許第 6,254,724 の関連部分を本明細書に援用する。

【0095】

例えば、UV 吸収剤は、有利には、本発明の保護コーティング層に使用されるが、その際保護コーティング層が調製された記録媒体系の一部分になるか、或いは続く積層工程において適用されるかどうかである。 30

【0096】

本発明の別の目的は、支持体上に 1 つ以上のコーティング層を適用することを含む、インキジェット媒体系を調製する方法であり、コーティング層の少なくとも 1 つが本発明のコポリマー又はコオリゴマーを含む。

【0097】

本発明のインキジェット媒体系の個々のコーティング層の適用には、任意の既知の方法を採用してよい。既知の方法は、例えばメイヤーバーコーティング、リバーロールコーティング、ロールコーティング、ワイヤーバーコーティング、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、フレキシココーティング、巻線コーティング、スロットコーティング、スライドホッパコーティング及びグラビアコーティングである。 40

【0098】

インキジェット印刷用のインキは周知である。これらのインキは液体ビヒクル及びその中に溶解又は懸濁した染料又は顔料を含む。使用される液体ビヒクルは、水或いは水と水混和性有機溶媒との混合物を含む。インキは、記録媒体系に組み込まれる添加剤又はその他の成分用のビヒクルでもよい。

【0099】

保護コーティング層は、典型的には厚さ約 1 ミクロンである。支持体は、典型的には厚さ約 12 ~ 約 500 ミクロンである。インキ受容層は、典型的には厚さ約 0.5 ~ 約 30 50

ミクロンである。

【0100】

下記の実施例は、例示するのみのためであり、本発明をいかようにも制限すると解釈すべきではない。

【0101】

本発明の実施例は、本発明により調製されたインクジェット媒体の優れた乾燥時間、印刷品質、洗浄堅ろう度、耐光堅ろう度を立証する。

【0102】

Encad及びEpsonのプリンターは圧電式プリンターである。Hewlett Packardプリンターは感熱式プリンターである。特記のない限り、比率及びレベルは、重量パーセントで表す。下記の媒体樹脂組成物を調製する：

【0103】

【表1】

A	MMA/DMAEMA/RS10AE (50/30/20)	0.5% PETA
B	MMA/DMAEMA/RS10AE (40/40/20)	0.5% PETA
C	MMA/DMAEMA/RS10AE (50/30/20)	0.25% PETA
D	MMA/DMAEMA/RS10AE (60/30/10)	0.5% PETA
E	MMA/DMAEMA/RS10AE (60/40)	0.5% PETA
F	MMA/DMAEMA/RS10AE (50/40/10)	0.5% PETA
G	MMA/DMAEMA (40/60)	0.5% PETA
H	MMA/DMAEMA (60/40)	0.25% PETA
J	MMA/DMAEMA/RS10AE (40/50/10)	0.25% PETA

【0104】

対照樹脂は、MMA / DMAEMA の 50 / 50 (w/w) コポリマーである。

【0105】

ポリマーを、従来のラジカル重合技術、例えば米国特許第2002/0127376の開示に従って調製する。

【0106】

MMA = メチルメタクリレート

DMAEMA = ジメチルアミノエチルメタクリレート

RS10AE = Steareth10モルエトキシレートアリルエーテル

MPEG350MA = メトキシPEG350メタクリレート (PEGはポリエチレングリコール)

PETA = ペンタエリトリートリアクリレート

【0107】

実施例1

10

20

30

40

50

洗浄堅ろう度

樹脂媒体コーティング配合物を下記の通り調製した。サンプル G、E 及び J の対照及びポリマーを、水中 30% の固形分で供給した。

対照、G、E (30% 固体)	50 g	J (30% 固体)	33.3 g
希釈水	45 g	希釈水	40 g
エタノール	5 g	エタノール	10 g

【0108】

配合物を酢酸で pH 5 に調整した。

【0109】

媒体樹脂の溶液 / 懸濁液を、適切なドロダウンバー (draw down bar) を使用してポリエステル (PET) シートに適用して、オープン中で 200 °F で乾燥させた後に、コーティング 15 gsm (1 平方メートル当たりのグラム) を生成した。

【0110】

グリーン、ブルー、レッドブロックを、HP 990 Cxi プリンターを使用して、被覆シートに印刷した。印刷をステンレススチールフレームに装着し、室温で 10 分間、印刷面を上にして蒸留水に浸した。次に、印刷を取り出し、垂直に保持して過剰水を水抜きし、次に水平に置いて乾燥させた。乾燥した印刷の光学密度及び L、a、b 色を記録した。光学密度及び L、a、b 色においては、ほとんど変化がないことが望ましい。結果は下記である。

【0111】

【表 2】

表 2

樹脂	OD 損失%			デルタ E		
	ブルー	グリーン	レッド	ブルー	グリーン	レッド
対照	18	4	13	10	5	16
G	9	10	7	4	6	10
J	9	10	7	3	6	3
E	3	2	2	2	2	3

【0112】

上記の通り調製した第 2 組の印刷を同様にして、室温で 10 分間、蒸留水中に浸した。次に、印刷を取り出し、垂直に保持して過剰水を水抜きし、綿パッドを備え付けたクロックメーターを使用して定圧で摩擦に付した。全ての色を取り除くために必要な二重摩擦の回数を記録した。結果は下記である。

【0113】

【表 3】

樹脂	色を取り除くために必要な二重摩擦		
	ブルー	グリーン	レッド
対照	1	1	1
G	33	32	30
J	48	50	52
E	83	84	80

10

20

30

40

50

【0114】

画質、乾燥時間

上記の通り調製した第3組の印刷を圧電式プリンターを用いて試験した。これは、インキが高いグリコール含有量を有する圧電式プリンターとともに使用したときの、本発明のコポリマーの高い性能を示している。

【0115】

ブルー、グリーン、レッド及びブラックの光学ウェッジプロット（印刷濃度が増した一連の色ブロック、10%、20%等）を、Epson 890プリンターを使用して印刷し、コーティング性能を、乾燥時間（耐汚れ性対時間及び乾燥時間後の画像転送）及び画質（二次色についてのインキ凝集性）の観点から判断した。乾燥時間は良好で、どの色についても、ほとんど或いは何ら凝集性が観察されなかった。

10

【0116】

実施例2乾燥時間

本実施例は、ポリマーブレンドの配合コーティングにおける、本発明のポリマーの高い性能を示す。

【0117】

媒体コーティングの配合物を下記の通り調製した。

樹脂（水中30%の固形分） 60g
PVOHポリマー（水中15%の固形分） 30g

20

【0118】

配合物を酢酸でpH5~6に調整し、適切なドロダウナーを使用してポリエチレン被覆紙シートに適用して、乾燥後、コーティング20gsm（1平方メートル当たりのグラム）を生成した。

【0119】

GS+インキとともにEncad 700プリンターを使用して、ブラック、シアン、マゼンタ及びイエローの4ブロックパターンを、完全に乾燥した各配合シート上に印刷した。BYK Dry Time Recorderを使用して、67°F / 相対湿度25%で乾燥時間を計測した。

【0120】

【表4】

30

樹脂	乾燥時間（分）			
	シアン	マゼンタ	イエロー	ブラック
対照 + PVOH	21	17	18	27
G + PVOH	3	4	3	5
J + PVOH	7	9	6	11

40

【0121】

本発明のポリマーを含有する配合物についての乾燥時間は顕著であった。

【0122】

耐光堅ろう度

被覆紙は上記の通り調製された。50%及び100%の両方の光学密度のイエロー、マゼンタ及びシアンのカラースクエアを、HP 970 Cxiプリンターを使用して被覆紙に印刷した。次にL、a、b色を、50%、RH50%、照射340nmで0.35w/m²で、内側及び外側がボロシリケートのフィルターであるAtlas Ci65 Xenon Weather-0meter中での48時間の曝露の前後で記録した。

【0123】

50

【表 5】

樹脂	デルタE 50% 印刷濃度			デルタE 100% 印刷濃度		
	シアン	マゼンタ	イエロー	シアン	マゼンタ	イエロー
対照+PVOH	15	24	22	14	14	15
G + PVOH	15	21	16	12	10	15
E + PVOH	11	12	12	13	12	16

10

【0124】

本発明のポリマーを含有するコーティング配合物上のプリントは顕著であった。

【0125】

実施例 3

光沢

配合物を含有する媒体を下記の通り調整した：

樹脂（水中30%の固形分）	25 g
アクリルアミドコポリマー（水中20%の固形分）	75 g
グリセリン	0.7 g

20

【0126】

アクリルアミドコポリマーは、アクリルアミド/N,N-ジメチル-N-メタクリロイルオキシエチル-N-(3-スルホプロピル)アンモニウムベタイン/メトキシPEG350メタクリラートの60/15/125の重量比のコポリマーであった。

【0127】

配合物を酢酸でpH3に調製し、適切なドロウダウンバーを使用してポリエチレン被覆紙シートに適用して、乾燥後、コーティング20gsm（1平方メートル当たりのグラム）を生成した。得られたシートは、同様にアクリルアミドコポリマー単独で被覆されたポリエチレン被覆紙と比較して、光沢においてほとんど或いは何ら相違のない印画紙の外観及び感触を有していた。結果は下記である。

30

【0128】

【表 6】

表 6

樹脂	20度光沢	60度光沢
アクリルアミドコポリマー	70	90
G+アクリルアミドコポリマー	62	90

40

【0129】

乾燥時間

樹脂配合物及び被覆シートを上記の通り調製した。

【0130】

HP 970 Cxiプリンターを使用して、ブラック、ブルー、グリーン及びレッドの4ブロックパターンを、100%の印刷濃度で、被覆シート上に印刷した。乾燥時間を、ティッシュペーパーでの摩擦に付したときに、視覚で認識できる転写を観察しなくなるまでに必要な時間として記録した。結果は下記である。

【0131】

【表 7】

表 7

樹脂	乾燥時間 (分)			
	ブルー	グリーン	レッド	ブラック
対照 + アクリルアミドコポリマー	7	2	4	11
G+ アクリルアミドコポリマー	4	2	2	7
J+ アクリルアミドコポリマー	5	2	1	5

10

【0132】

本ポリマーは、配合ブレンドにおいて速い乾燥時間を提供する。

【0133】

耐光堅ろう度

樹脂配合物及び被覆シートを上記の通り調製した。

【0134】

樹脂 G を有する樹脂配合物も、1.5 重量パーセントのトリス - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 1, 4 - ジヒドロキシピペリジン) クエン酸塩 (NOH 塩) を加えて調製した。

20

【0135】

完全に配合された、最新の市販インキジェット紙である、Ilford 写真光沢紙も使用した。

【0136】

50% 及び 100% の両方の光学密度のイエロー、マゼンタ及びシアンのカラースクエアを、HP 970 Cxi プリンターを使用して、本発明の被覆紙及び Ilford 写真光沢紙に印刷した。次に L、a、b 色を、50、RH 50%、照射 340 nm で 0.35 w^2 で、内側及び外側がボロシリケートのフィルターである Atlas Ci65 Xenon Weather-0meter 中での 48 時間の曝露の前後で記録した。結果は下記である。

30

【0137】

【表 8】

表 8

樹脂	デルタ E 50% 印刷濃度			デルタ E 100% 印刷濃度		
	シアン	マゼンタ	イエロー	シアン	マゼンタ	イエロー
ILFORD	7	10	10	6	7	12
G+ アクリルアミドコポリマー	9	9	8	7	9	10
G+ アクリルアミドコポリマー + NOH 塩	6	5	6	4	7	9

40

【0138】

実施例 4

酸の除去効果

【0139】

【表 9】

表 9

印刷を適用する前に、オープン中でコーティングを乾燥させた時間	10分	15分	30分	60分
ポリマー組成物Gから印刷を取り除くために必要な摩擦	20	36	60	75

【0140】

10

コーティングを明澄なポリステル基質（PET）上にドロダウンした。乳化ポリマーを蒸留水で15% n.v.に希釈し、酢酸で溶解した。得られたpHは4.7であった。

【0141】

ポリマーへの適用に60 RDSメイヤーバーを使用し、コーティングを90 で表に示した時間の間乾燥させた。レッド、グリーン及びブループリントをHP 5550デスクトッププリンターで、65°F、RH（相対湿度）7%にて印刷した。

【0142】

各サンプルをステンレススチール支持体に取り付け、室温で10分間、蒸留水に浸した。プリントを垂直に保持して過剰水を水抜きさせた。

【0143】

20

消毒綿を使用して、プリントを摩擦した。印刷されたインキを取り除くために必要な摩擦の平均回数が上記の表に記録されている。

【0144】

この結果は、本発明のポリマー組成物のコーティング中の揮発成分の連続的な除去により、その上に印刷された画像の湿式耐摩擦耐性が向上することを示す。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PC/P2004/051431
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B41M5/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B41M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 371 582 A (SUGIYAMA MASATOSHI ET AL) 1 February 1983 (1983-02-01) column 4, line 22 - column 13, line 38 -----	1-16, 18-20
X	EP 1 245 401 A (EASTMAN KODAK CO) 2 October 2002 (2002-10-02) abstract paragraph [0011] - paragraph [0032] -----	1-16, 18-20
X	EP 1 277 590 A (MITSUI CHEMICALS INC) 22 January 2003 (2003-01-22) paragraph [0030] - paragraph [0070] -----	1-16, 18-20
A	EP 0 952 005 A (CHEMITREK CO LTD) 27 October 1999 (1999-10-27) paragraph [0012] - paragraph [0030] ----- -/--	1-16, 18-20
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
4 January 2005		10. 05. 2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Vogel, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/P2004/051431

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 970 819 A (EASTMAN KODAK CO) 12 January 2000 (2000-01-12) abstract paragraph [0011] - paragraph [0021] -----	1-16, 18-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2004/051431**Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.

2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

see annex

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/ EP2004/ 051431

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-16,18-20

An ink jet recording media system that comprises a support and one or more coating layers thereon, wherein at least one coating layer comprises a copolymer or cooligomer that comprises monomer units derived from

(A) at least one monomer selected from the group consisting of the acrylate and acrylamide monomers,

(B) at least one monomer selected from the group consisting of the amine containing ethylenically unsaturated monomers and

(C) at least one monomer selected from the group consisting of the polyacrylates of polyols,

which copolymer or cooligomer is at least partially neutralized with acid.

2. claim: 17

An ink jet ink which comprises a copolymer or cooligomer that comprises monomer units derived from

(A) at least one monomer selected from the group consisting of the acrylate and acrylamide monomers,

(B) at least one monomer selected from the group consisting of the amine containing ethylenically unsaturated monomers and

(C) at least one monomer selected from the group consisting of the polyacrylates of polyols,

which copolymer or cooligomer is at least partially neutralized with acid.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC P2004/051431

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 4371582	A	01-02-1983	JP 1403684 C	09-10-1987
			JP 57036692 A	27-02-1982
			JP 62011678 B	13-03-1987
			DE 3132248 A1	09-06-1982

EP 1245401	A	02-10-2002	US 2003044581 A1	06-03-2003
			US 2002176966 A1	28-11-2002
			EP 1245401 A2	02-10-2002
			JP 2002362021 A	18-12-2002

EP 1277590	A	22-01-2003	EP 1277590 A1	22-01-2003
			CN 1383401 A	04-12-2002
			WO 0183232 A1	08-11-2001
			JP 2002046347 A	12-02-2002
			TW 517019 B	11-01-2003
			US 2002182378 A1	05-12-2002
			US 2004081773 A1	29-04-2004

EP 0952005	A	27-10-1999	EP 0952005 A1	27-10-1999

EP 0970819	A	12-01-2000	US 6045917 A	04-04-2000
			DE 69917536 D1	01-07-2004
			EP 0970819 A2	12-01-2000

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 ダングワース, ハワード・ロジャー
イギリス国、ウェスト・ヨークシャー エイチディー6 3イーエイチ、ハダースフィールド、ブリッグハウス、ラストリック、ハイオンズ・クローズ 15

(72) 発明者 ペナント, ドナ
アメリカ合衆国、ニューヨーク 10553、マウント・ヴァーノン、イー・5ティーエイチ・ストリート 386

(72) 発明者 スハドルニク, ジョセフ
アメリカ合衆国、ニューヨーク 10598、ヨークタウン・ハイツ、ハロックス・ミル・ロード 337

Fターム(参考) 2C056 EA04 EA13 FC02 FC06
2H186 BA11 BB05X BB06X BB07X BB08X BB14X BB31X BB34X BB36X BC02X
BC57X CA14 DA09 DA13