

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3990238号
(P3990238)

(45) 発行日 平成19年10月10日(2007.10.10)

(24) 登録日 平成19年7月27日(2007.7.27)

(51) Int.C1.

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
B 4 1 J	3/04	1 O 1 Y

請求項の数 1 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2002-255459 (P2002-255459)
 (22) 出願日 平成14年8月30日 (2002.8.30)
 (65) 公開番号 特開2003-154750 (P2003-154750A)
 (43) 公開日 平成15年5月27日 (2003.5.27)
 審査請求日 平成17年8月24日 (2005.8.24)
 (31) 優先権主張番号 09/944547
 (32) 優先日 平成13年8月31日 (2001.8.31)
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 09/945088
 (32) 優先日 平成13年8月31日 (2001.8.31)
 (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 14650
 , ロチェスター、ステイト ストリート 3
 43
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敏
 (74) 代理人 100092624
 弁理士 鶴田 準一
 (74) 代理人 100105706
 弁理士 竹内 浩二
 (74) 代理人 100082898
 弁理士 西山 雅也
 (74) 代理人 100081330
 弁理士 樋口 外治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録要素および印刷方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 直径が 7 ~ 40nm の一次粒径を有しており、500nm以下に凝集していてもよい無機粒子、

(b) 20 ~ 500nm の平均粒径を有するコロイド状粒子、

(c) 少なくとも 20モル% のカチオン性媒染剤部分を有する水不溶性カチオン性高分子粒子、および

(d) 100 未満の Tg を有する有機ポリマーでカプセル化されている無機粒子、を含む画像受容層を担持している支持体を含んでなる多孔質インクジェット記録要素。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェット記録要素および当該要素を使用する印刷方法に関する。より詳細には、本発明は、種々の粒子を含有しているインクジェット記録要素に関する。

【0002】

【従来の技術】

典型的なインクジェット記録システムまたはインクジェット印刷システムにおいては、インク液滴が、記録要素または記録媒体に向かってノズルから高速で噴射され、媒体上に画像を生ずる。インク液滴（または記録液体）は、一般に、記録薬剤（例えば、染料または顔料）および大量の溶媒を含んでなる。溶媒（またはキャリア液体）は、概して、水、有

20

機材料（例えば、一価アルコール、多価アルコールまたはそれらの混合物）から作られている。

【0003】

インクジェット記録要素は、概して、少なくとも一方の表面に、インク受容層または画像形成層を担持している支持体を含んでなり、このような要素には、不透明な支持体を有する、反射式観察を目的とするもの、および透明な支持体を有する、透過光による観察を目的とするものが含まれる。

【0004】

このような画像記録要素において写真画質の画像を達成および維持するためには、インクジェット記録要素が、

- ・容易に濡れ、パドリング(puddling)、すなわち隣接するインクドットの合体（不均一な濃度につながる）がまったく無く、
- ・画像の滲みをまったく示さず、
- ・高濃度のインクを吸収し、素早く乾燥して、次のプリントまたは他の表面に接して積み重ねられた際に要素がいっしょにブロッキングを起こすのを防止する能力を呈し、
- ・支持体および／または層（複数であってもよい）の間の相互作用に起因する不連続性もしくは欠陥（例えば、亀裂、はじき、櫛筋など）をまったく示さず、
- ・未吸収の染料が自由表面で凝集して染料の結晶化（像形成領域においてブルーミング作用またはプロンジング作用を生ずる）を起こさせず、
- ・水との接触または日光、タングステン灯、もしくは蛍光灯による輻射線との接触に由来する退色を防止するように最適化された画像堅牢度を有する、

ものでなければならないことは周知である。

【0005】

殆ど瞬間的なインク乾燥時間および良好な画質を同時に提供するインクジェット記録要素が望ましい。しかしながら、記録要素が適合する必要のあるインクの組成および容量は広範囲にわたるので、インクジェット記録媒体のこれらの要求条件を同時に達成するのは困難である。

【0006】

多孔質または非多孔質の支持体の片面もしくは両面に好適な画像受容層として作用する多孔質または非多孔質の単層コーティングもしくは多層コーティングを用いるインクジェット記録要素が知られている。非多孔質コーティングを使用する記録要素は概して良好な画質を有するけれども、インク乾燥時間が不良である。多孔質コーティングを使用する記録要素は概してコロイド状微粒子を含有しており、不良な画質を有するけれども、優れた乾燥時間を呈する。

【0007】

インクジェット印刷と共に使用するための多種多様な種々のタイプの多孔質画像記録要素が知られているけれども、当該技術分野には多くの未解決の問題があり、既知の製品には、それらの商業的有用性を厳しく制限する多くの欠陥が存在する。多孔質画像記録層の設計における大きい難題は、非微粒子物をできるだけ用いずに、良好な品質の、亀裂の無いコーティングを得ることができるようになるということである。非微粒子物が多く存在しそ過ぎると、画像記録層が多孔質ではなくなり、不良なインク乾燥時間を呈するようになる。

【0008】

欧州特許第 813,978号は、微細粒子、親水性バインダー、および油滴を含んでなるインク吸收層が使用されているインクジェット記録要素に関する。しかしながら、この要素には、油滴が表面に移動して、画像の外観の変化を生ずるという点において問題がある。

【0009】

米国特許第 6,197,381号は、微細無機粒子、親水性バインダー、および 30 以下のガラス転移温度を有する疎水性ラテックスを含んでなるコーティング組成物からの記録シートの製造に関する。しかしながら、この記録シートには、不良なインク乾燥時間を呈するとい

10

20

30

40

50

う点において問題がある。

【0010】

Final Program and Proceedings of IS&T NIP14, pp. 150-152は、無機コア／有機シェル粒子を含んでなる画像受容層を有する微孔質紙に関する。これらの有機シェルはカチオン性ポリマーである。しかしながら、これらのカチオン性ポリマーの性質または素生についての言及はまったく無い。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、良好なコーティング品質を有する（とりわけ亀裂が少ない）多孔質インクジェット記録要素を提供することである。本発明のもう1つの目的は、印刷時に良好な画質を呈する（とりわけ、合体が少ない）インクジェット記録要素を提供することである。本発明のもう1つの目的は、上述の要素を使用する印刷方法を提供することである。

10

【0012】

【課題を解決するための手段】

これらの目的および他の目的は、

(a) 直径が7～40nmの一次粒径を有しており、500nm以下に凝集していてもよい無機粒子、

(b) 20～500nmの平均粒径を有するコロイド状粒子、

(c) 少なくとも20モル%のカチオン性媒染剤部分を有する水不溶性カチオン性高分子粒子、および

20

(d) 100未満のTgを有する有機ポリマーでカプセル化されている無機粒子、を含む画像受容層を担持している支持体を含んでなる多孔質インクジェット記録要素を含む本発明によって達成される。

【0013】

本発明の多孔質インクジェット記録要素は、良好なコーティング品質および印刷時の画質を有する。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明のもう1つの態様は、

I) ディジタルデータ信号に応答するインクジェットプリンターを用意する工程、

30

II) 上記プリンターに、上述のインクジェット記録要素を装填する工程、

III) 上記プリンターに、インクジェットインク組成物を装填する工程、および

IV) 上記ディジタルデータ信号に応答して上記インクジェットインク組成物を使用して上記画像受容層上に印刷する工程、

を含むインクジェット印刷方法に関する。

【0015】

本発明において有用な無機粒子(a)の例には、アルミナ、ベーマイト、クレー、炭酸カルシウム、チタニア、焼成クレー、アルミニシリケート、シリカ、または硫酸バリウムが含まれる。これらの粒子は、多孔質であっても、非多孔質であってもよい。本発明の好ましい態様において、これらの無機粒子(a)は、金属酸化物、好ましくはヒュームド金属酸化物である。使用してもよいヒュームド金属酸化物の好ましい例には、ヒュームドシリカおよびヒュームドアルミナが含まれる。ヒュームド酸化物は、乾燥形態または凝集体の分散体として入手可能である。

40

【0016】

多くのタイプの無機粒子が種々の方法によって製造され、画像受容層用に市販されており、非常に速いインクの乾燥を得るために、画像受容層の多孔性が必要である。これらの粒子の間の孔は、印刷用インクがこの層を素速く通過して、外面から過ぎ去って、速乾の印象を与えるように、十分に大きく、かつ連続的でなければならない。同時に、これらの粒子は、それらの間に形成される孔が、可視光を散乱させないように、十分に小さいものとなるように配置されなければならない。

50

【0017】

本発明のもう1つの好ましい態様において、上記無機粒子(a)は、凝集粒子の形態であってもよい。これらの凝集体は、直径が7~40nmの、より小さい一次粒子を含んでなり、凝集して、直径が500nm以下となっている。さらにもう1つの好ましい態様において、上記無機粒子(a)は、50nm~200nmの平均凝集粒径を有する。

【0018】

本発明において有用なコロイド状粒子(b)の例には、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、イットリア、または酸化アルミニウム三水和物が含まれる。これらの粒子は、多孔質であっても、非多孔質であってもよい。

【0019】

もう1つの好ましい態様において、上記コロイド状粒子(b)は、有機粒子(例えば、高分子粒子)であってもよい。本発明において有用な有機粒子の例は、米国特許出願番号第09/458,401号(1999年12月10日出願)、同09/608,969号(2000年6月30日出願)、同09/607,417号(2000年6月30日出願)、同09/608,466号(2000年6月30日出願)、同09/607,419号(2000年6月30日出願)、および同09/822,731号(2001年3月30日出願)の各明細書において開示され、請求されている。

【0020】

本発明において有用な、少なくとも20モル%のカチオン性媒染剤部分を含んでなる水不溶性カチオン性高分子粒子(c)は、ラテックス、水分散性ポリマー、ビーズ、またはコア/シェル粒子(コアは有機物または無機物であり、シェルはいずれの場合においてもカチオン性ポリマーであるもの)の形態であってもよい。このような粒子は、付加重合もしくは縮合重合、または両方の組み合わせの生成物であってもよい。それらは、線状、枝分かれ、超枝分かれ、グラフト、ランダム、ブロックであってもよく、または当業者に周知の他のポリマー微細構造を有していてもよい。また、それらは、部分的に架橋していてよい。本発明において有用なコア/シェル粒子の例は、2001年1月26日に出願された、Lawrence他の米国特許出願番号第09/772,097号、"Ink Jet Printing Method"の明細書において開示され、請求されている。本発明において有用な水分散性粒子の例は、2001年1月26日に出願された、Lawrence他の米国特許出願番号第09/770,128号、"Ink Jet Printing Method"、および2001年1月26日に出願された、Lawrence他の米国特許出願番号第09/770,127号、"Ink Jet Printing Method"の各明細書において開示され、請求されている。好ましい態様において、上記水不溶性カチオン性高分子粒子(c)は、少なくとも50モル%のカチオン性媒染剤部分を含んでなる。

【0021】

本発明のもう1つの好ましい態様において、使用してもよい上記水不溶性カチオン性高分子粒子(c)は、第四級アンモニウム塩部分を有するポリマーを含有しているラテックスの形態である。さらにもう1つの好ましい態様において、上記水不溶性カチオン性高分子粒子(c)は、(ビニルベンジル)トリメチル第四級アンモニウム塩部分を有するポリマーを含有しているラテックスと(ビニルベンジル)ジメチルベンジル第四級アンモニウム塩部分を有するポリマーを含有しているラテックスとの混合物を含んでなる。

【0022】

本発明において有用な上記水不溶性カチオン性高分子粒子(c)は、非イオン性モノマー、アニオン性モノマー、またはカチオン性モノマーから誘導することができる。好ましい態様においては、非イオン性モノマーとカチオン性モノマーとの組み合わせが用いられる。一般に、この組み合わせにおいて用いられるカチオン性モノマーの量は、少なくとも20モル%である。

【0023】

用いることができる非イオン性モノマー、アニオン性モノマー、またはカチオン性モノマーには、スチレン、-アルキルスチレン、アルコールまたはフェノールから誘導されるアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルイミダゾール、ビニルピリジン、ビニルピロリジノン、アクリルアミド、メタクリルアミド、直鎖および枝分かれ鎖の酸から

10

20

30

40

50

誘導されるビニルエステル（例えば、酢酸ビニル）、ビニルエーテル（例えば、ビニルメチルエーテル）、ビニルニトリル、ビニルケトン、ハロゲン含有モノマー（例えば、塩化ビニル）、およびオレフィン（例えば、ブタジエン）などの付加重合可能なモノマーの中性、アニオン性、またはカチオン性の誘導体が含まれる。

【0024】

また、用いることができる非イオン性モノマー、アニオン性モノマー、またはカチオン性モノマーには、ポリエステル、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリ尿素、およびポリウレタンを調製するのに使用されるものなどの縮合重合可能なモノマーの中性、アニオン性、またはカチオン性の誘導体も含まれる。

【0025】

本発明において用いられる上記水不溶性カチオン性高分子粒子（c）は、従来の重合技法を使用して調製することができ、このような従来の重合技法には、バルク重合、溶液重合、乳化重合、または懸濁重合が含まれるけれども、これらに限定されるものではない。本発明の好ましい態様において、用いられる上記水不溶性カチオン性高分子粒子（c）は、10～500nmの平均粒径を有する。

【0026】

使用される水不溶性カチオン性高分子粒子（c）の量は、記録要素上に印刷される画像が十分に高い濃度を有するように、十分に多くあるべきであるけれども、上記凝集体によって形成される連続的な孔構造が塞がれないように、十分に少なくあるべきである。

【0027】

本発明において使用してもよい水不溶性カチオン性高分子粒子（c）の例には、米国特許第3,958,995号明細書に記載されているものが含まれる。これらのポリマーの具体例としては、以下のポリマーが含まれる。

【0028】

ポリマーA

塩化（ビニルベンジル）トリメチルアンモニウムジビニルベンゼンと（モル比=87：13）のコポリマー

【0029】

ポリマーB

スチレン、（ビニルベンジル）ジメチルベンジルアミン、およびジビニルベンゼン（モル比=49.5：49.5：1.0）のター・ポリマー

【0030】

ポリマーC

アクリル酸ブチル、メタクリル酸2-アミノエチル塩酸塩、およびメタクリル酸ヒドロキシエチル（モル比=50：20：30）のター・ポリマー

【0031】

ポリマーD

スチレン、ジメチルアクリルアミド、ビニルベンジルイミダゾール、および塩化1-ビニルベンジル-3-ヒドロキシエチルイミダゾリウム（モル比=40：30：10：20）のコポリマー

【0032】

ポリマーE

スチレン、4-ビニルピリジン、および塩化N-(2-ヒドロキシエチル)-4-ビニルピリジニウム（モル比=30：38：32）のコポリマー

【0033】

ポリマーF

スチレン、塩化（ビニルベンジル）ジメチルオクチルアンモニウム、イソブトキシメチルアクリルアミド、およびジビニルベンゼン（モル比=40：20：34：6）のコポリマー

【0034】

本発明において使用されるカプセル化粒子（d）は、シランカップリング化学によって無機粒子の表面を改質し、続いて"Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers", edi

10

20

30

40

50

ted by P.A. Lovell and M.S. El-Aassar, John Wiley and Sons, 1997において見出すことができる乳化重合を行うことによって調製することができる。

【0035】

無機コロイドの改質に有用なシランカップリング剤には、3-アミノプロピルトリエトキシラン、3-アミノプロピルトリメトキシラン、3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン、3-アミノプロピルジメトキシメチルシラン、3-アミノプロピルエトキシジメチルシラン、3-アミノプロピルメトキシジメチルシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジエトキシラン、4-アミノブチルトリエトキシラン、4-アミノブチルトリメトキシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノイソブチルメチルジメトキシラン、およびGelest catalogue, pp.105-259 (1997)において列挙されている他のシランカプラー剤が含まれる。本発明において使用される無機コロイドの改質にもっとも好ましいシランカップリング剤には、3-アミノプロピルトリエトキシラン、3-アミノプロピルトリメトキシラン、3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン、3-アミノプロピルジメトキシメチルシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジエトキシランが含まれる。

【0036】

本発明において有用なカプセル化粒子を調製するためのもう1つの方法は、カップリング剤を使用すること無く、無機粒子の表面に有機ポリマーを直接結合させることである。もう1つの方法は、無機粒子の存在下でモノマーを重合させることである。もう1つの方法は、無機粒子の表面に有機ポリマーを吸着させることである。

【0037】

本発明において用いられる無機粒子のカプセル化に使用される有機ポリマーは、100未満、好ましくは-50~65のT_gを有する。有機ポリマーのT_g値を測定するための方法は、John Wiley & Sons, Inc.によって1992年に発行された、L.H. Sperlingによる"Introduction to Physical Polymer Science", 2nd Editionに記載されている。表I中の有機ポリマーの各々については、ポリマーを構成している個々のモノマー(i)の各々から誘導されるホモポリマーについてのT_g値の重み付き合計として、T_g値を計算した。

【0038】

【数1】

$$T_g = \sum_i W_i X_i$$

【0039】

上式中、Wは、有機ポリマーにおけるモノマーiの質量%であり、Xは、モノマーiから誘導されるホモポリマーについてのT_g値である。各ホモポリマーについてのT_g値は、John Wiley & Sons, Inc.によって1975年に発行された、J. BrandrupおよびE.H. Immergutによる"Polymer Handbook", 2nd Editionから得た。

【0040】

本発明の好ましい態様において、上記カプセル化粒子(d)の有機ポリマーを調製するのに使用されるモノマーには、アクリレートモノマーおよびスチレンモノマーが含まれ、これらのモノマーは、第四級アンモニウム基、ピリジニウム基、イミダゾリウム基、スルホネート基、カルボキシレート基、またはホスホネート基などのカチオン性、アニオン性、

10

20

30

40

50

または非イオン性の官能基を有していてもよい。有用なモノマーの例には、以下のモノマーが含まれる。アクリル酸n-ブチル、アクリル酸n-エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸メトキシエトキシエチル、アクリル酸エトキシエチル、アクリル酸エトキシエトキシエチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸ヒドロキシエチルなど、およびカチオン性モノマー（例えば、アクリル酸トリメチルアンモニウムエチルおよびメタクリル酸トリメチルアンモニウムエチルの塩、アクリル酸トリエチルアンモニウムエチルおよびメタクリル酸トリエチルアンモニウムエチルの塩、アクリル酸ジメチルベンジルアンモニウムエチルおよびメタクリル酸ジメチルベンジルアンモニウムエチルの塩、アクリル酸ジメチルブチルアンモニウムエチルおよびメタクリル酸ジメチルブチルアンモニウムエチルの塩、アクリル酸ジメチルヘキシルアンモニウムエチルの塩、アクリル酸ジメチルオクチルアンモニウムエチルおよびメタクリル酸ジメチルオクチルアンモニウムエチルの塩、アクリル酸ジメチルドデシルアンモニウムエチルおよびメタクリル酸ジメチルドデシルアンモニウムエチルの塩、アクリル酸ジメチルオクタデシルアンモニウムエチルおよびメタクリル酸ジメチルオクタデシルアンモニウムエチルの塩など）。使用することができるこれらのカチオン性モノマーの塩には、塩化物、臭化物、メチル硫酸塩、トリフラートなどが含まれる。

【0041】

本発明において使用される上記粒子(d)を調製するのに使用することができる有機ポリマーの例には、ポリ(アクリル酸n-ブチル-co-塩化ビニルベンジルトリメチルアンモニウム)、ポリ(アクリル酸n-ブチル-co-臭化ビニルベンジルトリメチルアンモニウム)、ポリ(アクリル酸n-ブチル-co-塩化ビニルベンジルジメチルベンジルアンモニウム)、およびポリ(アクリル酸n-ブチル-co-塩化ビニルベンジルジメチルオクタデシルアンモニウム)が含まれる。本発明の好ましい態様において、上記ポリマーは、ポリアクリル酸n-ブチル、ポリアクリル酸2-エチルヘキシル、ポリアクリル酸メトキシエチル、ポリアクリル酸エトキシエチル、ポリ(アクリル酸n-ブチル-co-アクリル酸トリメチルアンモニウムエチル硫酸メチル)、ポリ(アクリル酸n-ブチル-co-メタクリル酸トリメチルアンモニウムエチル硫酸メチル)、またはポリ(アクリル酸n-ブチル-co-塩化ビニルベンジルトリメチルアンモニウム)であってもよい。

【0042】

上記カプセル化粒子(d)における無機粒子の有機ポリマーに対する質量比はいずれであってもよい。好ましい態様において、無機粒子の有機ポリマーに対する質量比は20~0.2である。

【0043】

以下は、本発明において使用することができる有機ポリマーでカプセル化されている無機粒子の例である。

【0044】

【表1】

表 I

カプセル化粒子	無機粒子(A)	有機ポリマー(B)	BのTg(°C)	A/Bの比
1	Nalco (商標) 2329	ポリ(アクリル酸 n-ブチル-co-メタクリル酸トリメチルアンモニウムエチル硫酸メチル) (2:1)	1	5:1
2	Nalco (商標) 2329	ポリ(メタクリル酸エチル-co-メタクリル酸ブチル-co-メタクリル酸トリメチルアンモニウムエチル硫酸メチル) (1:1:1)	44	3.8:1
3	Nalco (商標) 2329	ポリ(メタクリル酸エチル-co-メタクリル酸トリメチルアンモニウムエチル硫酸メチル) (2:1)	58	3.8:1
4	Nalco (商標) 2329	ポリ(アクリル酸 n-ブチル-co-メタクリル酸トリメチルアンモニウムエチル硫酸メチル) (1:1)	12	1:1
5	Nalco (商標) 2329	ポリ(アクリル酸 n-ブチル-co-メタクリル酸トリメチルアンモニウムエチル硫酸メチル) (1:1)	12	2:1
6	Nalco (商標) 2329	ポリ(アクリル酸 n-ブチル-co-メタクリル酸トリメチルアンモニウムエチル硫酸メチル) (1:1)	12	9:1
7	Nalco (商標) 2329	ポリアクリル酸 n-ブチル	-20	4:1
8	Ludox (商標) CI	ポリ(アクリル酸 n-ブチル-co-メタクリル酸トリメチルアンモニウムエチル硫酸メチル) (2:1)	1	5:1
9	Snowtex (商標) OL	ポリ(アクリル酸 n-ブチル-co-メタクリル酸トリメチルアンモニウムエチル硫酸メチル) (2:1)	1	5:1

10

20

30

【0045】

本発明の好ましい態様において、上記無機粒子(a)は、画像受容層の10~50質量%の量で存在しており、上記コロイド状粒子(b)は、画像受容層の50~80質量%の量で存在しており、上記水不溶性カチオン性高分子粒子(c)は、画像受容層の5~30質量%の量で存在しており、そして上記有機ポリマーでカプセル化されている無機粒子(d)は、画像受容層の2~50質量%の量で存在している。

【0046】

上記画像受容層は、上記多孔質受容層の多孔性を変化させるには不十分な量で、高分子バインダーをも含有していてもよい。好ましい態様において、この高分子バインダーは、親水性ポリマー(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、部分的に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、スルホン化もしくはリン酸化されたポリエステルおよびポリスチレン)、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、コロジアン(collodian)、寒天、クズウコン、ガード、カラギナン、トラガカント、キサンタン、ラムサン(rhamsan)などである。本発明のもう1つの好ましい態様において、上記親水性ポリマーは、ポリビニルアルコール、ヒドロキシプロピルセルロー

40

50

ス、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ゼラチン、またはポリアルキレンオキシドである。さらにもう1つの好ましい態様において、上記親水性バインダーは、ポリビニルアルコールである。またさらにもう1つの好ましい態様において、上記高分子バインダーは、例えば、ポリ(スチレン-co-ブタジエン)、ポリウレタンラテックス、ポリエステルラテックス、ポリアクリル酸n-ブチル、ポリメタクリル酸n-ブチル、ポリアクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-ブチルとアクリル酸エチルとのコポリマー、酢酸ビニルとアクリル酸n-ブチルとのコポリマーなどの低T_gラテックスである。高分子バインダーは、前述の各粒子と適合するように選択されるべきである。

【0047】

使用されるバインダーの量は、インクジェット記録要素に結合力を付与するのに十分であるべきであるけれども、上記凝集体によって形成される連続的な孔構造がバインダーによって塞がれないように、最少化させるべきでもある。本発明の好ましい態様において、上記バインダーは、5～20質量%の量で存在している。10

【0048】

上記画像受容層の厚みは、5～40μm、好ましくは10～20μmの範囲にわたることができる。必要とされるコーティング厚は、コーティングがインク溶媒を吸収するための溜めとして作用する必要性およびコーティング表面の近くにインクを保持する必要性によって定まる。

【0049】

上記画像受容層に加えて、上記記録要素は、支持体の隣に、ベース層をも含有していてよい。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。この層に有用な材料は、無機粒子および高分子バインダーを含む。20

【0050】

上記画像受容層に加えて、上記記録要素は、画像受容層の上に、光沢を提供する機能を有する層をも含有していてよい。この層に有用な材料は、サブミクロの無機粒子および/または高分子バインダーを含む。

【0051】

本発明において使用されるインクジェット記録要素のための支持体は、樹脂コート紙、紙、ポリエステル、または微孔質材料(例えば、Pittsburgh, PennsylvaniaのPPG Industries, Inc.によってTeslin(商標)という商品名で販売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(DuPont Corp.)、Duraform(商標)などの含浸紙、およびOPPalyte(商標)フィルム(Mobil Chemical Co.)、並びに米国特許第5,244,861号明細書に列挙されている他の複合フィルムなどの、インクジェット受容体に通常使用されるもののいずれにすることもできる。不透明な支持体には、普通紙、コート紙、合成紙、写真印画紙支持体、溶融押出コート紙、および積層紙(例えば、二軸配向支持体積層物)が含まれる。二軸配向支持体積層物は、米国特許第5,853,965号、同5,866,282号、同5,874,205号、同5,888,643号、同5,888,681号、同5,888,683号、および同5,888,714号の各明細書に記載されている。これらの二軸配向支持体には、紙ベースおよび紙ベースの片面または両面に積層された二軸配向ポリオレフィンシート(概してポリプロピレン)が含まれる。透明支持体には、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、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、および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、ポリエチレンまたはポリプロピレン)、ポリスルホン、ポリアクリレート、ポリエーテルイミド、およびこれらの混合物が含まれる。上記に列挙した紙には、高品位紙(例えば、写真印画紙)から低品位紙(例えば、新聞用紙)までの広範囲の紙が含まれる。好ましい態様においては、Eastman Kodak Co.によって製造されているEktacolorペーパーが用いられる。3040

【0052】

10

20

30

40

50

本発明において使用される支持体は、50～500μm、好ましくは75～300μmの厚みを有していてもよい。望まれる場合には、酸化防止剤、帯電防止剤、可塑剤、および他の既知の添加剤を支持体に導入してもよい。

【0053】

画像受容層の支持体に対する接着性を改良するために、画像受容層を適用する前に、支持体の表面をコロナ放電処理に付してもよい。画像受容層の支持体に対する接着性は、支持体上に下塗り層を塗布することによって改良することもできる。下塗り層において有用な材料の例には、ハロゲン化フェノールおよび部分的に加水分解された塩化ビニル-co-酢酸ビニルのポリマーが含まれる。

【0054】

上記コーティング組成物は、水または有機溶媒のいずれから塗布することもできるけれども、水からの方が好ましい。全固形分は、もっとも経済的な方法において有用なコーティング厚を生ずるように選ばれるべきであり、微粒子コーティング調合物においては、10～40質量%の固形分が典型的である。

【0055】

本発明において用いられるコーティング組成物を、例えば、浸漬コーティング、線巻きロッドコーティング、ドクターブレードコーティング、グラビアおよび反転ロールコーティング、スライドコーティング、ビードコーティング、押出コーティング、カーテンコーティングなどの周知の技法のいくつかによって適用してもよい。既知の塗布方法および乾燥方法は、1989年12月に発行されたリサーチディスクロージャー(Research Disclosure)、第308119号の1007～1008頁に、さらに詳細に記載されている。スライドコーティングが好ましく、この場合、上記ベース層とオーバーコートとを同時に適用することができる。塗布後、これらの層を単純な蒸発によって乾燥させるのが一般的であるけれども、対流加熱などの既知の技法によって乾燥を促進してもよい。

【0056】

上記コーティング組成物は、従来の前計量または後計量のコーティング方法(例えば、ブレードコーティング、エアナイフコーティング、ロッドコーティング、ロールコーティングなど)によって、基材の一方または両方の表面に適用することができる。塗布方法の選択は操作の経済性から定まり、これは、次に、コーティング固形分、コーティング粘度、およびコーティング速度などの調合物の仕様を決定するであろう。

【0057】

画像受容層の厚みは1～60μm、好ましくは5～40μmの範囲にわたることができる。

【0058】

塗布後、インクジェット記録要素をカレンダー加工またはスーパーカレンダー加工に付して、表面の平滑性を高めてもよい。本発明の好ましい態様において、インクジェット記録要素は、65の温度、14000kg/mの圧力、および0.15m/s～0.3m/sの速度における高温ソフトニップカレンダー加工に付される。

【0059】

インクジェット記録要素に機械的耐久性を付与するために、上記において考察したバインダーに対して作用する架橋剤を少量添加してもよい。このような添加剤は、層の結合力を改良する。例えば、カルボジイミド、多官能価アジリジン、アルデヒド、イソシアネート、エポキシド、多価金属カチオンなどの、あらゆる架橋剤を使用することができる。

【0060】

着色剤の退色を改良するために、当該技術分野においてよく知られている紫外線吸収剤、ラジカル失活剤、または酸化防止剤を画像受容層にさらに添加してもよい。他の添加剤には、pH調節剤、接着性促進剤、レオロジー調節剤、界面活性剤、殺生剤、滑剤、色素、蛍光増白剤、艶消し剤、帯電防止剤などが含まれる。妥当な塗工性を得るために、例えば、界面活性剤、脱泡剤、アルコールなどの、当業者に既知の添加剤を使用してもよい。コーティング助剤の一般的な量は、全溶液質量に対して、0.01～0.30質量%の活性コーティング助剤である。これらのコーティング助剤は、非イオン性、アニオン性、カチオン性、

10

20

30

40

50

または両性のものであってもよい。具体例は、MCCUTCHEONの第1巻、*Emulsifiers and Detergents*, 1995, North American Editionに記載されている。

【0061】

本発明の記録要素を像形成させるのに使用されるインクジェットインクは当該技術分野において周知である。概してインクジェット印刷において使用されるインク組成物は、溶媒またはキャリア液体、染料または顔料、湿潤剤、有機溶媒、洗浄剤、増粘剤、保恒剤などを含んでなる液体組成物である。溶媒またはキャリア液体は単なる水とすることができる、または多価アルコールなどの他の水混和性溶媒と混合された水とすることもできる。また、多価アルコールなどの有機材料が主たるキャリアまたは溶媒液体であるインクを使用してもよい。特に有用なものは、水と多価アルコールとの混合溶媒である。このような組成物において使用される染料は、概して、水溶性の直接染料または酸性型染料である。このような液体組成物は、例えば、米国特許第4,381,946号、同4,239,543号、および同4,781,758号の各明細書などの従来技術に広範に記載されている。10

【0062】

以下の例を、本発明を説明するために提供する。

【0063】

【実施例】

例1

本発明において用いられるカプセル化粒子1の合成

乾燥質量60gのNalco(商標)2329コロイド状シリカ(40質量%溶液)および150gの蒸留水を、機械式攪拌機および窒素注入口を備えた500mLの3つ口丸底フラスコ中で混合した。3gの3-アミノプロピルメチルジエトキシシランを1分間かけて添加した。この混合物のpHを、1モル/L(1N)のHClを用いて、ゆっくりと4.0に調整した。この分散液の粘度は、最初は上昇したけれども、酸の添加によって再び低下した。1.2gの臭化セチルトリメチルアンモニウム(CTAB)および0.6gのTriton X-100(商標)を添加した。この分散液を室温において1時間攪拌した。20

【0064】

上記溶液を恒温浴中で80℃に加熱し、窒素で30分間バージした。0.12gの2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩をこの反応器に添加した。この反応器に、8gのアクリル酸n-ブチル、5gのメタクリル酸トリメチルアンモニウムエチル硫酸メチル(固体分80%)、0.24gのCTAB、0.12gの2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩、および40gの脱イオン水を含んでなるモノマー乳剤を1時間かけて供給して、上記Nalco(商標)2329をカプセル化した。得られた分散液の固体分は40質量%であった。30

【0065】

本発明において用いられるカプセル化粒子2の合成

45gのNalco(商標)2329コロイド状シリカ(40質量%溶液)および150gの蒸留水を、機械式攪拌機および窒素注入口を備えた500mLの3つ口丸底フラスコ中で混合した。3.0gの3-アミノプロピルメチルジエトキシシランを1分間かけて添加した。この混合物のpHを、1モル/L(1N)のHClを用いて、ゆっくりと4.0に調整した。この分散液の粘度は、最初は上昇したけれども、酸の添加によって再び低下した。1.2gの臭化セチルトリメチルアンモニウム(CTAB)および0.6gのTriton X-100(商標)を添加した。この分散液を室温において1時間攪拌した。40

【0066】

上記溶液を恒温浴中で80℃に加熱し、窒素で30分間バージした。0.12gの2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩をこの反応器に添加した。この反応器に、4gのメタクリル酸エチル、4gのメタクリル酸ブチル、5gのメタクリル酸トリメチルアンモニウムエチル硫酸メチル(固体分80%)、0.24gのCTAB、0.12gの2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩、および40gの脱イオン水を含んでなるモノマー乳剤を1時間かけて供給して、上記Nalco(商標)2329をカプセル化した。得られた分50

散液の固形分は19.8質量%であった。

【0067】

本発明において用いられるカプセル化粒子3の合成

45 g の Nalco (商標) 2329コロイド状シリカ (40質量%溶液) および 150 g の蒸留水を、機械式攪拌機および窒素注入口を備えた 500mLの3つ口丸底フラスコ中で混合した。3 g の3-アミノプロピルメチルジエトキシシランを1分間かけて添加した。この混合物のpHを、1モル/L(1N)のHClを用いて、ゆっくりと4.0に調整した。この分散液の粘度は、最初は上昇したけれども、酸の添加によって再び低下した。1.2 g の臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB) および 0.6 g のTriton X-100 (商標) を添加した。この分散液を室温において1時間攪拌した。

10

【0068】

上記溶液を恒温浴中で80℃に加熱し、窒素で30分間バージした。0.12 g の2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニアミジン)二塩酸塩をこの反応器に添加した。この反応器に、8 g のメタクリル酸エチル、5 g のメタクリル酸トリメチルアンモニウムエチル硫酸メチル(固形分80%)、0.24 g のCTAB、0.12 g の2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニアミジン)二塩酸塩、および40 g の脱イオン水を含んでなるモノマー乳剤を1時間かけて供給して、上記Nalco (商標) 2329をカプセル化した。得られた分散液の固形分は19.9質量%であった。

20

【0069】

本発明の要素1

乾燥質量 254 g の沈降炭酸カルシウム Albagloss-s (商標) (Specialty Minerals Inc.) (70%溶液)、乾燥質量22 g のシリカゲル Gasil (商標) 23F (Crosfield Ltd.)、乾燥質量 2.6 g のポリビニルアルコールAirvol (商標) 125 (Air Products) (10%溶液)、乾燥質量21 g のスチレン-ブタジエンラテックス CP692NA (商標) (Dow Chemicals) (50%溶液)、および 0.8 g の Alcogum (商標) L-229 (Alco Chemicals)を混合することによって、ベース層のためのコーティング溶液を調製した。このコーティング溶液の固形分を、水を添加することによって、35%に調整した。このベース層コーティング溶液を、25℃において、ビードコーティングによって、Ektacolor Edge Paper (Eastman Kodak Co.)上に塗布し、60℃において、押込空気によって乾燥させた。このベース層の厚みは、25 μmまたは27g/m²であった。

30

【0070】

乾燥質量15.0 g のアルミナDispal (商標) 14N4-80 (Condea Vista Co.) (20質量%溶液)、乾燥質量 2.4 g のヒュームドアルミナCab-O-Sperse (商標) PG003 (Cabot Corp.) (40質量%溶液)、乾燥質量 0.6 g のポリビニルアルコールGohsenol (商標) GH-17 (Nippon Gohsei Co. Ltd.) (10質量%溶液)、乾燥質量 1.2 g の、塩化(ビニルベンジル)トリメチルアンモニウムとジビニルベンゼンと(モル比=87:13)のコポリマー(20質量%溶液)、乾燥質量 1.2 g の、スチレン、(ビニルベンジル)ジメチルベンジルアミン、およびジビニルベンゼン(モル比=49.5:49.5:1.0)のターポリマー(20質量%溶液)、乾燥質量 0.9 g のカプセル化粒子1(40質量%溶液)、0.1 g のSilwet (商標) L-7602 (Witco Corp)、0.2 g のSilwet (商標) L-7230 (Witco Corp)、並びに水を混合して、全体として 153 g とすることによって、画像受容層のためのコーティング溶液を調製した。

40

【0071】

上記画像受容層コーティング溶液を、25℃において、ビードコーティングによって、上述のベース層の上に塗布した。次に、この記録要素を、押込空気によって、60℃において80秒間乾燥させ、続いて、38℃において8分間乾燥させた。この画像受容層の厚みは、8 μmまたは8.6g/m²であった。

【0072】

本発明の要素2

この要素は、カプセル化粒子1の代わりに、乾燥質量 1.0 g のカプセル化粒子2(19.8質量%溶液)を使用したことと除き、要素1と同様に調製した。

50

【0073】本発明の要素3

この要素は、カプセル化粒子1の代わりに、乾燥質量1.0gのカプセル化粒子3(19.9質量%溶液)を使用したことを除き、要素1と同様に調製した。

【0074】比較用カプセル化粒子1の合成

乾燥質量60gのNalco(商標)2329コロイド状シリカ(40質量%溶液)および150gの蒸留水を、機械式攪拌機および窒素注入口を備えた500mLの3つ口丸底フラスコ中で混合した。3.0gの3-アミノプロピルメチルジエトキシシランを1分間かけて添加した。この混合物のpHを、1モル/L(1N)のHClを用いて、ゆっくりと4.0に調整した。この分散液の粘度は、最初は上昇したけれども、酸の添加によって再び低下した。1.2gの臭化セチルトリメチルアンモニウム(CTAB)および0.6gのTriton X-100(商標)を添加した。この分散液を室温において1時間攪拌した。10

【0075】

上記溶液を恒温浴中で80に加熱し、窒素で30分間バージした。0.12gの2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニアミジン)二塩酸塩をこの反応器に添加した。この反応器に、12.7gのメタクリル酸メチル、0.26gのエチレングリコールジメタクリレート、0.24gのCTA B、0.12gの2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニアミジン)二塩酸塩、および40gの脱イオン水を含んでなるモノマー乳剤を1時間かけて供給して、上記Nalco(商標)2329をカプセル化した。得られた分散液の固形分は19.9質量%であった。20

【0076】

これらの粒子のTgは110であった。この値は、少量のエチレングリコールジメタクリレートの存在を考慮に入れて、メタクリル酸メチルから誘導されるホモポリマーのTg値に5を加えることによって得たものである。

【0077】比較用カプセル化粒子2の合成

乾燥質量60gのNalco(商標)2329コロイド状シリカ(40質量%溶液)および150gの蒸留水を、機械式攪拌機および窒素注入口を備えた500mLの3つ口丸底フラスコ中で混合した。3.0gの3-アミノプロピルメチルジエトキシシランを1分間かけて添加した。この混合物のpHを、1モル/L(1N)のHClを用いて、ゆっくりと4.0に調整した。この分散液の粘度は、最初は上昇したけれども、酸の添加によって再び低下した。1.2gの臭化セチルトリメチルアンモニウム(CTAB)および0.6gのTriton X-100(商標)を添加した。この分散液を室温において1時間攪拌した。30

【0078】

上記溶液を恒温浴中で80に加熱し、窒素で30分間バージした。0.12gの2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニアミジン)二塩酸塩をこの反応器に添加した。この反応器に、8gのメタクリル酸メチル、5gのメタクリル酸トリメチルアンモニウムエチル硫酸メチル(固形分80%)、0.24gのCTA B、0.12gの2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニアミジン)二塩酸塩、および40gの脱イオン水を含んでなるモノマー乳剤を1時間かけて供給して、上記Nalco(商標)2329をカプセル化した。得られた分散液の固形分は19.1質量%であった。40

【0079】

これらの粒子のTgは110であった。

【0080】比較用要素1

この要素は、カプセル化粒子1の代わりに、乾燥質量1.0gの比較用カプセル化粒子1(19.9質量%溶液)を使用したことを除き、要素1と同様に調製した。

【0081】比較用要素2

この要素は、カプセル化粒子1の代わりに、乾燥質量0.9gの比較用カプセル化粒子2(50

19.1質量%溶液)を使用したことを除き、要素1と同様に調製した。

【0082】

コーティング品質

上記乾燥コーティングを、亀裂欠陥について、目視評価した。結果を表IIに示す。

【0083】

【表2】

表II

記録要素	コーティング品質
1	亀裂無し
2	亀裂無し
3	亀裂無し
比較用1	若干の亀裂有り
比較用2	亀裂有り

10

【0084】

20

上記結果は、本発明の記録要素では、比較用記録要素と比較して、優秀なコーティング品質(とりわけ、亀裂が無いこと)が認められることを示している。

【0085】

画質および乾燥時間

Color Ink Cartridge S020191/IC3CL01を使用する染料系インクのためのEpson Stylus Color 740プリンターを使用して、上記記録要素上に印刷した。画像は、シアン、マゼンタ、イエロー、黒、緑、赤、および青の隣接するパッチからなり、各々のパッチは、幅が0.4cm、長さが1.0cmの長方形の形とした。隣接する色パッチの間での滲みを、定性的に評価した。第2の画像を印刷し、プリンターからの排出の直後に、軟らかい布で画像を拭った。各々の記録要素の素早く乾燥する能力を、定性的に評価した。結果を表IIIに示す。

30

【0086】

【表3】

表III

記録要素	画質	乾燥時間
1	滲み殆ど無し	瞬間的
2	滲み殆ど無し	瞬間的
3	滲み殆ど無し	瞬間的
比較用1	かなりの滲み有り	瞬間的
比較用2	かなりの滲み有り	瞬間的

40

【0087】

上記表は、本発明の記録要素が良好な画質および瞬間的な乾燥時間有することを示している。

【0088】

本発明の他の好ましい態様を、請求項との関連において、次に記載する。

50

【0089】

- [1] (a) 直径が7~40nmの一次粒径を有しており、凝集して、500nm以下となることができる無機粒子、
(b) 20~500nmの平均粒径を有するコロイド状粒子、
(c) 少なくとも20モル%のカチオン性媒染剤部分を有する水不溶性カチオン性高分子粒子、および
(d) 100未満のTgを有する有機ポリマーでカプセル化されている無機粒子、
を含む画像受容層を担持している支持体を含んでなる多孔質インクジェット記録要素。

【0090】

- [2] 前記無機粒子(a)が、ヒュームドアルミナまたはヒュームドシリカである、[1]に記載の記録要素。 10

【0091】

- [3] 前記コロイド状粒子(b)が、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、イットリア、または酸化アルミニウム三水和物である、[1]に記載の記録要素。

【0092】

- [4] 前記コロイド状粒子(b)が有機粒子である、[1]に記載の記録要素。

【0093】

- [5] 前記水不溶性カチオン性高分子粒子(c)が、第四級アンモニウム塩部分を有するポリマーを含有しているラテックスの形態である、[1]に記載の記録要素。 20

【0094】

- [6] 前記水不溶性カチオン性高分子粒子(c)が、(ビニルベンジル)トリメチル第四級アンモニウム塩部分を有するポリマーを含有しているラテックスと(ビニルベンジル)ジメチルベンジル第四級アンモニウム塩部分を有するポリマーを含有しているラテックスとの混合物を含んでなる、[1]に記載の記録要素。

【0095】

- [7] 前記水不溶性カチオン性高分子粒子(c)が、10~500nmの平均粒径を有する、[1]に記載の記録要素。

【0096】

- [8] 前記有機ポリマーでカプセル化されている無機粒子(d)が、5nm~1000nmの平均粒径を有する、[1]に記載の記録要素。 30

【0097】

- [9] 前記カプセル化粒子(d)を製造するのに使用される前記有機ポリマーのTgが、50~65である、[1]に記載の記録要素。

【0098】

- [10] I) ディジタルデータ信号に応答するインクジェットプリンターを用意する工程、
II) 前記プリンターに、[1]に記載のインクジェット記録要素を装填する工程、
III) 前記プリンターに、インクジェットインク組成物を装填する工程、および
IV) 前記ディジタルデータ信号に応答して前記インクジェットインク組成物を使用して前記画像受容層上に印刷する工程、
を含むインクジェット印刷方法。 40

フロントページの続き

(72)発明者 スリダー サダシバン
アメリカ合衆国、ニューヨーク 14607, ロチェスター, パーク アベニュー 604, アパートメント 4ビー

(72)発明者 エリザベス アン ガロ
アメリカ合衆国、ニューヨーク 14526, ペンフィールド, ブルーリッジ ロード 105

(72)発明者 リシン チュ
アメリカ合衆国、ニューヨーク 14625, ロチェスター, キーエル ドライブ 129

(72)発明者 ジョン マリオン バイアー
アメリカ合衆国、ニューヨーク 14450, フェアポート, フォーリング ブルック ロード 11

(72)発明者 デイビッド エドワード デッカー
アメリカ合衆国、ニューヨーク 14618, ロチェスター, エッジムーア ロード 51

(72)発明者 シャオル イー ワン
アメリカ合衆国、ニューヨーク 14623, ロチェスター, イースト スクエア ドライブ 112

審査官 神尾 寧

(56)参考文献 特開2000-289325(JP,A)

特開2001-10220(JP,A)

特開平11-208103(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41M 5/00

B41M 5/50

B41M 5/52