

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4331436号
(P4331436)

(45) 発行日 平成21年9月16日(2009.9.16)

(24) 登録日 平成21年6月26日(2009.6.26)

| | | |
|----------------|-------------|------------------|
| (51) Int.Cl. | | F I |
| 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) |

請求項の数 4 (全 14 頁)

| | | | |
|--------------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2002-94621 (P2002-94621) | (73) 特許権者 | 590000846 |
| (22) 出願日 | 平成14年3月29日 (2002.3.29) | | イーストマン コダック カンパニー |
| (65) 公開番号 | 特開2002-362021 (P2002-362021A) | | アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ロチェ |
| (43) 公開日 | 平成14年12月18日 (2002.12.18) | | スター ステート ストリート 343 |
| 審査請求日 | 平成17年1月31日 (2005.1.31) | (74) 代理人 | 100077517 |
| (31) 優先権主張番号 | 09/822731 | | 弁理士 石田 敬 |
| (32) 優先日 | 平成13年3月30日 (2001.3.30) | (74) 代理人 | 100092624 |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | | 弁理士 鶴田 準一 |
| (31) 優先権主張番号 | 09/822730 | (74) 代理人 | 100105706 |
| (32) 優先日 | 平成13年3月30日 (2001.3.30) | | 弁理士 竹内 浩二 |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | (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

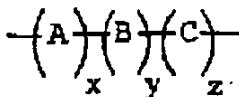
(54) 【発明の名称】 インクジェット記録要素

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリマーバインダー中に多孔性ポリマー粒子を含む画像受容層を上にも有する支持体を含んでなるインクジェット記録要素であって、前記多孔性ポリマー粒子が次式：

【化1】



(上式中、

A は少なくとも二つのエチレン系不飽和基を含む付加重合可能なモノマーの反復単位を表し、A は、次のモノマー及びそれらの混合物を含む：不飽和一価アルコールと不飽和モノカルボン酸とのエステル類；ジエン類；飽和グリコール又はジオールと不飽和モノカルボン酸とのエステル類；並びにジビニル化合物から選ばれる多官能芳香族化合物、

B は共重合可能な、
- エチレン系不飽和モノマーを表し、B は、次のモノマー類

及びその混合物を含む：アクリルモノマー類及びアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル類；同じ酸類のヒドロキシルアルキルエステル類；同じ酸類のニトリル類及びアミド類；ビニル化合物；並びに芳香族ビニル化合物、

Cはカチオン官能基を有するスチレン系又はアクリル系反復単位を表し、Cは、次のモノマー及びその混合物を含む：窒素上の3つの他のリガンドが任意のアルキル基又は環状アミン類を含めた炭素環式基であるビニルベンジルアンモニウム塩類、対イオンはハライド、スルホネート、ホスフェート、スルフェート等となることができる；窒素にアクリル官能基を結合するアルキル基が2以上の炭素原子長となることができ、他の3つの窒素リガンドが、任意のアルキル基又は環状アミン類を含めた炭素環式基となることができ、他の3つのリガンドが任意の芳香族基又はアルキル基であるホスホニウム塩類；から成る群より選ばれるカチオン性エチレン系不飽和モノマー類、

xは27～99モル%であり、

yは最大72モル%であり、そして

zは1～73モル%である)

を有し、

前記多孔性ポリマー粒子が、水性媒体中に、前記Aモノマー、前記Bモノマー、及び前記Cモノマー又は前記Cモノマーに変換されることができ、並びにポロゲンの小滴の懸濁物又は分散物を形成すること、そして

多孔性ポリマー粒子を形成するために前記モノマー類を重合させること
によって製造されており、

当該ポリマー粒子が、比表面積で測定して、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 超の多孔度を有している
インクジェット記録要素。

【請求項2】

前記カチオン官能基が、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニルベンジル-N-ブチルイミダゾリウムクロライド、ビニルベンジルジメチルドデシルアンモニウムクロライド又はビニルベンジル-ジメチルオクタデシルアンモニウムクロライドである請求項1記載の要素。

【請求項3】

前記Aが、エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメチルアクリレート又はジビニルベンゼンである請求項1又は2記載の要素。

【請求項4】

前記Bが、スチレン、ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、クロロメチルスチレン、メタクリル酸又はメチルメタクリレートである請求項1～3のいずれか一項に記載の要素。

【発明の詳細な説明】

【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に関する。より具体的には、本発明は多孔性ポリマー粒子を含有する記録要素及びその要素を用いる印刷方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

典型的なインクジェット記録もしくは印刷システムでは、インク液滴を、高速でノズルからから記録要素もしくは記録媒体に向けて噴射し、媒体上に画像を生成する。インク液滴、即ち記録液体は、一般的に、色素もしくは顔料のような記録薬剤、及び大量の溶剤を含んでなっている。溶剤、即ちキャリア液体は、一般的に、水、有機材料（例えば、一価アルコール、多価アルコール）又はそれらの混合物から作られる。

【0003】

インクジェット記録要素は、一般的に、少なくとも一方の支持体面にインク受容層もしくは画像形成層を有する支持体を含んでなり、反射させて見ることを意図するもの（不透明支持体を有する）、及び透過光によって見ることを意図するもの（透明支持体を有する）が含まれる。

【0004】

インクジェット装置に用いる広範な多種多様のタイプの画像記録要素が従来提案されているが、この技術分野には多くの未解決の問題があり、また、これらの画像記録要素の商業的な有用性を制限している既知製品の多くの欠陥が存在する。

【0005】

そのような画像記録要素上に写真品質画像を実現し且つ維持するために、インクジェット記録要素は、次の要求を満たさせねばならないことがよく知られている：

- ・不均一濃度をもたらすパドリング（即ち、隣接するインクドットの合体）しないように、容易に濡れること。
- ・画像にじみを示さないこと。
- ・高濃度のインクを吸収し、連続するプリントもしくは他の面と重ねた場合に要素がお互いにブロッキングするのを防止するために急速に乾燥する能力を示すこと。
- ・支持体及び/又は層（複数でもよい）との相互作用による、不連続点もしくは欠陥、例えば、クラッキング、撥水性、コームライン等を示さないこと。
- ・色素が結晶化を起こす自由表面での凝集（これにより、画像領域において、ブルームもしくはブロンズを生じる）を、吸収されなかった色素がおこさないこと。
- ・水との接触又はデーライト、タングステン光、もしくは蛍光灯による照射に由来する褪色を避けるために最適な画像堅牢性を有すること。

【0006】

ほとんど瞬時のインク乾燥時間と良好な画質と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、記録要素が適応する必要があるインク組成物及びインク容量の範囲は広範であるので、インクジェット記録媒体のこれらの要件を同時に達成することは困難である。

【0007】

多孔性又は非多孔性支持体の片面又は両面上の好適な画像受容層として作用する多孔性又は非多孔性の単層又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。非多孔性コーティングを用いる記録要素は一般的に良好な画質を有するが、インク乾燥時間が劣る。多孔性コーティングを用いる記録要素は優れた乾燥時間を示すが、一般的に画質が悪く、クラッキング及びフレーキングする傾向がある。

【0008】

特開平7-137433号公報はカチオン基を有するポリエステル系の中空の多孔性樹脂粒子を有するインクジェット記録紙に関する。しかし、ポリエステル樹脂に限定されない、カチオン基を有する多孔性樹脂粒子を提供することが望ましい。

【0009】

特開平2000-203154号公報は、カチオン性界面活性剤を吸着させることによってカチオン性にすることができる多孔性有機粒子を含むインクジェット記録シートに関する。しかし、これらの粒子に関しては、そのカチオン官能基がポリマー構造の一部では無く、その表面に吸着されている（化学結合でない）だけであるので、製造時、保存時又は画像形成時に粒子表面から脱着される場合があるという問題点がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高速インク乾燥時間を有するインクジェット記録要素を提供することである。本発明のもう一つの目的は、インクジェットインクを結合することによって良好な水堅牢性を有する多孔性受容体を提供する、イオン官能基を有する多孔性粒子を有するインクジェット記録要素を提供することである。本発明のさらにもう一つの目的は、低粒子凝集であってクラッキング及びフレーキングが容認できる優れたコーティング品質を有す

10

20

30

40

50

るインクジェット記録要素を提供することである。上記要素を用いる印刷方法を提供することも本発明の目的である。

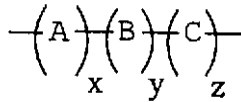
【0011】

【課題を解決するための手段】

上記目的を、ポリマーバインダー中にある多孔性ポリマー粒子を含む画像受容層を上にも有する支持体を含んでなるインクジェット記録要素であって、前記多孔性ポリマー粒子が次式：

【0012】

【化2】



【0013】

(上式中、Aは少なくとも二つのエチレン系不飽和基を含む付加重合可能なモノマーの反復単位を表し、Aは、次のモノマー及びそれらの混合物を含む：不飽和一価アルコールと不飽和モノカルボン酸とのエステル類；ジエン類；飽和グリコール又はジオールと不飽和モノカルボン酸とのエステル類；並びにジビニル化合物から選ばれる多官能芳香族化合物、

Bは共重合可能な、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ エチレン系不飽和モノマーを表し、Bは、次のモノマー類及びその混合物を含む：アクリルモノマー類及びアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル類；同じ酸類のヒドロキシアルキルエステル類；同じ酸類のニトリル類及びアミド類；ビニル化合物；並びに芳香族ビニル化合物、

Cはカチオン官能基を有するスチレン系又はアクリル系反復単位を表し、Cは、次のモノマー及びその混合物を含む：窒素上の3つの他のリガンドが任意のアルキル基又は環状アミン類を含めた炭素環式基であるビニルベンジルアンモニウム塩類、対イオンはハライド、スルホネート、ホスフェート、スルフェート等となることができる；窒素にアクリル官能基を結合するアルキル基が2以上の炭素原子長となることができ、他の3つの窒素リガンドが、任意のアルキル基又は環状アミン類を含めた炭素環式基となることができるアクリレート及びメタクリレートアンモニウム塩類；並びにビニルトリフェニル・ホスホニウムブロミド、ビニルベンジルトリフェニルホスホニウムトシレート、及び他の3つのリンリガンドが任意の芳香族基又はアルキル基であるホスホニウム塩類；から成る群より選ばれるカチオン性エチレン系不飽和モノマー類、

xは27～99モル%であり、

yは最大72モル%であり、そして

zは1～73モル%である)を有し、

前記多孔性ポリマー粒子が、水性媒体中に、前記Aモノマー、前記Bモノマー、及び前記Cモノマー又は前記Cモノマーに変換されることができるモノマー、並びにポロゲンの小滴の懸濁物又は分散物を形成すること、そして多孔性ポリマー粒子を形成するために前記モノマー類を重合させること

によって製造されており、当該ポリマー粒子が、比表面積で測定して、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 超の多孔度を有しているインクジェット記録要素を含む本発明によって達成する。

【0014】

本発明を用いることによって、従来の要素よりも良好な乾燥時間、耐水性及びコーティング品質(クラッキング及びフレーキング)を有し、同時に良好な画質を提供するインクジェット記録要素が得られる。

【0015】

本発明の好ましい態様では、xは55～99モル%であり、yは0～44モル%であり、

10

20

30

40

50

そしてzは1～45モル%である。

【0016】

本発明のもう一つの態様は、

- A) デジタル信号に応答するインクジェットプリンターを用意すること
 - B) 上記インクジェット受容要素を前記プリンターに搭載すること、
 - C) インクジェットインク組成物を前記プリンターに搭載すること、そして
 - D) 前記デジタル信号に応答して前記インクジェットインク組成物を用いて前記画像受容層に印刷すること
- の各工程を含んで成るインクジェット印刷方法に関する。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明のインクジェット記録要素に用いられる支持体は不透明、半透明又は透明となることができる。例えば、普通紙、樹脂コート紙、ポリエステル系樹脂（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及び二酢酸ポリエステル）、ポリカーボネート系樹脂、フッ素系樹脂（例えば、テトラフルオロエチレン）を含む種々のプラスチック、金属箔、種々のガラス材料、種々のポイドを有するか又は充填剤入り不透明プラスチック等となることができる。好ましい態様では、支持体は紙又はポイドを有するプラスチック材料である。本発明に用いられる支持体の厚みは、12～500μm、好ましくは75～300μmとなることができる。

【0018】

本発明に用いる多孔性ポリマー粒子は、多孔性ビーズ、多孔性の不規則形状粒子の形態であるか、又はエマルジョン粒子の凝集体であって、イオン官能基を有する。

【0019】

上述の単位Aとして用いることができる好適な付加重合可能なモノマーは、少なくとも二つのエチレン系不飽和基を有し、例えば、次のモノマー及びそれらの混合物を含むことができる：不飽和一価アルコールと不飽和モノカルボン酸とのエステル類（例えば、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、ブテニルアクリレート、ウンデセニルアクリレート、ウンデセニルメタクリレート、ビニルアクリレート、及びビニルメタクリレート）、ジエン類（例えば、ブタジエン及びイソプレン）、飽和グリコール又はジオールと不飽和モノカルボン酸とのエステル類（例えば、エチレングリコールジアクリレート、エ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、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ペンタエリトリールテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート）、並びに多官能芳香族化合物（例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンもしくはそれらの誘導体か、又はジビニルスルフィドもしくはジビニルスルホン化合物等の他のジビニル化合物）等。好ましくは、Aは、エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメチルアクリレート又はジビニルベンゼンを包含する。最も好ましくは、Aはジビニルベンゼン又はエチレングリコールジメタクリレートである。

【0020】

上記単位Bとして使用可能な、-エチレン系不飽和モノマーには、例えば、以下のモノマー類及びその混合物が含まれる：アクリルモノマー類、例えば、アクリル酸、又はメタクリル酸及びそれらのアルキルエステル類（例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、ラウリルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ノニルアクリレート、ベンジルメタクリレート；同じ酸類のヒドロキシアルキルエステル類、例えば、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クリレート、及び2-ヒドロキシプロピルメタクリレート；同じ酸類のニトリル類及びアミド類、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、t-ブチルアクリルアミド及びメタクリルアミド；ビニル化合物、例えば、酢酸ビニル

10

20

30

40

50

、プロピオン酸ビニル、塩化ビニリデン、塩化ビニル、及び芳香族ビニル化合物、例えばスチレン、*t*-ブチルスチレン、エチルビニルベンゼン、クロロメチルスチレン、ビニルトルエン、スチレンスルホニルクロライド、ビニルピリジン、及びビニルイミダゾール；ジアルキルエステル類、例えば、マレイン酸ジアルキル、イタコン酸ジアルキル、メチレン-マロン酸ジアルキル等。好ましくは、Bはスチレン、ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、クロロメチルスチレン、メタクリル酸又はメチルメタクリレートである。

【0021】

上記Cのスチレン系又はアクリル系反復単位は、重合反応を生き抜く実質的に永久の電荷を運ぶ前もって形成されたイオン性モノマーを得ることができるイオン官能基を有する。

10

【0022】

あるいは、形成された多孔性ポリマー粒子中の官能基をイオン性とするように変えてもよい。例えば、ピリジンを酸でプロトン化して第四級窒素を形成してもよく、アミン基をクロロアルカンで第四級化してもよく、カルボン酸基をアミン又はアルカリ金属水酸化物で中和してカルボン酸アニオンを形成してもよく、クロロメチル基をアミンと反応させて第四級アンモニウム基を形成してもよい。形成された多孔性ポリマービーズ中の官能基を変えることが好ましい。

【0023】

単位Cとして用いることができる前もって形成されたイオン官能基を有する好適な重合可能な、 C_2 -エチレン系不飽和モノマー類には次のモノマー又はその混合物が含まれる：カチオン性エチレン系不飽和モノマー類、例えば、ビニルベンジルトリメチル-アンモニウムクロライド、ビニルベンジルジメチル-ドデシルアンモニウムクロライド、窒素上の3つの他のリガンドが、任意のアルキル又は炭素環式基（環状アミン類、例えばピペリジンを含む）である別のビニルベンジルアンモニウム塩類、対イオンはハライド、スルホネート、ホスフェート、スルフェート等となることができる；[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]トリメチル-アンモニウムクロライド、[2-(アクリロイルオキシ)エチル]-トリメチルアンモニウム*p*-トルエン-スルホネート、及び窒素にアクリル官能基を結合するアルキル基が2以上の炭素原子長となることができ、他の3つの窒素リガンドが、任意のアルキル又は炭素環式基（環状アミン類、例えばピペリジンを含む）及びベンジルとなることができる別のアクリレート及びメタクリレートアンモニウム塩類；4-ビニル-1-メチルピリジニウムメチルスルフェート、3-メチル-1-ビニルイミダゾリウムメトスルフェート、及び他の窒素リガンドが任意のアルキル又はシクロアルキル基である別のビニルピリジニウム及びビニルイミダゾリウム塩類；ビニルトリフェニル-ホスホニウムプロミド、ビニルベンジルトリフェニルホスホニウムトシレート、及び他の3つのリン（phosphorous）リガンドが任意の芳香族基又はアルキル基である別のホスホニウム塩類。好ましい態様では、カチオン官能基は、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニルベンジル-N-ブチルイミダゾリウムクロライド、ビニルベンジルジメチルドデシルアンモニウムクロライド又はビニルベンジル-ジメチルオクタデシルアンモニウムクロライドである。

20

30

【0024】

単位Cとして用いることができる前もって形成されたイオン官能基を有する他の好適な重合可能な、 C_2 -エチレン系不飽和モノマー類には次のモノマー又はその混合物が含まれる：アニオン性エチレン系不飽和モノマー類、例えば、2-ホスファトエチルアクリレートカリウム塩、3-ホスファトプロピルメタクリレートアンモニウム塩、及びホスフェート官能基にアクリル官能基を結合するアルキル基が2以上の炭素原子長となることができるアルキルホスホネートの別のアクリル及びメタクリルメタクリルエステル、対イオンはアルカリ金属カチオン、第四級アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン等と成ることができる；メタクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、及びカルボン酸の別の塩類；スチレンスルホン酸アンモニウム塩、メチルトリフェニルホスホニウムスチレンスルホネート、及び別のスチレンスルホン酸塩類；2-スルホエチルメタクリレートピリジニウム

40

50

塩、3-スルホプロピルアクリレートトリチウム塩、並びにアルキルスルホネートの別のアクリル酸及びメタクリル酸エステル類；並びにエチレンスルホン酸ナトリウム塩等の別のスルホネート類。好ましい態様では、アニオン官能基はメタクリル酸のトリメチルアンモニウム塩、メタクリル酸のジメチルベンジルアンモニウム塩、メタクリル酸のジメチルドデシルアンモニウム塩又はスチレンスルホン酸のメチルトリオクチルアンモニウム塩。

【0025】

反復単位Cが多孔性ポリマーが調製された後形成される場合、多孔性ポリマー粒子の単位A又は単位Bの全部又はいくらかを、それら（又はそれらの一部）をイオン性にするために変えてもよい。前述のカチオン及びアニオン官能基の全てを、非イオン性多孔性ポリマー粒子を改質することによって導入することができる。

10

【0026】

本発明に用いる多孔性ポリマー粒子を、例えば、多孔性有機化合物の粉末化及び分級、有機モノマーの乳化、懸濁及び分散重合、有機化合物を含有する溶液のスプレー乾燥、又は水不混和性溶剤に有機材料を溶解し、その溶液を水性溶液中への微液滴として分散させ、そして蒸発又は好適な技法による溶媒除去からなるポリマー懸濁技法によって調製することができる。バルク、乳化、分散、及び懸濁重合方法はポリマー分野の当業者には周知であり、G. Odianの「Principles of Polymerization」、第2版、Wiley(1981)及びW.P. Sorenson及びT.W. Campbellの「Preparation Method of Polymer Chemistry」、第2版、Wiley(1968)のような教科書に記載されている。

【0027】

多孔性ポリマー粒子を合成する技法は、例えば、米国特許第5,840,293号、同第5,993,805号、同第5,403,870号、及び同第5,599,889号明細書、並びに特開平5-222108号公報に記載されている。例えば、不活性流体又はポロゲン（porogen）を多孔性ポリマー粒子を作製するのに用いるモノマーと混合することができる。重合が完了した後、生じたポリマー粒子はこのポリマーがポロゲンの周りに形成されそれによって多孔性網状構造を形成しているので、この時点で実質的に多孔性である。この技法は前掲の米国特許第5,840,293号明細書に詳細に記載されている。

20

【0028】

本発明に用いる多孔性ポリマー粒子を調製する好ましい方法は、架橋モノマーA、イオン官能基を有するモノマー又はイオン官能基に変換される基を有するモノマー、及び水性媒体中のポロゲンを含有するエチレン系不飽和モノマー小滴の懸濁物又は分散物を作製すること、モノマーを重合させて多孔性ポリマー粒子を形成すること、そして必要に応じて、バキュームストリッピングでポロゲンを除去することを含む。本発明の好ましい態様では、このようにして調製された粒子は $100\text{ m}^2/\text{g}$ 超の比表面積で測定される多孔度を有する。通常、表面積は当業者に既知のB.E.T.窒素分析によって測定される。

30

【0029】

本発明に用いられる多孔性ポリマー粒子を、米国特許第5,288,598号、同第5,378,577号、同第5,563,226号、及び同第5,750,378号明細書に記載するようにコロイド状無機粒子の層で被覆してもよい。多孔性ポリマー粒子を、米国特許第5,279,934号明細書に記載するようにコロイド状ポリマーラテックス粒子の層で被覆してもよい。

40

【0030】

本発明に用いる多孔性ポリマー粒子は一般的に、 $0.05\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ から $5\text{ }\mu\text{m}$ の中央値直径を有する。中央値直径を、体積基準で測定した粒径分布の統計的平均値と定義する。中央値直径測定の詳細は、T. Allenの「Particle Size Measurement」、第4版、Chapman and Hall, (1990)を参照されたい。

【0031】

上述したように、本発明に用いるポリマー粒子は多孔性である。多孔性とは、粒子がポイドを有しているか、又は液体に対して浸透性であることを意味する。これらの粒子は平滑面を有してもよく、粗面を有してもよい。

【0032】

50

本発明に用いられるポリマーバインダーは、ポリビニルアルコール、ゼラチン、セルロースエーテル、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド等を含んで成っていてもよい。本発明の好ましい態様では、バインダーに対する粒子の比は2 : 1 ~ 15 : 1である。

【0033】

画像受容層は、硝酸等のpH改良剤、架橋剤、レオロジー改良剤、界面活性剤、UV吸収剤、殺生剤、滑剤、水分散性ラテックス、媒染剤、色素、蛍光増白剤、等も含有することができる。

【0034】

画像受容層を通常の前計量又は後計量コーティング法、例えば、ブレード、エアナイフ、ロッド、ロール、スロットダイ、カーテン、スライド等で片面又は両面に適用することができる。コーティング方法の選択は、操作の経済性から決定され、次にコーティング固形物、コーティング粘度、及びコーティング速度等の配合物仕様を決定する。

【0035】

画像受容層の厚みは5 ~ 100 μm 、好ましくは10 ~ 50 μm の範囲となることができる。必要なコーティング厚は、インク溶剤吸収の溜めとして作用するコーティングの必要性から決定される。

【0036】

本発明の記録要素を像形成するために用いられるインクジェットインクは当該技術分野では周知である。一般的に、インクジェット印刷に使用されるインク組成物は、溶剤又はキャリア液体、色素又は顔料、保湿剤、有機溶剤、洗浄剤、増粘剤、保恒剤、等を含んで成る液体組成物である。溶剤又はキャリア液体は、単に水となるか、又は多価アルコール等の他の水混和性溶剤と混合した水となることができる。多価アルコール等の有機物質が主たるキャリア又は溶剤液体であるインクも用いることができる。特に有用なものは、水と多価アルコールとの混合溶剤である。そのような組成物に使用される色素は、一般的に、水溶性の直接色素又は酸タイプ色素である。そのような液体組成物は、例えば、米国特許第4,381,946号、同第4,239,543号及び同第4,781,758号明細書を含む従来技術文献に多数記載されている。

【0037】

【実施例】

次の例により本発明をさらに具体的に説明する。

調製C1：対照ポリマー粒子（イオン官能基が無い）の合成

ビーカーに以下の成分を加えた：モノマー混合物としてメタクリル酸53g及びエチレングリコールジメタクリレート208g、ポロゲンとしてトルエン132g、ヘキサデカン8g、並びに2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(Vazo 52(商標)、DuPont Corp)3.9g。これらの成分を全ての固形分が溶解するまで攪拌した。

【0038】

この溶液に、水1200g中、アルキル(C₁₄50%、C₁₆10%、C₁₂40%)ジメチルベンジルアンモニウムクロライド(Barquat MB-50(商標)、Lonza Inc.)1.6gの混合物を加え、10%塩酸でpH=2.5に調節した。そして、この混合物をマリンプロップ型攪拌機で5分間攪拌して、粗エマルジョンを形成させた。この粗エマルジョンを3600回転/分、0.25mmギャップ、及び処理量3.8kg/分に設定したGaulin(商標)コロイドミルに通した。

【0039】

得られたモノマー小滴分散物を2リットル三口丸底フラスコに入れた。このフラスコを50の定温浴に置き、この分散物を正圧窒素下で130回転/分で16時間攪拌してこのモノマー小滴を多孔性ポリマー粒子に重合させた。この生成物を粗いフィルターにかけ塊を除去した。次に、MAZU(商標)消泡剤(BASF Corp.)0.6gを加え、60で減圧下でトルエンと少量の水を留去すると28.9%の固形分を生じた。粒径分析器Horiba LA-920(商標)でこの多孔性ポリマー粒子を測定すると、中央値直径が1.5 μm であることが分かった。pHを測定すると3.3であることが分かった。この分散物の乾燥部分を

10

20

30

40

50

、Quantachrome Corp., NOVA (商標) 分析器を用いたB.E.T. Multipointで分析すると、比表面積は $21 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0040】

調製1：イオン官能基を有する多孔性ポリマー粒子（本発明）

上記調製C1のところで記載した分散物を、イオン官能基を形成させるためにトリメチルアミンと反応させて改質した。pHを測定すると6.9であった。測定するとこの分散物は固形分28.9%であった。粒径分析器Horiba LA-920(商標)でこの多孔性ポリマー粒子を測定すると、中央値直径は $1.5 \mu\text{m}$ であった。

【0041】

調製2：イオン官能基を有する多孔性ポリマー粒子（本発明）

上記調製C1のところで記載した分散物を、イオン官能基を形成させるためにN,N-ジメチル-N-ベンジルアミンと反応させて改質した。pHを測定すると6.4であった。測定するとこの分散物は固形分29.7%であった。粒径分析器Horiba LA-920(商標)でこの多孔性ポリマー粒子を測定すると、中央値直径は $1.5 \mu\text{m}$ であった。

【0042】

調製C2：対照ポリマー粒子（イオン官能基が無い）の合成

ビーカーに以下の成分を加えた：モノマー混合物としてジビニルベンゼン(DVB-HP(商標)、Dow Chemical Corp.) 321.6 g 及びメタクリル酸 80.4 g 、ポロゲンとしてトルエン 77.4 g 、ヘキサデカン 24 g 、並びに2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)(Vazo 52(商標)) 6.0 g 。これらの成分を全ての固形分が溶解する

まで攪拌した。

【0043】

この溶液に、水 2070 g 中、酢酸ナトリウム三水和物 22.5 g 、酢酸 45.0 g 、メチルアミノエタノール及びアジピン酸の低分子量コポリマー 51.9 g 、並びに50%コロイド状シリカ(Ludox TM(商標)、DuPont Corp.) 624 g の混合物を加えた。そして、この混合物をマリンプロップ型攪拌機で5分間攪拌して、粗エマルジョンを形成させた。この粗エマルジョンを $240 \text{ kg}/\text{cm}^2$ でGaulin(商標)ホモジナイザーに通した。

【0044】

得られたモノマー小滴分散物を5リットル三口丸底フラスコに入れた。このフラスコを50の定温浴に置き、この分散物を正圧窒素下で125回転/分で16時間攪拌してこのモノマー小滴を多孔性ポリマー粒子に重合させた。この生成物を粗いフィルターにかけ塊を除去した。次に、60で減圧下でトルエンと少量の水を留去すると24.6%の固形分を生じた。粒径分析器Horiba LA-920(商標)でこの多孔性ポリマー粒子を測定すると、中央値直径が $1.3 \mu\text{m}$ であることが分かった。pHを測定すると4.3であることが分かった。この分散物の乾燥部分を、Quantachrome Corp., NOVA(商標)分析器を用いたB.E.T. Multipointで分析すると、比表面積は $221.98 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0045】

調製3：イオン官能基を有する多孔性ポリマー粒子（本発明）

上記調製C2のところで記載した分散物を、イオン官能基を形成させるためにN,N-ジメチル-N-ドデシルアミン 70.9 g と反応させて改質した。pHを測定すると6.1であった。測定するとこの分散物は固形分26.4%であった。粒径分析器Horiba LA-920(商標)でこの多孔性ポリマー粒子を測定すると、中央値直径は $1.7 \mu\text{m}$ であった。この分散物の乾燥部分を、Quantachrome Corp., NOVA(商標)分析器を用いたB.E.T. Multipointで分析すると、比表面積は $137 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0046】

調製C3：対照ポリマー粒子（イオン官能基が無い）の合成

ビーカーに以下の成分を加えた：モノマー混合物としてジビニルベンゼン(DVB-HP(商標)) 134 g 、ポロゲンとしてトルエン 258 g 、ヘキサデカン 8 g 、及び2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)(Vazo 52(商標)) 2.0 g 。これらの成分を全ての固形分が溶解するまで攪拌した。

10

20

30

40

50

【0047】

この溶液に、水690g中、酢酸ナトリウム三水和物7.5g、酢酸15.0g、メチルアミノエタノール及びアジピン酸の低分子量コポリマー17.3g、並びに50%シリカ(Ludox TM(商標))208gの混合物を加えた。そして、この混合物をマリンプロップ型攪拌機で5分間攪拌して、粗エマルジョンを形成させた。この粗エマルジョンを225kg/cm²でGaulin(商標)ホモジナイザーに通した。

【0048】

得られたモノマー小滴分散物を2リットル三口丸底フラスコに入れた。このフラスコを50の定温浴に置き、この分散物を正圧窒素下で150回転/分で16時間攪拌してこのモノマー小滴を多孔性ポリマー粒子に重合させた。60で減圧下でトルエンと少量の水を留去した。生成物を粗いフィルターでろ過して塊を除去すると、23.4%の固形分を生じた。粒径分析器Horiba LA-920(商標)でこの多孔性ポリマー粒子を測定すると、中央値直径が1.0μmであることが分かった。

10

【0049】

調製4：イオン官能基を有する多孔性ポリマー粒子(本発明)

ビーカーに以下の成分を加えた：モノマー混合物としてジビニルベンゼン(DVB-HP(商標))107.2g及びクロロメチルスチレン26.8g、ポロゲンとしてトルエン258g、ヘキサデカン8g、並びに2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(Vazo 52(商標))2.0g。これらの成分を全ての固形分が溶解するまで攪拌した。

【0050】

この溶液に、水690g中、酢酸ナトリウム三水和物7.5g、酢酸15.0g、メチルアミノエタノール及びアジピン酸の低分子量コポリマー17.3g、並びに50%シリカ(Ludox TM(商標))208gの混合物を加えた。そして、この混合物をマリンプロップ型攪拌機で5分間攪拌して、粗エマルジョンを形成させた。この粗エマルジョンを225kg/cm²でGaulin(商標)ホモジナイザーに通した。

20

【0051】

得られたモノマー小滴分散物を2リットル三口丸底フラスコに入れた。このフラスコを50の定温浴に置き、この分散物を正圧窒素下で150回転/分で16時間攪拌してこのモノマー小滴を多孔性ポリマー粒子に重合させた。60で減圧下でトルエンと少量の水を留去した。生成物を粗いフィルターでろ過して塊を除去すると、22.7%の固形分を生じた。粒径分析器Horiba LA-920(商標)でこの多孔性ポリマー粒子を測定すると、中央値直径が1.0μmであることが分かった。

30

【0052】

上記分散物の3つの345gアリコート、それぞれパドル攪拌機とコンデンサーを装備した3つの1リットル三口丸底フラスコに入れた。そのうちの2つを調製5及び6に用いるために取りおいた。3番目のアリコートにトリメチルアミンの25質量%水溶液50mL及び蒸留水250gを入れた。この分散物を攪拌し、60で一晩加熱した。未反応トリメチルアミンを60減圧下で留去し、pHを測定すると7.5であった。生成物を粗いフィルターでろ過して塊を除去した。最終生成物は固形分12.4%であった。粒径分析器Horiba LA-920(商標)でこの多孔性ポリマー粒子を測定すると、中央値直径が1.2μmであることが分かった。この分散物の乾燥部分を、Quantachrome Corp., NOVA(商標)分析器を用いたB.E.T. Multipointで分析すると、比表面積は165m²/gであった。

40

【0053】

調製5：イオン官能基を有する多孔性ポリマー粒子(本発明)

調製4に由来する分散物345gを入れた残りの一方の三口丸底フラスコに、N-ブチルイミダゾール11.2g及び蒸留水300gを入れた。この分散物を攪拌し、60で一晩加熱した。生成物を粗いフィルターでろ過して塊を除去した。最終生成物は固形分13.5%、pH6.5であった。粒径分析器Horiba LA-920(商標)でこの多孔性ポリマー粒子を測定すると、中央値直径が1.2μmであることが分かった。

50

【0054】

調製6：イオン官能基を有する多孔性ポリマー粒子（本発明）

調製4に由来する分散物345gを入れた残りの三口丸底フラスコに、ジメチルドデシルアミン19.2g及び蒸留水250gを入れた。この分散物を攪拌し、60で一晚加熱した。生成物を粗いフィルターでろ過して塊を除去した。最終生成物は固形分12.4%、pH6.5であった。粒径分析器Horiba LA-920（商標）でこの多孔性ポリマー粒子を測定すると、中央値直径が1.5 μ mであることが分かった。

【0055】

調製7：イオン官能基を有する多孔性ポリマー粒子（本発明）

ビーカーに以下の成分を加えた：モノマー混合物としてエチレングリコールジメタクリレート107.2g及びN-ビニルベンジル-N,N-ジメチル-N-オクタデシルアンモニウムクロライド26.8g、ポロゲンとして酢酸プロピル62g、ヘキサデカン4g、並びに2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(Vazo 52(商標))2.25g。これらの成分を全ての固形分が溶解するまで攪拌した。

【0056】

この溶液に、水600g中、Barquat MB-50（商標）0.8gの混合物を加えた。そして、この混合物をマリンプロップ型攪拌機で5分間攪拌して、粗エマルジョンを形成させた。粗エマルジョンを3650回転/分、0.17mmギャップ、及び処理量3.8kg/分に設定したGaulin（商標）コロイドミルに通した。

【0057】

得られたモノマー小滴分散物を2リットル三口丸底フラスコに入れた。このフラスコを50の定温浴に置き、この分散物を正圧窒素下で140回転/分で16時間攪拌してこのモノマー小滴を多孔性ポリマー粒子に重合させた。60で減圧下で酢酸プロピルと少量の水を留去した。生成物を粗いフィルターでろ過して塊を除去した。最終生成物は固形分15.2%であった。粒径分析器Horiba LA-920（商標）でこの多孔性ポリマー粒子を測定すると、中央値直径が0.74 μ mであることが分かった。

【0058】

調製8：イオン官能基を有する多孔性ポリマー粒子（本発明）

ビーカーに以下の成分を加えた：モノマー混合物としてエチレングリコールジメタクリレート234g及びメチルトリオクチルアンモニウムスチレンスルホネート26g、ポロゲンとしてトルエン132g、ヘキサデカン8g、並びに2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(Vazo 52(商標))3.9g。これらの成分を全ての固形分が溶解するまで攪拌した。

【0059】

この溶液に、ドデシルベンゼンスルホネート24g及び水1200gの混合物を加えた。そして、この混合物をマリンプロップ型攪拌機で5分間攪拌して、粗エマルジョンを形成させた。この粗エマルジョンを420kg/cm²でGaulin（商標）ホモジナイザーに通した。

【0060】

得られたモノマー小滴分散物を2リットル三口丸底フラスコに入れた。このフラスコを50の定温浴に置き、この分散物を正圧窒素下で130回転/分で16時間攪拌してこのモノマー小滴を多孔性ポリマー粒子に重合させた。60で減圧下でトルエンと少量の水を留去した。生成物を粗いフィルターでろ過して塊を除去した。最終生成物は固形分13.5%であった。粒径分析器Horiba LA-920（商標）でこの多孔性ポリマー粒子を測定すると、中央値直径が0.17 μ mであることが分かった。

【0061】

要素のコーティング対照要素C-1

調製C1の対照多孔性ポリマー粒子とGohsenol GH23（商標）（Gohsen Nippon of Japan）を用いるポリビニルアルコールバインダーとを一緒に混合することによって、コーティ

10

20

30

40

50

ング溶液を調製した。得られたコーティング溶液は固形分 15% 及び水 85% であり、固形分は 85% が多孔性ポリマー粒子であり、15% がポリビニルアルコールであった。この溶液をコーティング前に 40 で約 30 分間攪拌した。

【0062】

そして、この溶液をコロナ放電処理した写真グレードのポリエチレンコート紙上に、巻取ワイヤ計量ロッドを用いて、湿潤レイダウン 120 μm までコートし、60 で 30 分間オープン乾燥した。この要素を乾燥厚 18 μm でコートした。

【0063】

対照要素 C - 2

コーティング溶液を調製 C 2 を使って作製した以外は、対照要素 C - 1 と同じようにこの要素を調製した。

10

対照要素 C - 3

コーティング溶液を調製 C 3 を使って作製した以外は、対照要素 C - 1 と同じようにこの要素を調製した。

要素 1 ~ 8 (本発明)

コーティング溶液を調製 1 ~ 8 をそれぞれ使って作製した以外は、対照要素 C - 1 と同じようにこれらの要素を調製した。

【0064】

クラッキング、粒子凝集、コーティングフレーキング、コーティング均一性又は平滑性を探して、上述のようにコートした要素を目で見てコーティング品質を検査した。表 I に示す評価を用いて、結果を表 III に示す。等級 1 及び 2 は受け入れられるが、等級 3 ~ 5 は受け入れられない。

20

【0065】

【表 1】

表 1

| 等級 | コーティング欠陥 |
|----|--------------------------------|
| 1 | クラック無し、フレーク無し、均一コーティング |
| 2 | 非常に僅かなクラック有り、非常に僅かな粒子凝集有り |
| 3 | 少しクラック有り、フレーク無し、少し粒子凝集有り |
| 4 | クラッキングがひどい、少しフレーク有り、粒子凝集が多い |
| 5 | 大きなクラック有り、コーティングがはげ落ちる、粒子凝集が多い |

30

【0066】

水堅牢性評価

Epson 870 インクジェットプリンターを用いて、シアン、マゼンタ、イエロー、及びブラックのパッチを 50% インクレイダウンで印刷した。この画像を 24 時間乾燥させた。2 ミリリットルの蒸留水滴を各パッチ上に 60 秒間置き、その後ティッシュを使ってこすった。画像に与える損傷及びコーティングを目で観察し、表 II に従って等級分けした。結果を表 III に示す。等級 1 ~ 3 は受け入れられるが、等級 4 ~ 5 は受け入れられない。

40

【0067】

【表 2】

表II

| 等級 | 水による損傷 |
|----|------------------------------|
| 1 | 画像又はコーティングに損傷無し |
| 2 | 僅かな画像損傷有り、「汚れ」あり、コーティング損傷無し |
| 3 | 僅かにインクの無い画像損傷有り、コーティング損傷無し |
| 4 | 多くのインク剥離と画像損傷有り、少しコーティング損傷有り |
| 5 | インクとコーティングが剥離して、画像が除去されている |

10

【0068】

要素の評価

上記要素を評価した。結果を以下のように示す。

【表3】

表III

| 要素 | コーティング品質 | 水堅牢性 |
|-------|----------|------|
| 対照C-1 | 2 | 5 |
| 1 | 1 | 3 |
| 2 | 1 | 3 |
| | | |
| 対照C-2 | 2 | 5 |
| 3 | 1 | 2 |
| | | |
| 対照C-3 | 2 | 4 |
| 4 | 1 | 2 |
| 5 | 1 | 2 |
| 6 | 2 | 2 |
| 7 | 2 | 2 |
| 8 | 1 | 2 |

20

30

【0069】

上記結果は、対照要素C-1～C-3は水堅牢性が受け入れられず、本発明要素1～8は

40

コーティング品質及び水堅牢性ともに受け入れることができることを示す。

フロントページの続き

- (74)代理人 100081330
弁理士 樋口 外治
- (72)発明者 ジーン イー・ケーディング
アメリカ合衆国, ニューヨーク 14620, ロチェスター, クロスマン テラス 161
- (72)発明者 リチャード ジェイ・カプスニアク
アメリカ合衆国, ニューヨーク 14580, ウェブスター, ホリーホック ドライブ 1400
- (72)発明者 デニス イー・スミス
アメリカ合衆国, ニューヨーク 14626, ロチェスター, リッジウェイ アベニュー 2750
- (72)発明者 グレゴリー イー・ミセル
アメリカ合衆国, ニューヨーク 14526, ペンフィールド, ホエーレン ロード 1384

審査官 藤原 伸二

- (56)参考文献 特開平11-020145(JP, A)
特開平07-001835(JP, A)
特開平04-147887(JP, A)
特開平11-115307(JP, A)
特開平11-180034(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41M 5/00
B41M 5/50-5/52
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)