

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3639013号
(P3639013)

(45) 発行日 平成17年4月13日(2005.4.13)

(24) 登録日 平成17年1月21日(2005.1.21)

(51) Int. Cl.⁷

F I

B 4 1 M 5/00
B 4 1 J 2/01
B 4 1 M 5/40
G 0 3 C 8/28

B 4 1 M 5/00 B
G 0 3 C 8/28
B 4 1 J 3/04 I O I Y
B 4 1 M 5/26 H

請求項の数 1 (全 17 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平7-260779 (22) 出願日 平成7年9月12日(1995.9.12) (65) 公開番号 特開平8-156398 (43) 公開日 平成8年6月18日(1996.6.18) 審査請求日 平成14年6月18日(2002.6.18) (31) 優先権主張番号 94202686.5 (32) 優先日 平成6年9月19日(1994.9.19) (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)</p>	<p>(73) 特許権者 591023136 アグファ・ゲヴェルト・ナームロゼ・ベン ノートチャップ AGFA-GEVAERT NAAML O ZE VENNOOTSCHAP ベルギー国モートゼール、セプテストラ ート 27 (74) 代理人 100059694 弁理士 安達 光雄 (74) 代理人 100103816 弁理士 風早 信昭 (72) 発明者 レオ・ヴェルムラン ベルギー国モートゼール、セプテストラ ート 27 アグファ・ゲヴェルト・ナーム ロゼ・ベンノートチャップ内 最終頁に続く</p>
--	--

(54) 【発明の名称】 インク像受容材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

艶消剤と称され、部分的に突出している水不溶性粒状材料と共に、結合剤としてゼラチン含有するインク像受容層で被覆されたシート状又はウェブ状支持体を含むインク像受容材料において、前記層が、(1)ゼラチン、(2)水溶性アルカリ金属カルボキシメチルセルロース及び(3)艶消剤を含有し、前記成分(1)、(2)及び(3)の合計が前記層の全重量の少なくとも75%を表し、前記層中のゼラチンの被覆量が0.5~10g/m²の範囲であり、ゼラチンに対する重量比として表示したアルカリ金属カルボキシメチルセルロースが1/20~5/1の範囲で前記層中に存在し、前記艶消剤が1~15μmの範囲の平均粒度を有し、前記艶消剤が少なくとも25のガラス転移値(Tg)を有する有機重合体組成物からなり、ゼラチンに対する前記艶消剤の重量比が1/5~15/1の範囲であり、前記インク像受容層の平均厚さが2~15μmの範囲であることを特徴とするインク像受容材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は、インパクトのみならず非インパクト型印刷に使用するのに好適であり、鉛筆で書くことのできる多方面の像受容材料に関する。

【0002】

発明の背景

長い間、インク受容材料、通常は無地紙と、インク添加マーカ―又は印刷版の加圧接触によって印刷が行われて来た。非常にしばしば使用されるインパクト印刷法は、そのために作られた印刷版上の親油性インクの選択的受容に基づいた平版印刷として知られている。

【 0 0 0 3 】

現在は、各種の非インパクト印刷法が或る程度まで従来の加圧接触印刷にとって代わられている。更に重要な非インパクト法の一つは、熱可塑性樹脂含有トナー粒子が静電荷パターンから受容材料に転写され、熱によってその上に定着されるエレクトログラフィ（電子写真法）である。

【 0 0 0 4 】

他の非インパクト印刷法によれば、インクはペンプロッター（pen - plotter ）又はインクジェットによって適用される。

10

【 0 0 0 5 】

益々重要になって来ているインクジェット印刷は、例えば米国 9 2 7 1 5、Irvine CA, Via Palatino, 1 8 7 9 2 の Palatino Press 1 9 8 6 年発行、Jerome L. Johnson 著、Principles of Non Impact Printing の本に記載されている。インクジェット印刷においては、印刷装置と受容体の間の物理的接触なしで、印刷のためインク受容体面上に、インク流体の極く小さい滴が直接投射される。印刷基体上に各小滴の配置は電子的に制御される。印刷は、紙を横切って印刷ヘッドを動かすか又はこの逆にすることによって達成される。

【 0 0 0 6 】

20

更に別の転写印刷法は、受容材料上に、転写リボンの全体又は像に従って着色されたワックス状層を転写するため熱印刷又はインパクト印刷機（例えばタイプライター）を用いる（例えば U S - P 5 2 9 2 5 9 3 参照）。

【 0 0 0 7 】

高速印刷（それがインパクト印刷であれ又は非インパクト印刷であれ）は、新しい印刷の相互接触時に、汚れるのを避けるため、各連続印刷物の迅速感触乾燥を必要としている。従ってインク像受容層は高インク吸収速度（短いインク乾燥時間）を有すること、及び付着したインク（水性又は主として有機性の）は、次の重ねたシートと接触した状態で印刷ストック上にその適用後直ちに、にじまず、こすりつかずそして / 又は汚れないことが特に重要である。水性インクはインクジェット印刷に普通に用いられ、有機インクは、平版印刷から誘導された方法であるオフセット印刷に用いられ、この方法は印刷機で、印刷版が先ずローラーによって水で湿潤せしめられ、次いでインク付与ローラーに向って案内され、そこから紙印刷ストック上にグリース性又は油性インクが像に従って転写（オフセット）される。

30

【 0 0 0 8 】

特に高品質インクジェット印刷で使用するためのインク受容材料は、高いインク吸収性と組合せてできる限り薄いインク像受容層を有すべきである。かくすると、吸収されたインク網点は拡がらず、しみをつけることのない鮮鋭な高濃度像を生ぜしめる。一方でインク像受容層は、どろどろすることなく、即ち隣接インク網点の凝集をすることのないよう容易に湿潤されなければならない。他方でインク像受容層のインク吸収特性は、付着したインク像が良好な耐水堅牢度を有すること、即ち防水性になるようでなければならない。

40

【 0 0 0 9 】

更にシートの形のインク受容材料は、何らカールを示してはならない。或いは高印刷速度でさえも印刷前後で重ねたとき他のシートに粘着する傾向があってはならない。

【 0 0 1 0 】

U S - P 3 8 8 9 2 7 0 によれば、水性インクと組合せて使用するのに適したインク像受容層は、好ましくは蛋白質、例えばゼラチン、アルブミンもしくはカゼイン、ポリサッカライド、セルロースもしくはセルロース誘導体、ポリビニルアルコール又はビニルアルコールの共重合体を含有する。これらの重合体を含有する像受容層は、親水性シリカゲル及び白色トナーを含有できる。

50

【0011】

光学濃度の改良及び乾燥時間の短縮は、重合体結合剤中で粒状材料を用いることによって得ることができる。例えばUS - P 3357846によれば、前記目的のため、結合剤としての澱粉及びポリビニルアルコール(PVA)中に適用したカオリン、タルク、パライト及びTiO₂の如き顔料が使用される。

【0012】

インクジェット印刷機及びペンプロッターのインクに対し良好な受容性を有し、又製図用鉛筆の良好な取込みも有し、エレクトロ(フォト)グラフィによって得られるトナー像の上に強力に定着するのに適した製図用材料は、公開されたヨーロッパ特許出願(EP - A) 0565154に記載されている。製図用フィルムは、特に(A)ゼラチン、(B)1種以上のシリカ艶消剤、(C)不透明化剤、(D)エポキシシラン化合物、(E)ポリウレタン及び(F)硬化剤を含有する。前記製図用フィルム上での鉛筆による書き込み可能性は、像受容層に、鉛筆グラフィの良好な取り込みを確実にするための中程度の摩耗力を与える結晶質シリカから主として来る。製図用フィルムの不透明性は、アナターゼ結晶変形の二酸化チタン粒子から来るのが好ましい。

10

【0013】

前記EP - Aによる製図用材料の像受容層は水性媒体から被覆される。像形成層の被覆に当たっての有機溶媒の使用は、環境上の観点からしばしば望ましくなく、可燃性及び臭気問題の理由のために好ましくないものである。

【0014】

インクジェット及びエレクトロフォトグラフィ像形成法の両方に使用するには好適であるが、製図用フィルム特性を有しない記録シートが例えばUS - P 5254403に記載されている。

20

【0015】

多方面の像受容材料のため組合せた形で改良されなければならない性質は、水性又は有機性の両方のインクの急速吸収、印刷されたマークの限定されたにじみ及び新しい印刷したシートを重ねたときのこすりつきの防止にある。更に、鉛筆又はインク消しゴムで消すことによる再タッチする鉛筆製図部分の能力と製図用鉛筆の取り込みを可能にするため、記録面の制御された中程度の摩耗性及び印刷像の良好な耐水堅牢度が要求される。

【0016】

発明の目的及び概要

本発明の目的は、鉛筆での良好な書き込みのための記録面の中程度の摩耗性及び印刷したものの良好な耐水堅牢度と組合された短いインク乾燥時間をもたらすインクの急速取り込みを有するインパクト及び非インパクト印刷に使用するのに好適なインク像受容層で被覆されたシート状又はウェブ状支持体を含む多方面(all - round)インク像受容材料を提供することにある。

30

【0017】

本発明の別の目的は、インク受容層が、水性媒体から環境問題上興味ある形で付与されるかかる多方面インク受容材料を提供することにある。

【0018】

本発明の他の目的及び利点は以下の説明から明らかになるであろう。

40

【0019】

本発明によればインク像受容材料が提供される。この材料は部分的に突出した艶消剤と称される水不溶性粒状材料と共に結合剤としてのゼラチンを含有するインク像受容層で被覆されたシート状又はウェブ状支持体を含み、前記層は、(1)ゼラチン、(2)水溶性アルカリ金属カルボキシメチルセルロース及び(3)艶消剤を含有し、前記成分(1)、(2)及び(3)は合計して前記層の全重量の少なくとも75%を表し、この場合前記層中のゼラチンの被覆量は0.5 ~ 10 g / m²の範囲であり、ゼラチンに対する重量比として表したアルカリ金属カルボキシメチルセルロースが、前記層中に、1 / 20 ~ 5 / 1の範囲で存在し、前記艶消剤は1 ~ 15 μmの範囲の平均粒度を有し、前記艶消剤は少な

50

くとも25 のガラス転移値 (T g) を有する有機重合体組成物からなり、ゼラチンに対する前記艶消剤の重量比が1 / 5 ~ 15 / 1 の範囲にあり、前記インク像受容層の平均厚さは2 ~ 15 μ m の範囲であることを特徴としている。

【 0 0 2 0 】

水性インクの特に良好な受容性のため、前記層中のゼラチンの被覆量は1 . 0 ~ 5 . 0 g / m² の範囲であるのが好ましく、前記アルカリ金属カルボキシメチルセルロース対ゼラチンの重量比は1 / 10 ~ 2 / 1 の範囲であるのが好ましく、前記艶消剤対ゼラチンの重量比は1 / 2 ~ 5 / 1 であるのが好ましい。

【 0 0 2 1 】

発明の詳述

本発明の像受容材料のインク像受容層中では、任意の種類市販のゼラチンを使用できる。市販のゼラチンは、15000 から250000 まで変化する分子量の蛋白質の混合物である。55000 以上の平均分子量を有する少し分解した (加水分解によって) 市販のゼラチンが好ましい。

【 0 0 2 2 】

天然生成物としてゼラチン中での蛋白質成分の分布は、原材料の起源及びそれらが受けた処理によって決まる。ゼラチンは、いわゆるライム処理したコラーゲン含有豚皮、骨又は牛皮材料から出発して有利に作ることができる。あらゆる種類のゼラチンを用いたとき、水中での膨潤は等電点で最小である。用いたインクのpH が、像受容層中に存在するゼラチンの等電点でのpH とは実質的に異なることが被覆され、乾燥したインク像受容層中での水性インクの吸収を改良するために有利である。

【 0 0 2 3 】

ゼラチンはそれらのゲル強度によって区別される。良好な機械的強度を有するインク像受容層は、British Standard Institution BS 757 : 1975 のMethods for Sampling and Testing Gelatin に従って測定して少なくとも200 g のゲル強度を有するゼラチンを含有するのが好ましい。

【 0 0 2 4 】

本発明のインク像受容層中で使用するのに好ましいゼラチンは、粘度を1000 s⁻¹ の剪断速度で10重量%水性溶液について、pH 6で36 で測定したとき、粘度が少なくとも20 mPa . s であることによって特性付けられる。

【 0 0 2 5 】

本発明のインク像受容層において、ゼラチンは或る程度まで硬化してよい。これによって水性インクの減少したブリード又はにじみ及び改良された耐水堅牢度と共に改良された凝集性及び耐摩耗性を提供する。

【 0 0 2 6 】

好適なゼラチン硬化剤の例は、ニューヨークのMacmillan Publishing Co., Inc. 1977年発行、T. H. James著、The Theory of the Photographic Process 4版の78 ~ 84頁に記載されている。その点について、ホルムアルデヒド、グリオキサール及びグルタルアルデヒドの如きアルデヒド硬化剤、s - トリアジン、例えば水溶性ナトリウム塩の形で2, 4 - ジクロロ - 6 - ヒドロキシ - s - トリアジン、活性オレフィン、例えばビス (ビニルスルホニル) 化合物、及びカルバモイルピリジニウム塩が明示されている。

【 0 0 2 7 】

水溶性カルボキシメチルセルロースは通常ナトリウム塩として用いられる。本発明により使用するために好ましいナトリウムカルボキシメチルセルロースの種類は、0 . 5 ~ 1 . 3 の範囲、好ましくは0 . 75 ~ 0 . 90 の範囲の置換度 (D S) を有する。置換度 (D S) は、- O - CH₂ - COONa 基に変換されたセルロースのピラノース環中のヒドロキシル基の平均数 (最大3) に関する。

【 0 0 2 8 】

かかる水溶性ナトリウムカルボキシメチルセルロースは、水性インクの改良された吸収に主として寄与し、水性インク像の乾燥時間を短縮する。

10

20

30

40

50

【0029】

ナトリウムカルボキシメチルセルロースは、アルカリセルロースと $\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{COONa}$ との反応によって得られ、通常50～600の結合したピラノース環を含有し、その CH_2ONa 基のナトリウム原子は、前記環の全部又は一部で $-\text{CH}_2 - \text{COONa}$ によって置換されている。

【0030】

カルボキシメチルセルロースの $-\text{CH}_2 - \text{COONa}$ 含有率は、 $-\text{COONa}$ 基をカルボン酸基に変換する強酸で滴定によって測定でき、 $-\text{CH}_2 - \text{COONa}$ 基を遊離酸基に変換するのに使用した酸の当量に相当するナトリウムカルボキシメチルセルロース重合体1gについてのNaOHのmgとして表示できる。完全に置換されたセルロースの $-\text{CH}_2 - \text{COONa}$ 含有率と比較して測定された $-\text{CH}_2 - \text{COONa}$ 含有率から容易に置換度は計算できる。

10

【0031】

記録層から部分的に突出する水不溶性重合体艶消剤は、水性及び非水性インクの急速感触乾燥を提供し、それらのインク受容後直ちに積重する印刷されたシートの粘着を防止し、これによって印刷部分の汚れを防止する。更に前記艶消剤は、インパクト印刷で使用した親油性インクの強力な接着を提供し、加熱軟化性熱可塑性樹脂を含有する摩擦電氣的に帯電したトナー粒子を用いるエレクトロ(フォト)グラフィック像形によって得られるトナー像の強力な熱定着を与える。

【0032】

前述した如く、有機艶消剤は、1～15 μm 、好ましくは3～10 μm の平均粒度を有する単一粒子の形でインク受容層中に存在させる。ゼラチンに対する前記艶消剤の指示した重量百分率での前記粒子の使用は、インク受容層に一定の表面粗さを与え、そのインク吸収能力を増強する毛管現象を与える。

20

【0033】

充分な鉛筆取り込み及びインク受容後の急速感触乾燥を得るため、本発明のインク像受容層の表面の粗さは、ANSIノルムASME B 46.1-1985に従い、PERTH-0-METER(商品名)によって測定したRa値である0.5～3.0 μm の範囲であるのが好ましい。

【0034】

本発明によるインク像受容材料の像受容層中で使用するための好ましい粒状有機重合体艶消剤材料は、重合体ビーズの形であり、そのガラス転移温度は少なくとも25、更に好ましくは40以上である。前記艶消剤の製造は、ラテックスとして得られる形成された重合体のための分散媒体として作用する液体媒体中で、普通の重合開始剤物質を用い、エチレン性不飽和単量体の付加重合によって行うことができる。重合体ビーズはホモポリマー又はコポリマーからなることができ、異なる重合体の芯及び包被を含むグラフト重合体であることができる。後者の種類のグラフト重合体が、重合体ビーズの構造が、その表面で、良好なインク保持を与えるグラフト化した吊り下がった重合体によって形成された微小キャビティを有するため好ましい。

30

【0035】

好適な艶消剤の例は、例えば懸濁重合によって作ったポリメチルメタクリレート又はポリスチレンビーズの形である。これらの粒子は写真ハロゲン化銀乳剤材料における知られている艶消剤又はスペーサービーズである(例えばUS-P5057407参照)。ポリメチルメタクリレート及びポリスチレンのガラス転移温度はそれぞれ105及び100である、これによってこれらの重合体は室温で鉛筆に対するおだやかな摩耗材料として作用するのに十分な硬度を有する。

40

【0036】

単量体成分及び重合度の適切な選択によって、60以上のガラス転移温度(Tg)を有する他の好適な有機重合体艶消剤は、US-P3941727及びFR-P1545262に記載されている如くして製造できる。

【0037】

50

更に別の好適な有機重合体艶消剤は、公開されたヨーロッパ特許出願(E P - A) 0 4 6 6 9 8 2 及び 0 5 8 4 4 0 7 に記載された方法によって作ることができる。最後に述べた E P - A によって作った艶消剤はアルカリ可溶性である。

【 0 0 3 8 】

インク像の急速感乾燥度を与え、鉛筆で書き込めるインク像受容層を作る好ましい有機艶消剤は、U S - P 4 2 8 7 2 9 9 及び 4 6 1 4 7 0 8 により製造される。それらの中に記載された方法によれば、約 0 . 5 ~ 約 1 5 μ m の平均粒度を有する微粒子化中実球状重合体ビーズを作ることができ、前記ビーズは少なくとも 4 0 のガラス転移温度を有する。前記 U S - P 明細書に記載された前記方法は、下記工程を含む：

【 0 0 3 9 】

(A) 水及び少なくとも 1 種の水混和性極性有機溶媒の水溶性混合物中に、
(1) 前記水性溶媒混合物中に存在するそれ自体の単量体に可溶性であるが、前記水性溶媒混合物には不溶性である重合体を形成できる少なくとも 1 種の、 - エチレン性不飽和単量体、

(2) 水性溶媒混合物に可溶性であるフリーラジカル形成重合開始剤(例えば過硫酸カリウム、ナトリウム又はアンモニウム)、及び

(3) 前記水性溶媒混合物に可溶性であり、親水性基(例えばナトリウムもしくはカリウムカルボキシレート又はスルホネート基、ヒドロキサイド基、エチレンオキシサイド基、及びアミドもしくは環式アミド基)を含有するグラフト重合性重合体

を溶解する、前記グラフト重合性重合体対前記単量体の重量比は 1 . 5 : 1 0 0 ~ 8 : 1 0 0 の範囲であり、重合開始剤対単量体の重量比は 0 . 1 : 1 0 0 ~ 5 : 1 0 0 である、そして

(B) 得られた溶液を 5 0 からその還流温度までの温度に加熱し、連続攪拌して重合により前記単量体からホモポリマー又はコポリマー同時塊状形成及びその沈澱を開始させ、小割合のグラフト化重合体を形成する。

【 0 0 4 0 】

本発明による像受容材料に使用するための重合体ビーズの水溶性均質分散液の製造において、ビーズの大きさはグラフト重合性重合体の種類によって決まるが、反応温度、及び他の反応パラメーター、例えば、 - エチレン性不飽和単量体の濃度、及び特に水性溶媒混合物中の水及び水混和性溶媒、例えばアルコールの容量の間の割合の調整によっても制御できる。0 . 5 ~ 1 5 μ m の範囲の平均粒度を有する重合体ビーズはこの方法で製造できる。

【 0 0 4 1 】

重合開始前に、反応媒体は、溶媒混合物中で、室温で、グラフト重合性重合体、水溶性フリーラジカル形成重合開始剤、及び少なくとも 1 種の、 - エチレン性不飽和単量体の均質溶液から主としてなる。

【 0 0 4 2 】

この反応媒体を加熱することによって、溶解した開始剤が分解し、フリーラジカルを形成する、これが次いで不安定な水素原子を介して又は反応性位置を介して溶解したグラフト重合性重合体との反応に介入し、かくしてリビング分子を形成し、これが水性溶媒混合物中に溶解して残っている間に、反応性単量体又は既に成長しているかかる単量体の重合体鎖に遭遇し、かくしてグラフト重合体を形成する。重合体ビーズはかくして形成され、これらは核と包被からなる。

【 0 0 4 3 】

ビーズの核は、水性溶媒混合物中に不溶性である単量体の重合によって得られたねじれた重合体鎖、及び単量体及び初め溶解した重合体の共重合によって得られた重合体の小割合の束からなり、前記重合体鎖は、重合体ビーズの芯に一端でグラフト化された重合体鎖と相互にからまれており、かくして重合体ビーズのための包被を形成する。

【 0 0 4 4 】

包被する重合体は、水性媒体中で立体的障害によって分散安定剤として作用する。包被重

10

20

30

40

50

合体は、インク像受容層のゼラチンマトリックスに対する良好な接着を与える親水性基、例えばカルボン酸基又は無水カルボン酸基を含有するのが好ましい。

【0045】

前記重合体ビーズの核の製造に使用するのに好適な、 α -エチレン性不飽和単量体には、例えばスチレン、ビニルトルエン及び置換ビニルトルエン例えばビニルベンジルクロライド及びその同族体、クロロスチレン、アルキルメタクリレート例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート及び高級メタクリレート、例えばステアリルメタクリレート；置換アルキルメタクリレート例えばヒドロキシエチルメタクリレート；ブタジエン、イソプチレン、クロロブタジエン、2-メチルブタジエン；ビニルピリジン例えば2-及び4-ビニルピリジン等がある。特定の要件、特にTgによってこれらの単量体の組合せのみならずそれらの一つ単独を選択することができる。上述したものの以外の単量体も、それらが溶解度及びTg要件設定を満たすならば使用できる。 α -エチレン性不飽和単量体に対してここに説明した要件をそれ自体が満足しない他の単量体と前述した単量体の1種以上を組合せることもできる。例えばビニリデンクロライド、ビニルクロライド、アクリロニトリル、及びメタクリロニトリルはそれら自身の重合体に対して溶媒ではない。従ってホモポリマーの形成のために使用することはできない。それにも拘らず、それらは前述した要件を満たす1種以上の好適な単量体と組合せて、後者の単量体に可溶性である共重合体を形成できる。

10

【0046】

包被された芯の微小ビーズの形での重合体艶消剤の包被の製造に使用するために特に好適なグラフト重合性重合体には、例えばポリエチレンオキサイド、低分子量ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、12モル%のビニルアセテート単位を含有するコ(ビニルアルコール/ビニルアセテート)及び40モル%のビニルアセテート単位を含有する同じ共重合体、40~60モル%のアクリル酸を含有するコ(アクリル酸/スチレン)のナトリウム又はカリウム塩、コ(ビニルアセテート/クロトン酸)、ヒドロキシアルキルもしくはアミノアルキル(メタ)アクリレートとコポリ(スチレン/無水マレイン酸)、コポリ(ビニルアセテート/無水マレイン酸)、コポリ(エチレン/無水マレイン酸)もしくはコポリ(N-ビニルピロリドン/無水マレイン酸)との反応生成物、コ(スチレン/マレイン酸モノナトリウム塩)があり、好ましくは50モル%のマレイン酸モノナトリウム塩及び50モル%のスチレンを含有する後者の共重合体がある。他のグラフト重合性重合体を使用できるが、親水性のものが好ましい。

20

30

【0047】

単量体成分の等量からなるグラフト化コ(スチレン/マレイン酸モノナトリウム塩)を有する重合体ビーズ包被を作るに当って、0.5~15 μ mの平均粒度を有する高度に均質分散するビーズを得ることができる。

【0048】

グラフト重合性芯重合体対前記単量体の重量比は一般に1.5:100と8:100の間に含まれる。一定の平均粒度を得るために最良の割合は幾つかの簡単な試験をすることによって容易に決定できる。

【0049】

重合したメチルメタクリレート(芯重合体)上にグラフト重合によって前記コ(スチレン/マレイン酸モノナトリウム塩)を用いて得られた重合体ビーズは、特に本発明による像受容材料の水性インク像受容層を作るための被覆組成物に使用するのに特に好適である。

40

【0050】

グラフト重合性重合体としてコ(スチレン/マレイン酸モノナトリウム塩)を用いる重合体ビーズの製造において、分散液の安定性はpH値に関係することが観察された。 α -エチレン性不飽和単量体としてメチルメタクリレート及びグラフト重合性重合体としてコ(スチレン/マレイン酸モノナトリウム塩)を用いると、得られるビーズは、分散液のpHを塩酸によって4.0に低下させたとき、重合体のカルボン酸塩基の不溶性遊離カルボン酸基への変換の結果として団塊に変換される。しかしながら、pH値を水酸化ナトリ

50

ウムによって再び上昇させると、団塊のない安定な分散液が回復される。

【0051】

前記US - P 4 6 1 4 7 0 8により作った重合体分散液の特長は、それが、ビーズの核の周りにグラフト化重合体鎖（包被）の空間中での安定配置の結果として立体的に安定ならばらの固体重合体を含有することにある。グラフト化重合体中のイオン性基の存在は、水性媒体中での一定の溶媒和作用を与える。この溶媒和作用は、ビーズ包被のグラフト化重合体鎖の立体的安定性を補う安定化効果を有する。

【0052】

重合体核にグラフトした重合体の強力な結合及びビーズ中に内包される溶媒の無いことの結果として、分散液を稀釈したとき、例えばゼラチンの如き親水性コロイド結合剤と分散液を混合して、ビーズの団塊の形成が防止される。更に包被のグラフト化重合体中のイオン性基又は極性基の存在によって、ゼラチンへのビーズの強力な結合が得られ、これは像受容層の機械的強度に有利である。

10

【0053】

像受容層の前述した成分（1）、（2）及び（3）に加えて、即ちゼラチン、アルカリ金属カルボキシメチルセルロース（CMC）及び有機粒状重合体艶消剤に加えて、インク像受容層は、良好なインク受容（湿潤）、良好なインク吸収、急速感触乾燥及び良好な鉛筆での書き込み能力の如き目的とする性質の一つ以上を改良する他の種類の成分を含有できる。

【0054】

前記性質の一つ以上を改良する成分には、例えばゼラチン及びCMC以外の親水性結合剤例えば（1）ヒドロキシエチルセルロース；（2）ヒドロキシプロピルセルロース；（3）ヒドロキシエチルメチルセルロース；（4）ヒドロキシプロピルメチルセルロース；（5）ヒドロキシブチルメチルセルロース；（6）メチルセルロース；（7）ナトリウムカルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース；（8）水溶性エチルヒドロキシエチルセルロース；（9）セルロースサルフェート；（10）ポリビニルアルコール；（11）ポリビニルアセテート；（12）ポリビニルアセタール；（13）ポリビニルピロリドン；（14）ポリアクリルアミド；（15）アクリルアミド/アクリル酸共重合体；（16）スチレン/アクリル酸共重合体；（17）エチレン-ビニルアセテート共重合体；（18）ビニルメチルエーテル/マレイン酸共重合体；（19）ポリ（2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸）；（20）ポリ（ジエチレントリアミン-コアジピン酸）；（21）ポリビニルピリジン；（22）ポリビニルイミダゾール；（23）四級化されたポリイミダゾリン；（24）変性されたポリエチレンイミンエピクロロヒドリン；（25）エトキシ化されたポリエチレンイミン；（26）ポリ（N,N-ジメチル-3,5-ジメチレンピペリジニウムクロライド）；（27）ポリエチレンオキサイド；（28）ポリウレタン；（29）メラミン樹脂；（30）エポキシ樹脂；（31）尿素樹脂；（32）カラゲニン；（33）デキストラン；（34）アラビアゴム；（35）カゼイン；（36）ペクチン；（37）アルブミン；（38）澱粉；（39）コラーゲン誘導體；（40）コロジオン；（41）寒天、及び（42）アルギン酸及びアルギネートがある。

20

30

【0055】

水性インクに対する湿潤力は、カチオン、アニオン、両性及びノニオン系の任意のものでよい界面活性剤で特に改良される。

40

【0056】

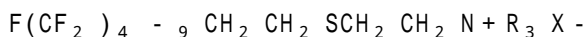
有用な界面活性剤の例には、脂肪酸のアルカリ金属塩（石けん）、N-アルキルアミノ酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、アシル化ペプチド、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼン及びアルキルナフタレンスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、オレフィンスルホン酸塩、N-アシルスルホン酸塩、スルホン化油、アルキルスルホン酸塩、アルキルエーテルスルホン酸塩、アルキルアリルエーテルスルホン酸塩、アルキルアミドスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、アルキルエーテルリン酸塩、アルキルアリルエーテルリン酸塩、アルキル及びアルキルアリルポリオキシエチレンエーテル、アルキルアリルホルムアルデヒ

50

ド縮合酸塩、アルキルアリルエーテルスルホン酸塩、アルキルアミドスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、アルキルエーテルリン酸塩、アルキルアリルエーテルリン酸塩、アルキル及びアルキルアリルポリオキシエチレンエーテル、アルキルアリルホルムアルデヒド縮合ポリオキシエチレンエーテル、ポリオキシプロピレンを有するブロック化重合体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、グリコールエステルのポリオキシエチレンエーテル、ソルビタンエステルのポリオキシエチレンエーテル、ソルビトールエステルのポリオキシエチレンエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、グリセロールエステル、ソルビタンエステル、プロピレングリコールエステル、糖エステル、弗素化界面活性剤、例えばフルオロC₂～C₁₀アルキルカルボン酸、N-パーフルオロオクタンスルホニルグリタミン酸ジナトリウム、3-(フルオロ-C₆～C₁₁アルキルオキシ)-1-C₃～C₄アルキルスルホン酸ナトリウム、3-(フルオロ-C₆～C₈アルカノイル-N-エチルアミノ)-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、N-[3-(パーフルオロオクタンスルホンアミド)-プロピル]-N, N-ジメチル-N-カルボキシメチレンアンモニウムベタイン、フルオロ-C₁₁～C₂₀アルキルカルボン酸、パーフルオロ-C₇～C₁₃アルキルカルボン酸、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、パーフルオロ-C₄～C₁₂アルキルスルホン酸Li, K及びNa、N-プロピル-N-(2-ヒドロキシエチル)-パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロ-C₆～C₁₀アルキルスルホンアミドプロピルスルホニルグリシネート、ビス-(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-エタノールアミノエチル)-ホスホネート、モノ-パーフルオロ-C₆～C₁₆アルキル-エチルホスホネート及びパーフルオロアルキルベタインがある。

【0057】

特に有用なのは、例えばUS-P4781985に記載され、下記構造式：



(式中Rは水素又はアルキルを示す)を有するフルオロカーボン界面活性剤；及びUS-P5084340に記載され、下記構造式：



(式中mは2～10に等しく、nは1～18に等しい、Rは水素又は炭素原子1～10個のアルキルを表す)を有するフルオロカーボン界面活性剤である。これらの界面活性剤はDuPont及び3Mから市場で入手できる。

【0058】

水性インク受容のためのインク像受容層中の界面活性剤の濃度は、代表的には、その層の全乾燥重量に基づいて0.1～2重量%の範囲、好ましくは0.4～1.5重量%の範囲である。

【0059】

他の成分は、インク層の耐水堅牢度を改良するため及び得られた像のにじみを防ぐため用いる。これらの成分は、例えばUS-P4694302に記載されている如きインク中に含有された反応成分と耐水堅牢度を改良する物質を形成する反応成分であることができ、上記US-Pにはカルボキシメチルセルロースの水不溶性塩、例えばアルミニウム塩のその場での形成が述べられている。

【0060】

他の耐水堅牢度改良組成物は、例えばUS-P5206071に記載されており、これによれば、ヒドロゲル錯体が高分子量四級アンモニウム塩と結合する。

【0061】

染料像の耐水堅牢度は、インク像受容層中で動きまわらぬいわゆる媒染剤を用いて得られる。酸性又はアニオン型染料を媒染しなければならないとき(これが通常の場合である)、インク像受容層は塩基性又はオニウム型媒染剤例えばアンモニウム基を含有する重合体を含有する。かかる重合体の例は、US-P4371582、US-P4575465、US-P4649064、GB-P1221131、GB-P1221195、GB-P2210071及びEP423829に記載されている。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 2 】

US - P 4 3 7 1 5 8 2 には、三級アミノ又は四級アンモニウム基を含有する塩基性重合体ラテックスが染料定着剤として記載されており、US - P 4 5 7 5 4 6 5 には、50重量%以下のビニルピリジン/ビニルベンジル四級アンモニウム塩共重合体を有する親水性重合体を含有するインク像受容層が特許請求されている。他の種類の塩基性又はオニウム型重合体媒染剤は、Research Disclosure 1 9 7 6 年 1 1 月、item 1 5 1 6 2、及びホスホニウム部分を含有する重合体媒染剤に関する未公開ヨーロッパ特許出願 No. 9 4 2 0 0 1 2 4 . 9 に記載されている。

【 0 0 6 3 】

インク受容材料を反射で見ることを意図し、インク受容層を透明基体上に適用するとき、インク受容層自体を増白剤で不透明化するとよい。その目的のため、好ましくは少なくとも0.05、そして好ましくは0.3又はそれより大なる白色光に対する透過濃度を作るのに十分な量でTiO₂ (メチル又はアナターゼ) 顔料を使用する。増白剤の被覆量は、0.1~10g/m² の範囲であることができ、1~3g/m² が好ましい。増白剤のスラリーは、支持体上に像受容層を被覆する直前にインライン射出により又はバッチ式添加により加えるとよい。

10

【 0 0 6 4 】

多孔性特性を有するか多孔性凝集体を形成できる無機粒状材料である他の有用な不透明化顔料には、例えばシリカ、タルク、クレー、カオリン、ケイソウ土、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫化亜鉛、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム及びリトボンがある。

20

【 0 0 6 5 】

これらの無機粒状材料の比表面積は、10~200m²/g (BET非表面積) で変化でき、例えばUS - P 5 2 1 3 8 7 3 にシリカ粒子について記載されている如く油吸収は150ml/100g以上であることができる。

【 0 0 6 6 】

極性溶媒を含有するインクのインク受容性は、ゼラチンに対する可塑剤として作用する化合物、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセロールモノメチルエーテル、グリセロールモノクロロヒドリン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、テトラクロロ無水フタル酸、テトラプロモ無水フタル酸、尿素ホスフェート、トリフェニルホスフェート、グリセロールモノステアレート、プロピレングリコールモノステアレート、テトラメチレンスルホン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、及び低Tg値を有する重合体ラテックス例えばポリエチルアクリレート、ポロメチルアクリレート等によって改良することができる。

30

【 0 0 6 7 】

本発明の材料のインク像受容層は、更に他の添加剤例えば紫外放射線を吸収する化合物、例えば光学増白剤及び帯電防止剤を含有できる。

【 0 0 6 8 】

インク受容層が、銀錯塩拡散転写反転(DTR)法によってその中に銀像を形成するために意図されているとき、前記層又はそれと水透過性関係にある隣接層が物理現像核を含有できる。

40

【 0 0 6 9 】

像に従って露光され、現像されたハロゲン化銀乳剤材料に由来する転写された銀錯塩化合物を、還元剤及び物理現像核の接触作用によって銀金属に還元する銀錯塩拡散転写反転(DTR)法は、例えばロンドン及びニューヨークのThe Focal Press 1972年発行、Andre Rott 及びEdith Weyde 著、Photographic Silver Halide Diffusion Processesの本に記載されている。

【 0 0 7 0 】

好ましい物理現像核は、コロイド状貴金属粒子、例えば銀粒子、コロイド状重金属硫化物

50

粒子例えばコロイド状硫化パラジウム、硫化ニッケル及び混合硫化銀 - 硫化ニッケルである。

【0071】

特別の例によれば、前記核は、インク受容材料中に含有された反応成分とその場で形成される。

【0072】

インク受容層は、物理現像促進剤と作用的接触状態で物理現像核を含有できる。促進剤の例には、公開されたドイツ特許出願 (DE - OS) 1 1 2 4 3 5 4、US - P 4 0 1 3 4 7 1、US - P 4 0 7 2 5 2 6、公開されたヨーロッパ特許出願 (EP - A) 0 0 2 6 5 2 0 に記載されたチオエーテルがある。

10

【0073】

未公開ヨーロッパ特許出願 (EP - A) No. 9 4 2 0 1 9 9 4 . 4 (1994年7月11日出願) に記載された特別の例によれば、インクジェット印刷のためのインク像受容層は、物理現像核及びインク中に含有された還元しうる金属のための還元剤を含有する。本発明のインク受容材料は、反応性インクのための受容材料として作用させるために用いることができ、例えば物理現像核及び還元剤を含有でき、これによって受容層中に、インクジェットによって付着された還元しうる金属塩の接触還元によって、金属像例えば銀像が形成される。

【0074】

本発明による像受容材料において、インク受容層は、透明、半透明又は不透明であるあらゆる種類の支持体材料、例えば金属、ガラス、樹脂、及び紙支持体上に一側又は両側被覆できる。

20

【0075】

特に有用な透明支持体には、写真フィルムの製造に用いられ、例えばセルロースアセテートの如きセルロースエステル、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の如きポリエステル、及びその構造中に例えばスルホ - イソフタル酸及びポリオキシアルキレンオキサイドから誘導された親水性部分を含有するポリエステル、更にはポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリオレフィン例えばポリプロピレン、ポリアルキルメタクリレート、ポリビニルクロライド、ポリ(ビニルアセタール)、ポリエーテル及びポリスルホンアミドから作られた樹脂支持体がある。

30

【0076】

ポリエステルフィルム支持体、特にポリ(エチレンテレフタレート)から作った支持体が、それらのすぐれた寸法安定性のため好ましい。かかるポリエステルを支持体材料として使用するとき、支持体へのゼラチン含有像受容層の結合を改良するため、通常下塗層を存在させる。このための有用な下塗層は、例えばResearch Disclosure 1989年11月、item 307105に記載されている如く、写真ハロゲン化銀乳剤材料の製造から良く知られており、例えばビニリデンクロライドの重合体例えばビニリデンクロライド/アクリロニトリル/アルリル酸ターポリマー又はビニリデンクロライド/メチルアクリレート/イタコン酸ターポリマーを含む。

【0077】

普通の不透明支持体は紙支持体であり、この場合紙は樹脂層、例えばポリオレフィン樹脂層で被覆するとよく、好ましくはポリエチレン被覆紙であることができる。

40

【0078】

特別の例においては高品質不透明化樹脂支持体を使用する、例えばいわゆる合成紙又は紙状フィルムであるポリ(エチレンテレフタレート)及びポリプロピレンの混合物の押出しによって得られる内部光散乱性孔を有する樹脂支持体又は増白剤充填ポリエステルを使用する[例えば(PCT)WO 94/06849参照]。

【0079】

本発明の像記録材料に像を作るため使用するインクは、種々な種類のものであることができ、水性インクに必ずしも限定されない。何故なら、本発明のインク像受容材料上での急

50

速感触乾燥が、油性である普通のオフセットインクでも同様に得ることができるからである。

【0080】

インクジェット印刷で使用するインク組成物は、代表的には溶媒又はキャリアー液体、染料又は顔料、保湿剤、増粘剤、保存剤等を含む液体組成物である。溶媒又はキャリアー液体は主として水である。しかし多価アルコールの如き有機材料がキャリアー液体として使用されるインクを使用できる。かかるインクジェットインク組成物で使用する染料は代表的には水溶性直接染料又は酸性染料（アニオン染料）である。かかる液体インク組成物は例えばUS - P 4 3 8 1 9 4 6、US - P 4 7 8 1 7 5 8及びUS - P 4 9 9 4 1 1 0に広く記載されている。

10

【0081】

本発明による像受容材料は、像情報を機械的損傷、偽物の偽造に対して保護する積層品の形での身分証明書、いわゆるI・D・カードの製造に好適である。

【0082】

一定の活動を行うため（自動車運転免許）、又は一定の地域に立ち入るため、又は特定の産業活動に従事するための個人の認定を確認するための保証書類としてのI・D・カードの拡大した用途から見て、一定のそのデータ及び/又は写真の変更によるI・D・カードの偽造を不可能にすることは重要である。

【0083】

本発明による積層品は、像例えば拡散転写法によって得られた黑白及び/又は染料像を導入し、樹脂支持体例えばビニルクロライド重合体支持体と、圧力及び熱を用いて積層によって像受容層に固着される樹脂カバーシートの間に包被された前述した像受容層を含む。

20

【0084】

カバーシートは任意の疎水性熱可塑性樹脂シートであることができ、例えばポリエチレンテレフタレートのようなポリエステル樹脂、ビス・フェノールのポリカーボネート、ポリオレフィン例えばポリエチレンもしくはポリプロピレン、又はここに定義した如きビニルクロライド重合体から作ることができる。特別の例によれば、カバーシートは、樹脂性接着剤層、例えばポリエチレンもしくはポリプロピレン層で被覆したポリエチレンテレフタレートシートである。

【0085】

前記樹脂カバーシートと像形成した像受容材料の積層は、120～150の範囲の温度例えば135で、例えば10～15kg/cm²の圧力の下に、平鋼板又はローラー積層機の間で加熱封止することによって行うのが好ましい。積層した物品の冷却は変形を避けるため加圧下で行う。

30

【0086】

積層品は支持体の全面上に、又はその一部中に、例えばUS - P 4 4 2 5 4 2 1に記載されている如く端縁領域を開放したまま像受容層を含むことができる。

【0087】

一つの例によれば、像受容層は厚さ僅か0.050～0.300mmを有する不透明ポリビニルクロライド上に被覆する。その厚さのシートは、機械的印刷法、例えばオフセット又は凹版印刷によって印刷したデータを受容できる。

40

【0088】

像受容層は、支持体自体及び/又は組合せた被覆保証マークを含む支持体上に被覆できる。紙支持体を用いるとき、保証マークはすかしの形であることができる。支持体又は下塗層上に印刷できる保証マークは、指紋、バンクノート（bank note）から知られている印刷パターン、例えば組紐模様、コード化情報、例えば磁性二元コード情報、著名、又は例えばGB - P 1 5 1 8 9 4 6及びUS - P 4 1 0 5 3 3 3に記載されている如き紫外線読み取り可能印刷インク又は真珠光顔料インクで適用できる他の印刷された個人データ、又は例えばヨーロッパ特許（EP）0 4 0 0 2 2 0に記載されている如き液晶を含むマークを付与することによって他の印刷個人データである。

50

【 0 0 8 9 】

偽造に対する保証を増大するための他の可能性は、像受容層それ自体中及び／又は顔料、例えば真珠光沢顔料（これによって透過又は反射で見ることによって色を変える光干渉顔料を意味する）の積層体を形成するためのカバー層中又はその上での赤外吸収マーク、磁気網点又はストライプ及び例えばDE - OS 2 6 3 9 9 5 2、GB - P 1 5 0 2 4 6 0、及びGB - P 1 5 7 2 4 4 2及びUS - P 3 6 6 8 7 9 5に記載された如きホログラム及び／又は可視性からかくれた紫外放射線吸収マークと組合せたか又は組合せない電子マイクロ回路を含ませることである。ホログラムパターンは、その目的のために特に設計されたハロゲン化銀乳剤層、通常リップマン乳剤中で得ることができる、そして積層体中で写真と組合せることができるか又は組合せることができない。

10

【 0 0 9 0 】

積層体の支持体として使用する樹脂シートが、電子鑑識装置のスロット中に挿入しなければならない身分証明カードのために要求される厚さを有しなければならない場合の例によれば、例えば0.68mm～0.84mmの最終的な厚さに達するよう艶消ポリビニルクロライドの幾つかのシートを重ね、積層する。

【 0 0 9 1 】

下記実施例は本発明を説明するが、それに限定するものではない。全ての部、比及び百分率は他に特記せぬ限り重量による。

【 0 0 9 2 】

本発明実施例 1～8及び非本発明実施例 9～12

20

厚さ100µmを有するポリエチレンテレフタレートフィルムを、ゼラチン含有層に対する接着性を改良するため両側下塗り、下記水性被覆組成物1～12（後掲の表1参照）の一つで両側被覆した。被覆は36で行った。被覆層を5で20秒間冷却し、最後に30%の相対湿度（RH）条件で120秒間35で乾燥した。

【 0 0 9 3 】

これらの被覆組成物の基本成分は水、溶解したゼラチン及びナトリウムカルボキシメチルセルロース（CMC）及び分散した重合体ビーズ（PB）であった。PBはUS - P 4 6 1 4 7 0 8の実施例1に従って作った。この場合反応条件は、実施例1, 2, 3, 4, 6, 8及び10において使用したビーズに対して3.3µmの容量での平均粒度を有し、実施例7では4.5µmの容量での平均粒度を有するコ（スチレン/マレイン酸モノナトリウム塩）鎖でグラフトしたポリメチルメタクリレートビーズが得られるように適用した。実施例5及び実施例9及び11のビーズは6.2µmの容量での平均粒度を有していた。粒度測定は、COULTER（登録商標）NANO - SIZERによって行った。

30

【 0 0 9 4 】

実施例4においては、被覆組成物は、平均分子量630000を有するポリビニルピロリドン [LUVISKOL K 9 0（ドイツ国、BASFの商品名）] を含有し、1.30g/m²の被覆量で付与した。

【 0 0 9 5 】

各被覆組成物で使用したゼラチンは250のゲル強度を有していた。

【 0 0 9 6 】

使用したナトリウムカルボキシメチルセルロース（CMC）は、6.5～8.5の範囲のDSを有し、その2%水性溶液は25で25～40mPa・sの粘度を有していた。かかる種類のCMCは、ドイツ国のWolf - Walsrodeによって市販されており、商品名WALOCEL CRT 30 PA/GAで市場で入手できる。

40

【 0 0 9 7 】

更に各被覆組成物は、被覆のため用意した被覆組成物全体で1000容量部を基準にして0.25部のジイソオクチルスルホスクシネート（湿潤剤）、及び0.17部のホルムアルデヒドを含有させた。

【 0 0 9 8 】

表1の実施例1～8の被覆組成物は、インクジェット印刷でのインク受容材料として及び

50

電子写真印刷でのトナー受容材料として使用するのに特に好適であり、鉛筆で書き込むことのできる製図用フィルムを表す本発明の材料 1 ~ 8 を作るために用いた。

【0099】

表 1 の実施例 9 ~ 12 の被覆組成物は、比較の非本発明実施例 9 ~ 12 を作るために用いた。

【0100】

表 1 において、ゼラチン、CMC 及び規定した重合体ビーズに被覆量は g/m^2 で表した。

【0101】

表 1 に、後述する如きインク吸収性試験 (ABS 試験) で得たデータ及び乾燥像受容層の表面粗さ (μm で表した Ra 値) を示す。 10

【0102】

【表 1】

表 1

実施例	ゼラチン	CMC	PB	ABS 試験	Ra
1	2.51	0.33	2.22	15	0.76
2	10.1	1.33	8.89	5	0.71
3	2.18	0.67	2.22	9	3.21
4	1.60	0.40	2.67	9	3.17
5	2.51	0.33	0.95	14	1.14
6	2.51	0.33	1.11	15	0.54
7	2.51	0.33	1.11	16	0.82
8	3.02	0.40	4.00	7	1.09
9	5.00	0.00	0.06	>25	0.79
10	2.51	0.00	2.22	20	0.75
11	5.00	0.00	0.01	>25	0.43
12	2.51	0.33	0.00	>25	0.45

【0103】

インク受容性試験 (ABS 試験)

インクジェット印刷に使用する前に前記被覆組成物 1 ~ 12 を含有する像受容材料を、初めに 30% 相対湿度 (RH) 及び 25 で少なくとも 2 時間調湿し、次いでインクジェットでその上に試験像を付与した。インクの付与は、水性着色インクシアン、マゼンタ及び黄で操作する Hewlett - Packard DeskJet 500C (商品名) 多色プリンターで行った。

【0104】

20

30

40

50

インク吸収性は次の如く評価した：着色インク（黄、マゼンタ及びシアン）及び黒インクで付与した幾つかの中実領域（ブロック）の形でのインクジェットプリントを像受容材料上に作った。しかし付与したインクの連続的に番号を付したブロック間の長い時間を置いた。印刷の完成直後、インク付けした側を、乾燥トナー電子写真に使用するための通常の紙と接触させて置いた。かくして得られたサンドウイッチを、一定圧力でのローラー対のニップに通した。像受容材料を剥離した後、紙基体上のブロックの光学濃度をMacbeth TR - 1224（商品名）光学濃度測定機で測定した。

【0105】

各色について、一定の比較濃度より小さい反射濃度に相当するブロック数を測定した。黄、マゼンタ、シアン及び黒に対する値を表1に示す、表1において、小さい値はインクにより早い乾燥に相当し、これによって次の積重した印刷シート上でのインクオフセット及び像汚れの危険が少なくなる。

10

【0106】

その値が小さければ小さい程インク吸収が早く進行する。そして結果的に像汚れなくより早い感触乾燥が得られる。

【0107】

本発明による像受容材料のインク受容層（本発明実施例1～8）は、特にインク受容性及び急速感触乾燥に関して、比較非本発明実施例9～12の像受容材料のインク受容層より非常に短い乾燥時間を示す。

【0108】

像受容材料1～12のインク受容層を又カーボンブラックを含有する市販の熱可塑性樹脂トナーを用いたトナー像をその上に形成するため、電子写真レーザー印刷機 HEWLETT PACKARD LaserJet III（商品名）でも使用した。

20

【0109】

熱定着後の前記トナーの接着性を、下記の如く行う「テープ試験」によって評価した。

【0110】

テープ試験及び結果

転写され、熱定着されたトナーの別々の線パターン及び中実領域を表す電子写真で作った乾燥トナー層を、上に転写するため使用した調湿した（22、30%相対湿度で2時間貯蔵）像受容材料に、米国の3M Co.から市場で入手しうる透明感圧接着テープ（SCOTCH BRAND TAPE）を粘着させた。テープを数秒間指の爪でトナー像形成した材料上に押圧し、次いで像の面の方向、即ち水平に急激に引き剥した。テープに転写されたトナーの光学濃度を測定し、実際的に引き剥されないトナーに相当する「良」の格付けを有する市場で入手しうる透明トナー受容体フィルム材料 [TRANSPAREX T787（ベルギー国のAgfa - Gevaert N.V.の商品名）] 上へのトナー転写と比較した。本発明実施例1～8の像受容材料は同じ格付けを有していた。一方非本発明実施例9、11及び12の像受容材料は「悪」の格付けであった。

30

【0111】

書き込み可能性試験及び結果

本発明の書き込み可能性試験において、硬度2を有する鉛筆芯 MARS MICROGRAPH Super 15HB2（ドイツ国のStaedlerの商品名）を含有する市販のシャープペンシルを用いて交差線の一定の数による中実領域を書いた。

40

【0112】

鉛筆の取り込みを光学濃度を測定することによって測定した。本発明材料1～8については、MACBETH TR - 1224（商品名）濃度計で測定して1.0以上であり、良であると評価された。

【0113】

非本発明の材料9、11及び12による鉛筆の取り込みは、光学濃度1.0に達することができず、悪と評価された。

【0114】

50

オフセット印刷試験及び結果

US - P 3 9 8 9 5 2 2 の実施例 1 に記載された如き銀錯塩拡散反転 (DTR) 法によって作ったアルミニウムオフセット印刷版を、市販のオフセット印刷装置 A . B . Dick 3 5 0 CD (商品名) 上に装着した。この場合版は前記実施例に記載されている如き平版印刷グラフィック配合物で湿潤し、US - P 3 9 8 9 5 2 2 の実施例 1 に記載された如き脂肪印刷インクでのオフセット印刷に使用した。前記脂肪印刷インクは、ロンドンの Ede nstreet の Leonard Hill [Books] Limited 1 9 6 1 年発行、E. A. Apps 著、Prin ting Ink Technology の 3 4 8 頁に記載された通常オフセット印刷インクであり、酸化乾燥触媒としてナフテン酸鉛及びコバルトの混合物及び赤アゾ顔料 LAKE RED (C . I . 1 5 5 8 5) を含有し、沸とう範囲 2 6 0 ~ 2 9 0 を有する脂肪族石油中の酸化的に乾燥するスチレン化亜麻仁油 - キリ油アルキッド樹脂を基本にしている。

10

【 0 1 1 5 】

前記脂肪インクでのオフセット印刷は、本発明実施例 1 ~ 8 で規定した組成を有する両側被覆印刷ストックの連続的に印刷したシート上にインクの汚れを生ぜしめなかった。一方インク汚れによって形成された汚染が非本発明実施例 9 , 1 1 及び 1 2 の裏側に見出された。

【 0 1 1 6 】

実施例 1 3

本発明実施例 1 による像受容層材料の被覆組成物に、コロイド状のナノメータの大きさの Ag 2 S . Ni S 粒子の形で物理現像核を、5 m g / m ² の被覆量で加えた。

20

【 0 1 1 7 】

銀錯塩拡散転写反転 (DTR) 法により、乾燥した像受容層上に、識別目的の作用をさせる黑白銀像を作った。

【 0 1 1 8 】

像形成し、乾燥した像受容層上に、予め 7 5 μ m のポリエチレンシートで一側で予め被覆した厚さ 1 0 0 μ m を有するポリエチレンテレフタレートシートを置き、ポリエチレンを像形成した像受容層と接触させて積層した。層を一緒に押圧するため、1 1 0 の温度で熱ロール積層機を使用した。

【 0 1 1 9 】

かくして得られた積層体中に含まれた像は、偽造に対して保護され、その中に含まれた DTR 像を破壊することなく引き剥すことはできなかった。

30

フロントページの続き

- (72)発明者 ディヤン・ヴェルトウリュイアン
ベルギー国モートゼール、セプテストラート 27 アグファ・ゲヴェルト・ナムロゼ・ベンノ
ートチャップ内
- (72)発明者 ギド・デズィ
ベルギー国モートゼール、セプテストラート 27 アグファ・ゲヴェルト・ナムロゼ・ベンノ
ートチャップ内
- (72)発明者 ダニル・タンメルマン
ベルギー国モートゼール、セプテストラート 27 アグファ・ゲヴェルト・ナムロゼ・ベンノ
ートチャップ内
- (72)発明者 ロニ・ドゥ・クレルク
ベルギー国モートゼール、セプテストラート 27 アグファ・ゲヴェルト・ナムロゼ・ベンノ
ートチャップ内

審査官 藤原 伸二

- (56)参考文献 特開平03-136891(JP,A)
国際公開第94/20303(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
- B41M 5/00-5/40
 - B41J 2/01
 - G03C 8/28