

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4018986号  
(P4018986)

(45) 発行日 平成19年12月5日(2007.12.5)

(24) 登録日 平成19年9月28日(2007.9.28)

(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 22 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2002-571304 (P2002-571304)  
 (86) (22) 出願日 平成14年3月5日 (2002.3.5)  
 (65) 公表番号 特表2004-528197 (P2004-528197A)  
 (43) 公表日 平成16年9月16日 (2004.9.16)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2002/006544  
 (87) 國際公開番号 WO2002/072361  
 (87) 國際公開日 平成14年9月19日 (2002.9.19)  
 審査請求日 平成16年11月9日 (2004.11.9)  
 (31) 優先権主張番号 09/802,091  
 (32) 優先日 平成13年3月8日 (2001.3.8)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 500175107  
 セラニーズ・インターナショナル・コーポレーション  
 アメリカ合衆国テキサス州75234, ダラス, ウエスト・エルビージェイ・フリー  
 ウェイ 1601  
 (74) 代理人 100089705  
 弁理士 杜本 一夫  
 (74) 代理人 100076691  
 弁理士 増井 忠式  
 (74) 代理人 100075270  
 弁理士 小林 泰  
 (74) 代理人 100080137  
 弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット用記録シートおよびその調製方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

シリカ、珪酸アルミニウム、クレー、タルク、炭酸カルシウム、珪酸マグネシウムおよびこれらの組合せよりなる群から選択される無機顔料と水性ベースのポリマー・バインダーとを含むインクジェット用被覆配合物が表面に対して施用された該インクジェット用紙製品において、

酢酸ビニルとN-ビニルアミドとの加水分解コポリマー、酢酸ビニルとアリルアミンとの加水分解コポリマー、及びポリビニルアルコールのアミノアルキラール誘導体から成る群より選択される第一アミン官能ポリビニルアルコールを該ポリマー・バインダーとして含有させ、該第一アミン官能ポリビニルアルコールが1~30モル%の第一アミン官能価を有し、該酢酸ビニルが対応するアルコールに75%~100%加水分解されており、かつ該ビニルアミドが存在する場合対応するアミンに25%~100%加水分解されていることを含む改良。

## 【請求項2】

該無機顔料が、シリカである請求項1記載の紙製品。

## 【請求項3】

該第一アミン官能ポリビニルアルコールが、ポリビニルアルコールのアミノアルキラール誘導体である請求項1記載の紙製品。

## 【請求項4】

該第一アミン官能ポリビニルアルコールが、ポリビニルアルコールの4-アミノブチラ

10

20

ールである請求項3記載の紙製品。

【請求項5】

該第一アミン官能ポリビニルアルコールが、酢酸ビニルとアリルアミンとの加水分解コポリマーである請求項1記載の紙製品。

【請求項6】

該第一アミン官能ポリビニルアルコールが、酢酸ビニルとN-ビニルアミドとの加水分解コポリマーである請求項1記載の紙製品。

【請求項7】

該N-ビニルアミドが、N-ビニルホルムアミドである請求項6記載の紙製品。

【請求項8】

該N-ビニルアミドが、N-ビニルアセトアミドである請求項6記載の紙製品。

【請求項9】

該シリカが、該インクジェット用被覆配合物の30～85重量%の量で存在する請求項1記載の紙製品。

【請求項10】

該インクジェット用被覆配合物を、2～20g/m<sup>2</sup>の量で、該表面に対して施用する請求項9記載の紙製品。

【請求項11】

該バインダーを、20～60重量%の量で、該インクジェット用被覆配合物中に含有させる請求項10記載の紙製品。

【請求項12】

該コポリマー・ポリビニルアルコール及びポリビニルアミンポリマーが、酢酸ビニルとN-ビニルアミドとの加水分解コポリマーである請求項10記載の紙製品。

【請求項13】

該加水分解コポリマーが、加水分解酢酸ビニルとN-ビニルホルムアミドとから実質的に成っていて、該加水分解酢酸ビニルが80～95モル%の量で存在する請求項11記載の紙製品。

【請求項14】

該アミン官能ポリビニルアルコールが、ポリビニルアルコールの4-アミノブチラールである請求項10記載の紙製品。

【請求項15】

該アミン官能ポリビニルアルコールが、酢酸ビニルとアリルアミンとの加水分解コポリマーである請求項10記載の紙製品。

【請求項16】

ポリマー・バインダーとシリカ、珪酸アルミニウム、クレー、タルク、炭酸カルシウム、珪酸マグネシウムおよびこれらの組合せよりなる群から選択される無機顔料とを含むインクジェット用被覆を紙支持体に対して施用する工程を含むインクジェット用記録シートを調製する方法において、酢酸ビニルとN-ビニルアミドとの加水分解コポリマー、酢酸ビニルとアリルアミンとの加水分解コポリマー、及びポリビニルアルコールのアミノアルキラール誘導体から成る群より選択される第一アミン官能ポリビニルアルコールを該ポリマー・バインダーとして用い、該第一アミン官能ポリビニルアルコールが1～30モル%の第一アミン官能価を有し、該酢酸ビニルが対応するアルコールに75%～100%加水分解されており、かつ該ビニルアミドが存在する場合対応するアミンに25%～100%加水分解されていることを含む改良。

【請求項17】

該無機顔料が、シリカである請求項16記載の方法。

【請求項18】

該シリカが、該インクジェット用被覆配合物の30～85重量%の量で存在する請求項16記載の方法。

【請求項19】

10

20

30

40

50

該インクジェット用被覆配合物を、2 ~ 20 g / m<sup>2</sup>の量で、該表面に対して施用する請求項18記載の方法。

【請求項20】

該バインダーを、20 ~ 60重量%の量で、該インクジェット用被覆配合物中に含有させる請求項19記載の方法。

【請求項21】

該コポリマー・ポリビニルアルコール及びポリビニルアミンポリマーが、酢酸ビニルとN-ビニルアミドとの加水分解コポリマーである請求項20記載の方法。

【請求項22】

該加水分解コポリマーが、加水分解酢酸ビニルとN-ビニルホルムアミドとから実質的に成っていて、該加水分解酢酸ビニルが80 ~ 95モル%の量で存在する請求項21記載の方法。 10

【発明の詳細な説明】

【発明の開示】

【0001】

技術分野

本発明は、インクジェットプリンタと共に用いるのに充分に適するようにするユニークな被覆を有する紙製品に関するものである。

【0002】

発明の背景

インクジェット印刷技術の進歩により、印刷される紙及び印刷される紙の被覆に関する新たな需要が創出された。印刷支持体を適切に機能させるためには、印刷直後にインク及びインク用ビヒクルを迅速に吸着し、インクの光学濃度を最大にし、インクのにじみ及びウェッキングを最少にしなければならず、且つインクを耐水性にする手段を提供しなければならない。

【0003】

インクジェット用被覆は、一般的に、高い吸着能力を有するシリカ顔料と、高い結合強度を有するポリ(ビニルアルコール)バインダーのようなポリマーバインダーとを含む。

様々な添加剤を用いて、被覆特性を向上させた。例えば、カチオン性添加剤を加えて、インクの耐水性及び耐光性に役立てた。インクジェット被覆における他のバリエーションとしては、例えば粘度、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、二酸化チタン、炭酸マグネシウムのような非シリカ顔料の使用、及び例えばスチレン・ブタジエン、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ酢酸ビニル、アクリル酸バインダー、及び澱粉のようなバインダーの使用が挙げられる。 30

【0004】

以下の特許及び論文は、様々な樹脂及びインクジェット用紙の被覆について記載している。

米国特許第4,818,341号では、カチオン性ポリマー、例えば加水分解された酢酸ビニル又はプロピオノ酸ビニル/N-ビニルホルムアミドコポリマーを添加して、すべてのタイプの紙及び板紙において、例えば筆記用紙及び包装用紙において乾燥強度を増強することが開示されている。前記ポリマーは、紙一平方メートルあたり35 ~ 150g及び板紙一平方メートルあたり600g以下の量で添加される。 40

【0005】

米国特許第4,880,497号では、重合されたビニルアミン単位を含む水溶性コポリマー、例えば加水分解酢酸ビニル/N-ビニルホルムアミドコポリマーを、シート形成前に紙汁(paper stock)に対して、乾燥纖維を基準として0.1 ~ 5%の量で添加することが開示されている。

【0006】

日本国出願公開平5-278323では、その上に積層された染料定着層とインク吸着層とを含む、良好なインク吸着性、画像品質及び優れた耐水性を有する記録シートが開示

10

20

30

40

50

されている。記録シートに施用される染料定着層の主成分の一つは、カチオン変性ポリビニルアルコールである。カチオン変性ポリビニルアルコールの特徴は、酢酸ビニルと、第四級アンモニウム塩の基を有するエチレン性不飽和モノマーとの加水分解コポリマーである。カチオン性基の含量は0.1～10モル%である。

#### 【0007】

日本国63162276A2の要約書では、インクジェット記録のための画像受容体(image acceptor)が開示されている。画像受容体は、記録面上又は画像受容体内部に、水溶性樹脂で前処理されたシリカを含む。珪酸ナトリウムと硫酸との溶液が、カチオン変性ポリビニルアルコール5%と混合されて、紙シートに施用され、そしてそこにインクが施用される。

10

#### 【0008】

日本国特許第05139023号では、シリカ顔料と、完全に加水分解された中分子量ポリ(ビニルアルコール)被覆とを含む水性ベースのインクジェット被覆が開示されている。この被覆は、0.7～0.8g/cm<sup>2</sup>の被覆重量で紙支持体に施用され、良好なドット形状を有する高品質のカラー画像を提供する。

#### 【0009】

独逸国特許514633A1 921125では、シリカ顔料を50%、加水分解度92.5%を有するポリ(ビニルアルコール)を40%、及びカチオン性ポリアクリルアミドを10%を含むインクジェット用被覆が説明されている。10g/cm<sup>2</sup>の被覆重量で紙支持体に施用されるとき、この被覆により、優れたカラー密度及び小さなドット径が提供され、優れた印刷忠実度が得られる。

20

#### 【0010】

日本国特許01186372A2 890725では、シリカ顔料と、完全に加水分解された低分子量ポリ(ビニルアルコール)とを含むインクジェット用被覆に対してポリアクリルアミドを添加することが説明されている。この被覆により、良好なスマッジ耐性及び耐光性が付与される。

#### 【0011】

日本国特許06247036A2 940906では、シリカ顔料と、完全に加水分解された低分子量ポリ(ビニルアルコール)とを組み合わせてカチオン性ポリエチレンイミン第四アンモニウム塩をインクジェット受容層として使用することが開示されている。

30

#### 【0012】

日本国特許61134291A2 860621では、インクジェット用被覆で用いるためのカチオン性PV OHバインダーが開示されており；用いられるバインダーは、加水分解度98.5%、カチオン含量3モル%及び重合度1750を有するけん化されたトリメチル-3-(1-アクリルアミドプロピル)アンモニウムクロリド・酢酸ビニルコポリマーである。シリカ顔料と一緒に前記バインダーを用いる被覆により、優れた印刷忠実度及び良好な耐水性が紙に提供される。

#### 【0013】

米国特許第5,405,678号では、例えばエチレン・塩化ビニルコポリマーのような疎水性ポリマーと、アクリル酸ラテックスと、シリカと、及び分散剤とから成る非凝集ラテックス膜で被覆された支持体を有するインクジェット用紙が開示されている。

40

#### 【0014】

米国特許第5,270,103号では、インクジェット印刷システムで用いられる、水性ベースのインクで印刷するのに適する受容体シートが開示されている。被覆配合物は、顔料と、ポリビニルアルコール及び別のポリマー、例えばカチオン性ポリビニルアルコール及びポリ(ビニルピロリドン)から成るバインダーとから成る。

#### 【0015】

米国特許第6,096,826号では、ピペリドンをポリ(ビニルアルコール)粒子と反応させてアミン官能ポリビニルアルコールを合成することが開示されている。その最終生成物は、インクジェット用被覆紙のための媒染剤として有用であることが見出された。

50

## 【0016】

米国特許第6,096,440号では、親水性樹脂と、ポリビニルアルコールのプロックコポリマーと、疎水性ポリマーとから成るインク受容層を有するインクジェット用記録媒体の使用が開示されている。更に、米国特許‘440は、Kuraray Co. Ltd.によって製造されたカチオン変性ポリ(ビニルアルコール)であるKurray CM-318をインクジェット受容層のためのバインダーとして使用することについて考察している。

## 【0017】

発明の概要

本発明は、紙製品の表面に対して施用された水性ベースのインクジェット用被覆を有する紙製品における改良に関する。一般的に、その改良は、インクジェット用被覆におけるポリマーバインダーとして第一アミン官能ポリビニルアルコール( $\text{PVOH}/\text{NH}_2$ )を含有させることにより達成される。アミン官能ポリビニルアルコールの一つの形態は、酢酸ビニルとN-ビニルホルムアミドとのコポリマー( $\text{PVOH}/\text{NH}_2$ )を加水分解することによって製造されるものであり、もう一つ別の形態は、酢酸ビニルとアリルアミンとを重合させることによって製造されるものであり、更にもう一つ別の形態は、ポリビニルアルコールの4-アミノブチラール誘導体である。

## 【0018】

様々な利点は、改良されたインクジェット用被覆を含んでいる紙製品と関係がある。それらの利点としては、以下の点が挙げられる：すなわち、

インクジェット用被覆においてポリマーバインダーとして第一アミン官能ポリビニルアルコールを含有させると、カチオン性材料を添加する必要がなくなるので、被覆を配合する手順が簡単になる；

第一アミン官能ポリビニルアルコールを添加すると、インクジェット用被覆で用いられるシリカ顔料に対して優れた結合強度が付与される；

第一アミン官能ポリビニルアルコールを添加すると、単色ブラック、コンポジットブラック、及び原色に関して優れた光学濃度が付与される；

第一アミン官能ポリビニルアルコールを添加すると、印刷されたインクに対して優れた耐水性が付与される；

第一アミン官能ポリビニルアルコールを添加すると、印刷されたインクに対して優れた耐光性が付与される；

第一アミン官能ポリビニルアルコールを添加すると、シリカ顔料と共に用いるときのせん断粘稠化応答に関して優れた流動学的応答が付与され、それによって、より高度の被覆重量及び製造速度の増大を可能にする被覆固体レベル(coating solids level)の上昇が紙塗布機(paper coater)によって達成されるのを助ける；また、

第一アミン官能ポリビニルアルコールを添加すると、被覆されたインクジェット用紙上に印刷された後のインク乾燥時間が改良される。

## 【0019】

典型的には、第一アミン官能ポリビニルアルコールは：酢酸ビニルとN-ビニルアミドとの加水分解コポリマー、酢酸ビニルとアリルアミンとの加水分解コポリマー、及びポリビニルアルコールの第一アミノアルキラール誘導体から成る群より選択される。

添付の様々な図面を参照しながら、本発明を以下で詳細に説明する。

## 【0020】

発明の詳細な説明

本発明は、インクジェットプリンタと共に用いるのに優先的に適する紙製品における改良に関する。インクジェット印刷用の改良された紙製品を調製する鍵は、紙の表面に施用されるインクジェット用被覆にある。特に、改良は、インクジェット用被覆のためのバインダーとしてアミン官能ポリビニルアルコールポリマーを含有させることによって達成される。

## 【0021】

アミン官能ポリビニルアルコールは、公知であり、その代表的な例は、Robesonらに

10

20

30

40

50

与えられた米国特許第5,380,403号に記載されており、前記特許は、その内容を本明細書に完全に引用したものとする。Robesonらの一般的な教えを完全に且つ詳細に説明するために、アミン官能ポリ(ビニルアルコール)を調製する方法としては、酢酸ビニルと、N-ビニルアミド、例えばN-ビニルホルムアミドもしくはN-ビニルアセトアミドとを共重合させる方法、又はアリルアミンと共に重合させ、次に加水分解し、もしくは次に酢酸ビニルと重合させ、次に加水分解して、ポリビニルアルコール誘導体を形成させ、そして、次に、4-アミノブチルアルデヒドジメチルアセタールと反応させる方法が挙げられる。他の経路を用いてアミン官能ポリビニルアルコールの同じ又は同様のタイプを生成させてもよい。

## 【0022】

10

前駆物質である酢酸ビニルコポリマーの合成は、溶液重合、スラリー重合、懸濁重合又はエマルジョン重合で行うことができる。Rodriguezは "Principles of Polymer Systems", p. 98 - 101, 403, 405 (McGraw-Hill, NY, 1970)において、バルク重合と溶液重合を説明しており、またエマルジョン重合を詳細に説明している。例えば懸濁重合によってポリ(酢酸ビニル)を調製する場合、典型的には、モノマーを、ポリ(ビニルアルコール)のような懸濁剤を含む水中に分散させ、次に、そこに、過酸化物のような開始剤を加える。未反応モノマーを除去し、ポリマーを濾過し乾燥させる。好ましい経路は、加水分解可能な「ペースト」様生成物が得られる、メタノール中での酢酸ビニルとN-ビニルホルムアミドの重合を含む。

## 【0023】

20

様々なコモノマー、例えばエチレン性不飽和モノマーを、酢酸ビニルと共に重合させて、且つ又は酢酸ビニル及びN-ビニルホルムアミドもしくはアリルアミンと共に重合させて、アミン官能ポリビニルアルコールコポリマーを生成させてもよい。エチレン性不飽和モノマーとしては、アクリル酸及びメタクリル酸のC<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub>エステル、不飽和カルボン酸、及び炭化水素モノマーが挙げられるが、それらに限定されない。エステルとしては、例えば、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、及び2-エチルヘキシルアクリレートが挙げられる。他のエステルとしては、ヒドロキシエチルアクリレートのようなヒドロキシエステルが挙げられる。モノマーは、典型的には約10モル%のレベルで、好ましくは約5重量%未満のレベルで用いる。

## 【0024】

30

インクジェット用被覆配合物におけるバインダーとして用いるための好ましいコポリマーは、酢酸ビニルを約70 ~ 99モル%及びN-ビニルホルムアミドを約1 ~ 30モル%含む酢酸ビニルとN-ビニルホルムアミドとのコポリマーから実質的に成る。

## 【0025】

酢酸ビニルとN-ビニルホルムアミドとアリルアミドとのコポリマーを形成するための反応温度は、従来の温度である。反応温度は、触媒添加速度によって及び熱放散速度によって調節できる。一般的に、約50 ~ 70の温度を維持し、約80を超える温度を避けると有利である。0程度の温度を用いることができるが、経済的には、低温限界は約40である。

## 【0026】

40

また、反応時間も、温度、触媒、及び所望の重合度のような他の変数に非常に依存する。一般的に、N-ビニルホルムアミド、アリルアミン又は酢酸ビニルが約0.5%未満になるまで、もし作用しても未反応にとどまるように、反応を継続することが望ましい。これらの状況下で、約6時間の反応時間が、重合を完了させるのに充分であることが見出されたが、約3 ~ 10時間の反応時間を用いた。また、所望ならば、他の反応時間を用いることもできる。

## 【0027】

本発明の酢酸ビニルコポリマーの加水分解は、ポリ(ビニルアルコール)に関して典型的に用いられた方法で達成できる。酸加水分解もしくは塩基加水分解のいずれか、又はそれらを組合せて行なって、本発明のアミン官能ポリビニルアルコールを生成させることができ

50

できる。加水分解は、しばしば、いくつかの工程で行なわれ；第一工程は、触媒量の塩基（例えば、KOH, NaOH）と接触させて、酢酸ビニル基を加水分解する工程を含む。ビニルアミド基の加水分解は、より高濃度の塩基によって、又は適当な時間／温度で酸を添加して所望のレベルの加水分解を生起させることによって、達成できる。酸加水分解の場合では、アミノ基をプロトン化して、アニオン性基（例えばCl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, 及びH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>など）で中性化される正電荷を生成させる。アミン(-NH<sub>2</sub>)又はプロトン化されたアミン(NH<sub>3</sub><sup>+</sup>X<sup>-</sup>)の双方が本発明で適している。加水分解を引き起こすのに適する酸としては、鉛酸、例えば塩酸、硫酸、硝酸、磷酸及び通常用いられる他の鉛酸、ならびに有機酸、例えばパラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、及び蔥酸などが挙げられる。弱塩基及び強酸から成る酸性塩、例えば重硫酸アンモニウム、アルキルアンモニウム重硫酸、例えばテトラブチルアンモニウムビスルフェートを用いることができる。更に詳しくは、ポリ(ビニルアルコール)及びコポリマーに関する加水分解は、"Poly(vinyl alcohol): Properties and Applications", C. A. Finch編, John Wiley & Sons, New York, 1973, p. 91 - 120 及び "Poly(vinyl alcohol) Fibers" I. Sakurada編, Marcel Dekker, Inc., New York, 1985, p. 57 - 68で説明されている。ポリ(ビニルアルコール)に関する最近の検討は、the Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd ed., Vol. 17, p. 167, John Wiley & Sons, New York, 1989.においてF. L. Martenによってなされている。前記2つの引例の内容は本明細書に完全に引用したものとする。

## 【0028】

上記したように、インクジェット用被覆を調製するときに用いるアミン官能ポリ(ビニルアルコール)を得るための別の潜在的に可能な経路は、特定のブロックされたアルキルアミノアルデヒドと、ポリビニルアルコール又はポリビニルアルコールコポリマーと反応させて、アミノ官能ポリビニルアルコールを生成させることを含む。ブロックされたアルキルアルデヒドとしては、ポリビニルと反応してポリビニルアルコールの4-アミノアルキラール、例えばポリビニルアルコールの4-アミノブチラールを生成する4-アミノブチラールジメチルアセタール及び他のアルキルアセタール(C<sub>1-4</sub>)が挙げられる。

## 【0029】

アミン官能ポリビニルアルコールにおける、例えば加水分解された酢酸ビニル/N-ビニルホルムアミド又は加水分解された酢酸ビニル/アリルアミンのコポリマー、又はポリビニルアルコール/アミノブチラールポリマーにおける第一アミン官能価の組込みは、約1から最大約30まで、好ましくは約5～20モル%の範囲内である。ビニルアルコールへの酢酸ビニルの転化率の望ましいレベルは、約75～100%、好ましくは約80～99%加水分解であり、またビニルアミンへのビニルアミド転化率のレベルは、約25から完全加水分解まで、例えば約100%までである。いくつかの好ましい態様では、加水分解された酢酸ビニルは、約80～95モル%の量で存在する。

## 【0030】

アミン官能ポリビニルアルコールの使用に関する運転及び好ましい範囲が以下に記載してある。表の値は「約」又はおよその範囲である。

## 【0031】

10

20

30

40

## 【表1】

組成物の有効範囲及び好ましい範囲：

## 第一アミン官能PVOH

	有効範囲	好ましい範囲	
分子量（重量平均）	10,000 ~ 170,000	8,000 ~ 110,000	
第一アミン含量	1 ~ 30 モル%	5 ~ 20 モル%	10
酢酸塩加水分解	80% ~ 99%	98% ~ 99%	
インクジェット用被覆中に 存在するバインダー重量%	10 ~ 100%	20 ~ 60%	
被覆pH	3 ~ 10	4 ~ 7	

## 【0032】

インクジェット用被覆配合物は、その配合において、典型的には、シリカ顔料を含み、且つおそらく少量の別の無機顔料を含む。典型的には、無機顔料は、シリカであり、約1～90重量%の量で、好ましくは約30～85重量%の量で、インクジェット用被覆配合物中に含まれる。バインダー（固体ベース）のレベルは、インクジェット配合物の重量を基準として、従来のレベル又は約20～80重量%である。顔料及びバインダーのレベルは、インクジェット用紙の調製時に用いられる塗布機のタイプに有意に左右される。1gあたり約100m<sup>2</sup>の表面積を有する合成珪酸アルミニウム、ならびにクレー、タルク、炭酸カルシウム、及び珪酸マグネシウムなどが、インクジェット用被覆組成物中で充填材として用いられてきたし、また本発明でも用いることができる。インクジェット用被覆組成物のための好ましい態様では、インクジェット用被覆組成物のための好ましい充填材は、約50～700m<sup>2</sup>/gの表面積を有するシリカである。インクジェット配合物は、脱泡剤、表面活性剤、染料、紫外線吸収剤、顔料分散剤、防カビ剤、増粘剤及び防水剤のような従来の添加剤を用いてもよい。

## 【0033】

インクジェット配合物は、通常、一平方メートル当たり約2～20gの量で、紙表面上に施用される。被覆重量は、塗布機のタイプにいくぶん左右される。アミン官能ポリビニルアルコールを含むインクジェット用被覆は、シート形成前に、紙汁に対してではなく、紙表面自体に対して供給される。

## 【0034】

理論に結びつけるつもりはないが、インクジェット用インクの直接染料又は酸性染料のアニオン性スルホン酸基と反応して不溶性塩を形成する紙表面上のカチオン電荷を、アミン官能ポリマー中のアミン基が提供すると考えられる。不溶性塩を形成させることによって、バインダーとしてポリ（ビニルアルコール）ホモポリマーを含むインクジェット用被覆と比較して、インクは紙表面上で耐水性となり、またアミン官能ポリビニルアルコールを含む紙製品では、耐光性が改良される。顔料結合強度、特にシリカ顔料結合強度は、ポリ（ビニルアルコール）ホモポリマーを含むインクジェット用被覆に比べて、シリカ顔料上にあるシラノール基によってアミンが強力に吸着されるので、アミン官能ポリ（ビニルアルコール）ポリマーを含むインクジェット用被覆を用いると改良される。

## 【0035】

以下、実施例を掲げて、適当なアミン官能ポリビニルアルコールの調製を説明し、また

紙のためのインクジェット用被覆システムを説明する。

**【0036】**

(実施例1)

第一アミン官能ポリビニルアルコールを形成する手順

メタノール中で酢酸ビニル / N - ビニルホルムアミド (94 / 6モル) コポリマーをまず最初にラジカル重合させることによって、本明細書で PVOH / PVNH<sub>2</sub> (ビニルアミン 6モル%) と呼称しているポリ(ビニルアルコール / ビニルアミン)を調製した。その酢酸ビニル / N - ビニルホルムアミドコポリマーを、メタノール中 0.1モルナトリウムメトキシドを用いて酢酸ビニルをアルカリけん化することによって、ビニルアルコール / N - ビニルホルムアミドコポリマーへと加水分解した。<sup>10</sup> そのビニルアルコール / N - ビニルホルムアミドコポリマーを、濃 HCl が加えられた蒸留水中で 6時間 90 度加熱することによって加水分解してビニルアルコール / ビニルアミン - HCl コポリマーにした。その生成物を、メタノールを用いて調製し、次に、真空オープン中で乾燥させた。PVOH / PVNH<sub>2</sub> コポリマーの平均分子量は、約 95,000 (Mw) であり、酢酸塩の加水分解率は 100% であり、また N - ビニルホルムアミドの加水分解率は 100% であった。

**【0037】**

フリーラジカル重合によってメタノール中で酢酸ビニル / N - ビニルホルムアミド (88 / 12モル) コポリマーをまず最初に重合させることによって、第二ポリ(ビニルアルコール / ビニルアミン)コポリマー (PVOH / PVNH<sub>2</sub>) (ビニルアミン 12モル%) を調製した。<sup>20</sup> PVOH / PVNH<sub>2</sub> コポリマーの分子量は 96,000 であり、酢酸塩の加水分解率は 100% であり、また N - ビニルホルムアミドの加水分解率は 100% であった。

**【0038】**

(実施例2)

4 - アミノブチルアルデヒドジメチルアセタールを用いる第一アミン官能ポリビニルアルコールを製造する手順 (アミン 12モル%)

ポリ(ビニルアルコール) (Airvol 107) を N<sub>2</sub> 霧囲気下 70 度水 (270ml) 中に溶かした。溶解後に、その反応に、濃塩酸 (16.34g, 0.170モル) 及び 4 - アミノブチルアルデヒドジメチルアセタール (ABA) (18.14g, 0.136モル) を、追加の水 (20ml) と一緒に加えた。<sup>30</sup> その反応を 75 度 6時間継続させ、室温まで冷却した。アセトン中で沈殿させることによってポリマー生成物を単離し、更なるアセトンで洗浄し、真空オープン (60 / 1トル) 中で乾燥させた。得られたポリマーの組成を <sup>13</sup>C NMR で測定すると、4 - アミノブチラール含量は 12% モル% であった。

**【0039】**

(実施例3)

被覆接着強度

いくつかのシリカ着色被覆を被覆接着強度を評価するために従来の方法で調製した。バインダーとして、一つのタイプはポリビニルアルコールホモポリマーを含み、他のタイプは PVOH / PVNH<sub>2</sub> コポリマーを含む。前記被覆は、一つの場合は、沈降シリカ顔料を 100 部及び Airvol 125 ポリビニルアルコール (A 125) を 40 部配合し、他の場合は、12モル%アミン MMW PVOH / PVNH<sub>2</sub> を有する実施例1のタイプのアミン官能ポリビニルアルコールを配合し、次に、それらを約 6 g / m<sup>2</sup> の被覆重量で紙に施用した。被覆を調製するときには、ポリビニルアルコールを、約 10 固体重量% の濃度まで水中に溶かし、次に、顔料を加えた。試験は、タッピ (TAPP) 手順 T514 にしたがって、IGT モデル AIC2 - 5 で行なった。値が大きいほど、被覆強度が大きい。表 1 に条件及び結果が示してある。<sup>40</sup>

**【0040】**

【表2】

表1

PVOHホモポリマー及びPVOH/PVN<sub>2</sub>コポリマー

を含む被覆のIGTピック(Pick)強さ

サンプル	IGTピック強さ	
A125 40部 (99.3%加水分解MMW PVOH <sup>1</sup> )	6.87	10
12モル%MMW PVOH/PVN <sub>2</sub> <sup>2</sup> 40部	7.83	

## 【0041】

<sup>1</sup> MMW PVOHは、約110,000の中分子量又は重量平均分子量を意味している。

<sup>2</sup> MMW PVOH/NH<sub>2</sub>は、約96,000の中分子量又は重量平均分子量を意味している。

## 【0042】

結果から、12モル%の加水分解N-ビニルホルムアミドを含むビニルアルコール/ビニルアミンコポリマーは、PVOHホモポリマーに比べて、より高度のピック(pick)強さを有していることから、第一アミンが存在していると、インクジェット用被覆の結合特性が増強されることが分かる。

## 【0043】

(実施例4)

印刷されたインクの光学濃度

被覆されていないベースシートから成るシートを被覆して、インクジェット光学濃度を評価した。いくつかの色を評価した。ベースシートの一つのセットは、PVOHとシリカ顔料を含むインクジェット用被覆で被覆し、別のセットは、6モル%MMW PVOH/PVN<sub>2</sub>とシリカ顔料被覆を含むインクジェット用被覆で被覆した。被覆にはMeyer Rodドローンダウンバー(drawn down bar)を用いた。バインダーのレベルは、シリカ100重量部につき70重量部～30重量部で変化させた。被覆重量は4～6g/m<sup>2</sup>であった。被覆し乾燥させた後、インクジェット用紙媒体を試験する目的でHewlett Packard社から配布されているHP試験パターンを用いてHewlett Packard 560インクジェットプリンタで前記シートに印刷した。印刷後に、Tobias IQ 200反射濃度計を用いて、サンプルを、光学濃度に関して測定した。図1～5では、PVOH/PVN<sub>2</sub>コポリマーバインダーを含むインクジェット用被覆の光学濃度と、標準的なPVOHバインダーを含むインクジェット用被覆の光学濃度とを比較している。図において：

100%PVOHとは、インクジェット用被覆配合物にシリカが含有されていなかったことを意味している。

## 【0044】

Airvol 125 ポリビニルアルコールは、99.3%加水分解されていて、100,000の分子量(Mw)を有する。

Airvol 325 ポリビニルアルコールは、98.0%加水分解されていて、110,000の分子量(Mw)を有する。

Airvol 523 ポリビニルアルコールは、88.0%加水分解されていて、110,000の分子量(Mw)を有する。

PVOH/PVAmは、実施例1のアミン官能ポリビニルアルコールであるPVOH/

PVN<sub>H<sub>2</sub></sub>のためのもう一つの略語である。

【0045】

図1は、PV OH / PV NH<sub>2</sub>バインダーを含むインクジェット用被覆を有する紙に関する単色インクジェット光学濃度が、最高充填率の場合を除いて、すべての場合で、ポリビニルアルコールを含むインクジェット用被覆を有する紙に比べて優れていた。一方、PV OH / PV NH<sub>2</sub>ベースの被覆は、すべてのレベルで実質的に一定のままであった。

【0046】

図2は、バインダーのシリカに対するレベルが低いときには、PV OH / V amは、PV OHに比べて優れており、結合強度が増強された。

【0047】

10

図3は、様々な被覆で達成されたマゼンタ光学濃度を比較しており、特に、PV OH / V amコポリマーが、PV OHに比べて、だいたいすべてのカテゴリーで、特に顔料レベルに対してバインダーレベルが低いときに優れていた。

【0048】

黄色光学濃度試験で、ポリビニルアルコール / ポリビニルアミンバインダーは、PV OHに比べて、性能において有意に優れていたことが図4で認められる。上記した光学濃度試験とは対照的に、すべてのレベルのアミン官能ポリビニルアルコールによって実質的に優れた結果が得られた。

【0049】

20

図5では、PV OH / V amバインダーによって、高い充填率において同等の結果が得られたが、低い充填率ではより大きな特性が得られたことが認められる。

【0050】

(実施例5)

耐水性

バインダーとしてPV OH / PV NH<sub>2</sub>を含むインクジェット用被覆で被覆された紙に印刷されたインクの耐水性を、PV OHホモポリマーを含むインクジェット用被覆で被覆された紙と比較した。印刷後に、まず最初に、単色ブラックインク濃度を測定することによって試験した。次に、印刷された領域を蒸留水中で30秒間浸漬してから、引っ張りながらホットプレートで乾燥させた。次に、光学濃度を再び測定した。その結果は表2に示してある。

30

【0051】

## 【表3】

表2

PVOH及びPVOH/PVN<sub>2</sub>バインダーで被覆された

インクジェット用紙に関する耐水性

 $\Delta$ は湿潤前及び湿潤後の紙製品の光学濃度の差を示している

PVOHタイプ	単色ブラック	単色ブラック	$\Delta$	
シリカ顔料 100部	光学濃度	光学濃度	光学濃度	10
あたりのPVOHの部	湿潤前	湿潤後		
99.3%加水分解	1. 33	0. 83	-0. 50	
中分子量				
30部				
98.0%加水分解	1. 36	1. 07	-0. 29	20
中分子量				
30部				
88.0%加水分解	1. 36	0. 96	-0. 40	
中分子量				
30部				
6モル%PVOH/PVN <sub>2</sub>	1. 44	1. 35	-0. 09	30
中分子量				
30部				
6モル%PVOH/PVN <sub>2</sub>	1. 41	1. 36	-0. 05	
中分子量				
50部				
6モル%PVOH/PVN <sub>2</sub>	1. 30	1. 30	-0. 0	40
中分子量				
70部				
12モル%PVOH/PVN <sub>2</sub>	1. 42	1. 42	-0. 0	
中分子量				
40部				

表2から、印刷されたインクの耐水性は、アミン官能ポリビニルアルコールを含むシリカベースのインクジェット用被覆を有する紙製品に印刷するときに改善されることが分かる。バインダーとして、これらの結果から、湿潤後の光学濃度の損失は、6モル% PVOH / PVNH<sub>2</sub>のレベルが被覆中で増加すると、抑えられることが分かる。また、これらの結果は、12モル% PVOH / PVNH<sub>2</sub>を含むインクジェット用被覆によって、ほぼ等しい添加レベルにおいて、6モル% PVOH / PVNH<sub>2</sub>に比べて、耐水性が向上することも示している。

#### 【0053】

##### (実施例6)

###### インクジェット用被覆のレオロジー

10

異なるバインダーを用いて、いくつかのインクジェット用被覆配合物を調製し、その得られたインクジェット配合物のレオロジーに関するバインダーの効果を測定した。グラフ(図6)は、シリカを100部及びバインダーを40部配合された13%固体被覆に関するせん断対粘度応答(viscosity response)を示している。4つのタイプのバインダーを用いた：すなわち、

1. 完全に加水分解された中分子量PVOH(FHMMW)；分子量は約110,000であった。

2. 部分的に加水分解された中分子量PVOH(PHNH<sub>2</sub>MMW)；分子量は約110,000であった。

3. PVOH / PVNH<sub>2</sub>中分子量6モル%HCl塩；分子量は約95,000であった。

4. PVOH / PVNH<sub>2</sub>中分子量12モル%遊離塩基；分子量は約96,000であった。

被覆のせん断粘度は、35～40において、ACAV高せん断毛細管粘度計(High Shear Capillary Viscometer)で測定した。

#### 【0054】

図6の結果から、ポリ(ビニルアルコール)/ビニルアミンコポリマーバインダーを含むシリカベースのインクジェット用被覆の粘度応答は、バインダーとしてポリ(ビニルアルコール)ホモポリマーを含むインクジェット用被覆に比べて、はるかに低いことが分かる。高いせん断力に対して粘度応答が低くなるメカニズムは、公知ではないが、シリカ顔料表面上へアミン官能PVOHが高度に吸着されることと関係があるかもしれない。シリカ表面上へ前記コポリマーがより多く吸着されると、ポリマー鎖が被覆の液相中に延伸していくのが防止され、それにより、被覆の全体的な粘度が低下すると考えられる。また、データは、バインダーにおけるアミン含量が増加すると、吸着が増加し、且つせん断増粘応答が低下するという考え方を支持している。

30

#### 【0055】

##### (実施例7)

###### 耐光性

40

いくつかのインクジェット配合物を調製して、その配合物の耐光性を測定した。以下の表は、沈降シリカ顔料100部をベースとする被覆を有する、インクジェット印刷されたシートの耐光性を示している。耐光性は、紫外光に暴露する前及び紫外光に54時間暴露した後におけるインクジェット印刷された紙の光学濃度を測定することによって決定された。前記紙の光学濃度は、Tobias IQ 200反射濃度計で測定した。次に、印刷されたシートを、Q-U-V促進耐候性試験装置を用いて紫外光に曝した。その値を記録し、表3に記した。は、初期サンプルと曝露されたサンプルとの間の光学濃度の差を表しており、値が低くければ低いほど、耐光性は良好である。

#### 【0056】

【表4】

表3

PVOHホモポリマー対PVOH/PVN<sub>2</sub>コポリマーの耐光性

初期状態とUV曝露54時間後との間の光学濃度差

△は曝露54時間後における光学濃度差を示している

シリカ100部あたり のバインダーの部	単色ブラック	マゼンタ	黄色	シアン	コンポジット	10
<u>98.0%加水分解</u>						
<u>中分子量</u>						
PVOH 30部						
△=0.26 △=0.65 △=0.16 △=1.00 △=0.33						
<u>6モル% 中分子量</u>						
PVOH/PVN <sub>2</sub> 30部						
△=0.11 △=0.52 △=0.12 △=1.08 △=0.25						
<u>6モル% 中分子量</u>						
PVOH/PVN <sub>2</sub> 50部						
△=0.11 △=0.41 △=0.10 △=0.92 △=0.20						
<u>6モル% 中分子量</u>						
PVOH/PVN <sub>2</sub> 70部						
△=0.14 △=0.29 △=0.08 △=0.82 △=0.21						
<u>6モル% 中分子量</u>						
PVOH/PVN <sub>2</sub> 40部						
△=0.15 △=0.25 △=0.08 △=0.79 △=0.18						
<u>12モル% 中分子量</u>						
PVOH/PVN <sub>2</sub> 40部						
△=0.14 △=0.29 △=0.08 △=0.79 △=0.18						

## 【0057】

上記の結果からは、インクジェット用被覆のためのバインダーとしてPVOHホモポリマーを用いた場合に比べて、インクジェット用被覆のためのバインダーとしてPVOH/PVN<sub>2</sub>コポリマーを用いた場合に、インクジェット印刷された色の耐光性が改良されたことが分かる。また、耐光性は、被覆においてPVOH/PVN<sub>2</sub>バインダーレベルが増加することによって、ならびにコポリマー主鎖においてアミン含量が増加することによっても改良される。耐光性が改良される機構は、理解されていないが、インク中で用いられている染料のスルホン酸基と、アミン官能ポリビニルアルコールにおけるアミンとの間で形成される塩錯体の耐光性が増大することに起因している可能性がある。

## 【0058】

(実施例8)

乾燥時間

様々な P V O H バインダーの加水分解%を変化させたインクジェット配合物を調製し、インク乾燥時間（インクジェットプリンタで印刷した後にインクが乾燥するのに要する時間）について、12モル%中分子量P V O H / P V A mバインダーを含む同様な配合物と比較した。沈降シリカ顔料100部及びP V O H 又はP V O H / P V A mバインダー40部から成る被覆を、総固体レベル15%で調製した。その配合物を、Meyer Rodを用いて、7 ~ 8 g / m<sup>2</sup>の被覆重量で、原紙（base paper）上に被覆した。

## 【0059】

10

その被覆された紙を、"Hewlett Packard Paper Acceptance Criteria For HP Deskjet 5000C, 5500C & 5600C Printers"で概説されている手順にしたがって、インク乾燥時間について試験した。その結果は図7に示してある。図7において：

P H M M Wは、約110,000の平均分子量で87%の加水分解率を意味している；

I H M M Wは、約110,000の平均分子量で96%の加水分解率を意味している；

S H M M Wは、約110,000の平均分子量で87%の加水分解率を意味している；及び

P V O H / P V A mは、95,000の平均分子量で12モル%ビニルアミンを意味している。

20

## 【0060】

図7は、P V O H / P V A mを含むインクジェット配合物は、P V O H ホモポリマーを含むインクジェット配合物に比べて、乾燥時間が改良されていることを示している。

## 【0061】

(実施例9)

インクジェットを含浸させた紙製品

被覆として紙表面に施用するのではなく、被覆前に紙製品にバインダーを含浸させた米国特許第4,880,497号の一般的な手順にしたがって紙製品を調製した。その目的は、被覆ではなく含浸によって、紙の湿潤強度及び乾燥強度を向上させることに加えて、同等のインクジェット特性が達成できるか否かを測定することにあった。

30

## 【0062】

第二の目的として、アミン官能ポリビニルアルコール、すなわち加水分解された酢酸ビニル / n - ビニルホルムアミドを取り替え、市販の四級化された第四ポリビニルアルコールで置き換えた。

## 【0063】

紙製品は、紙被覆として紙表面にバインダーを施用するのではなく、サイズプレス時に、紙支持体に対して水性バインダーを添加することによって調製した。3つの方法は以下のようにして用いた：すなわち、

1. 3枚のベースシートを調製した。1枚は被覆無し、もう1枚はポリビニルアルコールで被覆しており、残りの1枚はアミン官能ポリビニルアルコールで被覆してある。シリカはバインダーを介して紙に結合させた；バインダーが無い場合にはシリカは用いられなかった。

40

2. ポリビニルアルコール又はアミン官能ポリビニルアルコールで被覆する前に、紙を、ポリビニルアルコールで表面サイズ（含浸）した以外は、上記1にしたがって3枚のベースシートを調製した。

3. 各バインダーで被覆する前に、紙を、アミン官能ポリビニルアルコールで表面サイズした以外は、上記2にしたがって3枚のベースシートを調製した。その結果は図8, 9及び10に示してある。

## 【0064】

50

## 結果の概要

12モル%中分子量PVOH/PVAmで紙支持体を表面サイズすると、Airvol 523ホモポリマーで表面サイズされたシート及び表面サイズされていないベースシートに比べて、光学濃度レベル（インクジェット印刷適性の一つの基準）が向上する（図8）。しかしながら、含浸ではなく被覆としてバインダーを施用することによっても、インクジェット印刷適性が実質的に向上することも結果は示している。PVOH/PVN<sub>2</sub>で被覆された紙の光学濃度と、PVOH/PVN<sub>2</sub>を含浸させ且つ被覆された紙の光学濃度との間に差はほとんど認められない。3枚のシートのインク耐水性は極めて同様であった（図9参照）。Airvol 523ポリビニルアルコールで表面サイズされたシートでは、PVOH/VAmに比べて、より高いレベルの紙乾燥強度が得られる。表面サイズシートは両方とも、ベースシートに比べて強度が大きかった。10

### 【0065】

#### （実施例10）

この実施例では、PVOH/PVN<sub>2</sub>水性バインダーで被覆されたインクジェット用紙と、カチオン性ポリマーであるC506としてKurarayから市販されているカチオン性ポリビニルアルコールで被覆されたインクジェット用紙とを比較する。その結果は図11及び12に示してある。

### 【0066】

図11は、シリカ顔料100部とPVOH/VAm40部とを含む被覆でベースシートを被覆すると、シリカ顔料を100部と、Airvol 523又はKuraray社製カチオン性ポリマーC506を40部含む被覆に比べて、はるかに高いインク光学濃度レベルが得られたことを示している。すべての被覆紙の光学濃度レベルは、表面サイズのみされたシートのそれに比べて、高かった。図12から、インク耐水性は、PVOH/VAm被覆では卓越しており、Airvol 523ポリビニルアルコール及びKurarayカチオン性ポリビニルアルコールでは極めて不良であったことが分かる。すべての被覆シートの乾燥強度は、互いにほぼ等しく、ベースシートに比べてわずかに大きかった。被覆シートは、表面サイズされたシートに比べて、乾燥強度がはるかに小さかった。20

### 【0067】

#### （実施例11）

#### ポリビニルアルコールの4-アミノブチラール誘導体を用いているインクジェット用紙

ポリマーが7モル%アミン官能価を含んでいた以外は、ポリビニルアルコールの4-アミノブチラール誘導体を作るための実施例2の手順にしたがった。それを、バインダーとしてのポリビニルアルコールと、及び記載したモル%アミン官能価を有する酢酸ビニル・N-ビニルホルムアミドコポリマーの加水分解によって誘導された他のアミン官能アルコールと比較した。図13に結果が示してある。

### 【0068】

その結果から、アミン官能ポリビニルアルコールのそれぞれは、ポリビニルアルコールよりも優れていることが分かる。また、7%アミン官能価は、12及び18%モル官能の加水分解された酢酸ビニル/N-ビニルホルムアミドポリマーシステムに等しかったことも分かる。40

### 【0069】

概して、アミン官能ポリビニルアルコールは、紙製品のためのインクジェット用被覆に対して、特にシリカベースのインクジェット用被覆に対して優れた特性を提供する。ほとんどすべての場合において、ポリビニルアルコールに比べて、特性が改善された。ポリビニルアルコール/ポリビニルアミンバインダーを比較すると、12モル%アミンは、6モル%アミンよりも優れていた。それは、アミンによってポリマー主鎖上にカチオン性部位が提供され、そのカチオン性部位が、インクジェットプリンタからのインクと反応してインク光学濃度、インク耐水性、及びインク耐光性を改良するということの証拠であると考えられる。アミン含量が増すると、改良度が大きくなる。また、アミン基は、バインダー及びシリカの結合力にも寄与する。また、ポリビニルアルコールの4-アミノブチラール50

誘導体は、加水分解された酢酸ビニル / N - ビニルホルムアミドポリマーよりもわずかに優れた結果を示すことも観察される。それは、第一アミン基が、加水分解されたN - ビニルホルムアミド基が密接に結合されているポリマー主鎖からペンドントしている延伸側鎖の形態であるという事実によるものであると考えられる。その側鎖によって、アミンカチオン性部位がインクに対してより良好にアクセスすることができ、またアミンはシリカとより容易に結合できると考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0070】

【図1】無機充填材の用いた樹脂及び量の関数として単色ブラックインクジェットの光学濃度を示している棒グラフである。

10

【図2】無機充填材の用いた樹脂及び量の関数としてコンポジットブラックインクジェットの光学濃度を示している棒グラフである。

【図3】充填材レベル及び用いた樹脂の関数としてマゼンタの光学濃度を示している棒グラフである。

【図4】用いた樹脂及びシリカ含量の関数として黄色の光学濃度を示している棒グラフである。

【図5】用いた樹脂及びシリカ充填材レベルの関数としてシアン光学濃度を示している棒グラフである。

【図6】様々なインクジェット用被覆配合物に関する粘度対せん断速度のプロットである。

20

【図7】様々なシリカ / ポリ(ビニルアルコール)被覆上でのインク乾燥時間を示している棒グラフである。

【図8】様々な被覆された及び被覆されていないベースシートに関する単色ブラック及びコンポジットブラックの光学濃度を示している棒グラフである。

【図9】様々な樹脂で表面サイズされた及び被覆された紙に関する単色ブラックインクの耐水性を示している棒グラフである。

【図10】表面サイズされた紙対被覆された紙の乾燥引張強度を示している棒グラフである。

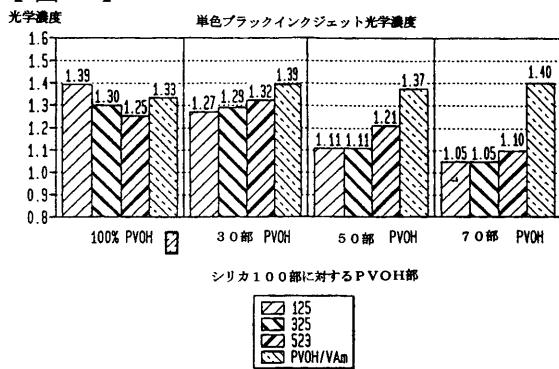
【図11】様々な被覆された紙に関する単色ブラック及びコンポジットブラックの光学濃度の棒グラフである。

30

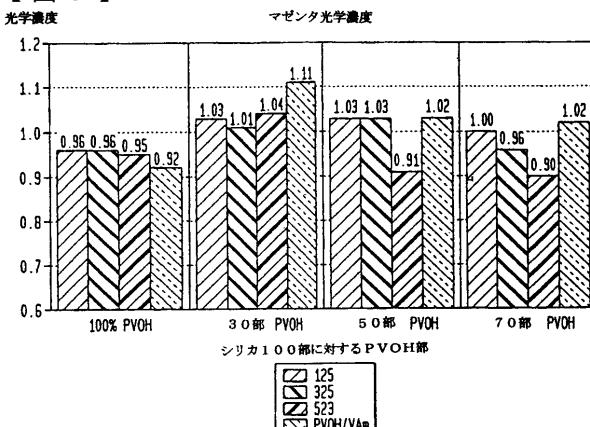
【図12】被覆された及び被覆されていないベースシートに関する単色ブラックの耐水性を示している棒グラフである。

【図13】様々な被覆された及び被覆されていない紙に関する単色ブラック及びコンポジットブラックの光学濃度を示している棒グラフである。

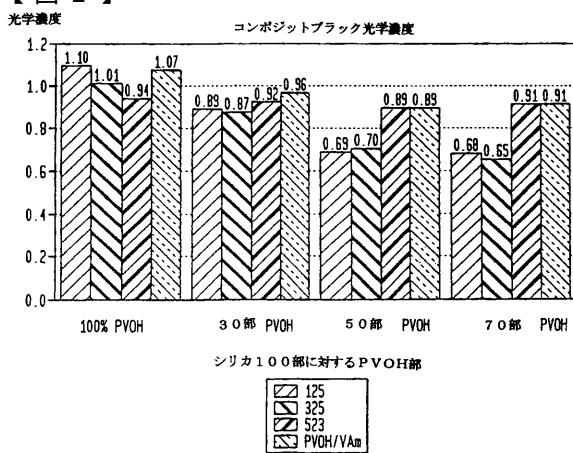
【図1】



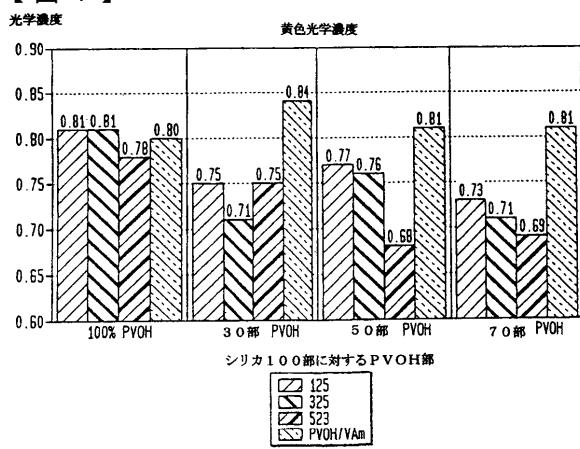
【図3】



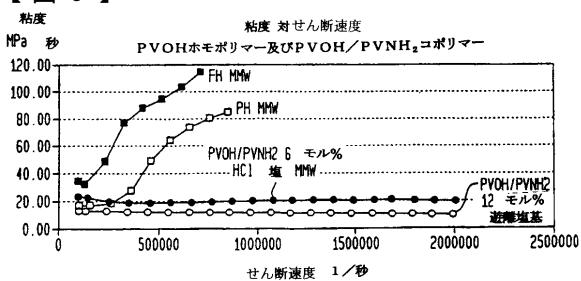
【図2】



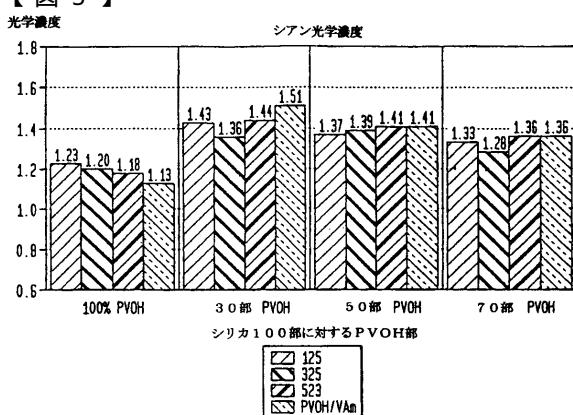
【図4】



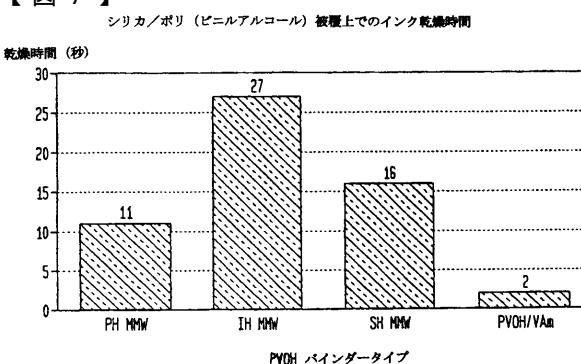
【図6】



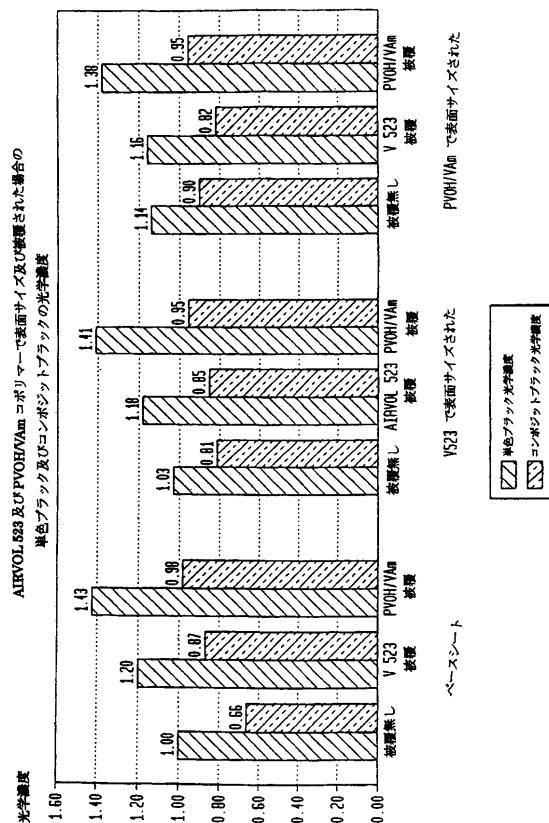
【図5】



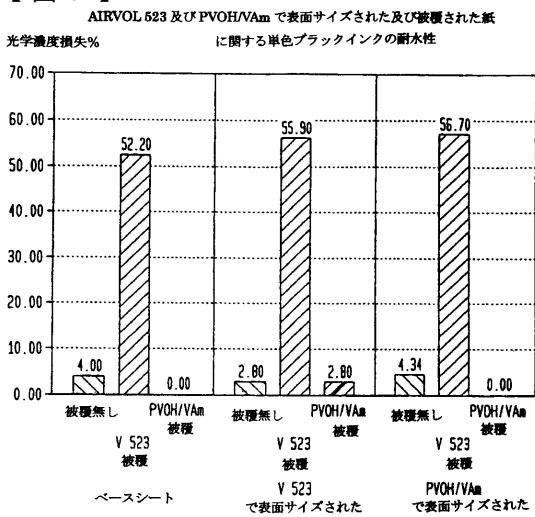
【図7】



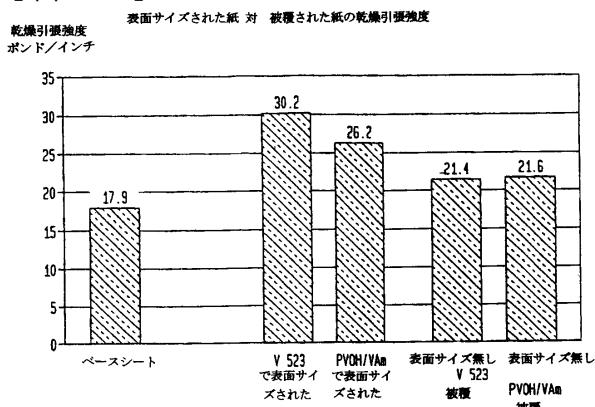
【図8】



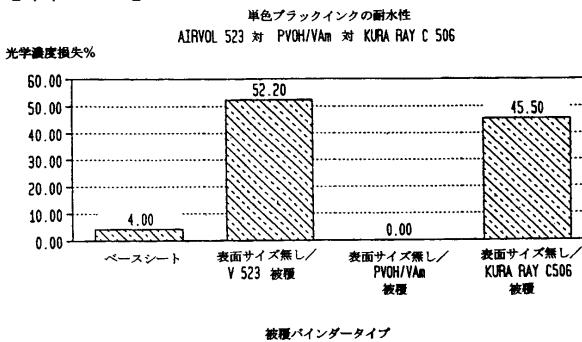
【図9】



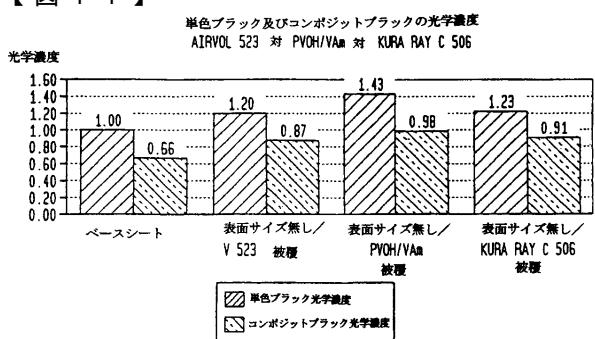
【図10】



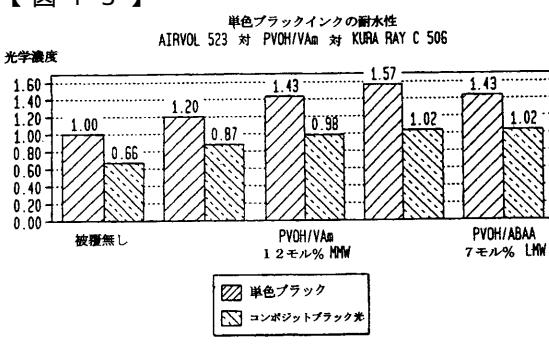
【図12】



【図11】



【図13】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100094008

弁理士 沖本 一暁

(72)発明者 ボイラン, ジョン・リチャード

アメリカ合衆国ペンシルバニア州 18017, ベスレヘム, アルトナー・ロード 3235

審査官 藤原 伸二

(56)参考文献 特開2000-219706(JP,A)

特開平04-263984(JP,A)

特開昭63-162274(JP,A)

特開昭63-162271(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41M 5/00

B41M 5/50-5/52