

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-534478

(P2017-534478A)

(43) 公表日 平成29年11月24日 (2017. 11. 24)

|                                     |                    |             |
|-------------------------------------|--------------------|-------------|
| (51) Int. Cl.                       | F I                | テーマコード (参考) |
| <b>B 4 1 M 5/00 (2006. 01)</b>      | B 4 1 M 5/00 1 0 0 | 2 C 0 5 6   |
| <b>C 0 9 D 11/54 (2014. 01)</b>     | C 0 9 D 11/54      | 2 H 1 8 6   |
| <b>B 4 1 J 2/01 (2006. 01)</b>      | B 4 1 M 5/00 1 3 2 | 4 J 0 3 9   |
|                                     | B 4 1 M 5/00 1 3 4 |             |
|                                     | B 4 1 J 2/01 5 0 1 |             |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁) 最終頁に続く |                    |             |

(21) 出願番号 特願2017-510611 (P2017-510611)  
 (86) (22) 出願日 平成27年9月1日 (2015. 9. 1)  
 (85) 翻訳文提出日 平成29年2月22日 (2017. 2. 22)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2015/069974  
 (87) 国際公開番号 W02016/034597  
 (87) 国際公開日 平成28年3月10日 (2016. 3. 10)  
 (31) 優先権主張番号 14183382. 2  
 (32) 優先日 平成26年9月3日 (2014. 9. 3)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 390039435  
 オセーテクノロジーズ・ベー・ヴェー  
 OCE' - NEDERLAND BESL  
 OTEN VENNOOTSCHAP  
 オランダ国、5914・セー・アー・フェ  
 ンロー、セント・ウルバヌスウェヒ・43  
 (74) 代理人 110001173  
 特許業務法人川口国際特許事務所  
 (72) 発明者 ウィレムス、グイド・ヘー  
 オランダ国、5914・セー・アー・フェ  
 ンロー、セント・ウルバヌスウェヒ・43  
 Fターム (参考) 2C056 EA04 EA13 EE17 FA13 FC01  
 HA41 HA46

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 印刷方法

## (57) 【要約】

本発明は、基材と、凝固剤を含む反応液と、第1の着色剤を含む第1のインク組成物および第1の着色剤とは異なる第2の着色剤を含む第2のインク組成物を含むインクセットとを提供するステップaであって、第1の着色剤と第2の着色剤の両方が、それぞれ第1のインク組成物および第2のインク組成物中で一次粒子として分散している、ステップaと、反応液を基材の第1の表面に塗布するステップbと、第1のインク組成物の第1の層および第2のインク組成物の第2のインク層を基材の第1の表面に印刷するステップcであって、凝固剤と接触すると、第1のインク層および第2のインク層に存在する一次粒子が、第1のインク層および第2のインク層に二次粒子がそれぞれ形成されるように凝集し、第1のインク層が第1の不透明度を取得し、第2のインク層が第2の不透明度を取得し、最も高い不透明度を取得したインク層が最初に印刷される、ステップcと、を備える、印刷方法に関する。そのような方法により、高い耐光性を有するインクを含むインクセットの色域を大幅に改善することができる。本発明はさらに、本発明による方法

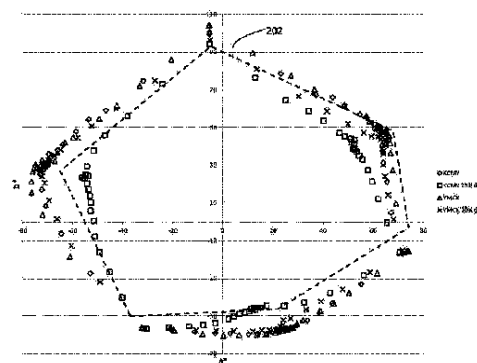


FIG. 3

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

基材と、凝固剤を含む反応液と、第 1 の着色剤を含む第 1 のインク組成物および第 1 の着色剤とは異なる第 2 の着色剤を含む第 2 のインク組成物を含むインクセットとを提供するステップ a であって、第 1 の着色剤と第 2 の着色剤の両方が、それぞれ第 1 のインク組成物および第 2 のインク組成物中で一次粒子として分散している、ステップ a と、

反応液を基材の第 1 の表面に塗布するステップ b と、

第 1 のインク組成物の第 1 の層および第 2 のインク組成物の第 2 のインク層を基材の第 1 の表面に印刷するステップ c であって、凝固剤と接触すると、第 1 のインク層および第 2 のインク層に存在する一次粒子が、第 1 のインク層および第 2 のインク層に二次粒子がそれぞれ形成されるように凝集し、第 1 のインク層が第 1 の不透明度を取得し、第 2 のインク層が第 2 の不透明度を取得し、最も高い不透明度を取得したインク層が最初に印刷される、ステップ c と、

を備える、印刷方法。

**【請求項 2】**

ステップ c がステップ b の後に行われる、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

ステップ c がステップ b の前に行われる、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 4】**

インクセットが、第 1 および第 2 の着色剤とは異なる第 3 の着色剤を含む第 3 のインク組成物であって、第 3 の着色剤が第 3 のインク組成物中で一次粒子として分散している、第 3 のインク組成物を含み、ステップ c において、第 3 のインク組成物の第 3 の層が、基材の第 1 の表面に印刷され、凝固剤と接触すると、第 3 のインク層に存在する一次粒子が、第 3 のインク層に二次粒子が形成されるように凝集し、第 3 のインク層が第 3 の不透明度を取得し、インク層が不透明度の順に、最も高い不透明度を有するインク層から印刷される、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 5】**

インクセットが、第 1、第 2 および第 3 の着色剤とは異なる第 4 の着色剤を含む第 4 のインク組成物であって、第 4 の着色剤が第 4 のインク組成物中で一次粒子として分散している、第 4 のインク組成物を含み、ステップ c において、第 4 のインク組成物の第 4 の層が、基材の第 1 の表面に印刷され、凝固剤と接触すると、第 4 のインク層に存在する一次粒子が、第 4 のインク層に二次粒子が形成されるように凝集し、第 4 のインク層が第 4 の不透明度を取得し、インク層が不透明度の順に、最も高い不透明度を有するインク層から印刷される、請求項 4 に記載の方法。

**【請求項 6】**

インクセットが、ブラック、シアン、マゼンタおよびイエローのインク組成物を含む、請求項 5 に記載の方法。

**【請求項 7】**

反応液が凝固剤として多価金属塩を含む、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 8】**

着色剤が顔料である、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 9】**

顔料が、ピグメントイエロー 74、ピグメントレッド 122、ピグメントブルー 15:3、ピグメントブラック 7 であり、インク層の順序がイエロー、シアン、マゼンタおよびブラックである、請求項 8 に記載の方法。

**【請求項 10】**

インク組成物がラテックス樹脂を含む、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 11】**

第 1 の表面を有する基材を備える印刷物であって、第 1 の表面が、第 1 の不透明度を有

10

20

30

40

50

する第 1 のインク層および第 2 の不透明度を有する第 2 のインク層を備え、最も高い不透明度を有するインク層が第 1 の表面に最も近接して配置される、印刷物。

【請求項 12】

マシンコート基材を備える、請求項 11 に記載の印刷物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、改善された最適な色域を有する記録物と、分散した着色剤を含むインク組成物が凝固剤を含む反応液と併用される、高い耐光性、高い印刷品質および最適化された色域を有する印刷物を作成するための印刷方法とに関する。

10

【背景技術】

【0002】

知られている印刷方法では、たとえば（色間）滲み、凝結（coalescence）などのあらゆる種類の印刷アーティファクトを生じ得るインク組成物の過度の拡散を防ぐことにより印刷品質を向上させるために、印刷基材または印刷物を処理するための反応液が使用され得る。そのような方法は、低吸収性から非吸収性の印刷基材（印刷媒体）、たとえばマシンコート紙またはオフセットコート紙への印刷に使用するのに非常に有益である。

【0003】

欧州特許出願公開第 1125760 号明細書では、反応溶液およびインク組成物を記録媒体に堆積させて印刷を行い、次いで記録媒体を極性溶媒で洗浄する記録方法が開示されている。

20

【0004】

そのような方法の欠点は、反応液が使用されない印刷方法に対して色域が減少することがあり、反応液を使用しない場合、特にマシンコート印刷基材における印刷品質が不十分となることである。

【0005】

印刷品質を向上させるためにインク組成物を印刷する順序を選択することが、従来技術、たとえば米国特許第 7988277 号明細書から知られている。そのような方法は、たとえば、動的表面張力の順序に基づいており、たとえば、色（間）滲みを防止またはマスクするためのものである。

30

【0006】

国際公開第 2013/065871 号では、記録媒体に記録された記録物が、記録媒体の上または上方にインク A により形成される第 1 の層であって、屈折率 A を有する、第 1 の層と、インク A により形成される第 1 の層の上にインク B により形成される第 2 の層であって、屈折率 B（ここで  $B < A$ ）を有する、第 2 の層と、

第 2 の層の上にインク C または透明樹脂材料により形成される第 3 の層であって、屈折率 C（ここで  $C > A$ ）を有し記録物の表面層を形成する、第 3 の層とを含むことが開示されている。

【0007】

40

そのような方法の欠点は、印刷品質が向上し得るが、色域が最適でなく、または劣化しさえすることである。

【0008】

したがって、特にマシンコート媒体における印刷品質を向上させること、および色域を維持またはさらに向上させることは、相反する要件であるように思われる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献 1】欧州特許出願公開第 1125760 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 7988277 号明細書

50

【特許文献 3】国際公開第 2 0 1 3 / 0 6 5 8 7 1 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

したがって、本発明の目的は、上記の欠点を除去または少なくとも軽減する印刷方法を提供することである。それは、高い耐光性、高い印刷品質および最適化された色域を有する印刷物を作成するための印刷方法である。

【課題を解決するための手段】

【0011】

したがって、本発明の第 1 の態様では、

基材と、凝固剤を含む反応液と、第 1 の着色剤を含む第 1 のインク組成物および第 1 の着色剤とは異なる第 2 の着色剤を含む第 2 のインク組成物を含むインクセットとを提供するステップ a であって、第 1 の着色剤と第 2 の着色剤の両方が、それぞれ第 1 のインク組成物および第 2 のインク組成物中で一次粒子として分散している、ステップ a と、

反応液を基材の第 1 の表面に塗布するステップ b と、

第 1 のインク組成物の第 1 の層および第 2 のインク組成物の第 2 のインク層を基材の第 1 の表面に印刷するステップ c であって、凝固剤と接触すると、第 1 のインク層および第 2 のインク層に存在する一次粒子が、第 1 のインク層および第 2 のインク層に二次粒子がそれぞれ形成されるように凝集し、第 1 のインク層が第 1 の不透明度を取得し、第 2 のインク層が第 2 の不透明度を取得し、最も高い不透明度を取得したインク層が最初に印刷される、ステップ c と、

を備える、方法によって目的が少なくとも部分的に達成される。

【0012】

驚くべきことに、（一次）顔料粒子を反応液中に存在する凝固剤と反応させて（二次）顔料粒子を形成した後のインク特性に基づいて色順を選択することによって、十分な印刷品質および高い耐光性を与える顔料を使用する能力を維持しながら、色域最適化が可能になることを本発明者らは見出した。

【0013】

選択される色順は、凝固剤と接触して顔料粒子が凝固した後のインク層の不透明度に基づく。インク組成物は不透明度が減少する順に印刷され、言い換えれば、透明度が増加する順にインク層が印刷される。

【0014】

また、上記の方法を用いることにより、すなわち、反応液で（前）処理を行い、プライマ組成物からの凝固剤と反応した後のインク層の不透明度の順にインクセットからのインクを印刷することにより、反応液での（前）処理なしの同じ印刷順と比較して、まだら（mottling）を防止または低減できることも本発明者らは見出した。いかなる理論にも拘束されることを望むものではないが、第 1 のインク層における不均一な光吸収によってまだら効果が生じ、これは反応液を塗布することによって低減または防止されると考えられる。

【0015】

代替の解決策として、より小さい（一次）粒子サイズを有する顔料を使用して、（たとえば、より小さい粒子サイズを有する顔料を選択するか、または顔料を粉碎してより小さい粒子を得ることによって）、したがってより高い透明度によって、凝固した（すなわち、反応液と接触した後の）顔料粒子の不透明度を抑えるまたは少なくとも低減させることができる。しかしながら、そのような顔料を使用すると、耐光性が劣ったインク組成物となり得る。

【0016】

さらに、本発明による方法は、走査型印刷システム用に知られている知的な印刷戦略を使用できない一方向印刷（たとえば、プリントヘッドのページワイドアレイを用いたシングルパス印刷）において特に有用であることにも留意されたい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 7 】

－実施形態では、ステップ c がステップ b の後に行われる。

## 【 0 0 1 8 】

－実施形態では、ステップ c がステップ b の前に行われる。

## 【 0 0 1 9 】

－実施形態では、インクセットが、第 1 および第 2 の着色剤とは異なる第 3 の着色剤を含む第 3 のインク組成物であって、第 3 の着色剤が第 3 のインク組成物中で一次粒子として分散している、第 3 のインク組成物を含み、ステップ c において、第 3 のインク組成物の第 3 の層が、基材の第 1 の表面に印刷され、凝固剤と接触すると、第 3 のインク層に存在する一次粒子が、第 3 のインク層に二次粒子が形成されるように凝集し、第 3 のインク層が第 3 の不透明度を取得し、インク層が不透明度の順に、最も高い不透明度を有するインク層から印刷される。

10

## 【 0 0 2 0 】

－実施形態では、インクセットが、第 1、第 2 および第 3 の着色剤とは異なる第 4 の着色剤を含む第 4 のインク組成物であって、第 4 の着色剤が第 4 のインク組成物中で一次粒子として分散している、第 4 のインク組成物を含み、ステップ c において、第 4 のインク組成物の第 4 の層が、基材の第 1 の表面に印刷され、凝固剤と接触すると、第 4 のインク層に存在する一次粒子が、第 4 のインク層に二次粒子が形成されるように凝集し、第 4 のインク層が第 4 の不透明度を取得し、インク層が不透明度の順に、最も高い不透明度を有するインク層から印刷される。

20

## 【 0 0 2 1 】

－実施形態では、インクセットが、ブラック、シアン、マゼンタおよびイエローのインク組成物を含む。

## 【 0 0 2 2 】

－実施形態では、反応液が凝固剤として多価金属塩を含む。

## 【 0 0 2 3 】

－実施形態では、着色剤が顔料である。

## 【 0 0 2 4 】

－実施形態では、顔料が、ピグメントイエロー 7 4、ピグメントレッド 1 2 2、ピグメントブルー 1 5 : 3、ピグメントブラック 7 であり、インク層の順序がイエロー、シアン、マゼンタおよびブラックである。

30

## 【 0 0 2 5 】

－実施形態では、インク組成物がラテックス樹脂を含む。

## 【 0 0 2 6 】

別の態様では、本発明は、本発明の第 1 の態様による方法で印刷された印刷物に関する。

## 【 0 0 2 7 】

－実施形態では、印刷物は第 1 の表面を有する基材を備え、第 1 の表面が、第 1 の不透明度を有する第 1 のインク層および第 2 の不透明度を有する第 2 のインク層を備え、最も高い不透明度を有するインク層が第 1 の表面に最も近接して配置される。

40

## 【 0 0 2 8 】

－実施形態では、印刷物の第 1 の表面は、第 3 の不透明度を有する第 3 のインク層を含み、インク層は不透明度の順に配置され、最も高い不透明度を有するインク層が第 1 の表面に最も近接して配置される。

## 【 0 0 2 9 】

－実施形態では、印刷物の第 1 の表面は、第 4 の不透明度を有する第 4 のインク層を含み、インク層は不透明度の順に配置され、最も高い不透明度を有するインク層が第 1 の表面に最も近接して配置される。

## 【 0 0 3 0 】

上記の実施形態の印刷物は二重層を備えることができ、二重層は第 1 のインク層および

50

第2のインク層からなり、最も高い不透明度を有するインク層が基材に最も近接して配置される。このようにして、より高い不透明度を有するインク層のマスキング効果はあまり顕著ではなく、色域が最適である。

【0031】

一実施形態では、インク層は、それぞれブラック、シアン、マゼンタおよびイエローのインク組成物を含む。

【0032】

一実施形態では、インクは、着色剤として顔料を含む。

【0033】

一実施形態では、顔料が、ピグメントイエロー74、ピグメントレッド122、ピグメントブルー15:3、ピグメントブラック7であり、インク層の順序がイエロー、シアン、マゼンタおよびブラックである。

【0034】

一実施形態では、インク層に使用されるインク組成物は、ラテックス樹脂を含む。

【0035】

一実施形態では、印刷物がマシンコート基材を備える。

【0036】

本発明は、本明細書において以下で与えられる詳細な説明および添付の概略図面からより完全に理解されることになり、これらは例として与えられているにすぎず、本発明を限定するものではない。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】インクジェット印刷システムの略図である。

【図2】比較例B、D、Fおよび実施例2において決定される色域のグラフである。

【図3】比較例A、C、Eおよび実施例1において決定される色域のグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0038】

基材

本発明による方法での使用に適した印刷基材（受像媒体）は、いかなる種類にも限定されない。特に関心があるのは、印刷分野でよく知られている普通紙およびマシンコート（オフセットコート）紙である。

【0039】

インク組成物

本発明による方法での使用に適したインク組成物は、分散した着色剤を含み、水性のインク組成物であることが好ましい。着色剤は、インク組成物中で一次着色剤粒子として分散している。

【0040】

分散した着色剤が、本発明による方法で使用される反応液に存在する凝固剤との接触時に凝集することが可能である限り、着色剤は、分散した染料または顔料、染料の組み合わせ、顔料の組み合わせ、または染料および顔料の組み合わせとすることができる。

【0041】

適切なインク組成物は、安定化共溶媒、界面活性剤、分散したポリマー粒子（ラテックス）およびその他の機能性添加剤をさらに含むことができる。

【0042】

個々のインク組成物の適切な例は、印刷分野でよく知られている。

【0043】

着色剤

着色剤粒子は、着色剤が水分散性である限り、顔料もしくは顔料の混合物、染料もしくは染料の混合物、または顔料および染料を含む混合物とすることができる。

【0044】

10

20

30

40

50

本発明で使用可能な顔料の例は、一般的に知られているものを限定なく含み、水分散性顔料または油分散性顔料のいずれも使用することができる。たとえば、不溶性顔料またはレーキ顔料などの有機顔料、ならびにカーボンブラックなどの無機顔料も好ましく使用することができる。

#### 【0045】

不溶性顔料の例は特に限定されないが、好ましいものは、アゾ、アゾメチン、メチン、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、キナクリドン、アントラキノ、ペリレン、インジゴ、キノフタロン、イソインドリノン、イソインドリン、アジン、オキサジン、チアジン、ジオキサジン、チアゾール、フタロシアニンまたはジケトピロロピロール染料である。

10

#### 【0046】

たとえば、ブラックおよびカラーインク用の無機顔料および有機顔料が例示される。これらの顔料は、単独でまたは組み合わせて使用することができる。

#### 【0047】

無機顔料として、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの知られている方法で生成されるカーボンブラック、ならびに酸化チタン、酸化鉄、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、バリウムイエロー、カドミウムレッド、およびクロムイエローを使用することができる。

#### 【0048】

有機顔料として、アゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、濃縮顔料、キレートアゾ顔料などを含む）、多環式顔料（たとえば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノ顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、インジゴ顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、およびキノフタロン顔料）、染料キレート（たとえば、塩基性染料キレートおよび酸性染料キレート）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックを使用することができる。これらの中で、特に、水との親和性が高い顔料を好ましく使用することができる。

20

#### 【0049】

好ましく使用可能な特定の顔料が、以下に列挙されている。

#### 【0050】

マゼンタまたはレッド用の顔料の例は、C . I . ピグメントレッド 1、C . I . ピグメントレッド 2、C . I . ピグメントレッド 3、C . I . ピグメントレッド 5、C . I . ピグメントレッド 6、C . I . ピグメントレッド 7、C . I . ピグメントレッド 15、C . I . ピグメントレッド 16、C . I . ピグメントレッド 17、C . I . ピグメントレッド 22、C . I . ピグメントレッド 23、C . I . ピグメントレッド 31、C . I . ピグメントレッド 38、C . I . ピグメントレッド 48 : 1、C . I . ピグメントレッド 48 : 2（パーマネントレッド 2 B（Ca））、C . I . ピグメントレッド 48 : 3、C . I . ピグメントレッド 48 : 4、C . I . ピグメントレッド 49 : 1、C . I . ピグメントレッド 52 : 2、C . I . ピグメントレッド 53 : 1、C . I . ピグメントレッド 57 : 1（ブリリアントカーミン 6 B）、C . I . ピグメントレッド 60 : 1、C . I . ピグメントレッド 63 : 1、C . I . ピグメントレッド 64 : 1、C . I . ピグメントレッド 81、C . I . ピグメントレッド 83、C . I . ピグメントレッド 88、C . I . ピグメントレッド 101（ベンガラ）、C . I . ピグメントレッド 104、C . I . ピグメントレッド 106、C . I . ピグメントレッド 108（カドミウムレッド）、C . I . ピグメントレッド 112、C . I . ピグメントレッド 114、C . I . ピグメントレッド 122（キナクリドンマゼンタ）、C . I . ピグメントレッド 123、C . I . ピグメントレッド 139、C . I . ピグメントレッド 44、C . I . ピグメントレッド 146、C . I . ピグメントレッド 149、C . I . ピグメントレッド 166、C . I . ピグメントレッド 168、C . I . ピグメントレッド 170、C . I . ピグメントレッド 172、C . I . ピグメントレッド 177、C . I . ピグメントレッド 178、C . I . ピグメントレッド 179、C . I . ピグメントレッド 185、C . I . ピグメントレッド 190、C . I . ピグ

30

40

50

メントレッド 193、C.I.ピグメントレッド 209、C.I.ピグメントレッド 219、C.I.ピグメントレッド 222、C.I.ピグメントバイオレット 1（ローダミンレーキ）、C.I.ピグメントバイオレット 3、C.I.ピグメントバイオレット 5：1、C.I.ピグメントバイオレット 16、C.I.ピグメントバイオレット 19、C.I.ピグメントバイオレット 23 および C.I.ピグメントバイオレット 38 を含む。

#### 【0051】

オレンジまたはイエロー用の顔料の例は、C.I.ピグメントイエロー 1、C.I.ピグメントイエロー 3、C.I.ピグメントイエロー 12、C.I.ピグメントイエロー 13、C.I.ピグメントイエロー 14、C.I.ピグメントイエロー 15、C.I.ピグメントイエロー 15：3、C.I.ピグメントイエロー 17、C.I.ピグメントイエロー 24、C.I.ピグメントイエロー 34、C.I.ピグメントイエロー 35、C.I.ピグメントイエロー 37、C.I.ピグメントイエロー 42（黄色酸化鉄）、C.I.ピグメントイエロー 53、C.I.ピグメントイエロー 55、C.I.ピグメントイエロー 74、C.I.ピグメントイエロー 81、C.I.ピグメントイエロー 83、C.I.ピグメントイエロー 93、C.I.ピグメントイエロー 94、C.I.ピグメントイエロー 95、C.I.ピグメントイエロー 97、C.I.ピグメントイエロー 98、C.I.ピグメントイエロー 100、C.I.ピグメントイエロー 101、C.I.ピグメントイエロー 104、C.I.ピグメントイエロー 408、C.I.ピグメントイエロー 109、C.I.ピグメントイエロー 110、C.I.ピグメントイエロー 117、C.I.ピグメントイエロー 120、C.I.ピグメントイエロー 128、C.I.ピグメントイエロー 138、C.I.ピグメントイエロー 150、C.I.ピグメントイエロー 151、C.I.ピグメントイエロー 153、C.I.ピグメントイエロー 183、C.I.ピグメントオレンジ 5、C.I.ピグメントオレンジ 13、C.I.ピグメントオレンジ 16、C.I.ピグメントオレンジ 17、C.I.ピグメントオレンジ 31、C.I.ピグメントオレンジ 34、C.I.ピグメントオレンジ 36、C.I.ピグメントオレンジ 43、および C.I.ピグメントオレンジ 51 を含む。

#### 【0052】

グリーンまたはシアン用の顔料の例は、C.I.ピグメントブルー 1、C.I.ピグメントブルー 2、C.I.ピグメントブルー 15、C.I.ピグメントブルー 15：1、C.I.ピグメントブルー 15：2、C.I.ピグメントブルー 15：3（フタロシアニンブルー）、C.I.ピグメントブルー 16、C.I.ピグメントブルー 17：1、C.I.ピグメントブルー 56、C.I.ピグメントブルー 60、C.I.ピグメントブルー 63、C.I.ピグメントグリーン 1、C.I.ピグメントグリーン 4、C.I.ピグメントグリーン 7、C.I.ピグメントグリーン 8、C.I.ピグメントグリーン 10、C.I.ピグメントグリーン 17、C.I.ピグメントグリーン 18 および C.I.ピグメントグリーン 36 を含む。

#### 【0053】

上記の顔料に加えて、レッド、グリーン、ブルーまたは中間色が必要な場合、以下の顔料が個別にまたはそれらの組み合わせによって使用されることが好ましい。使用可能な顔料の例は、C.I.ピグメントレッド 209、224、177 および 194、C.I.ピグメントオレンジ 43、C.I.バットバイオレット 3、C.I.ピグメントバイオレット 19、23 および 37、C.I.ピグメントグリーン 36 および 7、C.I.ピグメントブルー 15：6 を含む。

#### 【0054】

さらに、ブラック用の顔料の例は、C.I.ピグメントブラック 1、C.I.ピグメントブラック 6、C.I.ピグメントブラック 7、および C.I.ピグメントブラック 11 を含む。本発明で使用可能なブラックカラーインク用顔料の具体例は、カーボンブラック（たとえば、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、およびチャネルブラック）、（C.I.ピグメントブラック 7）または金属系顔料（たとえば、銅、鉄（C.I.ピグメントブラック 11）および酸化チタン、ならびに有機顔料（たとえば、

10

20

30

40

50

アニリンブラック（C．I．ピグメントブラック１）を含む。

【００５５】

インクジェットインクに含まれる水不溶性顔料の量は、固形分として、好ましくは、０．５重量％から１５重量％、より好ましくは０．８重量％から１０重量％、さらにより好ましくは１重量％および６重量％の間である。水不溶性顔料の量が０．５重量％未満である場合、インクの発色性および画像濃度が低下し得る。１５重量％を超える場合、好ましくないことに、インクの粘度が増加して、インクの吐出安定性が低下する。

【００５６】

反応液

本発明による方法での使用に適した反応液は、分散した着色剤（一次）粒子を凝集させて二次粒子を形成することが可能な凝固剤を含む。二次着色剤粒子は、２つ以上の一次粒子を凝集（互いに付着）させることによって形成され、その結果、一次着色剤粒子よりもサイズが大きくなる。

【００５７】

適切な凝固剤は、当技術分野でよく知られており、酸性化合物および多価金属塩を含む。そのような化合物は、分散した粒子、特に分散した着色剤粒子を不安定化することができ、したがってそのような粒子の凝集を誘発する。

【００５８】

印刷工程

本発明によるインクを適切に使用可能な印刷工程が、図１に示された添付図面を参照しながら説明される。図１に、インクジェット印刷システムの略図を示す。

【００５９】

図１は、受像媒体（印刷基材）、特にマシンコート媒体Ｐのシートが、矢印５０および５１で示される搬送方向に、輸送機構１２の助力を得て輸送されることを示す。輸送機構１２は、１つ（図１に図示）または複数のベルトを備える駆動ベルトシステムとすることができる。代替的には、これらのベルトの１つまたは複数は、１つまたは複数のドラムと交換することができる。輸送機構は、印刷工程の各ステップにおいてシート輸送の要件（たとえば、シート位置合わせ精度）に応じて適切に構成することができ、したがって、１つまたは複数の駆動ベルトならびに／あるいは１つまたは複数のドラムを備えることができる。受像媒体のシートを適切に搬送するためには、シートは輸送機構に対して固定される必要がある。固定の方法は特に限定されず、静電固定、機械的固定（たとえばクランプ）および真空固定から選択することができる。これらのうち、真空固定が好ましい。

【００６０】

後述の印刷工程は、以下のステップ：媒体処理、画像形成、乾燥および定着を含む。

【００６１】

媒体前処理

受像媒体、特に吸収の遅い媒体、たとえばマシンコート媒体におけるインクの拡散およびピンニング（pinning）（すなわち、顔料および水分散性ポリマー粒子の固定）を改良するために、受像媒体を前処理する、すなわち、媒体に画像を印刷する前に処理することができる。前処理ステップは、以下の１つまたは複数を行うことができる：

- 受像媒体上での使用インクの拡散を促進し、および／または受像媒体への使用インクの吸収を促進するための受像媒体の予備加熱、
- 使用インクによる受像媒体の湿潤性を向上させ、インク組成物の分散した固形分（すなわち、顔料および分散ポリマー粒子）の安定性を制御するために、受像媒体の表面張力を増加させるためのプライマ前処理。プライマ前処理は、気相で、たとえば、塩酸、硫酸、酢酸、リン酸および乳酸などの気体状の酸を用いて、または反応液で受像媒体をコーティングすることにより液相で実施することができる。反応液は、溶媒としての水、１つまたは複数の共溶媒、界面活性剤などの添加剤、ならびに多価金属塩、酸およびカチオン樹脂から選択される少なくとも１つの化合物を含むことができる。
- コロナまたはプラズマ処理。

## 【 0 0 6 2 】

## プライマ前処理

反応液の塗布方法として、任意の従来から知られている方法を使用することができる。塗布方法の具体例は、ローラーコーティング、インクジェット塗布、カーテンコーティングおよびスプレーコーティングを含む。反応液が塗布される回数には特に制限はない。1回塗布することもでき、または2回以上塗布することもできる。2回以上の塗布が好ましい場合があり、その理由は、コーティングされた印刷紙の Cockling ( c o c k l i n g ) を防止することができ、表面反応液により形成される膜が、2つ以上のステップで塗布することによってシワのない均一な乾燥表面を生成するためである。

## 【 0 0 6 3 】

特に、ローラーコーティング ( 図 1 の 1 4 参照 ) 法が好ましく、その理由は、このコーティング方法が吐出特性を考慮する必要がなく、反応液を記録媒体に均質に塗布することができるためである。加えて、記録媒体にローラーまたは他の手段で塗布される反応液の量は、反応液の物理特性と、ローラーコーターにおけるローラーの記録媒体への接触圧および反応液のコーター用のローラーコーターにおけるローラーの回転速度とを制御することで適切に調整することができる。反応液の塗布領域として、印刷部分のみに塗布するか、または印刷部分と非印刷部分の両方の全体の表面に塗布することが可能であってもよい。しかしながら、反応液が印刷部分のみに塗布される場合、コート印刷紙に含まれるセルロースが反応液中の水で膨潤して乾燥することにより塗布領域および非塗布領域の間に不均一が生じ得る。そして、均一に乾燥させる視点から、反応液をコート印刷紙の表面全体に塗布することが好ましく、表面全体へのコーティング方法としてローラーコーティングを使用することが好ましい。反応液は、水性の反応液とすることができる。

## 【 0 0 6 4 】

## コロナまたはプラズマ処理

コロナまたはプラズマ処理は、受像媒体のシートをコロナ放電またはプラズマ処理にさらすことによって、前処理ステップとして使用することができる。特に、ポリエチレン ( P E ) フィルム、プリプロピレン ( P P ) フィルム、ポリエチレンテレフタレート ( P E T ) フィルムおよびマシンコート媒体などの媒体で使用される場合、媒体の表面エネルギーを増加させることでインクの付着および拡散を改善することができる。マシンコート媒体によって、水の吸収を促進することができ、これにより画像の定着をより高速にし、受像媒体上のパドリング ( p u d d l i n g ) をより少なくすることができる。受像媒体の表面特性は、異なる気体または気体混合物をコロナまたはプラズマ処理における媒体として使用することによって、調整することができる。例として、空気、酸素、窒素、二酸化炭素、メタン、フッ素ガス、アルゴン、ネオンおよびこれらの混合物がある。空気中でのコロナ処理が最も好ましい。

## 【 0 0 6 5 】

図 1 は、受像媒体 P のシートを第 1 の前処理モジュール 1 3 へ搬送しこれを通過させることができることを示し、このモジュールは予熱器、たとえば輻射加熱器、コロナ / プラズマ処理ユニット、ガス状酸処理ユニットまたは上記のあらゆる組み合わせを備えることができる。任意で、続いて、反応液塗布部材 1 4 において、所定量の反応液が受像媒体 P の表面に塗布される。具体的には、反応液の貯蔵タンク 1 5 から、二重ロール 1 6 および 1 7 から構成される反応液塗布部材 1 4 へ、反応液が提供される。二重ロールの各表面は、スポンジなどの多孔質樹脂材料で覆うことができる。最初に反応液を補助ロール 1 6 に提供した後、反応液が主ロール 1 7 に転送され、所定量が受像媒体 P の表面に塗布される。続いて、反応液が供給されたコート印刷紙 P は、反応液中の水分含有量を所定の範囲まで減少させるために、反応液塗布部材 1 4 の下流位置に設置された乾燥加熱器から構成される乾燥部材 1 8 によって任意で加熱し乾燥させることができる。受像媒体 P に提供される提供反応液中の全含水量に基づいて、1 . 0 重量 % から 3 0 重量 % までの量に含水量を減少させることが好ましい。

## 【 0 0 6 6 】

輸送機構 12 が反応液で汚れないようにするために、クリーニングユニット（図示せず）を設置することができ、および／または輸送機構を上述のように複数のベルトまたはドラムで構成することができる。後者の措置によって、輸送機構の上流部分の、特に印刷領域における輸送機構の汚れが防止される。

【0067】

画像形成

画像形成は、インクジェットインクが装填されたインクジェントブリントを使用して、デジタル信号に基づいてインク液滴がインクジェットヘッドから印刷媒体に吐出されるように行われる。

【0068】

シングルパスインクジェット印刷とマルチパス（すなわち走査型）インクジェット印刷の両方を画像形成に使用することができるが、シングルパスインクジェット印刷が、高速印刷を行うのに効果的であるので、使用されることが好ましい。シングルパスインクジェット印刷は、インクジェットマーキングモジュールの下で受像媒体を一度通過させることによって、インク液滴を受像媒体に堆積させて画像の全画素を形成するインクジェット記録方法である。

【0069】

図 1 において、11 はインクジェットマーキングモジュールを表し、これは 111、112、113 および 114 で示された 4 つのインクジェットマーキングデバイスを備え、それぞれ異なる色（たとえば、シアン、マゼンタ、イエローおよびブラック）のインクを吐出するように構成される。各ヘッドのノズルピッチは、たとえば、約 360 dpi である。本発明では、「dpi」とは、2.54 cm あたりのドット数を示す。

【0070】

シングルパスインクジェット印刷用のインクジェットマーキングデバイス 111、112、113、114 は、少なくとも両方向矢印 52 で示された所望の印刷範囲の幅の長さ L を有し、印刷範囲は矢印 50 および 51 で示された媒体輸送方向と垂直である。インクジェットマーキングデバイスは、少なくとも前記所望の印刷範囲の幅の長さを有する単一のプリントヘッドを備えることができる。また、インクジェットマーキングデバイスは、2 つ以上のインクジェットヘッドを組み合わせ、個々のインクジェットヘッドの合わせた長さが印刷範囲の幅全体をカバーするようにすることで、構築することができる。そのように構築されたインクジェットマーキングデバイスは、プリントヘッドのページワイドアレイ（PWA）とも呼ばれる。図 2A は、7 つの個別のインクジェットヘッド（201、202、203、204、205、206、207）を備えるインクジェットマーキングデバイス 111（112、113、114 は同一でもよい）を示し、これらは 2 つの平行な行に配置され、第 1 の行は 4 つのインクジェットヘッド（201 - 204）を備え、第 2 の行は、第 1 の行のインクジェットヘッドに対して互い違いの構成で配置された 3 つのインクジェットヘッド（205 - 207）を備える。互い違いの構成によって、インクジェットマーキングデバイスの長さ方向において実質的に等距離であるノズルのページワイドアレイが提供される。また、互い違いの構成によって、第 1 の行および第 2 の行のインクジェットヘッドが重複する領域においてノズルの冗長性を提供することができる。図 2B の 70 を参照されたい。さらに、互い違いを用いて、インクジェットマーキングデバイスの長さ方向におけるノズルピッチを減少させる（したがって印刷解像度を増加させる）ことができ、これはたとえば、第 2 の行のインクジェットヘッドのノズルの位置が、インクジェットマーキングデバイスの長さ方向にノズルピッチの半分だけずれるように、インクジェットヘッドの第 2 の行を配置することで行い、ノズルピッチはインクジェットヘッドの隣接するノズル間の距離  $d_{nozzle}$  である（図 2B の 80 の詳細図を表す図 2C 参照）。より多くの行のインクジェットヘッドを用いて、解像度をさらに増加させることができ、これらはそれぞれ、各行のノズルの位置が他の全ての行のノズルの位置に対して長さ方向にずれるように配置される。

【0071】

10

20

30

40

50

インクの吐出による画像形成において、使用されるインクジェットヘッド（すなわちプリントヘッド）は、オンデマンド型または連続型のインクジェットヘッドとすることができ、インク吐出システムとして、電気 - 機械変換システム（たとえば、シングルキャピティ型、ダブルキャピティ型、ペンダー型、ピストン型、せん断モード型、もしくは共用壁型）、または電気 - 熱変換システム（たとえば、サーマルインクジェット型、バブルジェット（登録商標）型）がいずれも使用可能であり得る。これらの中でも、現在の画像形成方法では、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下の直径のノズルを有するピエゾ型インクジェット記録ヘッドを使用することが好ましい。

#### 【0072】

図1は、前処理後に、受像媒体Pがインクジェットマーキングモジュール11の上流部分に搬送されることを示す。そして、受像媒体Pの幅全体がカバーされるように配置された各インクジェットマーキングデバイス111、112、113および114から各カラーインクが吐出することによって、画像形成が行われる。

#### 【0073】

任意で、画像形成は、受像媒体を温度制御しながら行うことができる。この目的で、温度制御デバイス19を、インクジェットマーキングモジュール11の下で輸送機構（たとえばベルトまたはドラム）の表面の温度を制御するように配置することができる。温度制御デバイス19を用いて、受像媒体Pの表面温度をたとえば30 から60 の範囲で制御することができる。温度制御デバイス19は、受像媒体の表面温度を前記範囲で制御するために、輻射加熱器などの加熱器、および冷風器などの冷却手段を備えることができる。続いて、印刷中に、受像媒体Pはインクジェットマーキングモジュール11の下流部分に搬送される。

#### 【0074】

乾燥および定着

画像が受像媒体に形成された後、印刷物は乾燥される必要があり、画像は受像媒体に定着される必要がある。乾燥は、溶媒、特に、選択された受像媒体に関して吸収特性が劣っている溶媒の蒸発を含む。

#### 【0075】

図1は、乾燥定着ユニット20を概略的に示し、これは加熱器、たとえば輻射加熱器を備えることができる。画像が形成された後、印刷物は乾燥定着ユニット20へ搬送されこれを通過する。印刷物は、印刷された画像中に存在する、大部分は水である溶媒が蒸発するように加熱される。蒸発ひいては乾燥の速度は、乾燥定着ユニット20の空気のリフレッシュ速度を増加させることで、高めることができる。同時に、最小膜形成温度（MFT：minimum film formation temperature）を超える温度まで印刷物が加熱されるので、インクの膜形成が起こる。印刷物が乾燥定着ユニット20から離れた場合に、乾燥したしっかりとした印刷物が得られるように、乾燥定着ユニット20における印刷物の滞留時間と、乾燥定着ユニット20が動作する温度とが最適化される。上記のように、定着乾燥ユニット20内の輸送機構12は、印刷装置の前処理および印刷セクションの輸送機構から分離することができ、ベルトまたはドラムを備えることができる。

#### 【0076】

これまで、画像形成ステップが前処理ステップ（たとえば、（水性）反応液の塗布）および乾燥定着ステップと直列（in-line）に行われるように印刷工程が説明されており、全て同一の装置により実施される（図1参照）。しかしながら、印刷工程は、上述の実施形態に限定されない。2つ以上の機械がベルトコンベア、ドラムコンベア、ローラーを介して接続され、反応液を塗布するステップと、コーティング溶液を乾燥させる（任意の）ステップと、インクジェットインクを吐出して画像を形成するステップと、印刷された画像を乾燥および定着させるステップとが行われる方法。しかしながら、上記で定義された直列の画像形成方法によって画像形成を行うことが好ましい。

例

10

20

30

40

50

## 【0077】

## 材料

実施例で使用される顔料は、FujiFilm Imaging Corp. (FFIC) から入手されるFuji APD-1000 CMYKである。

## 【0078】

実施例で使用されるラテックスは、DSMから入手されるNeoCryl(R)A-633、スチレン-アクリレートラテックスである。

## 【0079】

pH調整剤、Vantex(R)-T(N、n-ブチル-N、N-ジエタノールアミン)は、Taminco Industriesから入手される。

10

## 【0080】

実施例で使用される他の全ての材料は、別途記載がない限り、Sigma Aldrichから入手される。全ての材料は、別途記載がない限り、受け取られたまま使用される。

## 印刷基材：

Terraprint silkは、Stora Enzoから入手されるマシンコート印刷基材である。

## 【0081】

イエローラベルは、Oce(Canon)から入手される普通紙印刷基材である。

## 【0082】

20

## 方法

## インク層の不透明度

イエローインク層の不透明度は、ブラックインク層の上にイエローインク層を印刷することで決定される。両方の層は、Kyocera KJB4プリントヘッドを用いて18plの液滴で600×600dpiおよび100%カバレッジで印刷される。そして、K-Y二重層上のCIELAB色測定が、X-RiteのEye One ISIS装置を用いて行われ、 $a^*$ 、 $b^*$ および $L^*$ が決定される。この手順は、ブラック-シアンおよびブラック-マゼンタ二重層、ならびにY-K、C-KおよびM-K二重層(それぞれ、イエロー、シアンおよびマゼンタの上にブラックが印刷される)について反復される。これらから、データ $\Delta E_{DL}$ が以下のように計算される：

30

$$\Delta E_{DL} = \sqrt{[(L^*_{DL} - L^*_0)^2 + (a^*_{DL} - a^*_0)^2 + (b^*_{DL} - b^*_0)^2]}$$

ここで：

$\Delta E_{DL} = \Delta E$  二重層(K-Y、K-C、K-M、Y-K、C-K、M-Kそれぞれ)であり、 $\Delta E_{DL}$ は、単一のブラック層に対する、ブラック層を含む二重層の $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ 色空間におけるずれの係数を表す。 $\Delta E_{DL}$ が小さいほど、単一層ブラックからのそれぞれの二重層の色のずれが小さくなる。

## 【0083】

$L^*_{DL}$ 、 $a^*_{DL}$ 、 $b^*_{DL}$ は、それぞれの二重層のCIELABパラメータであり、 $L^*_0$ 、 $a^*_0$ 、 $b^*_0$ は、ブラックの単一層のCIELABパラメータである(600×600dpiおよび100%カバレッジ)。

40

## 【0084】

不透明度は $\Delta E_{DL}$ により判断され、 $\Delta E_{DL}$ は、最上層の隠蔽力、ひいては最上層の不透明度を示す。 $\Delta E_{DL}$ が高いほど、最上層が有する不透明度が高くなる(すなわち、透明度が低くなる)。

## 【0085】

## 色域

色域は、ISO12642によるECI2002チャート(<http://www.eci.org/en/projects/eci2002>)を印刷して決定される。チャートは、X-RiteからのEye one ISIS装置を用いて分析される。色域は

50

、 $b^*$  値 (y 軸) が  $a^*$  値 (x 軸) の関数として印刷されるグラフによって表される。

【0086】

色堅牢度

色堅牢度は、印刷分野で一般的に知られている標準ブルーウールスケール試験により決定される。ブルーウールスケールは 1 - 8 からレーティングされ、1 は乏しい耐光性を示し、8 は優れた耐光性を示す。

プライマ塗布

プライマは、Kyocera KJB4 ヘッドによって、最小ドットサイズ (DS1) で、使用される記録基材に応じた 0.3 および  $2\text{ g/m}^2$  の間のカバレッジの反応液 (約 15% および 100% の間のカバレッジ) を用いて噴出される。

【0087】

調製例 1：処理液の調製

プライマ溶液は、表 1 に示される塩および共溶媒を水に溶解し、界面活性剤を添加することによって調製することができる。プライマ溶液は、15 分間攪拌され、次いで  $1\text{ }\mu\text{m}$  絶対ポールフィルタ (absolute pall filter) で濾過される。

【0088】

【表 1】

表 1: 調製例 1 による組成物反応液

| 成分                     |          | 量[重量%] |
|------------------------|----------|--------|
| 共溶媒                    | グリセリン    | 21.2   |
| 塩                      | Mg-ピドレート | 18.5   |
| 界面活性剤混合物 <sup>1)</sup> |          | 3.3    |
| 溶媒                     | UHQ 水    | 100%まで |

<sup>1)</sup> 界面活性剤の混合物を用いて、反応液の拡散挙動を改良し、これは従来技術から適切に選択することができる。

【0089】

調製例 2：インク組成物の調製

シアン、マゼンタ、イエローおよびブラックのインク組成物は、表 2 に示された成分を混合することで調製され、30 分間攪拌された。最後に、インク組成物は、 $1\text{ }\mu\text{m}$  絶対ポールフィルタで濾過された。

【0090】

【表 2】

表 2: 調製例 2 による CMYK インクの組成

|                        |                      | シアン   |                   | ブラック  |                   | イエロー  |                   | マゼンタ  |                   |
|------------------------|----------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|
| 成分                     |                      | m [g] | 重量%               | m [g] | 重量%               | m [g] | 重量%               | m [g] | 重量%               |
| 溶媒                     | 水                    | 36.6  | 61.7              | 32.4  | 61.8              | 31.5  | 61.7              | 25.6  | 60.8              |
| 共溶媒混合物 <sup>2)</sup>   |                      | 24    | 24                | 24    | 24                | 24    | 24                | 24    | 24                |
| 界面活性剤混合物 <sup>2)</sup> |                      | 3.1   | 3.1               | 3.1   | 3.1               | 3.2   | 3.1               | 3.1   | 3.1               |
| pH 調整剤                 | Vantex(R)-T          | 0.5   | 0.5               | 0.5   | 0.5               | 0.5   | 0.5               | 0.5   | 0.5               |
| ラテックス                  | NeoCryl(R) A633      | 21.6  | 8.7 <sup>3)</sup> | 19.3  | 7.7 <sup>3)</sup> | 19.3  | 7.7 <sup>3)</sup> | 19.3  | 7.7 <sup>3)</sup> |
| 顔料                     | Fuji APD-1000 (CMYK) | 14.2  | 2.0 <sup>4)</sup> | 20.7  | 2.9 <sup>4)</sup> | 21.4  | 3.0 <sup>4)</sup> | 27.5  | 3.8 <sup>4)</sup> |

<sup>2</sup> ) 共溶媒混合物および界面活性剤混合物は、インク組成物の噴出および拡散挙動を最適化するように、当技術分野で知られているように、適切に選択することができる。

<sup>3</sup> ) 総インク組成物に対する樹脂粒子の重量% ( 使用されたラテックス分散体は、40重量%の樹脂粒子 ( 固体 ) を含む D S M から入手される N e o C r y l ( R ) A 6 3 3 ラテックス分散体である ) 。

<sup>4</sup> ) 総インク組成物に対する顔料粒子の重量% ( 使用された顔料分散体は、14重量%の顔料粒子 ( 固体 ) を含む F F I C から入手される F u j i A P D - 1 0 0 0 顔料である ) 。

#### 【0091】

表1に示されたインクセットの耐光性は、インクジェットコーティングされたマット印刷基材、コーティングされていない印刷基材 ( 普通紙 ) およびマシンコート光沢印刷基材において決定される。ブルーウールスケールのレーティングはそれぞれ5.6、5.4および7.0であり、これは、耐光性が良好 ( 普通紙上 ) から優秀 ( M C 光沢上 ) であることを示している。

#### 【0092】

調製例1に従って反応液をプライマとして用いた場合と用いない場合のこれらのインク組成物の不透明度が、上述の方法を用いて決定された。使用した記録基材は T e r r a p r i n t s i l k であった。結果が、表3に示されている。

#### 【0093】

#### 【表3】

表3:二重層のCIELABパラメータ

| 二重層                         | プライマなし     |            |            |                 | プライマあり(20%カバレッジ) |            |            |                 |
|-----------------------------|------------|------------|------------|-----------------|------------------|------------|------------|-----------------|
|                             | $L^*_{DL}$ | $a^*_{DL}$ | $b^*_{DL}$ | $\Delta E_{DL}$ | $L^*_{DL}$       | $a^*_{DL}$ | $b^*_{DL}$ | $\Delta E_{DL}$ |
| K-Y                         | 17.0       | -6.3       | 5.8        | 10.6            | 22.8             | -13.5      | 8.4        | 20.1            |
| K-M                         | 8.3        | 8.6        | -2.2       | 8.7             | 16.1             | 6.1        | -3.7       | 9.0             |
| K-C                         | 7.0        | -3.7       | -4.6       | 9.4             | 10.3             | -2.4       | -6.2       | 9.2             |
| Y-K                         | 14.9       | -3.6       | 4.3        | 6.8             | 10.8             | -0.2       | -0.8       | 3.3             |
| M-K                         | 12.8       | 2.5        | -2.7       | 5.2             | 10.1             | 2.1        | -2.7       | 4.9             |
| C-K                         | 6.1        | -3.2       | -5.9       | 10.5            | 12.6             | -3.5       | -8.9       | 12.2            |
| 単一層ブラック ( $L_0, a_0, b_0$ ) | 11         | 1.6        | 2.1        | 0               |                  |            |            |                 |

#### 【0094】

全ての印刷された二重層はブラック ( 減法混色 ) であると考えられるので、 $\Delta E_{DL}$  が小さいほど、それぞれの二重層の色がよりブラックに近くなる。表3は、プライマを使用した場合と使用しなかった場合に、Y-K二重層の $\Delta E_{DL}$ がK-Y二重層の場合よりも小さいことを示しており、これは、イエローインク層が上に印刷された場合、ブラックが上に印刷された場合よりも色空間のずれが大きいことを示している。したがって、イエローインクは、プライマを使用しない場合と使用した場合の両方で、ブラックインクよりも不透明である ( 透明性が低い ) 。K-M二重層と比較してM-K二重層についても同じことが成り立ち、前記二重層間の $\Delta E_{DL}$ の差のみが、Y-KおよびK-Y二重層の場合よりも顕著ではない。したがって、マゼンタインクの不透明度は、ブラックインクの不透明度よりも大きい、イエローインクよりも小さい。

#### 【0095】

K-CおよびC-K二重層について、色空間におけるずれは、K-C層について最小で

あり、これはシアンインクがブラックインクより不透明でないことを示している。しかしながら、その差は小さい。したがって、シアンおよびブラックインクの印刷順序はそれほど重要ではない。

#### 【0096】

結論として、インク組成物を不透明度の（減少）順に配置すると、順序はYMKCまたはYMKKとなる。

#### 【0097】

表3はさらに、プライマが使用された場合の不透明度の差が、特にイエローインクについて、プライマが使用されない場合よりも顕著であることを示している。したがって、プライマが使用される場合に、色域が色順にさらに依存するようになると予想される。

10

#### 【0098】

比較例AおよびB：（前）処理なし、印刷順序KCMY

調製例2で調製されたインク組成物が、Kyocera KJB4印刷ヘッドを用いてCMYK試験設定でTerraprint silk（比較例A）およびイエローラベル（比較例B）に印刷された。印刷の色順はKCMYであった。

#### 【0099】

比較例CおよびD：（前）処理、印刷順序KCMY

印刷基材Terraprint silkのシート（比較例C）およびイエローラベル（比較例D）が、カバレッジがTerraprint silkで20% - 25%、イエローラベルで100%となるように、調製例1による反応液で処理された。

20

#### 【0100】

比較例EおよびF：（前）処理なし、印刷順序YMKK

比較例AおよびBが反復されたが、色順がYMKKであるという違いがあった。

#### 【0101】

実施例1および2：（前）処理、印刷順序YMKK

比較例CおよびDが反復されたが、色順がYMKKであるという違いがあった（比較例EおよびF参照）。

#### 【0102】

#### 【表4】

表4: 比較例A-Fおよび実施例1-2の概要

30

|                  | A              | B           | C              | D           | E              | F           | 1              | 2           |
|------------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|
| 印刷基材             | Terra<br>print | イエロー<br>ラベル | Terra<br>print | イエロー<br>ラベル | Terra<br>print | イエロー<br>ラベル | Terra<br>print | イエロー<br>ラベル |
| プライマ<br>カバレッジ(%) | 0              | 0           | 25             | 100         | 0              | 0           | 20             | 100         |
| 印刷順序             | KCMY           | KCMY        | KCMY           | KCMY        | YMCK           | YMCK        | YMCK           | YMCK        |
| 色域の図             | 3              | 2           | 3              | 2           | 3              | 2           | 3              | 2           |
| マーカ              | ◇              | ◇           | □              | □           | △              | △           | x              | x           |
|                  | 菱形             |             | 四角形            |             | 三角形            |             | バツ             |             |

40

#### 【0103】

図2から、インクがKCMYの順でイエローラベルに印刷された場合（菱形）、反応液が塗布されたときに色域が改善することが分かる（四角形）。色順をYMKKに変更することにより（三角形）、色域はKCMYの色順（菱形）に対してわずかに増加する。いかなる理論にも拘束されることを望むものではないが、これは、YMKKの色順が、反応液

50

中に存在する凝固剤との接触時に顔料粒子が凝固する前のインク組成物の不透明度の順序を表すことによるものと考えられる（上記参照）。Y M C Kの色順が反応液の塗布と併用される場合（バツ）、反応液の塗布と組み合わせたK C M Yの色順（四角形）と比較して色域が著しく改善する。コーティングされていない媒体上の（所望の）基準色域（I S O 1 2 6 4 7 - 2タイプ4、図2の曲線201）と比較して、反応液の塗布と組み合わせたY M C K色順（バツ）は、優れたものとなる。

#### 【0104】

図3から、インクがK C M Y（菱形）の順序でT e r r a p r i n t s i l k印刷媒体に印刷された場合、K C M Y印刷と組み合わせて反応液が塗布される（四角形）場合に色域が著しく減少することが分かる。色順が凝集した顔料の不透明度の順序に適合された場合（Y M C K、三角形）、色域は、反応液の塗布なしではK C M Y色順に対して大きく変化しない（菱形）。この印刷順序が反応液の塗布と組み合わせられる場合（バツ）、色域は大きく劣化せず、反応液の塗布と組み合わせたK C M Yの順の色域よりも著しく良好となる。コーティングされた媒体上の（所望の）基準色域（F o g r a 39、図3の曲線202）と比較して、反応液の塗布と組み合わせたY M C K色順（バツ）は、非常に良好となる。

#### 【0105】

したがって、反応液が塗布されなくてもインク組成物の不透明度の順に印刷することは、色域に良い影響（少なくとも普通紙に見られるもの、図2参照）を与え得ると結論付けることができる。印刷品質を向上させるために反応液による（前）処理を使用する場合、反応液中に存在する凝固剤との接触後の不透明度の順にインク組成物を印刷することの色域への効果が、さらに一層顕著となる。着色インク（C M Y K）を印刷する順序が、凝集した顔料粒子（二次粒子）の不透明度の順に印刷されるように適合される場合、色域を維持するまたは改善すらすることができる。

【図1】

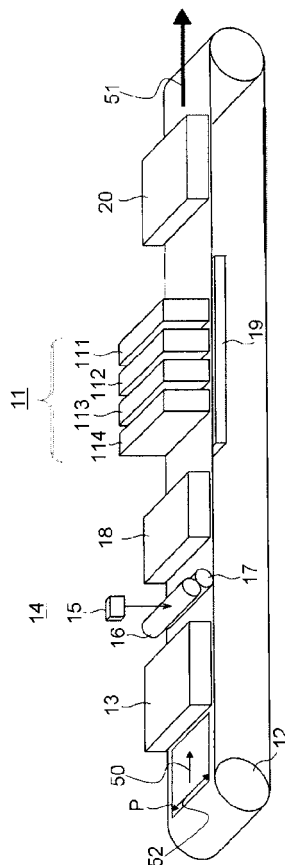


FIG. 1

【図2】

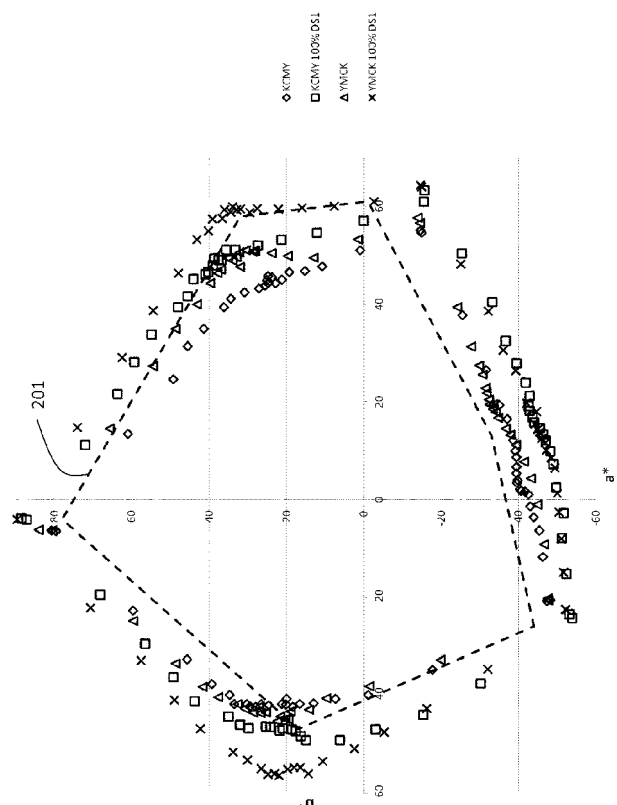


FIG. 2

【図 3】

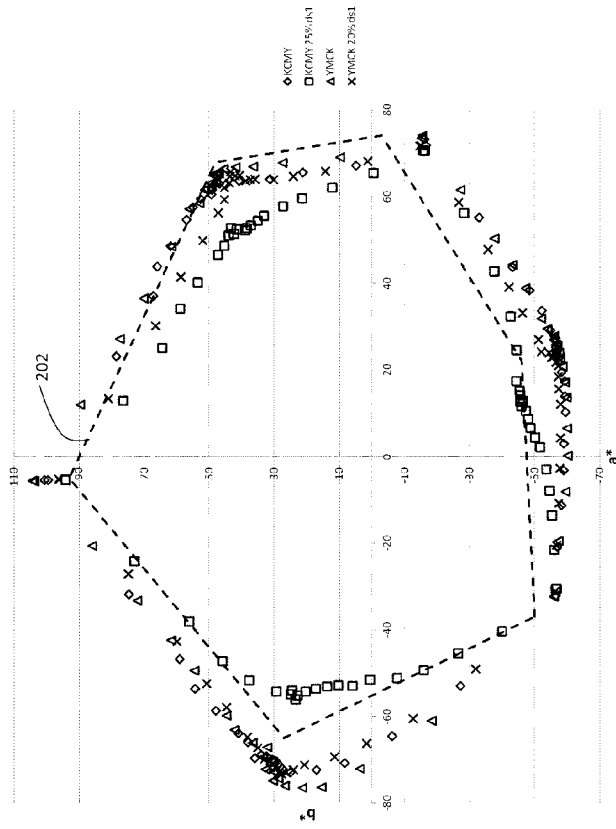


FIG. 3

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2015/069974

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B41J2/21  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B41J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                         | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | WO 2013/065871 A1 (CANON KK [JP])<br>10 May 2013 (2013-05-10)                                                              | 11,12                 |
| A         | paragraphs [0042], [0121], [0122]                                                                                          | 1-10                  |
| X         | WO 2007/033031 A2 (JETRION LLC [US];<br>EDWARDS PAUL ANDREW [US]; ZINKE SANDRA<br>[US]; SAMUEL) 22 March 2007 (2007-03-22) | 11,12                 |
| A         | paragraphs [0005], [0020]                                                                                                  | 1-10                  |
| X         | US 2013/183501 A1 (KASPERCHIK VLADEK [US]<br>ET AL) 18 July 2013 (2013-07-18)                                              | 11,12                 |
| A         | paragraph [0024]                                                                                                           | 1-10                  |
| A         | EP 1 125 760 A1 (SEIKO EPSON CORP [JP])<br>22 August 2001 (2001-08-22)                                                     | 1-12                  |
|           | paragraphs [0090], [0091]                                                                                                  |                       |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 November 2015

Date of mailing of the international search report

10/11/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gavaza, Bogdan

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/069974

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)                                                                                                                                                                                                     | Publication<br>date                                                                                                                                                  |
|-------------------------------------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| WO 2013065871 A1                          | 10-05-2013          | JP 2013116631 A<br>US 2014302290 A1<br>WO 2013065871 A1                                                                                                                                                                        | 13-06-2013<br>09-10-2014<br>10-05-2013                                                                                                                               |
| WO 2007033031 A2                          | 22-03-2007          | AT 468373 T<br>CA 2622214 A1<br>CN 101356245 A<br>EP 1931740 A2<br>JP 2009507692 A<br>US 2007076069 A1<br>US 2011141189 A1<br>US 2011169888 A1<br>US 2012244317 A1<br>US 2013083119 A1<br>US 2013242016 A1<br>WO 2007033031 A2 | 15-06-2010<br>22-03-2007<br>28-01-2009<br>18-06-2008<br>26-02-2009<br>05-04-2007<br>16-06-2011<br>14-07-2011<br>27-09-2012<br>04-04-2013<br>19-09-2013<br>22-03-2007 |
| US 2013183501 A1                          | 18-07-2013          | NONE                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                      |
| EP 1125760 A1                             | 22-08-2001          | AT 326354 T<br>DE 60028002 T2<br>EP 1125760 A1<br>JP 3622910 B2<br>WO 0108895 A1                                                                                                                                               | 15-06-2006<br>14-09-2006<br>22-08-2001<br>23-02-2005<br>08-02-2001                                                                                                   |

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

B 4 1 J 2/01 1 2 3

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

Fターム(参考) 2H186 AA04 AA05 AB02 AB09 AB27 AB56 BA08 BA10 DA12 DA14  
FA14 FB07 FB08 FB22 FB25 FB29 FB30 FB48 FB54 FB57  
4J039 BE01 CA06 EA21 GA24

## 【要約の続き】

で印刷された印刷物に関する。