

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4739604号
(P4739604)

(45) 発行日 平成23年8月3日 (2011.8.3)

(24) 登録日 平成23年5月13日 (2011.5.13)

(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)

B 4 1 M 5/00 B

B 4 1 J 3/04 I O I Y

請求項の数 7 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2001-256134 (P2001-256134)	(73) 特許権者	398038580
(22) 出願日	平成13年8月27日 (2001.8.27)		ヒューレット・パカード・カンパニー
(65) 公開番号	特開2002-144721 (P2002-144721A)		HEWLETT-PACKARD COMPANY
(43) 公開日	平成14年5月22日 (2002.5.22)		アメリカ合衆国カリフォルニア州パロアルト
審査請求日	平成20年4月1日 (2008.4.1)		ハノーバー・ストリート 3000
(31) 優先権主張番号	09/672364	(74) 代理人	100087642
(32) 優先日	平成12年9月28日 (2000.9.28)		弁理士 古谷 聡
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100063897
			弁理士 古谷 馨
		(74) 代理人	100076680
			弁理士 溝部 孝彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット印刷媒体の耐光性の改善方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

インクジェット受容コーティングの設けられた被覆印刷媒体の耐光性を改善する方法であって：

(a) 前記インクジェット受容コーティングを含む少なくとも1つのコーティングを光開始剤を含むように調合すること；及び

(b) 前記印刷媒体を前記少なくとも1つのコーティングで被覆することを包含し、

前記被覆された印刷媒体が、少なくとも1つのインクジェットインクをその上に受容するように適応されており、

前記光開始剤が、 ， - ジメチル - - ヒドロキシアセトフェノンから成り、且つ少なくとも前記インクジェット受容コーティングが、0.001～0.01重量%の前記光開始剤を含有するように調合されている、方法。

【請求項 2】

少なくとも前記インクジェット受容コーティングが、0.005重量%の前記光開始剤を含有するように調合される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

用紙上の少なくとも前記インクジェット受容コーティングが、乾燥されると、乾燥以前の前記コーティングの最初の固形分含量12重量%に対して、0.008～0.08重量%の範囲の濃度で前記光開始剤を含有する、請求項 1 に記載の方法。

【発明が解決しようとする課題】

このように、インクジェット印刷媒体、特に、光沢印刷媒体の上に印刷される染料ベースの着色剤の耐光性を改善するシステムに対する必要性は未だ残存している。

【0006】**【課題を解決するための手段】**

本発明により、光沢印刷媒体上のコーティング中の少量の光開始剤は、約5から20%だけ耐光性を改善するのに役立つ。光開始剤は、約0.001~0.01重量%の範囲でコーティング中に含まれ、結果的に、印刷媒体にそれを適用し且つ乾燥する前のコーティング組成物中の12重量%という全固体分含量をベースとして、コーティング乾燥後の濃度は、約0.008~0.08重量%となる。

10

【0007】

特に、インクジェット受容コーティングを含む、少なくとも1つのコーティングがその上に設けられた印刷媒体が提供される。少なくともインクジェット受容コーティングは、光開始剤を含むものである。

【0008】

また、本発明によれば、インクジェット受容コーティングが設けられた被覆印刷媒体における耐光性を改善するための方法も提供される。該方法は：

(a) 前記インクジェット受容コーティングを含んで成る少なくとも1つのコーティングを光開始剤を含むように調合すること；及び

(b) 前記印刷媒体を前記の少なくとも1つのコーティングで被覆することを含んで成り、前記被覆された印刷媒体は少なくとも1つのインクジェットインクをその上に受容するように適応される。

20

【0009】

耐光性改善の大きさは調合によって様々であったが、常に、光開始剤無しの同様のシステムよりは何らかの改善がなされる。

【0010】**【発明の好ましい実施形態】**

次に、本発明の特定の実施態様について詳細に言及し、発明を実施するために本発明者等が意図する最良形態を説明する。代替実施例も適用できるよう簡単に記述する。

【0011】

1999年3月9日付けでSuk, H. Cho等に対して発行され、且つPPG Industries, Inc. に譲渡された、米国特許第5,880,196号、標題「Inkjet Printing Media」は、インクジェット印刷媒体用のコーティング組成物を開示している。当該コーティングは、(a)(1)実質上、オニウム基の無い有機ポリマーと(2)本質的に、20~100重量%が疎水性添加モノマーである添加モノマーから誘導されたオニウム含有の部分単位(mer unit)と添加モノマーから誘導されたオニウムを含まない部分単位とから成るオニウム添加ポリマーとを包含し、そのコーティングの20~90重量%を構成するバインダーと；(b)500nm未満の最大長さを有し、バインダー全体に分布され、且つコーティングの10~80重量%を構成する、微細に分割され実質上水不溶性の疑似ベーマイト(pseudo boehmite)粒子とを含有するものである。ここでインクジェット受容コーティングとも呼ばれる、当該コーティングは、透明か又は不透明かあるいはその中間である、多孔性または非多孔性基板から構成されていてよい、背面基板上に形成される。適当な基板の一例は、ポリエチレン膜がその上に熔融押出しされた状態の紙基材から成る、写真ベースの構造である。

30

40

【0012】

上記の米国特許第5,880,196号は、インクジェット印刷媒体用のコーティング組成物の1例である。別の例は、2000年1月27日付け米国出願番号第09/491,642号に開示されている。米国出願第09/491,642号では、均一な且つ欠陥の無いコーティング層を作製するために1つ又はより多くのトップコートを多孔性ベースコートに適用し得る多層コーティングの作製を可能にするプロセスが提供される。特に、(

50

「再湿潤性」(re-wetting)液体と呼ばれる)液体をトップコート形成に先立ちベースコートに適用してベースコート中の空気をトップコートを形成する前に取り除くようにするプロセスが提供される。このプロセスは、そこに記述されているような単純な装置を使ってインラインで行われることがある。この方法の付带的利益は、それによって、ベースコート乾燥後、且つ単一処理によるトップコート適用以前に、ベースコートに対して官能性を付加するか又は化学作用を行うことを可能にするものである。例えば、湿潤性液体は、これらに限定されないが、界面活性剤類、pH調節剤類、ポリマー類、架橋剤類、顔料類、及び/又は染料安定剤、等を含んでいてよい。それまでに実行されてきたものより優れた利点としては、気泡がトップコート中に生成されないように、非多孔性基板上に被覆される多孔性ベースコートにトップコートを塗布する再湿潤プロセスの使用がある。加えて、その再湿潤プロセスにおいて官能性又は化学作用を取込むという柔軟性も追加される。最後に、当該プロセスは、実施が簡単であり且つスロットダイ(slot-die)コーティング、ロッドコーティング、ブレードコーティング、グラビアコーティング、ナイフ-オーバー-ロール(knife-over-roll)コーティング等の、多くの一般的なコーティング方法と両立し得るものである。

10

【0013】

前出の教示は、印刷媒体に適用されるインク受容コーティングの単なる例示に過ぎず、又、インクジェットで印刷されるインクが改善された耐光性を示すように本書の教示によって適切に修正される。その他のインク受容コーティングも、同様に、インクジェットで印刷されたインクが改善された耐光性を示すように本書の教示に従って修正され得る。

20

【0014】

上述の2つの参考文献は、それぞれ、類似の、但し異なった基板上での異なったコーティングシステムを開示するものである。両方とも、同一供給元からの、主として厚みが異なる写真ベースを採用している。米国特許第5,880,196号に開示されたコーティングシステムは又普通紙に適用された。

【0015】

本発明によれば、コーティング組成物は、コーティングを適用するのに使用される調合において0.001~0.01重量%の量の光開始剤を含有するよう変更される。特に、そのように修正されたコーティング組成物は、印刷媒体上に形成される最終的コーティング、例えば、トップコート又はインク受容層である。しかし、これは、そのトップコートが事実インク受容層であるということを仮定している。もし多層コーティング(2つ又はより多くのコーティング)が採用され、且つ下方のコーティングがインク受容層である場合、光開始剤は、好ましくは、該下方のコーティングに含有させられる。しかし、一般に、そのような多層コーティングが使用される状況では、印刷されるインクは、しばしば、インク受容層と呼ばれるような層に加えて他の層の上にもある程度分布する。従って、前述の全てのコーティングに光開始剤を含むことが、簡単な手段であろう。

30

【0016】

上文で参照した米国出願番号第09/491,642号に基づき、単なる一例として、以下のプロセスを説明する。下記の又は上文で参照した米国特許第5,880,196号に記述されたプロセスの変形も採用してよい。

40

【0017】

米国出願番号第09/491,642号に記載のプロセスに於いて、印刷媒体、例えば紙、の上に最初にベースコートを適用し、続いてトップコートを適用する。そのベースコートとトップコートは各々が1つ又はより多くの顔料及び1つ又はより多くのバインダーを含む、溶媒中に可溶性であるか又は分散性である高分子化合物であり、ベースコートとトップコートはその状態で基板に適用される。顔料の例には、シリカ及びアルミナ、及びそれらの種々の水和物、チタニア、炭酸塩(例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム)、ガラスビーズ、及び有機顔料(例えば、架橋結合したSBRラテックス類、微小化ポリエチレンワックス又はポリプロピレンワックス、アクリルビーズ及びメタクリルビーズなどのプラスチック又は高分子顔料)が包含される。顔料は、ベースコートとトップコート

50

の両方で同一であっても異なってもよい。

【0018】

バインダーは、中でも、顔料を一定場所に保持する働きをする高分子マトリックスである。バインダーは、水溶性又は水分散性であってよい。水溶性バインダーの例には、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルピロリドン/ポリ酢酸ビニルのコポリマー、セルロース誘導体類、ポリアミド類、及びポリエチレンオキシドが包含される。水分散性バインダーの例には、スチレン-ブタジエンラテックス類、ポリアクリル類、ポリウレタン類、等が包含される。バインダーは、ベースコートとトップコートの両方で同一であっても異なってもよい。

【0019】

ベースコートとトップコートは、溶液状態で基板に別々に適用され、そして乾燥される。

【0020】

基板は、フィルムベースの材料、例えば、マイラー(Mylar)、又は樹脂コート紙(例えば、写真ベース紙)などの、非浸透性(非空気透過性)材料から成るものである。

【0021】

米国出願番号第09/491,642号において、ベースコート中の孔は、トップコート溶液が適用される前に、上記出願中で再湿潤溶液とも呼ばれる液体で十分に飽和されるか又はほとんど飽和される。好ましくは、ベースコート中の孔は、トップコート溶液を適用する以前に、液体で飽和させる。また好ましくは、トップコート形成における溶媒と相容性である溶媒は、コーティング層間に最良の密着性をもたらすものと思われる。

【0022】

液体は、1つ又はより多くの溶媒を含有し得る。プレコートにおける浸透速度を高めるために液体を加熱するか又は化学的に改質し得る。

加熱する場合、液体をその沸点(又は2つ又はより多くの溶媒が使用される場合はその最低沸点)を下回る任意の温度まで加熱する。

【0023】

「化学的改質」とは、液体に対する1つ又はより多くの界面活性剤、接着促進剤、pH調節剤、ポリマー、架橋結合剤、顔料、及び/又は染料安定剤の添加を意味する。従って、化学的に改質された再湿潤溶液は、ベースコート、トップコートの性質、コーティング工程、又はコーティングの性能が、印刷媒体としての用途に適応するように改質するのに役立つ。通常の任意の界面活性剤、pH調節剤、及び/又は架橋結合剤を本発明の実施に用いることができる。例えば、ベースコートにおけるバインダーがポリビニルアルコールの場合、その液体に付加される適切な架橋結合剤は、ホウ酸塩又はグリオキシルである。このプロセスは、コーティング流体又は工程と適合性でない化学薬品類にとって特に有用である。

【0024】

また、ベースコート表面上の過剰な液体をトップコート形成以前に除去することも望ましい。これは、ニップ、ドクターブレード等によって達成することができる。あるいは、再湿潤溶液をベースコート上にポンプで直接計量することにより、量を調整する必要性を省くこともできる。

【0025】

その後、トップコートを再湿潤ベースコートに適用する。通常は、そのトップコートは、上述したように、インク受容層である様に考慮される。

【0026】

このような種類のコーティング中では、被覆印刷媒体の特定の用途に依存して変化し得るが、固形分含量は12重量%のオーダーである。

【0027】

本発明によれば、上述のように、少量の光開始剤を少なくともインク受容コーティングの組成物中に包含させる。本書で用いる時、用語「トップコート」は、印刷媒体上に形成される最終コーティングを指し、又、上述したように、単一コーティング、二重コーティン

10

20

30

40

50

グシステムの上側コーティング、又はその他のコーティングの組合せを含んでなることがある。何れの場合でも、少なくとも印刷媒体上に形成されるインク受容層には、光開始剤を包含させる。

【 0 0 2 8 】

光開始剤は、 - ヒドロキシケトン類、 - アミノ-ケトン類、及びベンゾフェノン類を含む、任意の周知の光開始剤を含んでなり得る。一般的な - ヒドロキシケトン類の中にはアセトフェノンが含まれる。本発明の実施において適切に採用される光開始剤の一例は、 - ジメチル - - ヒドロキシアセトフェノン (2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン) であり、これは、C i b a C o . から、D a r o c u r (登録商標) 1 1 7 3 という商標を付して市販されている。

10

【 0 0 2 9 】

ベース基板、あるいは印刷媒体に適用されるコーティング中の光開始剤の濃度は、全コーティング組成物に対して約 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 1 重量 % の範囲にあり、好ましくは、約 0 . 0 0 5 重量 % である。一般に、より高い濃度では、どんな改善もなされず、そして、事実、耐光性は、光開始剤が無い場合よりほんの僅かだけ改善されることになる。他方、本発明の利益を実現するためには、少なくとも幾らかの光開始剤が必要となる。

【 0 0 3 0 】

コーティング中の固形分含量 1 2 重量 % に基づく場合、乾燥後のコーティングにおける光開始剤の最終組成は、約 0 . 0 0 8 ~ 0 . 0 8 重量 % の範囲にあり、好ましくは、約 0 . 0 4 2 重量 % である。固形分含量の変化は、勿論、乾燥後のコーティング中の光開始剤の最終組成に於ける対応する変化となるであろう。

20

【 0 0 3 1 】

本発明の教示に従って光開始剤を使用すれば、印刷されたインクに対する耐光性が、光開始剤を含まない被覆印刷媒体上に印刷されたインクより 5 ~ 2 0 % 程度改善される。

【 0 0 3 2 】

耐光性をテストする際は、下述のように、加速試験を実施する。インクジェット印刷に採用された 3 色のうち、マゼンタは通常、耐光性を考慮する場合には最悪の染料であり、従って、どのインクセットにおいても、該染料を含有するインクの耐光性を改善すべく努力がなされている。シアン染料は、一般に、マゼンタより高い耐光性特性を示し、イエロー染料がそれに続く；しばしば、イエローは、人の目ではその変化が認められない程低いコントラストを生ずる。しかし、留意すべきは、他の要因の中でも、照明、環境条件及び在空の汚染物質が、この順序に影響を及ぼし得るということである。

30

【 0 0 3 3 】

耐光性をテストする際は、テストの前及び後に、光学濃度 (O D) の測定を実施する。光学濃度低下のきびしさは、耐光性の尺度であり；O D の低下が大きいほど、耐光性がより不十分であることを示す。

【 0 0 3 4 】

各カラーについて許容性の判定基準が確立されている。知覚に基づけば、イエロー染料は、何らかの変化があると観測者が知覚するまでに、最初の光学濃度から 3 5 % 濃度が低下している場合がある。同様に、シアン染料は、何らかの変化があると観測者が知覚するまでに、O D が 2 5 % 損失する場合がある。マゼンタ染料に関しては、その損失値は 2 0 % であり；マゼンタにより小さい O D 損失があっても、シアン又はイエローの場合よりさらにはっきりと認められ得る。

40

【 0 0 3 5 】

テストされた 1 つのシステムに於いて、光開始剤の存在なしに、マゼンタの O D が許容限 (2 0 %) を超えるまでに、加速耐光性条件下で約 5 年の耐光性が観測された。しかし、同じシステムで 0 . 0 1 重量 % の光開始剤を有する場合、それに続く試験で、5 . 5 年と 6 年の間が与えられた。所与の調合物固有の退色性能が悪化するにつれ、光開始剤は減少していく傾向にあるが、その改善は、最小で約 5 % の辺りで上下する。高い彩度、低い耐光性の着色剤は、光開始剤の添加ではそれ程利益を受けない。最も高い彩度のインクでも

50

やはり約5%の改善しか示さない。逆に、より低い彩度、より高い耐光性の着色剤は、該添加でより多くの利益を得る。

【0036】

印刷媒体の画像側が実質的に不浸透性のコーティングでシールされた場合の幾つかの関連実験を実施し、そして耐光性が著しく改善されたことが見出された；例えば、6年コーティングが9年に改善された。何らかの特定の理論に同意するまでもなく、この不浸透性コーティングによって画像コート中への酸素の拡散率が低減され、従って耐光性が改善された、と思われる。これは一重項酸素の生成と結合した O_2 拡散の重要性を強く示すものである。

【0037】

10

【実施例】

光開始剤の存在及び不存在に於いて、上文に参照した米国特許第5,880,196号の教示のような、インク受容コーティングで光沢印刷媒体を被覆した。各場合において、光開始剤は、Darocur（登録商標）1173であった。被覆された光沢印刷媒体を1セットのインクジェットインク（シアン、イエロー、及びマゼンタ）で印刷した。各インクは、着色剤（又は着色剤の混合物）と、界面活性剤（又は界面活性剤の混合物）、少なくとも1つの水混和性有機共溶媒、及び水から成るビヒクルとで構成した。インクセットのインクは、ヒューレット・パッカード社のDeskJet 970Cシリーズに添付して市販されているものと類似の組成を有するものであった。

【0038】

20

加速耐光性は、オフィスの条件をシミュレートするために高強度の白色蛍光電球を使用し、退色試験器（fadeometer）で行われた。退色試験器内に於ける約4～5日の露光は、実質的に通常のオフィス照明条件下での5年の露光に相当すると決められている。試験は、補間／補外のための3点の光学濃度を得るべく、2つの別々の時限で実施される。

【0039】

以下の表は、3個の別々のシリーズの組成物に関する、色相シフト／カラーにおける結果を示す。1つは、適用されたコーティング中に0.005重量%の光開始剤（PI）を含有し、もう1つはコーティング中に0.01重量%の光開始剤を含有し、最後の1つは、光開始剤を含有していない。光開始剤が使用された2つの場合に於いて、光開始剤は、Ciba Co. から、Darocur（登録商標）1173という商標を付して市販されている、 α -ジメチル- β -ヒドロキシアセトフェノンであった。損失%は、0.5のODで始まる光学濃度損失を基準とする。「許容可能か否か」は、上で与えられた各カラーに対する知覚に基づく。不可までの補外年数は、退色試験器で得られた測定結果から導かれた3つの点に基づくものである。

30

【0040】

【表1】

表 光開始剤を含む場合と含まない場合の耐光性結果

試料識別	色相シフト/カラー	0.50D からの損失%	許容可能か否か	不可までの補外年数
1:0.005 重量%PI	シアン	16.3%	可能	7.7
	マゼンタ	15.9%	可能	6.6
	イエロー	14.8%	可能	14.0
2:0.01 重量%PI	シアン	19.1%	可能	6.3
	マゼンタ	18.6%	可能	5.4
	イエロー	18.2%	可能	11.0
3:PI なし	シアン	18.9%	可能	6.4
	マゼンタ	20.1%	否	5.0
	イエロー	17.2%	可能	11.7

【0041】

光開始剤のより低い濃度(0.005重量%)は、より高い濃度(0.01重量%)に対しより優れた耐光性をもたらすこと、及びその両方とも光開始剤の無い状態より優れていることが注目されよう。これは、コーティング中にいくらかの光開始剤がなければならないが、濃度の上限は全く抑制されるという主張を支持するものである。マゼンタは、各ケースにおいて最悪の色であることも注目されるであろう。

【0042】

10

20

30

40

50

前出の結果は、光沢印刷媒体について特に例証されてきたが、これは本書における教示に従って有益に被覆される好ましい印刷媒体である。しかし、光開始剤による同等のコーティング手順は、微孔性 (microporous) コート紙及びマットコート紙を含む他の印刷媒体にも有益に採用され得る。それぞれの場合において、印刷媒体が耐光性に関してどれだけ不十分であるかということには関係なく、本書に開示された少量の光開始剤を採用することによって、ある改善が達成されるであろう。

【0043】

【発明の効果】

コート紙における光開始剤の使用は、印刷されたインクジェットインクの高い耐光性を実現する上で有用性を見出すことが期待される。

10

【0044】

以上、インクジェットインクの耐光性を改善するための方法を議論してきた。明らかな性質の種々の変更並びに修正を実施してよく、且つそのような変更並びに修正は全て特許請求の範囲の範囲内に帰属すると考えられるということは、容易に理解されるであろう。

【0045】

以下に本発明の好ましい実施の態様を要約して示す。

1. インクジェット受容コーティングを備えた被覆印刷媒体の耐光性を改善するための方法であり、該方法は：

(a) 前記インクジェット受容コーティングを含んで成る少なくとも1つのコーティングを光開始剤を含むように調合すること；及び

20

(b) 前記印刷媒体を前記の少なくとも1つのコーティングで被覆することを含んで成り、前記被覆された印刷媒体は少なくとも1つのインクジェットインクをその上に受容するように適応される、インクジェット印刷媒体の耐光性の改善方法。

2. 前記光開始剤が、 - ヒドロキシケトン類、 - アミノ - ケトン類、及びベンゾフェノン類から成る群から選択される、上記1に記載の方法。

3. 前記光開始剤が、本質的に、 - ジメチル - - ヒドロキシアセトフェノンから成る、上記2に記載の方法。

4. 少なくとも前記インクジェット受容コーティングが、約0.001から0.01重量%の前記光開始剤を含有するよう調合される、上記1に記載の方法。

5. 少なくとも前記インクジェット受容コーティングが、約0.005重量%の前記光開始剤を含有するよう調合される、上記4に記載の方法。

30

6. 用紙上の少なくとも前記インクジェット受容コーティングが、乾燥されると、乾燥以前の前記コーティングの最初の固形分含量12重量%に対して、約0.008から0.08重量%の範囲の濃度で前記光開始剤を含有する、上記1に記載の方法。

7. 前記濃度が約0.042重量%である、上記6に記載の方法。

8. 前記印刷媒体が、光沢印刷媒体、微孔性印刷媒体、及びマットコート印刷媒体から成る群から選択される、上記1に記載の方法。

9. 前記印刷媒体が、本質的に、ポリエチレンフィルムがその上に溶融押出しされた紙基材を含む光沢印刷媒体から成る、上記8に記載の方法。

10. 光開始剤を含有する前記インクジェット受容コーティングを含み、前記インクジェット受容コーティングを含む少なくとも1つのコーティングをその上に有する上記1の印刷媒体であって、それにより、前記印刷媒体は、印刷されると、前記光開始剤を含まない前記少なくとも1つのコーティングを提供された印刷媒体を超える、改善された耐光性を有する、上記1に記載の印刷媒体。

40

フロントページの続き

(72)発明者 グレッグ・エス・スミス

アメリカ合衆国カリフォルニア州 9 2 0 5 4 , オーシャンサイド , コスタ・ピスタ・ウェイ・2 0
7 4

審査官 神尾 寧

(56)参考文献 特開平 0 9 - 3 2 3 4 7 7 (J P , A)

特開平 1 0 - 1 5 2 6 3 8 (J P , A)

特開 2 0 0 0 - 1 4 1 8 8 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B41M 5/00

B41J 2/01

B41M 5/50

B41M 5/52