(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2009-149805
(P2009-149805A)
(43)公開日　平成21年7月9日(2009.7.9)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C09D 11/00	(2006.01)	C09D	11/00		2C056
B41M 5/00	(2006.01)	B41M	5/00	A	2H186
B41J 2/01	(2006.01)	B41M	5/00	E	4J039
		B41J	3/04	101Y	

審査請求 未請求　請求項の数 6　OL　（全 21 頁）

(21)出願番号　特願2007-330044 (P2007-330044)
(22)出願日　平成19年12月21日 (2007.12.21)

(71)出願人　000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町１丁目１４番１０号
(74)代理人　100078732
弁理士　大谷　保
(74)代理人　100081765
弁理士　東平　正道
(74)代理人　100089185
弁理士　片岡　誠
(74)代理人　100119666
弁理士　平澤　賢一
(72)発明者　福田　輝幸
和歌山県和歌山市湊１３３４番地　花王株式会社研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】インクジェット記録用インクセット

(57)【要約】
【課題】ブロンズ現象を低減することができるインクジェット記録用インクセット、それを用いた記録方法、及び該方法を用いた多次色の印字物の製造方法を提供する。
【解決手段】シアン顔料とベンジルメタクリレート由来の構成単位を有するポリマーとを含有する第１の水系インクと、イエロー顔料又はマゼンタ顔料とベンジルアクリレート由来の構成単位を有するポリマーとを含有する第２の水系インクとを含むインクジェット記録用インクセット、該インクセットを用いたインクジェット記録方法、及び該インクジェット記録方法によりインクジェット写真用紙又はコート紙上に印字する、多次色の印字物の製造方法である。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
シアン顔料とベンジルメタクリレート由来の構成単位を有するポリマーとを含有する第１の水系インクと、イエロー顔料又はマゼンタ顔料とベンジルアクリレート由来の構成単位を有するポリマーとを含有する第２の水系インクとを含む、インクジェット記録用インクセット。
【請求項２】
前記第１の水系インクのポリマー中、ベンジルメタクリレート由来の構成単位が１０～８０重量％である、請求項1に記載のインクジェット記録用インクセット。
【請求項３】
前記第２の水系インクのポリマー中、ベンジルアクリレート由来の構成単位が１０～８０重量％である、請求項1又は２に記載のインクジェット記録用インクセット。
【請求項４】
前記第１の水系インク中、シアン顔料とポリマーとの合計量に対するシアン顔料の重量比〔シアン顔料／（シアン顔料＋ポリマー）〕が、０．２～０．８である、請求項１～３のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。
【請求項５】
請求項１～４のいずれかに記載のインクセットを用いたインクジェット記録方法であって、前記第１の水系インクを印字した上に、前記第２の水系インクを重ねて印字する、インクジェット記録方法。
【請求項６】
請求項５に記載のインクジェット記録方法により、インクジェット写真用紙又はコート紙上に印字する、多次色の印字物の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、インクジェット記録用インクセット、インクジェット記録方法及び多次色の印字物の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
インクジェット記録方式は、非常に微細なノズルからインク液滴を記録部材に直接吐出し、付着させて文字や画像を得る記録方式である。この方式は、フルカラー化が容易でかつ安価であり、記録部材として普通紙が使用可能で、被印刷物に対して非接触、という多くの利点があるため普及が著しい。
その中でも、印刷物の耐候性や耐水性の観点から、顔料系インクを用いるものが主流となってきているが、着色剤として顔料を用いた場合、印刷物の観測角度によって、反射光が顔料本来の色とは異なる色に観察されるブロンズ現象が生じることがある。特に、シアンインクに含まれるフタロシアニン系顔料は、反射光が赤色に着色し、画質を著しく悪化させることがある。なお、ブロンズ現象に関しては、「色彩科学ハンドブック」（東京大学出版会）第７７７頁に詳細な解説がなされている。
【０００３】
このブロンズ現象を改善するために、例えば、特許文献１には、ポリエーテル変性ポリシロキサンとスルホン基含有（共）重合体エマルジョンを少なくとも含んでなるインク組成物が提案されている。また、特許文献２には、多環芳香族ヘテロ共役系化合物を含むインクが開示されている。しかし、これらのインクは、そのいずれについても添加物や顔料の種類により印刷画質への悪影響が懸念されている。
さらに、保存安定性等を改善するために、例えば、特許文献３には、水、および少なくともポリマーの構成成分としてベンジルアクリレートと、（メタ）アクリル酸とが重合され、５０～１２０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下の酸価を有する、重量平均分子量２００００～１２００００のポリマーを用いて分散された顔料を含んでなるインクジェット記録用インクが

開示されている。しかし、このインクは、ブロンズ現象の改善について明らかにされていない。

【０００４】

【特許文献１】特開２００３－３０６６２０号公報

【特許文献２】特開２００４－６７９０３号公報

【特許文献３】特開２００６－２７４０２０号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

本発明は、ブロンズ現象を低減することができるインクジェット記録用インクセット、それを用いた記録方法、及び該方法を用いた多次色の印字物の製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

本発明者は、インク中に含有されるポリマーがベンジルメタクリレート由来の構成単位を有するシアンインクと、インク中に含有されるポリマーがベンジルアクリレート由来の構成単位を有するマゼンタ又はイエローインクとを用いることにより、上記課題を解決しうることを見出した。これは、インク中に含有されているポリマーの種類により、写真用紙またはコート紙上での顔料の拡がり方が異なるためと考えられる。

即ち、本発明は、次の（１）～（３）を提供する。

（１）シアン顔料とベンジルメタクリレート由来の構成単位を有するポリマーとを含有する第１の水系インクと、イエロー顔料又はマゼンタ顔料とベンジルアクリレート由来の構成単位を有するポリマーとを含有する第２の水系インクとを含む、インクジェット記録用インクセット。

（２）上記インクセットを用いた記録方法であって、前記第１の水系インクを印字した上に、前記第２の水系インクを重ねて印字する、インクジェット記録方法。

（３）上記インクジェット記録方法によりインクジェット写真用紙又はコート紙上に印字する、多次色の印字物の製造方法。

【発明の効果】

【０００７】

本発明のインクジェット記録用インクセット、それを用いた記録方法、及び該方法を用いる多次色の印字物の製造方法により、印刷物のブロンズ現象を効果的に低減することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【０００８】

本発明のインクジェット用インクセットは、シアン顔料とベンジルメタクリレート由来の構成単位を有するポリマーとを含有する第１の水系インクと、イエロー顔料又はマゼンタ顔料とベンジルアクリレート由来の構成単位を有するポリマーとを含有する第２の水系インクとを含むことを特徴とする。以下、本発明について、詳細に説明する。

【０００９】

（第１の水系インク）

第１の水系インクは、シアン顔料とベンジルメタクリレート由来の構成単位を有するポリマーとを含有する。シアン顔料は、耐擦過性、印字濃度、保存安定性の観点から、ポリマー中に含有させることが好ましい。

【００１０】

（シアン顔料）

シアン顔料としては、ブロンズ現象の低減効果を得る観点から、フタロシアニン顔料がより好ましい。フタロシアニン顔料としては、無金属フタロシアン顔料；銅、アルミニウム、ニッケル、コバルト、鉄、チタン、スズ等の金属フタロシアニン顔料、及びそれらの無置換又は塩素、臭素等のハロゲン基置換フタロシアニン顔料等が挙げられる。より具体

的には、銅フタロシアニン顔料が好ましく、特にＣ．Ｉ．ピグメントブルー１５、同１５：１、同１５：２、同１５：３、同１５：４、同１６及び同６０からなる群から選ばれる１種以上が好ましい。これらの中でも、光、熱、溶剤に対する耐久性の観点から、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：３、同１５：４が特に好ましい。上記の顔料は、単独で又は２種以上を任意の割合で混合して用いることができる。

【００１１】

シアン顔料を用いた場合、ハロゲンランプＣ光に対する印刷物の反射スペクトルにおける〔６３０ｎｍの強度／５５０ｎｍの強度〕の強度比（以下、単に「反射スペクトル強度比」ともいう）を、後述の測定方法において４以下に調整することにより、ブロンズ現象を大幅に改善することができる。

このような現象は、人間の視覚特性によるものである。つまり、人間の目の分光感度を示す等色関数のうち、赤色の波長域に大きな感度を持つ等色関数のピークが６００～６５０ｎｍ付近、緑色のそれが５５０ｎｍ付近にあることから、反射スペクトルの両者の上記比率が大きくなると、人間の目は赤色に認識することとなる。両者の上記反射スペクトル強度比は、ブロンズ現象を低減する観点から、好ましくは４以下、更に好ましくは１～４、より好ましくは１～３．５、最も好ましくは１～３に調整することが好ましい。

シアン顔料と後述するポリマーの合計量に対するシアン顔料の重量比〔シアン顔料／（シアン顔料＋ポリマー）〕は、顔料の分散安定性、印字濃度、ブロンズ現象を低減する観点から、０．２～０．８が好ましく、０．３～０．７が更に好ましい。

【００１２】

（ポリマー）

第１の水系インクに用いられるポリマーは、ブロンズ現象を低減する観点から、ベンジルメタクリレート由来の構成単位を有する。

ポリマーは、シアン顔料を含有しやすくするために、水不溶性ポリマーであることが好ましい。ここで、水不溶性ポリマーとは、ポリマーを１０５℃で２時間乾燥させた後、２５℃の水１００ｇに溶解させたときに、その溶解量が１０ｇ以下、好ましくは５ｇ以下、更に好ましくは１ｇ以下であるポリマーをいう。溶解量は、ポリマーが塩生成基を有する場合は、その種類に応じて、ポリマーの塩生成基を酢酸又は水酸化ナトリウムで１００％中和した時の溶解量である。

ポリマーとしては、（ａ）塩生成基含有モノマー（以下「（ａ）成分」ともいう）と、（ｂ）ベンジルメタクリレート（以下「（ｂ）成分」ともいう）とを含むモノマー混合物（以下「モノマー混合物」ということがある）を共重合させてなるポリマーが好ましい。更に（ｃ）マクロマー（以下「（ｃ）成分」ともいう）を共重合させることが好ましい。このポリマーは、（ａ）成分由来の構成単位と、（ｂ）成分由来の構成単位とを有し、更に（ｃ）成分由来の構成単位を有する。

【００１３】

（ａ）塩生成基含有モノマーは、得られる分散体の分散安定性を高める観点から用いられる。塩生成基としては、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基、アンモニウム基等が挙げられる。

塩生成基含有モノマーとしては、カチオン性モノマー、アニオン性モノマー等が挙げられる。その例として、特開平９－２８６９３９号公報段落〔００２２〕等に記載されているもの等が挙げられる。

カチオン性モノマーの代表例としては、不飽和アミン含有モノマー、不飽和アンモニウム塩含有モノマー等が挙げられる。これらの中では、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、Ｎ－（Ｎ'，Ｎ'－ジメチルアミノプロピル）（メタ）アクリルアミド及びビニルピロリドンが好ましい。

【００１４】

アニオン性モノマーの代表例としては、不飽和カルボン酸モノマー、不飽和スルホン酸モノマー、不飽和リン酸モノマー等が挙げられる。

不飽和カルボン酸モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコ

ン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、２－メタクリロイルオキシメチルコハク酸等が挙げられる。不飽和スルホン酸モノマーとしては、スチレンスルホン酸、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、３－スルホプロピル（メタ）アクリレート、ビス－（３－スルホプロピル）－イタコン酸エステル等が挙げられる。不飽和リン酸モノマーとしては、ビニルホスホン酸、ビニルホスフェート、ビス（メタクリロキシエチル）ホスフェート、ジフェニル－２－アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル－２－メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジブチル－２－アクリロイルオキシエチルホスフェート等が挙げられる。

上記アニオン性モノマーの中では、分散安定性、吐出安定性の観点から、不飽和カルボン酸モノマーが好ましく、アクリル酸及び／又はメタクリル酸がより好ましい。

【００１５】

（ｂ）ベンジルメタクリレートは、ブロンズ現象を低減するために用いられる。

（ｃ）マクロマーは、ポリマーがシアン顔料を含有した場合に、ポリマー粒子の分散安定性を高める観点から用いられる。マクロマーとしては、数平均分子量５００～１００，０００、好ましくは１，０００～１０，０００の重合可能な不飽和基を有するモノマーであるマクロマーが挙げられる。なお、（ｃ）マクロマーの数平均分子量は、溶媒として１ｍｍｏｌ／Ｌのドデシルジメチルアミンを含有するクロロホルムを用いたゲルクロマトグラフィー法により、標準物質としてポリスチレンを用いて測定される。

（ｃ）マクロマーの中では、ポリマー粒子の分散安定性等の観点から、片末端に重合性官能基を有する、スチレン系マクロマーが好ましい。

スチレン系マクロマーとしては、スチレン系モノマー単独重合体、又はスチレン系モノマーと他のモノマーとの共重合体が挙げられる。スチレン系モノマーとしては、スチレン、２－メチルスチレン、ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ビニルナフタレン、クロロスチレン等が挙げられる。

また、それらのマクロマーの片末端に存在する重合性官能基としては、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基が好ましく、共重合される他のモノマーとしては、アクリロニトリル等が好ましい。

スチレン系マクロマー中におけるスチレン系モノマーの含有量は、顔料との親和性を高める観点から、好ましくは５０重量％以上、より好ましくは７０重量％以上である。

【００１６】

（ｃ）マクロマーは、オルガノポリシロキサン等の他の構成単位からなる側鎖を有するものであってもよい。この側鎖は、例えば下記式（１）で表される片末端に重合性官能基を有するシリコーン系マクロマーを共重合することにより得ることができる。

$CH_2=C(CH_3)\text{-}COOC_3H_6\text{-}[Si(CH_3)_2O]_t\text{-}Si(CH_3)_3$ （１）

（式中、ｔは８～４０の数を示す。）。

（ｃ）成分として商業的に入手しうるスチレン系マクロマーとしては、例えば、東亜合成株式会社の商品名、ＡＳ－６（Ｓ）、ＡＮ－６（Ｓ）、ＨＳ－６（Ｓ）等が挙げられる。

【００１７】

（ｄ）疎水性モノマーは、印字濃度の向上の観点から用いられる。疎水性モノマーとしては、アルキル（メタ）アクリレート、スチレン系モノマーが挙げられる。

アルキル（メタ）アクリレートとしては、炭素数１～２２、好ましくは炭素数６～１８のアルキル基を有するものが好ましく、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、（イソ）プロピル（メタ）アクリレート、（イソ又はターシャリー）ブチル（メタ）アクリレート、（イソ）アミル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、（イソ）オクチル（メタ）アクリレート、（イソ）デシル（メタ）アクリレート、（イソ）ドデシル（メタ）アクリレート、（イソ）ステアリル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

なお、本明細書において、「（イソ又はターシャリー）」及び「（イソ）」は、これらの基が存在する場合としない場合の双方を意味し、これらの基が存在しない場合には、ノ

ルマルを示す。また、「（メタ）アクリレート」は、アクリレート、メタクリレート又はそれらの両方を示す。

【００１８】

スチレン系モノマーは、前記のものが挙げられる。

（ｄ）成分の中では、印字濃度向上の観点から、スチレン系モノマーが好ましく、スチレン、２－メチルスチレンがより好ましい。（ｄ）成分中のスチレン系モノマーの含有量は、印字濃度向上の観点から、好ましくは１０～１００重量％、より好ましくは２０～８０重量％である。

【００１９】

モノマー混合物には、更に、（ｅ）水酸基含有モノマー（以下「（ｅ）成分」ということがある）が含有されていてもよい。（ｅ）水酸基含有モノマーは、分散安定性を更に高めるために用いられる。

（ｅ）成分としては、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（ｎ＝２～３０、ｎはオキシアルキレン基の平均付加モル数を示す。以下同じ。）（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（ｎ＝２～３０）（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール（ｎ＝１～１５）・プロピレングリコール（ｎ＝１～１５））（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中では、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールメタクリレートが好ましい。

【００２０】

モノマー混合物には、更に、（ｆ）下記式（２）で表されるモノマー（以下「（ｆ）成分」ということがある）が含有されていてもよい。

$CH_2=C(R^1)COO(R^2O)_pR^3$　　（２）

（式中、R^1は、水素原子又は炭素数１～５の低級アルキル基、R^2は、ヘテロ原子を有していてもよい炭素数１～３０の２価の炭化水素基、R^3は、ヘテロ原子を有していてもよい炭素数１～３０の１価の炭化水素基、ｐは、平均付加モル数を意味し、１～６０の数、好ましくは１～３０の数を示す。）

（ｆ）成分は、吐出性を高めるために用いられる。

式（２）において、ヘテロ原子としては、例えば、窒素原子、酸素原子、ハロゲン原子及び硫黄原子が挙げられる。

R^1の好適例としては、メチル基、エチル基、（イソ）プロピル基等が挙げられる。

R^2O基の好適例としては、オキシエチレン基、オキシ（イソ）プロピレン基、オキシテトラメチレン基、オキシヘプタメチレン基、オキシヘキサメチレン基及びこれらオキシアルキレンの２種以上の組合せからなる炭素数２～７のオキシアルキレン基が挙げられる。

R^3の好適例としては、炭素数１～３０、好ましくは炭素数１～２０の脂肪族アルキル基、芳香族環を有する炭素数７～３０のアルキル基及びヘテロ環を有する炭素数４～３０のアルキル基が挙げられる。

【００２１】

（ｆ）成分の具体例としては、メトキシポリエチレングリコール（１～３０：式（２）中のｐの値を示す。以下、同じ）（メタ）アクリレート、メトキシポリテトラメチレングリコール（１～３０）（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコール（１～３０）（メタ）アクリレート、オクトキシポリエチレングリコール（１～３０）（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（１～３０）（メタ）アクリレート２－エチルヘキシルエーテル、（イソ）プロポキシポリエチレングリコール（１～３０）（メタ）アクリレート、ブトキシポリエチレングリコール（１～３０）（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（１～３０）（メタ）アクリレート、メトキシ（エチレングリコール・プロピレングリコール共重合）（１～３０、その中のエチレングリコール：１～２９）（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中では、オクトキシポリエチレン

グリコール（１～３０）（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（１～３０）（メタ）アクリレート２－エチルヘキシルエーテルが好ましい。

【００２２】

商業的に入手しうる（ｅ）、（ｆ）成分の具体例としては、新中村化学工業株式会社の多官能性アクリレートモノマー（ＮＫエステル）Ｍ－４０Ｇ、同９０Ｇ、同２３０Ｇ、日本油脂株式会社のブレンマーシリーズ、ＰＥ－９０、同２００、同３５０、ＰＭＥ－１００、同２００、同４００、同１０００、ＰＰ－５００、同８００、同１０００、ＡＰ－１５０、同４００、同５５０、同８００、５０ＰＥＰ－３００、５０ＰＯＥＰ－８００Ｂ、４３ＰＡＰＥ６００Ｂ等が挙げられる。

上記（ａ）～（ｆ）成分は、それぞれ単独で又は２種以上を混合して用いることができる。

【００２３】

ポリマー製造時における、上記（ａ）～（ｆ）成分のモノマー混合物中における含有量（未中和量としての含有量。以下同じ）又はポリマー中における（ａ）～（ｆ）成分に由来する構成単位の含有量は、次のとおりである。

（ａ）成分の含有量は、得られる分散体の分散安定性の観点から、好ましくは２～４０重量％、より好ましくは２～３０重量％、特に好ましくは３～２０重量％である。

（ｂ）成分の含有量は、ブロンズ現象を低減し、保存安定性を向上する観点から、好ましくは１０～８０重量％、より好ましくは１０～６０重量％、更に好ましくは２０～６０重量％である。

（ｃ）成分の含有量は、分散安定性の観点から、好ましくは３～２０重量％、より好ましくは５～１５重量％である。

（ｄ）成分の含有量は、印字濃度の観点から、好ましくは５～４０重量％、より好ましくは７～２０重量％である。

（ｅ）成分の含有量は、得られる分散体の分散安定性の観点から、好ましくは５～５０重量％、より好ましくは１０～４０重量％である。

（ｆ）成分の含有量は、得られる分散体の吐出性向上の観点から、好ましくは５～５０重量％、より好ましくは１０～４０重量％である。

モノマー混合物中における〔（ａ）成分＋（ｂ）成分〕の合計含有量は、得られる分散体の分散安定性及び光沢性の観点から、好ましくは３０～１００重量％、より好ましくは４０～１００重量％、より更に好ましくは５０～９０重量％である。

〔（ａ）成分／（ｂ）成分〕の重量比は、光沢性の観点から、好ましくは０．１～０．７５、より好ましくは０．１～０．６７、更に好ましくは０．１５～０．５である。

また、〔（ｂ）成分＋（ｃ）成分＋（ｄ）成分〕の合計含有量は、得られる分散体の分散安定性の観点から、好ましくは５０～９０重量％、より好ましくは６０～９０重量％である。

第１の水系インク中のポリマーには、本質的に、ベンジルアクリレート由来の構成単位は有さない。本質的に有さないとは、本発明の目的を損なわない範囲で含有されていてもよいことを言うが、通常１重量％以下であり、好ましくは０．５重量％以下であり、有さないことが好ましい。

【００２４】

（第２の水系インク）

第２の水系インクは、マゼンタ又はイエロー顔料とベンジルアクリレート由来の構成単位を有するポリマーとを含有する。マゼンタ又はイエロー顔料は、耐擦過性、印字濃度、保存安定性の観点から、ポリマーに含有させることが好ましい。

以下、詳細に記載する。

【００２５】

（イエロー顔料）

イエロー顔料としては、アゾレーキ系顔料、不溶性アゾ系顔料、縮合アゾ系顔料、多環系顔料、金属錯体系顔料等の黄色有機顔料が挙げられる。

アゾレーキ系顔料としては、アセト酢酸アリリド系顔料等が挙げられ、より具体的には、Ｃ．Ｉ．ピグメント・イエロー133，168，169等が挙げられる。

不溶性アゾ系顔料としては、アセト酢酸アリリド系モノアゾ顔料、アセト酢酸アリリド系ジスアゾ顔料、ピラゾロン系顔料等が挙げられる。

アセト酢酸アリリド系モノアゾ顔料としては、ハンザ系顔料、ベンズイミダゾロン系顔料等が挙げられる。ハンザ系顔料としては、Ｃ．Ｉ．ピグメント・イエロー1，2，3，5，6，49，63，65，73，74，75，87，90，97，98，106，111，114，116，121，124，126、127，130， 136，152，165，167，170，174，176，188等が挙げられ、ベンズイミダゾロン系顔料としては、Ｃ．Ｉ．ピグメント・イエロー120，151，154，156，175，180，181，194，等が挙げられる。

縮合アゾ系顔料としては、Ｃ．Ｉ．ピグメント・イエロー93,94,95,128,166等が挙げられる。多環系顔料としては、Ｃ．Ｉ．ピグメント・イエロー109,110,173等のイソインドリノン系顔料、フラバンスロン系顔料、キノフタロン系顔料が挙げられる。

これらの中では、Ｃ．Ｉ．ピグメント・イエロー７４及び９７等のハンザ系顔料や、Ｃ．Ｉ．ピグメント・イエロー１５１等のベンズイミダゾロン系顔料等の不溶性アゾ系顔料；Ｃ．Ｉ．ピグメント・イエロー９３及び１２８等の縮合アゾ系顔料；Ｃ．Ｉ．ピグメント・イエロー１１０等のイソインドリノン系顔料等の多環系顔料が好ましく、特にＣ．Ｉ．ピグメント・イエロー７４、Ｃ．Ｉ．ピグメント・イエロー９７等のハンザ系顔料が好ましい。上記の顔料は、単独で又は２種以上を任意の割合で混合して用いることができる。

【００２６】

（マゼンタ顔料）

マゼンタ顔料としては、アゾ顔料、ジスアゾ顔料、アゾレーキ顔料、キナクリドン顔料、ペリレン顔料、アントラキノン顔料等が挙げられる。

好ましい具体例としては、Ｃ．Ｉ．ピグメント・レッド 48，57，122，184，188，Ｃ．Ｉ．ピグメント・バイオレット19等が挙げられる。上記の顔料は、単独で又は２種以上を任意の割合で混合して用いることができる。

イエロー又はマゼンタ顔料と後述するポリマーとの重量比［イエロー又はマゼンタ顔料／（イエロー又はマゼンタ顔料＋ポリマー）］は、顔料の分散安定性、印字濃度の観点から、０．２～０．８が好ましく、０．３～０．７が更に好ましい。

【００２７】

（ポリマー）

第２の水系インクに用いられるポリマーは、ブロンズ現象を低減する観点から、ベンジルアクリレート由来の構成単位を有する。

ポリマーは、イエロー又はマゼンタ顔料を含有しやすくするために、水不溶性ポリマーであることが好ましい。ここで、水不溶性ポリマーの水に対する溶解性は前記と同じである。

【００２８】

ポリマーとしては、（ａ’）塩生成基含有モノマー（以下「（ａ’）成分」ともいう）と、（ｂ’）ベンジルアクリレート（以下「（ｂ’）成分」ともいう）とを含むモノマー混合物（以下「モノマー混合物」ということがある）を共重合させてなるポリマーが好ましい。更に（ｃ’）マクロマー（以下「（ｃ’）成分」ともいう）を共重合させることが好ましい。このポリマーは、（ａ’）成分由来の構成単位と、（ｂ’）成分由来の構成単位とを有し、更に（ｃ’）成分由来の構成単位を有する。

ここで、（ａ’）と前記（ａ）とは、同じであり、（ｃ’）と前記（ｃ）とは、同じである。

更に、第２の水系インクのポリマーは、第１の水系インクのポリマーと（ｂ）と（ｂ’）成分が異なることを除いて、好ましい種類、範囲を同じく援用することができる。即ち、（ｄ’）と（ｄ）成分、（ｅ’）と（ｅ）成分、及び（ｆ’）と（ｆ）成分は、それぞれ同じであり、ポリマー製造時における、上記（ａ’）～（ｆ’）成分のモノマー混

合物中における含有量（未中和量としての含有量。以下同じ）又はポリマー中における（ａ’）～（ｆ’）成分に由来する構成単位の含有量は、次のとおりである。
（ａ’）成分の含有量は、得られる分散体の分散安定性の観点から、好ましくは２～４０重量％、より好ましくは２～３０重量％、特に好ましくは３～２０重量％である。
（ｂ’）成分の含有量は、ブロンズ現象を低減する観点から、好ましくは１０～８０重量％、より好ましくは１０～６０重量％、更に好ましくは２０～６０重量％である。
（ｃ’）成分の含有量は、分散安定性の観点から、好ましくは３～２０重量％、より好ましくは５～１５重量％である。
（ｄ’）成分の含有量は、印字濃度の観点から、好ましくは５～４０重量％、より好ましくは７～２０重量％である。
（ｅ’）成分の含有量は、得られる分散体の分散安定性の観点から、好ましくは５～５０重量％、より好ましくは１０～４０重量％である。
（ｆ’）成分の含有量は、得られる分散体の吐出性向上の観点から、好ましくは５～５０重量％、より好ましくは１０～４０重量％である。
モノマー混合物中における〔（ａ’）成分＋（ｂ’）成分〕の合計含有量は、得られる分散体の分散安定性及び光沢性の観点から、好ましくは３０～１００重量％、より好ましくは４０～１００重量％、より更に好ましくは５０～９０重量％である。
〔（ａ’）成分／（ｂ’）成分〕の重量比は、光沢性の観点から、好ましくは０．１～０．７５、より好ましくは０．１～０．６７、更に好ましくは０．１５～０．５である。
また、〔（ｂ’）成分＋（ｃ’）成分＋（ｄ’）成分〕の合計含有量は、得られる分散体の分散安定性の観点から、好ましくは５０～９０重量％、より好ましくは６０～９０重量％である。
第２の水系インク中のポリマーには、本質的に、ベンジルメタクリレート由来の構成単位は有さない。本質的に有さないとは、前述の第1の水系インクで述べた説明と同じである。

【００２９】
第１の水系インクと第２の水系インクに用いられるポリマーの製造方法、及び水系インクの製造方法は共通するため、以下、共通して記載する。

【００３０】
（ポリマーの製造）
本発明で用いられるポリマーは、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の重合法により、モノマー混合物を共重合させることによって製造される。これらの重合法の中では、溶液重合法が好ましい。
溶液重合法で用いる溶媒としては、特に限定されないが、極性有機溶媒が好ましい。極性有機溶媒が水混和性を有する場合には、水と混合して用いることもできる。極性有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等の炭素数１～３の脂肪族アルコール；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；酢酸エチル等のエステル類等が挙げられる。これらの中では、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン又はこれらの１種以上と水との混合溶媒が好ましい。
重合の際には、２，２'－アゾビスイソブチロニトリル、２，２'－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）等のアゾ化合物や、ｔ－ブチルペルオキシオクトエート、ジベンゾイルオキシド等の有機過酸化物等の公知のラジカル重合開始剤を用いることができる。

【００３１】
ラジカル重合開始剤の量は、モノマー混合物１モルあたり、好ましくは０．００１～５モル、より好ましくは０．０１～２モルである。
重合の際には、さらに、オクチルメルカプタン、２－メルカプトエタノール等のメルカプタン類、チウラムジスルフィド類等の公知の重合連鎖移動剤を添加してもよい。

【００３２】

モノマー混合物の重合条件は、使用するラジカル重合開始剤、モノマー、溶媒の種類等によって異なるので一概には決定することができない。通常、重合温度は、好ましくは３０～１００℃、より好ましくは５０～８０℃であり、重合時間は、好ましくは１～２０時間である。また、重合雰囲気は、窒素ガス雰囲気、アルゴン等の不活性ガス雰囲気であることが好ましい。

重合反応の終了後、反応溶液から再沈澱、溶媒留去等の公知の方法により、生成したポリマーを単離することができる。また、得られたポリマーは、再沈澱を繰り返したり、膜分離、クロマトグラフ法、抽出法等により、未反応のモノマー等を除去して精製することができる。

【００３３】

ポリマーの重量平均分子量は、印字濃度、光沢性及び顔料の分散安定性の観点から、５，０００～５０万が好ましく、１万～４０万がより好ましく、１万～３０万が更に好ましく、２万～３０万が特に好ましい。なお、ポリマーの重量平均分子量は、実施例で示す方法により測定した。

前記ポリマーは、塩生成基含有モノマー由来の塩生成基を有している場合は中和剤により中和して用いる。中和剤としては、ポリマー中の塩生成基の種類に応じて、酸又は塩基を使用することができる。例えば、塩酸、酢酸、プロピオン酸、リン酸、硫酸、乳酸、コハク酸、グリコール酸、グルコン酸、グリセリン酸等の酸、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、トリブチルアミン等の塩基が挙げられる。

【００３４】

塩生成基の中和度は、１０～２００％であることが好ましく、さらに２０～１５０％、特に５０～１５０％であることが好ましい。

ここで中和度は、塩生成基がアニオン性基である場合、下記式（３）、（４）によって求めることができる。

｛［中和剤の重量（ｇ）／中和剤の当量］／［ポリマーの酸価　（ＫＯＨｍｇ／ｇ）×ポリマーの重量（ｇ）／（５６×１０００）］｝×１００　　（３）

塩生成基がカチオン性基である場合は、下記式によって求めることができる。

｛［中和剤の重量（ｇ）／中和剤の当量］／［ポリマーのアミン価　（ＨＣＬｍｇ／ｇ）×ポリマーの重量（ｇ）／（３６．５×１０００）］｝×１００　　（４）

酸価やアミン価は、ポリマーの構成単位から、計算で算出することができる。または、適当な溶剤（例えばメチルエチルケトン）にポリマーを溶解して、滴定する方法でも求めることができる。ポリマーの酸価又はアミン価は、５０～２００が好ましく、５０～１５０が更に好ましい。

【００３５】

（水系インク／水分散体の製造方法）

本発明で用いられる水系インクは、ポリマーにより顔料を分散させた水分散体を含有することが好ましく、顔料は、ポリマー粒子中に含有させることがより好ましい。そのような水分散体の製造方法は、例えば、次の工程（１）～（２）により得ることができる。

工程（１）：ポリマー、有機溶媒、顔料、水、及び必要なら中和剤を含有する混合物を分散処理して、顔料を含有するポリマー粒子の分散体を得る工程

工程（２）：工程（１）で得られた分散体から前記有機溶媒を除去して、顔料を含有する水不溶性ポリマー粒子の水分散体を得る工程

【００３６】

工程（１）では、まず、前記ポリマーを有機溶媒に溶解させ、次に顔料、水、及び必要に応じて中和剤、界面活性剤等を、得られた有機溶媒溶液に加えて混合し、水中油型の分散体を得る方法が好ましい。混合物中、顔料は、５～５０重量％が好ましく、１０～４０重量％が更に好ましく、有機溶媒は、１０～７０重量％が好ましく、１０～５０重量％が更に好ましく、ポリマーは、２～４０重量％が好ましく、３～２０重量％が更に好ましく

、水は、１０～７０重量％が好ましく、２０～７０重量％が更に好ましい。
ポリマーが塩生成基を有する場合、中和剤を用いることが好ましいが、中和度には、特に限定がない。通常、最終的に得られる水分散体の液性が中性、例えば、ｐＨが４．５～１０であることが好ましい。前記ポリマーの望まれる中和度により、ｐＨを決めることもできる。中和剤としては、前記のものが挙げられる。また、ポリマーを予め中和しておいてもよい。

【００３７】

有機溶媒としては、エタノール、イソプロパノール、イソブタノール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒及びジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒が挙げられる。好ましくは、水１００ｇに対する溶解量が２０℃において、５ｇ以上が好ましく、１０ｇ以上が更に好ましく、より具体的には、好ましくは５～８０ｇ、更に好ましくは１０～５０ｇのものであり、特に、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンが好ましい。

【００３８】

前記工程（２）における混合物の分散方法に特に制限はない。本分散だけでポリマー粒子の平均粒径を所望の粒径となるまで微粒化することもできるが、好ましくは予備分散させた後、さらに剪断応力を加えて本分散を行い、ポリマー粒子の平均粒径を所望の粒径とするよう制御することが好ましい。工程（２）の分散は、５～５０℃が好ましく、１０～３５℃が更に好ましい。

混合物を予備分散させる際には、アンカー翼等の一般に用いられている混合撹拌装置を用いることができる。混合撹拌装置の中では、ウルトラディスパー〔浅田鉄工株式会社、商品名〕、エバラマイルダー〔荏原製作所株式会社、商品名〕、ＴＫホモミクサー〔プライミクス株式会社、商品名〕等の高速攪拌混合装置が好ましい。

本分散の剪断応力を与える手段としては、例えば、ロールミル、ビーズミル、ニーダー、エクストルーダ等の混練機、高圧ホモゲナイザー〔株式会社イズミフードマシナリ、商品名〕、ミニラボ8.3H型〔Rannie社、商品名〕に代表されるホモバルブ式の高圧ホモジナイザー、マイクロフルイダイザー〔Microfluidics 社、商品名〕、ナノマイザー〔ナノマイザー株式会社、商品名〕等のチャンバー式の高圧ホモジナイザー等が挙げられる。これらの中では、顔料の小粒子径化の観点から、高圧ホモジナイザーが好ましい。

【００３９】

前記工程（２）では、得られた分散体から、公知の方法で有機溶媒を留去することで、顔料を含有するポリマー粒子の水分散体を得ることができる。得られたポリマー粒子を含む水分散体中の有機溶媒は実質的に除去されることが好ましいが、本発明の目的を損なわない限り、残存してもよい。残留有機溶媒の量は０．１重量％以下が好ましく、０．０１重量％以下であることがより好ましい。

得られた顔料を含有するポリマー粒子の水分散体は、顔料を含有するポリマーの固体分が水を主媒体とする中に分散しているものである。ここで、顔料を含有するポリマー粒子の形態は特に制限はなく、少なくとも顔料とポリマーにより粒子が形成されていればよい。例えば、ポリマーに顔料が内包された粒子形態、ポリマー中に顔料が均一に分散された粒子形態、ポリマー粒子表面に顔料が露出された粒子形態等が含まれる。

インクジェット記録用インクセットに用いられる水系インクは、上記の水分散体をそのまま用いてもよいが、通常用いられる湿潤剤、浸透剤、分散剤、粘度調整剤、消泡剤、防黴剤、防錆剤等を添加することもできる。

【００４０】

（インクセットに用いられるインク）

本発明のインクセットを構成する水系インク中、各成分の含有量は、次のとおりである。

ポリマーの含有量は、ブロンズ現象を低減する観点、印字濃度の観点から、好ましくは０．５～３０重量％、更に好ましくは１～２０重量％、特に好ましくは１～１５重量％で

ある。
顔料の含有量は、印字濃度の観点から、１～３０重量％が好ましく、２～２５重量％が更に好ましく、２～２０重量％が特に好ましい。
顔料を含有するポリマー粒子の含有量は、印字濃度の観点から、２～２０重量％が好ましく、４～１５重量％が更に好ましい。
上記水系インクにおける、ポリマー粒子の平均粒径は、プリンターのノズルの目詰まり防止及び分散安定性の観点から、好ましくは０．０１～０．５μｍ、より好ましくは０．０３～０．３μｍ、特に好ましくは０．０５～０．２μｍである。なお、平均粒径は、大塚電子株式会社のレーザー粒子解析システムＥＬＳ－８０００(キュムラント解析)で測定することができる。測定条件は、温度２５℃、入射光と検出器との角度９０°、積算回数１００回であり、分散溶媒の屈折率として水の屈折率(１．３３３）を入力する。測定濃度は、通常５×１０$^{-3}$重量％程度で行う。
【００４１】
本発明に用いられるインクは、水を主媒体として用いる水系インクである。インク中の水の含量は、好ましくは３０～９０重量％、より好ましくは４０～８０重量％である。
本発明に用いられるインクの表面張力（２５℃）は、インクノズルからの良好な吐出性を確保する観点から、好ましくは２０～３５ｍＮ/ｍ、更に好ましくは２５～３５ｍＮ/ｍである。
また、本発明に用いられるインクの粘度（２５℃）は、良好な吐出性を維持するために、２～１２ｍＰａ・ｓが好ましく、２．５～１０ｍＰａ・ｓが更に好ましい。
【００４２】
（インクセット）
本発明のインクセットは、シアン顔料とベンジルメタクリレート由来の構成単位を有するポリマーとを含有する第１の水系インクと、イエロー顔料又はマゼンタ顔料とベンジルアクリレート由来の構成単位を有するポリマーとを含有する第２の水系インクとを含む。
好ましくは、第１の水系インクとしてシアンインク、並びに第２の水系インクとしてマゼンタインク及びイエローインクを備えたインクセットであり、更に、ブラックインクを備えていてもよい。
【００４３】
（インクジェット記録方法／多次色の印字物の製造方法）
本発明のインクジェット記録方法は、インクジェット記録用インクセットを用いた記録方法であって、第１の水系インクを印字した上に、第２の水系インクを重ねて印字する、インクジェット記録方法である。すなわち、第１インクが、写真用紙上にインクジェットノズルから吐出され、インク液滴がドットとして存在する上に、第２のインクがインクジェットノズルから吐出され、インク液滴のドットが重なることが必要である。ここで重なるとは、全てを覆うように重なることが好ましいが、一部が重なっていればよい。
第１のインクより、第２のインクが拡がり易く、第１インクのシアン顔料を第２インクのマゼンタ又はイエロー顔料あるいはベンジルアクリレート系のポリマーで覆うことでブロンズ現象を低減することができると考えられる。ここでインクの拡がり易さは、ポリマー組成と関係すると考えられる。
また、具体的には、インクの種類により印字する順序が決まった片方向に印字することができるプリンター、例えば、セイコーエプソン株式会社製インクジェットプリンター（型式：ＰＸ－Ｖ６３０）等を用いることで効果的に、重ねることができる。また、各色のヘッドが固定され、固定されたヘッドの下を紙が移動することで印字がなされるラインヘッドプリンターであっても、設置したヘッドの並び順で印字する順番を制御することができ、有効に重ねることができる。
このように重ねて印字することで、多次色の印字物を製造することができ、例えば、インクセットが、イエローインク及びシアンインクを備えていれば、シアンインクを印字した上にイエローインクを重ねて印字させて、グリーンの二次色を製造することができ、マゼンタインク及びシアンインクを備えていれば、シアンインクを印字した上にマゼンタイ

ンクを重ねて印字させて、ブルーの二次色を製造することができる。３種以上の異なる色を用いて三次色、例えばコンポジットブラックを印字させることも可能である。コンポジットブラックを印字させる場合は、シアン顔料とベンジルメタクリレート由来の構成単位を有するポリマーとを含有する第１の水系インク、イエロー顔料とベンジルアクリレート由来の構成単位を有するポリマーとを含有する第２の水系インク及びマゼンタ顔料とベンジルアクリレート由来の構成単位を有するポリマーとを含有する第３の水系インクとを含む、インクジェット記録用インクセットを用いて、シアンインクを印字した上にイエローインク及びマゼンタインクを重ねて印字させて、コンポジットブラックを製造する方法が好ましい。イエローインクとマゼンタインクはどちらを先に印字させてもよい。

【００４４】

本発明のインクセットによる、ブロンズ低減の効果は、第１の水系インクと第２の水系インクを、上記インクジェット記録方法によりインクジェット写真用紙上もしくはコート紙上に印字することで、効果的に達成することができる。これは、インクジェット写真用紙もしくはコート紙が、無機微粒子を含有した多孔質性のインク吸収層を支持体上に設けたものであり、具体的には、アルミナ、シリカ等の多孔質無機粒子と水溶性樹脂（バインダー）から構成された空隙型インク受容層を有するものが、紙、樹脂フィルム、及びそれらの複合物等を含む支持体上に有する記録媒体であるため、顔料が沈み込まず、ドットを効果的に重ねることができるためである。

かかるインクジェット写真用紙として、セイコーエプソン株式会社製、商品名：写真用紙＜光沢＞、型番：ＫＡ４５０ＰＳＫ等を挙げることができる。

また、かかるインクジェットコート紙として、セイコーエプソン株式会社製、商品名：フォト光沢紙　顔料専用、型番：ＫＡ４２０ＰＧ等を挙げることができる。

本発明のインクセットを適用するインクジェットの方式は制限されないが、特にピエゾ方式のインクジェットプリンターに好適である。

【実施例】

【００４５】

以下の製造例、実施例及び比較例において、「部」及び「％」は、特記しない限りそれぞれ「重量部」及び「重量％」で示す。なお、ポリマーの重量平均分子量は、以下の方法により測定した。

ポリマーの重量平均分子量

溶媒として、６０ｍｍｏｌ／Ｌのリン酸と５０ｍｍｏｌ／Ｌのリチウムブロマイドを含有するＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミドを用いたゲルクロマトグラフィー法〔東ソー株式会社製ＧＰＣ装置（ＨＬＣ－８１２０ＧＰＣ）、東ソー株式会社製カラム（ＴＳＫ-ＧＥＬ、α-Ｍ×２本）、流速：１ｍＬ／ｍｉｎ〕により、標準物質としてポリスチレンを用いて測定した。

【００４６】

製造例１～６（ポリマーの製造）

反応器内に、表１－１及び表１－２に示すモノマー１００部と、有機溶媒（メチルエチルケトン）２０部、重合連鎖移動剤（２－メルカプトエタノール、和光純薬工業株式会社製、試薬）１部、重合開始剤(２，２'－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、和光純薬工業株式会社製、Ｖ－６５)１部との合計量の１０％を入れて混合し、窒素ガス置換を十分に行い、混合溶液を得た。

一方、滴下ロートに、残りの９０％を用い、７５℃攪拌下、滴下しながら重合を行った。滴下終了から７５℃で約２時間経過後、８０℃で１時間熟成させ、ポリマー溶液を得た。得られたポリマーの重量平均分子量を、前記方法により測定した。その結果を表１－１及び表１－２に示す。

【００４７】

【表１】

表１－１

ベンジルメタクリレート系ポリマーの製造例		製造例1	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6
モノマーの種類（重量部）	(a) メタクリル酸	14	14	14	14	14
	(b) ベンジルメタクリレート	46	10	20	70	80
	(c) スチレンマクロマー（固形分 50重量%）	40	40	40	8	2
	(d) スチレンモノマー	－	36	26	－	－
	(e) ポリプロピレングリコールモノメタクリレート	20	20	20	12	5
ポリマー重量平均分子量		18,000	20,000	20,000	20,000	20,000

【００４８】

【表２】

表１－２

ベンジルアクリレート系ポリマーの製造例		製造例2
モノマーの種類（重量部）	(a') メタクリル酸	14
	(b') ベンジルアクリレート	46
	(c') スチレンマクロマー（固形分 50重量%）	40
	(e') ポリプロピレングリコールモノメタクリレート	20
ポリマーの重量平均分子量		20,000

【００４９】

なお、表１－１及び表１－２に示す化合物の詳細は、以下のとおりである。

（ａ）（ａ’） メタクリル酸：和光純薬工業株式会社製、試薬

（ｂ） ベンジルメタクリレート：和光純薬工業株式会社製、試薬

（ｂ’） ベンジルアクリレート：和光純薬工業株式会社製、試薬

（ｃ）（ｃ’） スチレンマクロマー：東亜合成株式会社製、商品名：ＡＳ－６（Ｓ）（５０％トルエン溶液、固形分５０重量％）数平均分子量：６０００、重合性官能基：メタクリロイルオキシ基

（ｄ） スチレンモノマー：和光純薬工業株式会社製、試薬

（ｅ）（ｅ’） ポリプロピレングリコールモノメタクリレート（プロピレンオキシド平均付加モル数＝９、末端：水酸基）：日本油脂株式会社製、商品名：ブレンマーＰＰ－５００

【００５０】

調製例１ シアンインク１の製造

製造例１で得られたポリマー溶液を減圧乾燥させて得られたポリマー６０部に対しメチルエチルケトン７０部を加え、溶解させた後、その中に中和剤（５Ｎ水酸化ナトリウム水溶液）１７．４部（中和度７５％）及びイオン交換水２３０部加えて塩生成基を中和し、

更に銅フタロシアニン系顔料（C.I.ピグメント・ブルー１５：３）９０部を加え、ディスパーで予備分散した後、浅田鉄工株式会社製　ピコミルにて周速１５ｍ／ｓにて２時間分散処理を施した。得られた混合物をマイクロフルイダイザー（Microfluidics 社製、商品名）で２００ＭＰａの圧力で１０パス分散処理した。

得られた分散液４００部に、イオン交換水２５０部を加え、攪拌した後、減圧下で６０℃に加熱し、メチルエチルケトンを除去し、更に一部の水を除去した。次いで、５μｍのフィルター（アセチルセルロース膜、外径：２．５ｃｍ、富士フイルム株式会社製）を取り付けた容量２５ｍＬの針なしシリンジ（テルモ株式会社製）で濾過し、粗大粒子を除去することにより、固形分濃度が２０％の顔料含有ポリマー粒子の水分散体を得た。

【００５１】

次に、顔料含有ポリマー粒子の水分散体２０部、グリセリン１０部、トリエチレングリコールモノブチルエーテル７部、サーフィノール４６５（日信化学工業株式会社製）１部、プロキセルＸＬ２（アビシア株式会社製）０．３部及びイオン交換水６１．７部を混合し、得られた混合液を１．２μｍのフィルター（アセチルセルロース膜、外径：２．５ｃｍ、富士フイルム株式会社製）を取り付けた容量２５ｍＬの針なしシリンジで濾過し、粗大粒子を除去することにより、固形分濃度４％のベンジルメタクリレート系水系シアンインク１を得た。

【００５２】

調製例２　イエローインク１の製造

調製例１において、用いるポリマーの量を６０部から５０部に、中和剤（５Ｎ水酸化ナトリウム水溶液）の量を１７．４部から１４．５部（中和度７５％）に、用いる顔料を銅フタロシアニン系顔料からアゾ系顔料（C.I.ピグメント・イエロー　７４、山陽色素製　商品名：ＦＹ７４１４）に、用いる顔料の量を９０部から７５部にした以外は、調製例１と同様にして、固形分濃度４％のベンジルメタクリレート系水系イエローインク１を得た。

【００５３】

調製例３　マゼンタインク１の製造

調製例２において、用いる顔料をアゾ系顔料からジメチルキナクリドン顔料（C.I.ピグメント・バイオレット１９、クラリアントジャパン株式会社製、商品名：Hostaperm Red E5B02）にした以外は、調製例２と同様にして、固形分濃度４％のベンジルメタクリレート系水系マゼンタインク１を得た。

【００５４】

調製例４　シアンインク２の製造

調製例１において、製造例２で得られたポリマー溶液を用いた以外は調製例１と同様にして、固形分濃度４％のベンジルアクリレート系水系シアンインク２を得た。

【００５５】

調製例５　イエローインク２の製造

調製例２において、製造例２で得られたポリマー溶液を用いた以外は調製例２と同様にして、固形分濃度４％のベンジルアクリレート系水系イエローインク２を得た。

【００５６】

調製例６　マゼンタインク２の製造

調製例３において、製造例２で得られたポリマー溶液を用いた以外は調製例３と同様にして、固形分濃度４％のベンジルアクリレート系水系マゼンタインク２を得た。

【００５７】

調製例７　シアンインク３の製造

調製例１において、製造例３で得られたポリマー溶液を用いた以外は調製例１と同様にして、固形分濃度４％のベンジルメタクリレート系水系シアンインク３を得た。

【００５８】

調製例８　シアンインク４の製造

調製例１において、製造例４で得られたポリマー溶液を用いた以外は調製例１と同様に

して、固形分濃度４％のベンジルメタクリレート系水系シアンインク４を得た。
【００５９】
調製例９　シアンインク５の製造
　調製例１において、製造例５で得られたポリマー溶液を用いた以外は調製例１と同様にして、固形分濃度４％のベンジルメタクリレート系水系シアンインク５を得た。
【００６０】
調製例１０　シアンインク６の製造
　調製例１において、製造例６で得られたポリマー溶液を用いた以外は調製例１と同様にして、固形分濃度４％のベンジルメタクリレート系水系シアンインク６を得た。
【００６１】
調製例１１　シアンインク７の製造
　調製例１において、用いるポリマーの量を６０部から１１２．５部に、中和剤（５Ｎ水酸化ナトリウム水溶液）の量を１７．４部から３２．５５部（中和度７５％）にした以外は調製例１と同様にして、固形分濃度４％のベンジルメタクリレート系水系シアンインク７を得た。
【００６２】
調製例１２　シアンインク８の製造
　調製例１において、用いるポリマーの量を６０部から７５部に、中和剤（５Ｎ水酸化ナトリウム水溶液）の量を１７．４部から２１．７部（中和度７５％）にした以外は調製例１と同様にして、固形分濃度４％のベンジルメタクリレート系水系シアンインク８を得た。
【００６３】
調製例１３　シアンインク９の製造
　調製例１において、用いるポリマーの量を６０部から３２．１部に、中和剤（５Ｎ水酸化ナトリウム水溶液）の量を１７．４部から９．３部（中和度７５％）にした以外は調製例１と同様にして、固形分濃度４％のベンジルメタクリレート系水系シアンインク９を得た。
【００６４】
調製例１４　シアンインク１０の製造
　調製例１において、用いるポリマーの量を６０部から１８．８部に、中和剤（５Ｎ水酸化ナトリウム水溶液）の量を１７．４部から５．４部（中和度７５％）にした以外は調製例１と同様にして、固形分濃度４％のベンジルメタクリレート系水系シアンインク１０を得た。
【００６５】
実施例１～２２及び比較例１～１８
　市販インクジェットプリンター（セイコーエプソン株式会社製、型式：ＰＸ－Ｖ６３０、ピエゾ方式）に、上記製造例でそれぞれ得られたインクを、第１の水系インク及び第２の水系インクとして、それぞれ表２～４に示す組み合わせで、調製例１～１４で得られた水系インクをインクカートリッジに充填し、プリンターのカートリッジスロットに装着した。なお、シアンのヘッドにはシアンインクを装着し、同様に、イエロー及びマゼンタのヘッドには、それぞれイエローインク、マゼンタインクを装着した。
　前記プリンターを用いて、記録紙として、市販の写真用紙〔写真用紙＜光沢＞、エプソン株式会社製、型番：ＫＡ４５０ＰＳＫ〕に〔印刷条件＝用紙種類：ＥＰＳＯＮ写真用紙、印刷品質：フォト、カラー設定：色補正なし〕の条件で、表２～４に示す条件で片方向印字または双方向印字を行った。記録パターンは、５０ｍｍ×５０ｍｍの領域で、各インクの吐出量を４ｇ／ｍ^{2}になるように画像濃度を変えて固定し、シアンインクとイエローインクのみを印字してグリーン画像を、シアンインクとマゼンタインクのみを用いてブルー画像を、シアンインクとマゼンタインクとイエローインクのみを用いてグレー画像を作成した。吐出量は、一定量印刷後のカートリッジの減少重量で確認した。
【００６６】

印字後、温度２５℃、湿度５０％の環境で２４時間放置し、実施例１～２２及び比較例１～１８に該当する印字物をそれぞれ得た。

なお、このインクジェットプリンターでは、２次色を作成する際に片方向印字を行うと、まずシアンインクを印刷した後の印刷部位に、他のマゼンタインク及び/またはイエローインクが重ねて印刷される。また、双方向印字を行うと、まずシアンインクを印刷した後の印刷部位に、他のマゼンタインク及び/またはイエローインクが重ねて印刷される。次いで即座に該マゼンタインクおよび／またはイエローインクが重ねて印字され、次いでシアンインクが重ねて印刷される。

【００６７】

（１）ブロンズ試験

ブロンズ試験は、上記実施例で得られた印字物を変角分光器Gonio-Spectrometer（村上色材技術研究所製、型式：ＧＳＰ－２）の試料台に装着して、波長３９０ｎｍ～７２０ｎｍの反射スペクトルを測定した。測定条件は以下のとおりであった。

測定条件：入射角度４５°、受光角度４５°、視野角２°、あおり角０°、光源：ハロゲンランプＣ光

このようにして得られたスペクトルから、波長５５０ｎｍの強度と６５０ｎｍの強度を調べ、その値について反射スペクトル強度比（６５０ｎｍの強度／５５０ｎｍの強度）を算出し、以下の評価基準に従って評価した。

反射スペクトル強度比は、数字の小さい方がブロンズ現象が低減しており、好ましい。

（評価基準）

◎：反射強度スペクトル比が４以下：ベタ印刷においても赤さが認識されにくいので最も好ましい。

○：反射強度スペクトル比が４を超え５未満：写真等の印刷を行っても赤みを認識されにくく、好ましい。

△：反射強度スペクトル比が５を超え、５．５未満：写真等の印刷で、広いベタ印字部分において、赤みが気になる。

×：反射強度スペクトル比が５．５以上：写真等の印刷で小さな面積のベタ印字部分でも赤みがひどく気になる。

【００６８】

（２）印字濃度

表２～４の条件で作製した印字物をGretag Macbeth SpectroEye（グレタグマクベス社製）を用いて印字濃度の測定を行った。測定条件は、観測光源を Ｄ６５とし、観測視野を ２度とし、濃度基準を ＤＩＮ１６５３６とし、白色基準を装置に組み込まれた絶対白色基準 Ａｂｓとし、フィルター無しとし、出力されるシアン、イエロー、マゼンタの色濃度のうち、シアンの色濃度を測定した。印字濃度は１．９以上が望ましく、２．０以上が更に望ましい。

【００６９】

（３）保存安定性

上記調製例で得られたシアンインク１～１０の初期粘度及び７０℃で１週間静置した後の粘度を、下記の測定方法で測定し、粘度の変化率（％）を、〔［７０℃で１週間静置後の粘度（ｍＰａ・ｓ）］／［初期粘度（ｍＰａ・ｓ）］〕×１００の値として求めた。

粘度は、東機産業株式会社製の「ＲＥ８０」のＥ型粘度計により、標準ローター（１°３４′×Ｒ２４）を使用し、測定温度２０℃、測定時間１分、回転数１００ｒｐｍの条件で測定した。

上記で求めた粘度の変化率から、保存安定性を評価した。結果を表１に示す。

粘度の変化率は、９０以上１１０％以下であることが望ましく、９５％以上１０５％以下であると更に望ましい。

【００７０】

【表３】

表2

	インクセット ＊1			印字方向	印字画像	ブロンズ試験	反射スペクトル強度比 ＊2	シアン印字濃度	保存安定性(シアンインク)
	第1インク	第2インク							
	シアンインク	イエローインク	マゼンタインク						
実施例1	1	2	2	片方向	グレー	◎	3.6	2.0	103
実施例2	1	2	－	片方向	グリーン	◎	3.7	2.0	103
実施例3	1	－	2	片方向	ブルー	◎	3.7	2.0	103
実施例4	1	2	1	片方向	グレー	◎	3.8	2.0	103
実施例5	1	2	－	片方向	グリーン	◎	3.9	2.0	103
実施例6	1	1	2	片方向	グレー	◎	3.8	2.0	103
実施例7	1	－	2	片方向	ブルー	◎	3.9	2.0	103
比較例1	1	1	1	片方向	グレー	△	5.1	1.9	103
比較例2	1	1	－	片方向	グリーン	△	5.1	1.9	103
比較例3	1	－	1	片方向	ブルー	△	5.2	1.9	103
比較例4	2	2	2	片方向	グレー	△	5.2	1.8	105
比較例5	2	2	－	片方向	グリーン	△	5.2	1.8	105
比較例6	2	－	2	片方向	ブルー	△	5.3	1.8	105
比較例7	2	1	1	片方向	グレー	△	5.3	1.7	105
比較例8	2	1	－	片方向	グリーン	△	5.4	1.7	105
比較例9	2	－	1	片方向	ブルー	△	5.4	1.7	105

＊1 シアンインク1、イエローインク1、マゼンタインク1：ベンジルメタクリレート系水系インク
シアンインク2、イエローインク2、マゼンタインク2：ベンジルアクリレート系水系インク

＊2 ハロゲンランプC光に対する〔650nmの強度／550nmの強度〕の強度比

【００７１】

【表４】

表3

	インクセット ＊1			印字方向	印字画像	ブロンズ試験	反射スペクトル強度比 ＊2	シアン印字濃度	保存安定性(シアンインク)
	第1インク	第2インク							
	シアンインク	イエローインク	マゼンタインク						
実施例8	1	2	2	双方向	グレー	○	4.1	2.0	103
実施例9	1	2	—	双方向	グリーン	○	4.2	2.0	103
実施例10	1	—	2	双方向	ブルー	○	4.2	2.0	103
実施例11	1	2	1	双方向	グレー	○	4.2	1.9	103
実施例12	1	2	—	双方向	グリーン	○	4.3	1.9	103
実施例13	1	1	2	双方向	グレー	○	4.2	1.9	103
実施例14	1	—	2	双方向	ブルー	○	4.3	1.9	103
比較例10	1	1	1	双方向	グレー	△	5.3	1.8	103
比較例11	1	1	—	双方向	グリーン	△	5.4	1.8	103
比較例12	1	—	1	双方向	ブルー	△	5.4	1.8	103
比較例13	2	2	2	双方向	グレー	×	5.5	1.7	105
比較例14	2	2	—	双方向	グリーン	×	5.6	1.7	105
比較例15	2	—	2	双方向	ブルー	×	5.7	1.7	105
比較例16	2	1	1	双方向	グレー	×	5.6	1.6	105
比較例17	2	1	—	双方向	グリーン	×	5.6	1.6	105
比較例18	2	—	1	双方向	ブルー	×	5.7	1.6	105

＊1 シアンインク1、イエローインク1、マゼンタインク1：ベンジルメタクリレート系水系インク
シアンインク2、イエローインク2、マゼンタインク2：ベンジルアクリレート系水系インク

＊2 ハロゲンランプC光に対する〔650nmの強度／550nmの強度〕の強度比

【００７２】

【表５】

表4

	インクセット ＊1			印字方向	印字画像	ブロンズ試験	反射スペクトル強度比＊2	シアン印字濃度	保存安定性(シアンインク)
	第1インク	第2インク							
	シアンインク	イエローインク	マゼンタインク						
実施例15	3	2	2	片方向	グレー	◎	3.7	2.0	109
実施例16	4	2	2	片方向	グレー	◎	3.7	2.0	104
実施例17	5	2	2	片方向	グレー	◎	3.9	2.0	96
実施例18	6	2	2	片方向	グレー	◎	3.9	2.0	92
実施例19	7	2	2	片方向	グレー	◎	3.5	1.9	97
実施例20	8	2	2	片方向	グレー	◎	3.6	2.0	101
実施例21	9	2	2	片方向	グレー	◎	3.9	2.1	105
実施例22	10	2	2	片方向	グレー	○	4.3	2.1	108

＊1 シアンインク3～10：ベンジルメタクリレート系水系インク
イエローインク2、マゼンタインク2：ベンジルアクリレート系水系インク

＊2 ハロゲンランプC光に対する〔650nmの強度／550nmの強度〕の強度比

【００７３】

表２及び３より、シアンインクが、ベンジルメタクリレート系水系インクであり、イエローインク及び／又はマゼンタインクがベンジルアクリレート系水系インクであるインクセットは、ブロンズ現象を低減し、シアンの印字濃度にも優れることがわかる。また、シアンインクの上にイエローインク及び／又はマゼンタインクを重ねて印字する印字方法が、ブロンズ現象の低減に優れている。

表４より、シアンインクに用いられるポリマーのベンジルメタクリレート由来の構成単位の含有量、又はシアン顔料とポリマーとの重量比を一定の範囲で変化させてもブロンズ現象の低減に効果があることがわかる。

フロントページの続き

Ｆターム(参考) 2C056 EA13 FC02
2H186 AA06 BA11 DA12 FB11 FB15 FB16 FB17 FB25 FB29 FB48
FB55
4J039 AD10 BE01 CA06 EA16 EA17 EA36 EA42 EA44 EA46 GA24