

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年8月8日(08.08.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/162011 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 11/40 (2014.01) C09D 11/322 (2014.01)
B41M 5/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/001187

(22) 国際出願日: 2024年1月18日(18.01.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-012927 2023年1月31日(31.01.2023) JP

(71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 合田 恵吾(GOUDA Keigo); 〒3628577
埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP).
鍋 卓哲(NABE Takaaki); 〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP). 藤本 怜美(FUJIMOTO Satomi); 〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP). 内藤 友理(NAITO Yuri); 〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈

町大字小室4472番地1 D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP). チアウチャン スミトラ(CHEAWCHAN Sumitra); 〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 大野 孝幸(ONO Takayuki); 〒1038233
東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,

(54) Title: INK SET

(54) 発明の名称: インクセット

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing an ink set which has excellent rub-fastness as a printed image, and has excellent primary color and secondary color saturation, and specifically, excellent green color saturation. Specifically, the present invention provides an ink set provided with a yellow ink containing a binder, a dispersed resin, an aqueous solvent and C.I. pigment yellow 74 as a pigment, and a cyan ink containing a binder, a dispersed resin, an aqueous solvent and C.I. pigment blue 15:3 as a pigment, wherein the volume-average particle diameter of the C.I. pigment yellow 74 is 80-120nm, the content of the yellow ink relative to the total amount is 4.0-10.0 mass%, the volume-average particle diameter of the C.I. pigment blue 15:3 is 80-100nm, and the content of the cyan ink relative to the total amount is greater than 2.5 mass% and less than 5.5 mass%.

(57) 要約: 本発明は、1次色及び2次色の彩度、特に緑色の彩度に優れ、印刷画像の擦過性に優れるインクセットを提供することを課題とする。具体的には、バインダーと、分散樹脂と、水性溶媒と、顔料としてC. I. ピグメントイエロー74とを含有するイエローインクと、バインダーと、分散樹脂と、水性溶媒と、顔料としてC. I. ピグメントブルー15:3とを含有するシアンインクとを備えるインクセットであって、前記C. I. ピグメントイエロー74の体積平均粒子径が80~120nmであり、かつイエローインクの全量に対する含有量が4.0~10.0質量%であり、前記C. I. ピグメントブルー15:3の体積平均粒子径が80~100nmであり、かつシアンインクの全量に対する含有量が2.5質量%を超えて5.5質量%未満である、インクセットである。

TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称： インクセット

技術分野

[0001] 本発明はインクセットに関する。詳細には、本発明は、特に緑色の彩度が改良された、インクジェット用インクとして好適なインクセットに関する。

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、使用する装置の騒音が小さく、操作性がよいという利点を有するのみならず、カラー化が容易であり、かつ記録部材として普通紙を使用できる利点を有するため、近年、オフィスや家庭での出力機として広く用いられている。

一方、産業用プリンターにおいても、インクジェット記録方式の技術向上により、デジタル印刷の出力機としての利用が期待され、一部ではアナログ印刷機からの置き換えが進んでいる。また、インクジェット記録方式用のインク（インクジェットインク）として、環境面への対応等の点から、従来の溶剤インク、UVインクに代わり、水性インクの需要が高まっている（例えば特許文献1参照）。

水性インクの印刷品質（印字品質）においては、一般的に高彩度が求められる。例えば、特許文献2には、特定顔料及び特定種の分散剤を含有する、イエローインク、マゼンタインク及びシアンインクからなるインクジェット記録用インクセットが開示され、画像の彩度を向上させると共にインクの保存安定性に優れるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2011－ 12226号公報

特許文献2：特開2005－ 41906号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] インクの１次色及び２次色の彩度を上げるためには、色材である顔料を紙表面近傍に留める必要があり、そのための手段としてインク液滴を微小化することが考えられる。しかしながら、インク液滴を微小化すると画像濃度が低下する傾向となる。顔料濃度を高めれば画像濃度の低下を抑制できるが、反面、インクの保存安定性が低下したり、顔料成分の凝集による彩度低下が起きやすい等の課題があった。

また、普通紙だけでなく、コート紙等の、インク難吸収性又はインク非吸収性の被記録媒体へインクジェット法による印刷を拡大展開する場合、インクの定着性や、印刷画像が摩擦や水分等の影響により剥がれないよう、画像の堅牢性の向上、具体的には擦過性の向上を図る必要がある。かかる観点からは、バインダー成分をインクにさらに含有させることが考えられるが、印刷物の彩度が低下するという問題があり、特許文献２に開示されるインクセット等にはなお改善の余地がある。

[0005] 本発明の目的は、１次色及び２次色の彩度、特に緑色の彩度に優れ、印刷画像の擦過性に優れるインクセットを提供することにある。

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、シアン及びイエローの各色インクに特定の顔料を特定濃度範囲で用いること、好適にはインクに特定のバインダーをさらに含有させることで前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、下記の態様を有する。

[１] バインダーと、分散樹脂と、水性溶媒と、顔料としてＣ．Ｉ．ピグメントイエロー７４とを含有するイエローインクと、

バインダーと、分散樹脂と、水性溶媒と、顔料としてＣ．Ｉ．ピグメントブルー１５：３とを含有するシアンインクとを備えるインクセットであって、

前記Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー７４の体積平均粒子径が８０～１２０ｎ

mであり、かつイエローインクの全量に対する含有量が4.0～10.0質量%であり、

前記C. I. ピグメントブルー15：3の体積平均粒子径が80～100nmであり、かつシアンインクの全量に対する含有量が2.5質量%を超えて5.5質量%未満である、インクセット。

〔2〕 前記バインダーの最低造膜温度が25℃以上であり、

前記バインダーの体積平均粒子径が、前記C. I. ピグメントイエロー74及びC. I. ピグメントブルー15：3の少なくとも一方の体積平均粒子径以下である、〔1〕に記載のインクセット。

〔3〕 さらに、バインダーと、分散樹脂と、水性溶媒と、固溶体顔料を含有するマゼンタインクを備え、

前記固溶体顔料は、C. I. ピグメントレッド122とC. I. ピグメントバイオレット19からなり、

前記固溶体顔料におけるC. I. ピグメントレッド122とC. I. ピグメントバイオレット19の質量比が4／1～1／1であり、

前記固溶体顔料の体積平均粒子径が90～130nmであり、

前記シアンインク中に含まれる顔料の濃度に対する前記マゼンタインクに含まれる固溶体顔料の濃度の比が1.5以上である、〔1〕又は〔2〕に記載のインクセット。

〔4〕 さらに、ブラックインクを備える、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のインクセット。

発明の効果

〔0007〕 本発明によれば、1次色及び2次色の彩度、特に緑色の彩度に優れ、印刷画像の擦過性に優れるインクセットを提供できる。

発明を実施するための形態

〔0008〕 本発明は、バインダーと、分散樹脂と、水性溶媒と、顔料としてC. I. ピグメントイエロー74とを含有するイエローインクと、バインダーと、分散樹脂と、水性溶媒と、顔料としてC. I. ピグメントブルー15：3とを

含有するシアンインクとを備えるインクセットであって、

前記C. 1. ピグメントイエロー74の体積平均粒子径が80～120 nmであり、かつイエローインクの全量に対する含有量が4.0～10.0質量%であり、

前記C. 1. ピグメントブルー15：3の体積平均粒子径が80～100 nmであり、かつシアンインクの全量に対する含有量が2.5質量%を超えて5.5質量%未満である、インクセットである。

[0009] 本発明のインクセットは、1次色及び2次色の彩度に優れる。特に、2次色である青色の彩度及び赤色の彩度の発色性を減少させることなく、特に緑色の彩度(c*)を改良できる。

また、本発明のインクセットは、好適には、前記バインダーの最低造膜温度が25℃以上であり、前記バインダーの体積平均粒子径が、前記C. 1. ピグメントイエロー74及びC. 1. ピグメントブルー15：3の少なくとも一方の体積平均粒子径以下であることで、印刷画像の擦過性に優れる。

以下、本発明のインクセットの各構成成分について説明する。

[0010] [イエローインク]

本発明のインクセットにおいて、イエローインクが含有する顔料はC. 1. ピグメントイエロー74である。C. 1. ピグメントイエロー74の、イエローインクの全量に対する含有量は4.0～10.0質量%であり、4.5～9.0質量%の範囲がより好ましい。

C. 1. ピグメントイエロー74の体積平均粒子径は、80～120 nmであり、90～110 nmの範囲がより好ましい。なお、C. 1. ピグメントイエロー74の体積平均粒子径は、顔料分散粒子の一般的な測定である動的光散乱法、レーザ回折法等により求められる。例えば動的光散乱法による場合、分散液である顔料粒子を、レーザ散乱型粒径測定装置であるマイクロトラック社製のNanotrac Wave IIを用い、ローディングインデックス値が1となるよう希釈倍率を調整し、測定時間180秒、繰返し測定回数3の設定条件により、C. 1. ピグメントイエロー74の体積平均

粒子径を測定できる。

[0011] イエローインクが含有するバインダーは、インク中の顔料を被記録媒体に定着させることを目的に使用する。バインダーは、後述する分散樹脂とは異なり、インク中において顔料等の表面に吸着しておらず、顔料や分散樹脂とは別に、水性溶媒中に分散してインク中に存在する。

バインダーの最低造膜温度は、25℃以上であるのが好ましく、バインダーを構成する成分のガラス転移温度にもよるが、通常、25℃～60℃の範囲がより好ましく、30℃～45℃の範囲がさらに好ましい。バインダーの最低造膜温度が前記範囲内であることで、一般的な乾燥条件下において、効果的に造膜が進み、耐擦過性に優れる。

[0012] バインダーの体積平均粒子径は、イエローインクを構成する顔料であるC. 1. ピグメントイエロー74の体積平均粒子径、及びシアンインクを構成する顔料であるC. 1. ピグメントブルー15:3の体積平均粒子径の少なくとも一方の体積平均粒子径以下であるのが好ましく、両方の体積平均粒子径以下であるのがより好ましい。

より具体的には、バインダーの体積平均粒子径は100nm以下であるのが好ましく、40～80nmの範囲であるのがより好ましい。バインダーの体積平均粒子径が前記した範囲内であると、インク中の顔料同士の凝集を抑制し、分散安定性を高めて、吐出安定性及び保存安定性を向上でき、また印刷画像の擦過性を向上できる。

なお、バインダーの体積平均粒子径は、分散粒子の一般的な測定である動的光散乱法、レーザ回折法等により求められる。例えば動的光散乱法による場合、レーザ散乱型粒径測定装置であるマイクロトラック社製のNanotrac Wave IIを用い、ローディングインデックス値が1となるよう希釈倍率を調整し、測定時間180秒、繰返し測定回数3の設定条件により、バインダーの体積平均粒子径を測定できる。

[0013] バインダーとしては、例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂

、オレフィン系樹脂、変性ポリオレフィン樹脂（酸変性ポリプロピレン等）、デキストラン、デキストリン、カラギーナン（ κ 、 ι 、 λ 等）、寒天、プルラン、水溶性ポリビニルブチラール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0014] バインダーとして、例えば芳香族ビニル単量体由来の構造単位を有するガラス転移温度（ T_g ）が50～100℃のビニル重合体（A1）、又は T_g が50～100℃のハロゲン化ビニル重合体（A2）である、ビニル重合体（A）を使用できる。

ビニル重合体（A1）としては、芳香族ビニル単量体由来の構造単位と、（メタ）アクリル単量体由来の構造単位を有する共重合体が挙げられる。芳香族ビニル単量体としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン等が挙げられ、中でもスチレンが好ましい。（メタ）アクリル単量体としては、例えば（メタ）アクリル酸；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸ネオペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル等の（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。ビニル重合体（A1）として、スチレン-アクリル樹脂が好ましい。

ビニル重合体（A1）の全量に対する、芳香族ビニル単量体由来の構造単位の含有量は、50～99質量%の範囲が好ましく、80～99質量%がより好ましい。また、ビニル重合体（A1）の全量に対する、（メタ）アクリル単量体由来の構造単位の含有量は、1～50質量%の範囲が好ましく、1～20質量%がより好ましい。

[0015] ハロゲン化ビニル重合体（A2）としては、例えば塩化ビニルの（共）重合体、塩素化ポリオレフィン、塩化ゴムが挙げられ、塩化ビニル単量体由来の構造単位と（メタ）アクリル単量体由来の構造単位を有する塩化ビニル-

アクリル重合体が好ましい。（メタ）アクリル単量体は上述したとおりである。

ハロゲン化ビニル重合体（A 2）の全量に対する、塩化ビニル単量体由来の構造単位の含有量は、30～90質量%の範囲が好ましく、50～80質量%の範囲がより好ましい。また、ハロゲン化ビニル重合体（A 2）の全量に対する、（メタ）アクリル単量体由来の構造単位の含有量は、10～70質量%の範囲が好ましく、20～50質量%の範囲がより好ましい。

[0016] ビニル重合体（A）は、乳化重合法、溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法等により製造できる。コアシェル構造を有するビニル重合体（A）がより好ましい。例えば、コア部に芳香族ビニル単量体由来の構造単位、又は塩化ビニル単量体由来の構造単位が局在化し、シェル部に（メタ）アクリル単量体由来の構造単位が局在化したコアシェル構造を有するビニル重合体が挙げられる。コアシェル構造を有するビニル重合体（A）は、例えば（メタ）アクリル単量体を含む単量体成分を重合してシェルを構成する重合体（x）を製造後、芳香族ビニル単量体等を反応容器に供給し前記重合体（x）の粒子内で重合させてコア部を形成して製造できる。

[0017] ビニル重合体（A）として市販品を用いてもよい。例えば「JONCRYL PDX-7700」「JONCRYL PDX-7780」「JONCRYL 89-E」「JONCRYL 89J」（いずれも商品名（JONCRYLは登録商標である）、BASFジャパン社製）；「ハイロスX BE7503」（星光PMC社製）、「ビニブラン745」「ビニブラン747」（日信化学工業社製）等が挙げられる。

[0018] バインダーとしては、上記した中でも、スチレン-アクリル樹脂が、インクの吐出安定性を向上でき、また低コストかつ得られる印刷物の印字濃度や画像堅牢性を向上できる観点からより好ましい。

[0019] バインダーの重量平均分子量（Mw）は、100000～1000000が好ましく、300000～750000がより好ましい。なお、バインダーのMwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により標

準ポリスチレン換算で測定した値であり、以下に記載する測定条件に従い、GPCに多角度光散乱検出器を接続したGPC-MALS法により求めた。

GPC本体：アジレント・テクノロジー社製 LC1100シリーズ

カラム：昭和電工社製 SHODEX SB806MHQ

溶離液：N／10硝酸ナトリウムを含むN／3リン酸緩衝液（pH3）

流速：1.0ml／分

検出器1：ワイアットテクノロジー社製、多角度光散乱検出器DAWN

検出器2：昭和電工社製、示差屈折率検出器RI-101

[0020] バインダーの酸価は50mg KOH／g以下が好ましく、10～50mg KOH／gの範囲がより好ましく、10～30mg KOH／gの範囲がさらに好ましい。

[0021] バインダーの含有量は、イエローインクの全量に対して0.4～3.0質量％の範囲であるのが好ましく、0.4～1.5質量％の範囲がより好ましい。バインダーの含有量が前記範囲であると、インクの吐出安定性及び保存安定性が向上する。また、印刷物の画像堅牢性をより向上でき、印刷物に水を滴下した場合や水を含んだ布等でこすった場合も、インクが剥離せず擦過性に優れる傾向となる。

[0022] イエローインクが含有する分散樹脂は、顔料の安定的な分散手段として、分散樹脂を顔料表面に吸着させ、立体障害または静電反発力により、顔料を水及び水以外の溶媒成分中に分散安定化させる役割を有する。分散樹脂は、前述したバインダーとは異なり、顔料の表面に吸着または前記顔料の表面の一部または全部を被覆した状態で存在する。分散樹脂はイエローインクの固形分に相当する。

[0023] 分散樹脂としては、例えばポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、アクリル酸－アクリル酸エステル共重合体などのアクリル樹脂、スチレン－アクリル酸共重合体、スチレン－メタクリル酸共重合体、スチレン－メタクリル酸－アクリル酸エステル共重合体、スチレン－ α －メチルスチレン－アクリル酸共重合体、スチレン－ α －メチルスチレン－アクリル酸－ア

クリル酸エステル共重合体などのスチレンーアクリル樹脂、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、ビニルナフタレンーアクリル酸共重合体の水性樹脂、及び前記水性樹脂の塩が挙げられる。

分散樹脂としては市販品を使用でき、例えば味の素ファインテクノ社製の「アジスパー（登録商標）」PBシリーズ、ビックケミー社製の「DISPER（登録商標）BYK」シリーズ、BASF社製の「EFKA（登録商標）」シリーズ、日本ルーブリゾール社製の「SOLSPERSE（登録商標）」シリーズ、エボニック社製の「TEGO（登録商標）Dispers」シリーズ等が挙げられる。また、分散樹脂として、WO2018/190139号においてポリマー（G）として例示された化合物を用いることもできる。これら分散樹脂は、顔料の分散後に架橋剤で架橋処理を施してもよい。

上記した中でも、分散樹脂としてスチレンーアクリル樹脂が好ましく、スチレンーアクリル系ランダム共重合樹脂がより好ましい。

[0024] 分散樹脂の重量平均分子量（Mw）は、5000～50000が好ましく、10000～30000がより好ましい。なお、分散樹脂のMwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により標準ポリスチレン換算で測定した値であり、上述したバインダーの重量平均分子量の測定と同様の測定方法により求められる。

[0025] 分散樹脂の酸価は50mg KOH/g以上が好ましく、80～200mg KOH/gの範囲が好ましく、90～150mg KOH/gの範囲がさらに好ましい。

分散樹脂の含有量は、イエローインクの全量に対して、0.5～2.5質量%の範囲が好ましく、0.8～2.0質量%の範囲がより好ましい。

[0026] イエローインクを構成する水性溶媒は、ハンセンの溶解度パラメーター（HSP）の極性項（ δ_p ）が9以下であり、かつ水素結合項（ δ_H ）が18以下である水性溶媒の1種又は2種以上を含有するのが好ましい。かかる水性溶媒を含有する場合、その含有量は、イエローインクの全量に対して0.1質量%以上4.0質量%未満の範囲であるのが好ましく、0.3～3.5質

量%の範囲がより好ましく、0.3～1.5質量%の範囲がさらに好ましい。これらの水性溶媒を含有すると、顔料の凝集が抑制され、かつ顔料表面の濡れ性を高めることが可能となり、分散安定性に優れると考えられる。

[0027] ここで、ハンセン（Hansen）の溶解度パラメーターとは、ヒルデブランド（Hildebrand）によって導入された溶解度パラメーター（SP値： δ ）を、分散項 δ_D 、極性項 δ_P 、及び水素結合項 δ_H の3成分に分割して3次元空間に表した、物質の極性を考慮したパラメーターであり、下記式の関係が成り立つ。

$$\delta \text{ [(cal/cm}^3\text{)}^{0.5} \text{] } = (\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2)^{0.5}$$

上記の分散項 δ_D 、極性項 δ_P 、及び水素結合項 δ_H は、ハンセン及びその後の研究者によって多数求められており、例えばPolymer Handbook (4th edition) のV11-698～711に掲載されている。また、多くの溶媒や樹脂に関するHansenの溶解度パラメーターが調べられており、例えば、Industrial Solvents Handbook (Wesley L. Archer 著) にこれらの溶解度パラメーターが記載されている。またHansen Solubility Parameters in Practice (HSPiP) のソフトウェアを用いて求めることもできる。

[0028] 上述の水性溶媒のHSPの極性項は3以上9以下であるのが好ましく、4以上7以下であるのがより好ましい。また、上述の水性溶媒のHSPの水素結合項は3以上18以下であるのが好ましく、4以上17.5以下であるのがさらに好ましい。HSPの極性項及び水素結合項が共に前記した範囲を満足すると、イエローインクにおける顔料表面の濡れ性がより向上すると考えられ、分散安定性に優れる。

上述した水性溶媒の大気圧下での沸点は、インクの吐出安定性、及びインクジェットヘッドの吐出ノズルにおけるインクジェット用インクの乾燥を防止する観点から、150℃以上が好ましく、150℃～350℃の範囲がより好ましい。

このような水性溶媒としては、例えば3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール ($\delta_p = 6.3$ 、 $\delta_H = 12.9$ 、沸点 174°C)、3-メトキシ-1-ブタノール ($\delta_p = 5.4$ 、 $\delta_H = 13.6$ 、沸点 158°C)、1,2-ヘキサンジオール ($\delta_p = 6.6$ 、 $\delta_H = 17.1$ 、沸点 223°C) 等が挙げられる。

[0029] イエローインクが含有する水としては、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等の、イオン性不純物等の不純物が極力除去された、純水又は超純水が好ましい。水は、紫外線照射又は過酸化水素添加等により滅菌されていてもよい。

水の含有量は、印刷後に被記録媒体の表面ですみやかに乾燥できる性質（乾燥性）及び吐出安定性の観点から、イエローインクの全量に対して30～90質量%の範囲であるのが好ましく、40～80質量%の範囲がより好ましい。

[0030] イエローインクは、上記した水性溶媒以外の他の水性溶媒を含有してもよい。他の水性溶媒は、インクの粘度を調節する役割、インクジェット印刷法で印刷する際の吐出安定性を一層向上させる役割、インクジェットヘッドの吐出ノズルにおけるインクジェット用インクの乾燥を防止する役割、上記した乾燥性を調節する役割、等を有することができる。

[0031] 他の水性溶媒としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、分子量2000以下のポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、イソプロピレングリコール、イソブチレングリコール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、1,2-ヘキサンジオール、1,6-ヘキサンジオール、メソエリスリトール、ペンタエリスリトール、グリセリン等が挙げられる。中でも、沸点が $180\sim 300^\circ\text{C}$ の範囲の溶媒が好ま

しく、プロピレングリコール又はグリセリンがより好ましい。また、他の水性溶媒として、プロピレングリコール及びグリセリンを併用すると、インク中での顔料の凝集や沈殿が起こりにくくなり、分散安定性を維持しつつ所望の粘度に調整でき、インクジェット印刷法で印刷する際の吐出安定性の向上、印刷後のインクの乾燥性の向上を図りやすい観点で好ましい。

他の水性溶媒の含有量は、イエローインクの全量に対して、0.1～35質量%の範囲が好ましく、15～35質量%の範囲がより好ましい。

[0032] シアンインク]

シアンインクが含有する顔料はC. 1. ピグメントブルー15:3である。C. 1. ピグメントブルー15:3の、シアンインクの全量に対する含有量は2.5質量%を超えて5.5質量%未満であり、2.7～5.3質量%の範囲がより好ましく、3.0～4.0質量%の範囲がさらに好ましい。

[0033] C. 1. ピグメントブルー15:3の体積平均粒子径は、80～100nmであり、85～95nmの範囲がより好ましい。なお、C. 1. ピグメントブルー15:3の体積平均粒子径は、顔料分散粒子の一般的な測定である動的光散乱法、レーザ回折法等により求められ、測定法の一例は、上述したC. 1. ピグメントイエロー74の体積平均粒子径の測定法と同様である。

シアンインクが含有するバインダーは、イエローインクが含有するバインダーと同様であり、その詳細は上述したとおりである。シアンインクにおけるバインダーの含有量は、シアンインクの全量に対して0.4～3.0質量%の範囲が好ましく、0.4～1.5質量%の範囲がより好ましい。バインダーの含有量が前記範囲であると、インクの吐出安定性及び保存安定性が向上する。また、印刷物の画像堅牢性をより向上でき、印刷物に水を滴下した場合や水を含んだ布等でこすった場合も、インクが剥離せず、擦過性に優れる傾向となる。

[0034] シアンインクが含有する分散樹脂は、イエローインクが含有する分散樹脂と同様であり、その詳細は上述したとおりである。シアンインクにおける分散樹脂の含有量は、シアンインクの全量に対して0.3～2.5質量%の範

囲が好ましく、0.5～2.0質量%の範囲がより好ましい。

シアンインクが含有する水性溶媒は、イエローインクが含有する水性溶媒と同様であり、その詳細は上述したとおりである。また、水性溶媒及び水の好適な含有量についても、イエローインクの場合と同様である。

[0035] 本発明のインクセットにおいて、イエローインクにおける顔料（C. I. ピグメントイエロー74）の含有量及びシアンインクにおける顔料（C. I. ピグメントブルー15：3）の含有量が上記した範囲を共に満たすと、顔料の分散安定性、吐出安定性、保存安定性、十分な印字濃度を確保しつつ、得られる印刷物の1次色及び2次色の彩度に優れる。特に、2次色である青色の彩度及び赤色の彩度を減少させることなく、特に緑色の彩度（ c^* ）を改良できる。

[0036] [マゼンタインク]

本発明のインクセットは、マゼンタインクをさらに備えていてもよい。かかるマゼンタインクが含有する顔料は、C. I. ピグメントレッド122とC. I. ピグメントバイオレット19からなる固溶体顔料である。これらの顔料はそれぞれ市販品を使用できる。

固溶体顔料における、C. I. ピグメントレッド122とC. I. ピグメントバイオレット19の質量比（C. I. ピグメントレッド122／C. I. ピグメントバイオレット19）は、4／1～1／1であり、3.5／1～2.5／1の範囲がより好ましい。C. I. ピグメントレッド122とC. I. ピグメントバイオレット19の質量比が前述した範囲内であると、赤色の彩度に優れる。

固溶体顔料の製造方法は特に限定されず、特開平11-49998号公報、特開2000-319534号公報、特開2003-253150号公報等の開示される公知の方法を適用できる。なお、本明細書において固溶体顔料とは、複数の顔料分子の混晶（混合状態で結晶化した状態）体として存在する顔料を意味し、2種以上の顔料の単純な混合物とは異なる。固溶体顔料が形成されているか否かは、X線回折分析で確認できる。2種の顔料の混合物

である場合は、そのX線回折パターンはそれぞれの顔料のX線回折パターンの重ね合わせに相当するパターンが得られ、そのピーク強度は配合比率に比例する。一方、固溶体顔料を形成した場合には、形成された結晶独自の回折パターンを示す。

[0037] 固溶体顔料の、マゼンタインクの全量に対する含有量は4.0～10.0質量%であり、5.0～9.0質量%の範囲がより好ましい。

固溶体顔料の体積平均粒子径は、80～150nmであり、90～130nmの範囲がより好ましい。なお、固溶体顔料の体積平均粒子径は、顔料分散粒子の一般的な測定である動的光散乱法、レーザ回折法等により求められ、測定法の一例は、上述したC. 1. ピグメントイエロー74の体積平均粒子径の測定法と同様である。

マゼンタインクが含有するバインダーは、イエローインク及びシアンインクが含有するバインダーと同様であり、その詳細は上述したとおりである。マゼンタインクにおけるバインダーの含有量は、マゼンタインクの全量に対して0.4～3.0質量%の範囲が好ましく、0.4～1.5質量%の範囲がより好ましい。バインダーの含有量が前記範囲であると、インクの吐出安定性及び保存安定性が向上する。また、印刷物の画像堅牢性をより向上でき、印刷物に水を滴下した場合や水を含んだ布等でこすった場合も、インクが剥離せず擦過性に優れる傾向となる。

[0038] マゼンタインクが含有する分散樹脂は、イエローインク及びシアンインクが含有する分散樹脂と同様であり、その詳細は上述したとおりである。マゼンタインクにおける分散樹脂の含有量は、マゼンタインクの全量に対して0.3～2.5質量%の範囲が好ましく、0.5～2.0質量%の範囲がより好ましい。

マゼンタインクが含有する水性溶媒は、イエローインク及びシアンインクが含有する水性溶媒と同様であり、その詳細は上述したとおりである。また、水性溶媒及び水の好適な含有量についても、イエローインク及びシアンインクの場合と同様である。

[0039] 本発明のインクセットがマゼンタインクをさらに備える場合、シアンインク中に含まれる顔料の濃度に対する前記マゼンタインクに含まれる固溶体顔料の濃度の比（マゼンタ／シアンの濃度比）が1.5以上であるのが好ましく、1.5～3.0の範囲であるのがより好ましい。マゼンタ／シアンの濃度比が前記した範囲内であると、2次色の彩度のバランスに優れる傾向となる。

[0040] [ブラックインク]

本発明のインクセットは、ブラックインクをさらに備えていてもよい。かかるブラックインクの色材は特に限定されない。無機顔料として、例えば、酸化鉄や、コンタクト法、ファーネス法又はサーマル法等の方法で製造されたカーボンブラック等を使用できる。

また、ブラック顔料としては、例えば、C. I. ピグメントブラック1、6、7、8、10、26、27、28等が挙げられ、市販品の具体例として、三菱化学株式会社製のNo. 2300、No. 2200B、No. 900、No. 960、No. 980、No. 33、No. 40、No. 45、No. 45L、No. 52、MCF88、MA7、MA8、MA100等；コロンビア社製のRaven 5750、Raven 5250、Raven 5000、Raven 3500、Raven 1255、Raven 700等；キャボット社製のRegal 400R、Regal 330R、Regal 660R、Mogul L、Mogul 700、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 1300、Monarch 1400等；デグサ社製のColor Black FW1、同FW2、同FW2V、同FW18、同FW200、同S150、同S160、同S170、Printex 35、同U、同V、同1400U、Special Black 6、同5、同4、同4A等；オリオンエンジニアドカーボonz社製のNIPex 150、NIPEX 160、NIPEX 170、NIPEX 180等が挙げられる。

[0041] ブラックインクが含有するバインダー、分散樹脂、水性溶媒の詳細及び好適な含有量の範囲は、上述したマゼンタインクの場合と同様である。

また、ブラック顔料として、顔料の表面に、分散性付与基（親水性官能基及び／又はその塩）又は分散性付与基を有する活性種が、直接又はアルキル基、アルキルエーテル基、アリール基等を介して間接的に結合（グラフト）された自己分散型顔料を用いてもよい。工業的に製造され市販されている自己分散型顔料としては、例えばマイクロジェットCW-1、BONJET BLACK CW-1、BONJET BLACK CW-1S、BONJET BLACK CW-2、BONJET BLACK CW-3（以上商品名；オリエント化学工業株式会社製）、CAB-O-JET200、CAB-O-JET300（以上商品名；キャボット社製）、SENSIJET Black SDP100、SENSIJET Black SDP1000、SENSIJET Black SDP2000（以上商品名：Sensient Technologies社製）等が挙げられる。なお、自己分散型顔料を用いる場合は、上記した分散樹脂が不要となる。

[0042] 本発明のインクセットを構成する各インクは、界面活性剤をさらに含有していてもよい。界面活性剤を含有すると、インクジェットヘッドの吐出口から吐出されたインクが被印刷体に着弾後、表面で良好に濡れ広がりやすくなり、印刷不良の発生を防止しやすい。また、インクの表面張力を低下させ、レベリング性を向上させやすい。

界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられ、アニオン性界面活性剤又はノニオン性界面活性剤が好ましい。

アニオン性界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルフェニルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸エステルの硫酸エステル塩又はスルホン酸塩、高級アルコールエーテルの硫酸エステル塩又はスルホン酸塩、高級アルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸塩、ポリオキシエチレ

ンアルキルエーテルの硫酸塩、リン酸塩又はアルキルリン酸塩等が挙げられる。

[0043] ノニオン性界面活性剤としては、例えばグリコール系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、アセチレンジオール系界面活性剤が挙げられる。

グリコール系界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー等が挙げられる。

[0044] シリコーン系界面活性剤としては、例えばポリシロキサン系化合物、ポリエーテル変性オルガノシロキサン等が挙げられる。シリコーン系界面活性剤の市販品としては、例えばビックケミー・ジャパン社製の「B Y K（登録商標）」シリーズ、信越化学工業社製の「K F」シリーズ等が挙げられる。

フッ素系界面活性剤としては、例えばパーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、オキシエチレンパーフルオロアルキルエーテル、パーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロアルキルベタイン、パーフルオロアルキルアミノオキシド等が挙げられる。フッ素系界面活性剤の市販品としては、例えばD I C社製の「メガファック（登録商標）」シリーズ、ネオス社製の「フタージェント（登録商標）」シリーズ、住友スリーエム社製の「ノベック（登録商標）」シリーズ；等が挙げられる。

[0045] アセチレンジオール系界面活性剤は、分子中に炭素－炭素三重結合を有する界面活性剤であり、アセチレンジオール（同一分子内にアセチレン結合と2つの水酸基を有する）界面活性剤、アセチレンジオールにエチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドが付加した界面活性剤が挙

げられる。例えば、2，4，7，9-テトラメチル-5-デシン-4，7-ジオール及び2，4，7，9-テトラメチル-5-デシン-4，7-ジオールのアルキレンオキシド付加物、2，4-ジメチル-5-デシン-4-オール及び2，4-ジメチル-5-デシン-4-オールのアルキレンオキシド付加物等が挙げられる。アセチレンジオール系界面活性剤の市販品としては、例えばエボニック社製の「サーフィノール（登録商標）」シリーズ、日信化学工業社製の「オルフィン（登録商標）」シリーズ；川研ファインケミカル社製の「アセチレノール（登録商標）」シリーズが挙げられる。

[0046] 上記した中でも、印刷不良の発生を防止しやすい観点から、アセチレンジオール系界面活性剤がより好ましい。

また、界面活性剤のHLB値が15以下であるのが好ましく、10以下がより好ましい。界面活性剤のHLB値は、2.5以上が好ましく、3.5以上がより好ましい。界面活性剤のHLB値が前記した範囲内であると、顔料表面の濡れ性を高め、分散安定性が向上して、インクの吐出安定性及び保存安定性が一層向上する。界面活性剤のHLB値は、3.5～9の範囲であるのがさらに好ましい。

ここで、界面活性剤の「HLB（Hydrophilic-Lipophilic Balance）値」は、Griffin法により、次の算出式（Griffin式）で定義される値である。

$$\text{HLB 値} = 20 \times [\text{親水部の化学式量の総和}] / \text{分子量}$$

本発明のインクセットを構成する各インクが界面活性剤をさらに含有する場合、その含有量は、各インクの全量に対して、0.01～5質量%の範囲であるのが好ましく、0.1～2質量%の範囲がより好ましい。

界面活性剤は、1種を用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0047] 本発明のインクセットを構成する各インクは、上述した成分以外に、必要に応じてpH調整剤、防腐剤、ポリオレフィンワックス、酸化防止剤、粘度調整剤、湿潤剤（乾燥抑止剤）、浸透剤、キレート化剤、可塑剤、紫外線吸収剤等のその他の添加剤をさらに含んでもよい。

[0048] pH調整剤としては、例えばリン酸二水素カリウム、リン酸水素二ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、アンモニア、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等が挙げられる。

防腐剤としては、例えば安息香酸ナトリウム、ペントクロロフェノールナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、1,2-ジベンジソチアゾリン-3-オン等が挙げられる。防腐剤として市販品を用いてもよく、例えば「ACTICIDE（登録商標）B20」（商品名、ソー・ジャパン社製）、「プロキセル（登録商標）GXL」（商品名、SCジョンソン社製）等が挙げられる。

[0049] ポリオレフィンワックスとしては、エチレン、プロピレン、ブチレン等のオレフィン又はその誘導体から製造されるワックス又はコポリマーが挙げられ、例えばポリエチレン系ワックス、ポリプロピレン系ワックス、ポリブチレン系ワックス、これらの変性ワックス等が挙げられる。中でも、ポリエチレンワックスを酸化変性処理した、酸化ポリエチレンワックスが、印刷物の画像堅牢性を向上できる観点から好ましい。ポリオレフィンワックスとして市販品を用いてもよく、例えば「AQUACER（登録商標）」シリーズ（ビックケミー・ジャパン社製）等が挙げられる。

酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤等が挙げられる。

本発明のインクセットを構成する各インクがその他の添加剤をさらに含有する場合、その量は各インクの全量に対して0.01～5質量%の範囲が好ましく、0.02～3質量%の範囲がより好ましい。

[0050] 本発明のインクセットを構成する各インクの調製方法には特に制限はなく、上述した成分を混合することで調製できる。上述した成分は、一括して混合してもよく、順次混合してもよい。例えば、バインダーは水又は他の溶媒に溶解又は分散させてから混合してよい。また、顔料は、分散樹脂と共に水

又は他の溶媒に分散させてから混合してもよい。混合に際しては、ビーズミル、超音波ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、ペイントシェーカー、ボールミル、ロールミル、サンドミル、サンドグラインダー、ダイノームル、ディスパーマット、SCミル、ナノマイザー等の分散機を使用できる。

[0051] 本発明のインクセットを構成する各インクの25℃における粘度は、保存安定性や吐出安定性に優れ、かつ、インクジェット記録方式で使用した場合に、飛行曲がりによって発生する被記録媒体上の着弾位置のズレを軽減し、印刷物のスジ発生を抑制しやすい観点から、2.0～12.0 mPa・sの範囲であるのが好ましく、2.5～5.0 mPa・sの範囲がより好ましく、3.0～4.0 mPa・sの範囲がさらに好ましい。

なお、インクの粘度は、例えば、E型粘度計に相当する円錐平板形（コーン・プレート形）回転粘度計を使用し、下記条件にて測定される値である。

測定装置：TVE-25形粘度計（東機産業社製、TVE-25L）

校正用標準液：JS20

測定温度：25℃

回転速度：10～100 rpm

注入量：1200 μL

[0052] 本発明のインクセットを構成する各インクの25℃における表面張力は、20 mN/m以上であるのが好ましく、25 mN/m以上がより好ましい。かかる表面張力は、40 mN/m以下であるのが好ましく、35 mN/m以下がより好ましい。表面張力がこの範囲にあると、インクジェット記録方式で使用した場合に、吐出液滴の被記録媒体表面でのインクの濡れ性が良好となり、着弾後に十分な濡れ広がりを有する傾向となる。

[0053] 本発明のインクセットを構成する各インクの25℃におけるpHは、インクの保存安定性及び吐出安定性を向上させ、被記録媒体に印刷した際の濡れ広がり、印字濃度、画像堅牢性を向上させる観点、またインクの塗布又は吐出装置を構成する部材（インク吐出口、インク流路等）の劣化を抑制する観点から、7.0～11.0であるのが好ましく、7.5～10.5であるの

がより好ましい。

[0054] 本発明のインクセットは、サーマルジェット式、ピエゾ式、連続インクジェット、ローラーアプリケーション、スプレーアプリケーション等の各種インクジェット記録方式、またこれらの記録方式を適用した記録装置等に適用できる。

本発明のインクセットの液滴を付着させる記録媒体として、普通紙のほか、普通紙の表面にコーティングを施し、キャスト法により表面光沢に優れたインク受容層を形成し表面に光沢が付与されたキャスト光沢紙や、樹脂を主成分とするインクジェット記録層を形成したポリマーコート光沢紙等を使用できる。

[0055] 以上、本発明のインクセットについて説明したが、本発明は、上述した実施形態の構成に限定されない。例えば、本発明のインクセットは、上述した実施形態の構成において、他の任意の構成を追加して有していてもよく、同様の機能を発揮する任意の構成と置換されていてもよい。

実施例

[0056] 以下、実施例により本発明を具体的に説明する。ただし、本発明は下記の実施例のみに限定されない。本実施例等で使用した顔料、化合物等を以下に示す。

[0057] <顔料>

イエロー：C. I. ピグメントイエロー74（「Hansa Yellow 5 GX 01」（商品名、CLARIANT社製、体積平均粒子径：90 nm）

シアン：C. I. ピグメントブルー15：3（「FASTOGEN BLUE S BG-SD」（商品名、DIC社製、体積平均粒子径：90 nm）

マゼンタ：C. I. ピグメントレッド122とC. I. ピグメントバイオレット19の質量比が3／1の固溶体顔料（DIC社製、体積平均粒子径：110 nm）

<水性溶媒>

P G : プロピレングリコール ($\delta_p = 10.4$ 、 $\delta_H = 21.3$ 、沸点 188°C)

G l y : グリセリン ($\delta_p = 11.3$ 、 $\delta_H = 27.2$ 、沸点 290°C)

[0058] <バインダー>

バインダー 1 : スチレン-アクリル樹脂 (MFT : 36°C 、体積平均粒子径 60 nm 、 $M_w 500000$ 、酸価 20 mg KOH/g 、DIC 社製)

<界面活性剤>

S F 4 2 0 : 「サーフィノール 4 2 0」 (商品名、エボニック社製、HLB 値 = 4)

<防腐剤>

B 2 0 : 「ACTICIDE B 2 0」 (商品名、ソー・ジャパン社製)

<分散樹脂>

スチレン-アクリル系ランダム共重合樹脂 ($M_w 18000$ 、酸価 110 mg KOH/g)

[0059] <顔料分散体の調製>

<顔料分散体 Y (イエロー)>

イエロー顔料 150 g 、分散樹脂 60 g 、P G 75 g 、及び $34\text{ 質量\%}$ 水酸化カリウム水溶液 19.4 g を容量 1.0 L のインテンシブミキサー (日本アイリッヒ社製) に仕込み、ローター周速 2.94 m/s 、パン周速 1 m/s で 25 分間混練した。続いて、インテンシブミキサー内の混練物に、攪拌を継続しながらイオン交換水 306 g を徐々に加えた後、P G 12 g 、及び顔料濃度が $20\text{ 質量\%}$ になるようにイオン交換水 127.5 g をさらに加えて混合することにより、顔料濃度が $20\text{ 質量\%}$ の水性顔料分散体 (顔料分散体 Y) を得た。

[0060] <顔料分散体 C (シアン)>

イエロー顔料に代えてシアン顔料を用いたこと以外は、顔料分散体 Y と同様に、顔料分散体 C (顔料濃度 : $20\text{ 質量\%}$) を調製した。

<顔料分散体 M (マゼンタ)>

イエロー顔料に代えてマゼンタ顔料を用いたこと以外は、顔料分散体 Y と同様にして、顔料分散体 M（顔料濃度：20 質量%）を調製した。

[0061] 1. インクセットの調製

実施例 1～3 及び比較例 1～3

顔料分散体 Y、顔料分散体 C、顔料分散体 M、バインダー、水性溶媒、界面活性剤、防腐剤、及び蒸留水を表 1 に示す組成比で混合して攪拌して、イエローインク、シアンインク及びマゼンタインクをそれぞれ調製し、インクセットを得た。

なお、表 1 の含有量はいずれも、各インクの全量基準である。

[0062] 2. インクセットの評価

2-1. 彩度の評価

各実施例及び比較例のインクセットの、シアンインク、マゼンタインク、イエローインクを、EPSON 社製インクジェットプリンタ（PX-S740）のカラーインクカートリッジにそれぞれ充填し、普通紙標準モードでインクジェット用普通紙（商品名「NEXT-IJ<70>」、日本製紙株式会社製、坪量 81.4 g/m^2 ）に、シアン、マゼンタ、イエローの 1 次色の各々単色のフルベタ画像と、これら 3 原色の組合せからなるレッド、グリーン、ブルーの 2 次色のフルベタ画像を印刷した。

各色のフルベタ画像を分光測色計（商品名「eXact」、X-rite 社製）で、下記の測定条件で測色し、各色画像の a 値と b 値から以下の式で各色画像の彩度を求めた。

$$\text{彩度} = \sqrt{a^2 + b^2}$$

測定条件として、以下の条件を用いた。

観察照明／観測者視野角：D65／2°

濃度ステータス：ISOステータス T

ΔE ：CIE ΔE^* （1976）

また、レッド、グリーン、ブルーのそれぞれの c^* （彩度）の評価基準は以下に示すとおりである。

<レッド>

× : < 5 0 Δ : 5 0 ~ 5 5 未満 ○ : 5 5 ~ 6 0 ◎ : > 6 0

<グリーン>

× : < 4 0 Δ : 4 0 ~ 4 5 未満 ○ : 4 5 ~ 5 0 ◎ : > 5 0

<ブルー>

× : < 3 5 Δ : 3 5 ~ 3 9 未満 ○ : 3 9 ~ 4 3 ◎ : > 4 3

[0063] 2-2. 擦過性（コート紙）

各実施例及び比較例のインクセットをそれぞれ、EPSON社製インクジェットプリンタ（PX-S740）に充填し、コート紙（商品名「SWORD iJET（登録商標）4.3グロス」、三菱製紙社製、坪量104.7g/m²）に対して、フルベタ印刷を実施し、インクの塗膜を得た。得られた塗膜を室温（25℃）で12時間乾燥させた。次いで、学振型摩擦試験機RT-300（大栄科学精器製作所社製）を用いて、印刷基材と同一の紙を摩擦子として、乾燥後の塗膜を荷重100g/cm²で50回擦過した。塗膜の剥がれ具合を目視で観察し、以下の基準で擦過性（画像堅牢性）を評価した。

<評価基準>

○ : 印刷物に傷が観察されないか、傷が見られても僅かである

× : 印刷物に多くの傷が観察され、摩擦子の紙に部分的に濃い着色が認められる

[0064] 以上の結果を纏めて表1に示す。

[0065]

[表1]

実施例1				実施例2				実施例3				比較例1				比較例2				比較例3			
顔料分散体種類		C	M	Y	C	M	Y	C	M	Y	C	M	Y	C	M	Y	C	M	Y	C	M	Y	
		3.0	8.0	8.0	5.0	8.0	8.0	7.0	5.0	2.5	8.0	8.0	5.5	8.0	8.0	3.0	8.0	8.0	3.0	8.0	8.0		
PG		18.0	15.0	15.0	16.0	15.0	15.0	17.0	14.0	19.0	19.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	19.0	16.0	16.0			
Gly		15.0	6.0	15.0	15.0	6.0	15.0	15.0	7.0	15.0	15.0	15.0	6.0	15.0	15.0	6.0	15.0	15.0	6.0	15.0			
バインダー1		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0							
防腐剤		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1			
界面活性剤		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0			
分散樹脂		1.2	3.2	3.2	2.0	3.2	3.2	1.6	2.8	2.0	1.0	3.2	3.2	3.2	2.2	3.2	1.2	3.2	3.2	3.2			
水		60.7	65.7	56.7	59.9	65.7	56.7	60.3	67.1	56.9	60.4	65.7	56.7	60.2	65.7	56.7	60.7	65.7	56.7	56.7			
M/C ※1		2.7			1.6			1.8			3.2			1.5			2.7						
評価		レッド 彩度(c*)		61	◎	◎	61	◎	55	◎	56	◎	53	△	61	◎							
		グリーン 彩度(c*)		51	◎	◎	52	◎	48	◎	38	×	37	×	49	○							
		ブルー 彩度(c*)		44	◎	◎	46	◎	43	◎	36	△	43	○	42	○							
		擦過性		○			○			○			○			×							

※1:マゼンタ/シアンの顔料含有量比

[0066] 上記の実施例のとおり、本発明の規定を満足するインクセットは、２次色であるレッド、グリーン及びブルーの彩度にバランスよく優れ、特に緑の彩度を改良できる。

一方、イエローインクの含有量及びシアンインクの顔料含有量が本発明の規定を満たさない比較例１及び２は、共に緑の彩度に劣る。シアンインクの顔料含有量が本発明の規定より低い比較例１では青の彩度も低くなる一方、本発明の規定より高い比較例２では赤の彩度が低くなる。本発明の規定を満たすバインダーを含まない比較例３では、印刷物の擦過性が低下する。

また、本発明の規定を満足するインクセットでは、インク中の顔料同士の凝集を抑制し、分散安定性を高められることで、印刷物のインク濃度（OD）と彩度向上のバランスが可能となる。

産業上の利用可能性

[0067] 本発明のインクセットは、１次色及び２次色の彩度、特に緑色の彩度が改善され、印刷画像の擦過性に優れる。そのため、特に産業用のインクジェットプリンターのインクジェット用インクとして有用である。

請求の範囲

- [請求項1] バインダーと、分散樹脂と、水性溶媒と、顔料としてC. I. ピグメントイエロー74とを含有するイエローインクと、
 バインダーと、分散樹脂と、水性溶媒と、顔料としてC. I. ピグメントブルー15：3とを含有するシアンインクとを備えるインクセットであって、
 前記C. I. ピグメントイエロー74の体積平均粒子径が80～120nmであり、かつイエローインクの全量に対する含有量が4.0～10.0質量%であり、
 前記C. I. ピグメントブルー15：3の体積平均粒子径が80～100nmであり、かつシアンインクの全量に対する含有量が2.5質量%を超えて5.5質量%未満である、インクセット。
- [請求項2] 前記バインダーの最低造膜温度が25℃以上であり、
 前記バインダーの体積平均粒子径が、前記C. I. ピグメントイエロー74及びC. I. ピグメントブルー15：3の少なくとも一方の体積平均粒子径以下である、請求項1に記載のインクセット。
- [請求項3] さらに、バインダーと、分散樹脂と、水性溶媒と、固溶体顔料を含有するマゼンタインクを備え、
 前記固溶体顔料は、C. I. ピグメントレッド122とC. I. ピグメントバイオレット19からなり、
 前記固溶体顔料におけるC. I. ピグメントレッド122とC. I. ピグメントバイオレット19の質量比（C. I. ピグメントレッド122／C. I. ピグメントバイオレット19）が4／1～1／1であり、
 前記固溶体顔料の体積平均粒子径が90～130nmであり、
 前記シアンインク中に含まれる顔料の濃度に対する前記マゼンタインクに含まれる固溶体顔料の濃度の比が1.5以上である、請求項1又は2に記載のインクセット。

[請求項4] さらに、ブラックインクを備える、請求項1又は2に記載のインクセット。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/001187

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C09D 11/40**(2014.01)i; **B41M 5/00**(2006.01)i; **C09D 11/322**(2014.01)i

FI: C09D11/40; B41M5/00 120; C09D11/322

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)

C09D11/40; B41M5/00; C09D11/322

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024

Registered utility model specifications of Japan 1996-2024

Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-35456 A (SEIKO EPSON CORP.) 23 February 2012 (2012-02-23) claim 1, paragraphs [0086]-[0087], [0095], [0101], [0112], [0119], table 3, ink Y1, table 4, ink C1	1-2, 4
A		3
X	JP 2020-50843 A (RICOH COMPANY, LTD.) 02 April 2020 (2020-04-02) claims 5-8, paragraphs [0021]-[0038], examples 2, 3, tables 1-3	1-2, 4
Y		3
Y	JP 2020-23604 A (KAO CORPORATION) 13 February 2020 (2020-02-13) claims 1, 3, 8, paragraphs [0016]-[0017], [0066]-[0068], tables 2, 5, example 3-1	3
A	JP 2005-48017 A (SEIKO EPSON CORP.) 24 February 2005 (2005-02-24) claims 1, 2, paragraphs [0007]-[0017], table 1, composition examples 2-5, table 4	1-4

☐ 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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 March 2024

Date of mailing of the international search report

26 March 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/001187

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2012-35456	A	23 February 2012	(Family: none)	
JP	2020-50843	A	02 April 2020	(Family: none)	
JP	2020-23604	A	13 February 2020	(Family: none)	
JP	2005-48017	A	24 February 2005	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C09D 11/40(2014.01)i; B41M 5/00(2006.01)i; C09D 11/322(2014.01)i

FI: C09D11/40; B41M5/00 120; C09D11/322

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

C09D11/40; B41M5/00; C09D11/322

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922 - 1996年

日本国公開実用新案公報

1971 - 2024年

日本国実用新案登録公報

1996 - 2024年

日本国登録実用新案公報

1994 - 2024年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2012-35456 A（セイコーエプソン株式会社）23.02.2012（2012 - 02 - 23） 請求項1、段落86 - 87、95、101、112、119、表3（インクY1）、表4（インクC1）	1-2, 4
A		3
X	JP 2020-50843 A（株式会社リコー）02.04.2020（2020 - 04 - 02） 請求項5 - 8、段落21 - 38、実施例2、3、表1 - 3	1-2, 4
Y		3
Y	JP 2020-23604 A（花王株式会社）13.02.2020（2020 - 02 - 13） 請求項1、3、8、段落16 - 17、66 - 68、表2、5（実施例3 - 1）	3
A	JP 2005-48017 A（セイコーエプソン株式会社）24.02.2005（2005 - 02 - 24） 請求項1、2、段落7 - 17、表1（組成例2 - 5）、表4	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.03.2024

国際調査報告の発送日

26.03.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

〒100-8915

日本国

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

桜田 政美 4Z 3771

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/001187

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2012-35456	A	23.02.2012	(ファミリーなし)	
JP	2020-50843	A	02.04.2020	(ファミリーなし)	
JP	2020-23604	A	13.02.2020	(ファミリーなし)	
JP	2005-48017	A	24.02.2005	(ファミリーなし)	