

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5279255号
(P5279255)

(45) 発行日 平成25年9月4日(2013.9.4)

(24) 登録日 平成25年5月31日(2013.5.31)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 D 11/00 (2006.01)

B 4 1 J 2/01 (2006.01)

B 4 1 M 5/00 (2006.01)

C O 9 D 11/00

B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y

B 4 1 M 5/00 A

B 4 1 M 5/00 E

請求項の数 7 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2007-328494 (P2007-328494)
 (22) 出願日 平成19年12月20日(2007.12.20)
 (65) 公開番号 特開2009-149758 (P2009-149758A)
 (43) 公開日 平成21年7月9日(2009.7.9)
 審査請求日 平成22年11月26日(2010.11.26)

(73) 特許権者 000000918
 花王株式会社
 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
 〇号
 (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 津留 功
 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) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

インク中の顔料含有量が異なる2種の同一色の水系インク(A)及び(B)を備えたインクセットであって、顔料含有量の少ない水系インク(B)中の顔料分散粒子の平均粒径が、顔料含有量の多い水系インク(A)中の顔料分散粒子の平均粒径より大きく、水系インク(A)中の顔料分散粒子の平均粒径が30～80nmであり、水系インク(B)中の顔料分散粒子の平均粒径が70～120nmであり、水系インク(A)と(B)との顔料分散粒子の平均粒径の差が10nm以上である、インクジェット記録用インクセット。

【請求項2】

水系インク(A)中の顔料含有量が2.5～12重量%であり、水系インク(B)中の顔料含有量が0.1～5重量%であって、水系インク(A)と(B)との顔料含有量の差が1重量%以上である、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】

水系インク(A)及び(B)の少なくとも一方の顔料分散粒子が、顔料を含有するポリマー粒子である、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】

水系インク(A)が、水100gに溶解しうる最大重量(20)が5g以下の水不溶性有機化合物を0.2～3重量%含有する、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】

10

20

水系インク（Ｂ）が、水１００ｇに溶解しうる最大重量（２０）が５ｇ以下の水不溶性有機化合物を０．１～１重量％含有する、請求項１～４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６】

顔料を含有するポリマー粒子のポリマーが、（ａ）塩生成基含有モノマー由来の構成単位、又は（ａ）塩生成基含有モノマー由来の構成単位及び（ｃ）疎水性モノマー由来の構成単位を主鎖に有し、マクロマー由来の構成単位を側鎖に有するグラフトポリマーである、請求項３～５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７】

写真用紙用である、請求項１～６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。

10

【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、及びそれを用いるインクジェット記録方法に関する。

【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、被印字物に対して非接触、という数多くの利点があるため普及が著しい。

20

特に印字物の耐候性や耐水性の観点から、顔料に顔料系インクを用いるものが主流となってきた。

【０００３】

特許文献１には、普通紙を含むあらゆる紙において十分な印字濃度、堅牢性を持ち、高品位階調記録が可能なインクセットを提供することを課題とし、一色について、２以上のインク収容部を有し、各インク収容部には、相互に平均粒子径の異なる顔料を含有する顔料インクが収容されているインクセットが開示されている。

特許文献２には、光沢のあるメディアにも光沢の無いメディアにも高発色、高耐擦性の記録が可能なインクジェット記録装置を提供することを課題とし、同系統の複数の色顔料インクと、分散状態の樹脂を含む液体組成物とを有し、該同系統の複数の色インクにおいて各々のインクの顔料の粒径が異なる記録装置が開示されている。

30

しかし、これらの水系インク及びインクジェット記録方法では、光沢の均一性については満足できる性能が得られていない。

【０００４】

【特許文献１】特開２００２－６９３４５号公報

【特許文献２】特開２００５－７４８８８号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【０００５】

本発明は、写真用紙（専用紙）に均一な光沢性を有する印刷画像が得られる、インクジェット記録用インクセット及びインクジェット記録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】

通常、デューティが低～中領域を印刷するには、顔料含有量が少ないインクを用いてドット数を増やすことで粒状性を改善し、デューティが高い領域を印刷するには、顔料含有量が多いインクを用いることで印字濃度を高めている。

しかし、この方法では、デューティの中間の領域では、顔料含有量が少ないドットが重なり合って均一化され、その部分で光沢性が高くなることからデューティが高い領域や低

50

い領域との光沢性が異なる光沢ムラが生じ不自然な画像となる。そこで本発明者等は、デューティが低～中領域を印刷する際に、顔料含有量が少ないが、大粒径の顔料粒子を含むインクを用い、デューティが高い領域を印刷するには、顔料含有量が多く、小粒径の顔料粒子を含むインクを用いることでこの光沢ムラが低減することを見出した。

【0007】

すなわち、本発明は次の(1)～(3)を提供する。

(1) インク中の顔料含有量が異なる2種の同一色の水系インク(A)及び(B)を備えたインクセットであって、顔料含有量の少ない水系インク(B)中の顔料分散粒子の平均粒径が、顔料含有量の多い水系インク(A)中の顔料分散粒子の平均粒径より大きい、インクジェット記録用インクセット。

10

(2) 前記インクセットを用いて写真用紙に印字するインクジェット記録方法であって、下記条件(I)及び(II)を満たす、インクジェット記録方法。

条件(I)：デューティ90%以上では、水系インク(A)を主として用いて印字する

。

条件(II)：デューティ60%以下では、水系インク(B)を主として用いて印字する

。

(3) 前記インクセットを用いて写真用紙に印字するインクジェット記録方法であって、下記条件(III)及び(IV)を満たす、インクジェット記録方法。

条件(III)：単位面積当たりの顔料の吐出量が $40\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上では、水系インク(A)を主として用いて印字する。

20

条件(IV)：単位面積当たりの顔料の吐出量が $20\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下では、水系インク(B)を主として用いて印字する。

【発明の効果】

【0008】

本発明のインクセット及びインクジェット記録方法によれば、写真用紙(専用紙)に均一な光沢性を有する印刷画像を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明のインクジェット記録用インクセットは、インク中の顔料含有量が異なる2種の同一色の水系インク(A)及び(B)を備えたインクセットであって、顔料含有量の少ない水系インク(B)(以下、単に「インク(B)」ともいう)中の顔料分散粒子の平均粒径が、顔料含有量の多い水系インク(A)(以下、単に「インク(A)」ともいう)中の顔料分散粒子の平均粒径より大きいことを特徴とする。

30

ここで、顔料含有量の少ない水系インク(B)とは、水系インク(A)中の顔料含有量より少ないことを意味し、顔料含有量の多い水系インク(A)とは、水系インク(B)中の顔料含有量より多いことを意味する。

以下、本発明のインクセットに用いる各成分等について説明する。

【0010】

(インクセット)

本発明のインクジェット記録用インクセットは、顔料含有量が異なる2種の同一色の水系インクを備えている。ここで、「同一色」とは、例えば、シアン、イエロー、マゼンタ、及びブラックからなる群から選ばれる色が挙げられ、好ましくは有彩色である。

40

更に好ましくは、同一色の顔料は、後述するC.I.ナンバーが同一の顔料であり、日本電色工業株式会社の分光式色差計SE-2000を用いて、印字物をD65/2の光の波長で反射光を測定し、 $L^*a^*b^*$ 表色系で表示したとき、 a^* (赤-緑方向の色度)と b^* (黄-青方向の色度)が実質的に同一であることが好ましい。

インク中の顔料含有量が異なる2種の同一色の水系インクとは、シアンとライトシアン、イエローとダークイエロー、マゼンタとライトマゼンタ、ブラックとライトブラック等の色の濃さが異なる2種が挙げられる。

本発明のインクセットは、これらの2種の同一色の水系インクの組み合わせを含むもの

50

で、2色インクセット、3色インクセット、4色インクセット、5色インクセット、6色インクセット、7色インクセット以上のいずれであってもよい。

より好ましくは、減法混色の3原色であるマゼンタインク、イエローインク及びシアンインクから選ばれる2色以上の異なる色のインクを備えたインクセットであり、これら3色のインクを備えたインクセットが更に好ましい。

【0011】

(顔料)

本発明のインクセットに備える水系インクに用いられる顔料は、インク中で安定な分散体とすることが好ましく、また、耐滲み性、耐水性等の観点から、ポリマー粒子中に顔料を含有させることが好ましい。

10

顔料は、無機顔料及び有機顔料のいずれも使用できる。また、必要に応じて、それらと体質顔料(シリカ、炭酸カルシウム、タルク等)を併用することもできる。

無機顔料としては、例えば、カーボンブラック、金属酸化物、金属硫化物、金属塩化物等が挙げられる。これらの中では、特に黒色水系インクにおいては、カーボンブラックが好ましい。カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、サーマルランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等が挙げられる。

有機顔料としては、例えば、アゾ顔料、ジアゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリノン顔料、ジオキサジン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、チオインジゴ顔料、アントラキノン顔料、キノフタロン顔料等が挙げられる。

色相は特に限定されず、イエロー顔料、マゼンタ顔料、シアン顔料、オレンジ顔料、グリーン顔料等の有彩色顔料をいずれも用いることができる。

20

【0012】

有機顔料の中で、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、金属錯体系顔料等が挙げられる。アゾレーキ系顔料としては、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。ハンザ系顔料の好適例としては、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。これらの中では、C.I.ピグメント・イエロー74及び97等のハンザ系顔料が好ましい。

30

マゼンタ顔料としては、アゾ顔料、ジアゾ顔料、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、その好適例としては、C.I.ピグメント・レッド48, 57:1, 122, 146, 176, 184, 185, 188, 202; C.I.ピグメント・バイオレット19, 23等が挙げられる。

シアン顔料としては、ブロンズ現象の低減効果の観点から、フタロシアニン顔料が好ましい。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。

40

上記の顔料は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0013】

(水不溶性有機化合物)

50

本発明においては、印字物の光沢の均一性を向上させる観点から、水不溶性有機化合物を用いることができる。水不溶性有機化合物は、水系インクの光沢の均一性を向上させる観点から、分子量100～2,000のものが好ましく、分子量100～1,200のものがより好ましい。

水100gに溶解しうる水不溶性有機化合物の最大重量(20)は、好ましくは5g以下、より好ましくは3g以下、より好ましくは1g以下、更に好ましくは0.5g以下である。

【0014】

水不溶性有機化合物は、ポリマー粒子に含有させ易くするため、エステル化合物、エーテル化合物、及びスルホン酸アミド化合物から選ばれる1種以上であることが好ましい。

エステル化合物の中では、1価カルボン酸又はその塩と多価アルコールから得られるエステル、多価酸(多価カルボン酸、リン酸)又はその塩と1価アルコールから得られるエステルが好ましい。塩としては、アルカリ金属塩、アルカノールアミン塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

エーテル化合物の中では、多価アルコールのエーテルが好ましい。

【0015】

1価カルボン酸としては、炭素数1～18、好ましくは炭素数2～10の直鎖又は分岐鎖の脂肪族カルボン酸(例えば、酢酸、酪酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、パルミチン酸等の直鎖脂肪族カルボン酸、ピバリン酸等の分岐脂肪族カルボン酸、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和脂肪族カルボン酸)、炭素数6～12の芳香族カルボン酸(例えば、安息香酸)等が挙げられる。多価酸としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等の炭素数2～12の脂肪族カルボン酸、フタル酸、トリメリット酸等の炭素数6～12の芳香族カルボン酸、リン酸等が挙げられる。

1価アルコールとしては、炭素数1～18、好ましくは炭素数2～10の直鎖又は分岐鎖の脂肪族アルコール(例えば、エチルアルコール、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、デシルアルコール、ドデシルアルコール)、炭素数6～12の芳香族アルコール(例えば、フェノール)、及びこれらのアルキレンオキサイド化合物等が挙げられる。

多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン等の炭素数2～12の多価アルコール、及びこれらのアルキレンオキサイド化合物等が挙げられる。脂肪酸やアルコールとしては飽和又は不飽和のいずれのものも使用できる。

【0016】

水不溶性有機化合物の具体例としては、上記のカルボン酸、アルコール等から得られる(1)脂肪族カルボン酸エステル、(2)芳香族カルボン酸エステル、(3)シクロアルカン(ケン)カルボン酸エステル、(4)リン酸エステル、(5)オキシ酸エステル、(6)グリコールエステル、(7)エポキシ系エステル、(8)スルホンアミド、(9)ポリエステル、(10)グリセリルアルキルエーテル、(11)グリセリルアルキルエステル、(12)グリコールアルキルエーテル等が挙げられる。

これらの中では、光沢性向上の観点から、前記(1)～(5)、(8)及び(10)の化合物が好ましく、前記(1)～(4)の化合物がより好ましく、(1)脂肪族カルボン酸エステル、及び(2)芳香族カルボン酸エステルが特に好ましい。

これらの好適例としては、セバシン酸ジエステル、フタル酸ジエステル、フタル酸アルキルベンジル、トリメリット酸トリエステル等が挙げられる。

【0017】

(顔料分散粒子)

本発明において、顔料分散粒子とは、ポリマーや界面活性剤等の分散剤で顔料が分散されている粒子、又は顔料を酸化剤等で表面酸化処理し、分散剤なしで分散可能な自己分散型顔料粒子を意味する。これらの中でも、顔料をより安定に分散させる観点から、水系イ

10

20

30

40

50

ンク（Ａ）及び（Ｂ）の少なくとも一方の顔料分散粒子が、顔料がポリマーに含有される粒子、即ち、顔料を含有するポリマー粒子が好ましい。ポリマーは、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、２５の水１００ｇに溶解しうる最大重量が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、ビニル系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、ポリウレタン系ポリマー等が挙げられる。これらの中では、水系インクの分散安定性の観点から、ビニル単量体（ビニル化合物、ビニリデン化合物、ビニレン化合物）の付加重合により得られるビニル系ポリマー（以下、単に「ビニルポリマー」ともいう）を用いることが好ましい。

【００１８】

ビニルポリマーとしては、（ａ）塩生成基含有モノマー（以下「（ａ）成分」ともいう）と、（ｂ）マクロマー（以下「（ｂ）成分」ともいう）及び／又は（ｃ）疎水性モノマー（以下「（ｃ）成分」ともいう）を含むモノマー混合物（以下「モノマー混合物」ともいう）を共重合させてなるポリマーが好ましい。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及び／又は（ｃ）成分由来の構成単位を有する。より好適なビニルポリマーは、（ａ）成分由来の構成単位、又は（ａ）成分由来の構成単位及び（ｃ）成分由来の構成単位を主鎖に有し、（ｂ）成分由来の構成単位を側鎖に有するグラフトポリマーである。

【００１９】

（（ａ）塩生成基含有モノマー）

（ａ）塩生成基含有モノマーは、得られる水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が、特にカルボキシ基が好ましい。

塩生成基含有モノマーとしては、特開平９－２８６９３９号公報段落〔００２２〕等に記載されている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。

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。

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（メタクリロイルオキシエチル）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、アクリル酸及びメタクリル酸がより好ましい。

【００２０】

（（ｂ）マクロマー）

（ｂ）マクロマーは、特にポリマー粒子が着色剤を含有した場合に、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。（ｂ）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、（ｂ）マクロマーの数平均分子量は、溶

10

20

30

40

50

媒として 1 mmol/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。

(b) マクロマーの中では、着色剤含有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及び芳香族基含有(メタ)アクリレート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。

【0021】

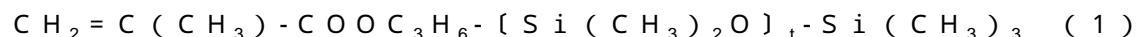
芳香族基含有(メタ)アクリレート系マクロマーとしては、芳香族基含有(メタ)アクリレートの単独重合体又はそれと他のモノマーとの共重合体が挙げられる。芳香族基含有(メタ)アクリレートとしては、ヘテロ原子を含む置換基を有していてもよい、炭素数7~22、好ましくは炭素数7~18、更に好ましくは炭素数7~12のアリールアルキル基、又は、ヘテロ原子を含む置換基を有していてもよい、炭素数6~22、好ましくは炭素数6~18、更に好ましくは炭素数6~12のアリール基を有する(メタ)アクリレートであり、ヘテロ原子を含む置換基としては、ハロゲン原子、エステル基、エーテル基、ヒドロキシ基等が挙げられる。例えばベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-メタクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート等が挙げられ、特にベンジル(メタ)アクリレートが好ましい。

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、又は芳香族基含有(メタ)アクリレート系マクロマー中における芳香族基含有(メタ)アクリレートの含有量は、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。

【0022】

(b) 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。



(式中、tは8~40の数を示す。)

(b) 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。

【0023】

((c) 疎水性モノマー)

(c) 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、芳香族基含有モノマー等が挙げられる。

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。

【0024】

芳香族基含有モノマーとしては、ヘテロ原子を含む置換基を有していてもよい、炭素数6～22、好ましくは炭素数6～18、更に好ましくは炭素数6～12の芳香族基を有するビニルモノマーが好ましく、例えば、前記のスチレン系モノマー(c-1成分)、前記の芳香族基含有(メタ)アクリレート(c-2成分)が挙げられる。ヘテロ原子を含む置換基としては、前記のものが挙げられる。

(c)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(c-1成分)が好ましく、スチレン系モノマー(c-1成分)としては特にスチレン及び2-メチルスチレンが好ましい。(c)成分中の(c-1)成分の含有量は、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。

また、芳香族基含有(メタ)アクリレート(c-2)成分としては、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等が好ましい。(c)成分中の(c-2)成分の含有量は、印字濃度及び光沢性の向上の観点から、好ましくは10～100重量%、より好ましくは20～80重量%である。

また、(c-1)成分と(c-2)成分を併用することも好ましい。

【0025】

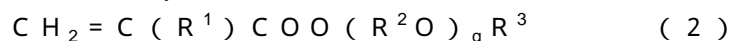
((d)水酸基含有モノマー)

モノマー混合物には、更に、(d)水酸基含有モノマー(以下「(d)成分」ともいう)が含有されていてもよい。(d)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。

(d)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。

【0026】

モノマー混合物には、更に、(e)下記式(2)で表されるモノマー(以下「(e)成分」ともいう)が含有されていてもよい。



(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、q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。)

(e)成分は、吐出性を更に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、オキシトリメチレン基、オキシプロパン-1,2-ジイル基、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の2種以上の組合せからなる炭素数2～7のオキシアルカンジイル基(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。

【0027】

10

20

30

40

50

(e)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q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。

10

【0028】

商業的に入手しうる(d)、(e)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)~(e)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。

20

【0029】

ビニルポリマーの製造時における、上記(a)~(e)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)又は該ポリマー中における(a)~(e)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、特に着色剤との相互作用を高め、分散安定性を向上する観点から、好ましくは1~25重量%、より好ましくは5~20重量%である。

(c)成分の含有量は、印字濃度向上の観点から、好ましくは5~98重量%、より好ましくは10~60重量%である。

30

(d)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5~40重量%、より好ましくは7~20重量%である。

(e)成分の含有量は、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+(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6~60重量%、より好ましくは10~50重量%である。[(a)成分+(e)成分]の合計含有量は、得られる分散体の分散安定性及び吐出性の観点から、好ましくは6~75重量%、より好ましくは13~50重量%である。また、[(a)成分+(d)成分+(e)成分]の合計含有量は、得られる分散体の分散安定性及び印字濃度の観点から、好ましくは6~60重量%、より好ましくは7~50重量%である。

40

また、[(a)成分/[(b)成分+(c)成分]]の重量比は、得られる分散体の分散安定性及び印字濃度の観点から、好ましくは0.01~1、より好ましくは0.02~0.67、更に好ましくは0.03~0.50である。

【0030】

(ポリマーの製造)

本発明に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。

50

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（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）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、MEK、MIBK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。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。

【0031】

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。

【0032】

本発明で用いられるポリマーの重量平均分子量は、印字濃度、光沢性及び着色剤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する。

本発明で用いられるポリマーは、(a)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。

【0033】

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)によって求めることができる。

$$\left\{ \frac{[\text{中和剤の重量(g)} / \text{中和剤の当量}]}{[\text{ポリマーの酸価(KOH mg/g)} \times \text{ポリマーの重量(g)} / (56 \times 1000)]} \right\} \times 100 \quad (3)$$

塩生成基がカチオン性基である場合は、下記式(4)によって求めることができる。

$$\left\{ \frac{[\text{中和剤の重量(g)} / \text{中和剤の当量}]}{[\text{ポリマーのアミン価(HCl mg/g)} \times \text{ポリマーの重量(g)} / (36.5 \times 1000)]} \right\} \times 100 \quad (4)$$

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MEK）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。

【 0 0 3 4 】

(顔料分散粒子の製造)

本発明で用いられる顔料分散粒子は、顔料がポリマーに含有されてなる粒子（以下、「顔料含有ポリマー粒子」ともいう）であることが好ましいが、顔料含有ポリマー粒子は、以下の工程（１）及び（２）を含む方法により、水分散体として得ることが好ましい。

工程（１）：ポリマー、有機溶媒、顔料、及び水を含有する混合物を、分散処理する工程

工程（２）：前記有機溶媒を除去し、顔料を含有する水分散体を得る工程

工程（１）では、まず、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。中和剤を用いて中和する場合の中和度には、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、水不溶性グラフトポリマーを予め中和しておいてもよい。

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、MEK、MIBK、ジエ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。有機溶媒は、水１００gに対する溶解量が２０ において、５g以上のものが好ましく、１０g以上のものが更に好ましく、より具体的には５～８０gのものが好ましく、１０～５０gのものが更に好ましい。特に、MEK、MIBKが好ましい。

【 0 0 3 5 】

工程（１）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、更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（１）の分散は、５～５０ で行うのが好ましく、１０～３５ で行うのが更に好ましい。

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攪拌装置を用いることができる。混合攪拌装置の中では、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〔株式会社荏原製作所、商品名〕、TKホモミクサー〔ブ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。これらの装置は複数を組み合わせることもできる。これらの中では、顔料を用いる場合に、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。

【 0 0 3 6 】

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して水系にすることで、顔料含有ポリマー粒子の水分散体を得ることができる。得られた該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、残存していてもよい。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。

得られた顔料含有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溶媒とする中に分散しているものである。ここで、顔料含有ポリマー粒子の形態は特に

10

20

30

40

50

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。

【0037】

(水系インク)

本発明のインクセットにおいて、水系インクとしては、顔料含有量の多いインク(A)と顔料含有量の少ないインク(B)の2種の同一色の水系インクを用い、インク(B)中の顔料分散粒子(好ましくは顔料含有ポリマー粒子(以下、同じ))の平均粒径は、インク(A)中の顔料分散粒子の平均粒径より大きいものである。

(水系インク(A))

インク(A)中の顔料分散粒子の平均粒径は、印字濃度を満足させると共に、インクのノズルでの目詰まりを引き起こさず、分散安定性、光沢の均一性を向上させる観点から、好ましくは30~80nm、より好ましくは40~80nm、更に好ましくは50~70nmである。

インク(A)中の顔料分散粒子のD10(散乱強度による粒径頻度分布における、小粒径側から累積して10%になる粒径の値)は、印字濃度及び製造のし易さの観点から、好ましくは10nm以上、より好ましくは20nm以上であり、顔料分散粒子のD90(散乱強度による粒径頻度分布における、小粒径側から累積して90%になる粒径の値)は、粗大粒子を減らして、分散体の保存安定性を高める観点から、好ましくは150nm以下、より好ましくは100nm以下である。

インク(A)中の顔料含有量は、印字濃度と保存安定性の観点から、好ましくは2.5~12重量%、より好ましくは3~10重量%、更に好ましくは3~8重量%である。

インク(A)中のポリマーと顔料の量比については、印字濃度を高める等の観点から、ポリマーに対する顔料の重量比(顔料/ポリマー)は、好ましくは50/50~90/10、より好ましくは50/50~80/20である。

水不溶性有機化合物を用いる場合は、インク(A)中の水不溶性有機化合物の含有量は、光沢の均一性を向上させる観点から、好ましくは0.2~3重量%、より好ましくは0.3~2重量%である。また、ポリマーを用いる場合は、インク(A)中のポリマー量に対する水不溶性有機化合物の含有量の比(水不溶性有機化合物量/ポリマー量)は、好ましくは0.1~3、より好ましくは0.2~2である。

【0038】

(水系インク(B))

インク(B)中の顔料分散粒子の平均粒径は、光沢の均一性を向上させ、光沢ムラを低減する観点から、好ましくは70~150nm、より好ましくは70~120nm、更に好ましくは70~110nmである。

インク(B)中の顔料分散粒子のD10は、印字濃度及び製造のし易さの観点から、好ましくは40nm以上、より好ましくは50nm以上であり、顔料分散粒子のD90は、粗大粒子を減らして、分散体の保存安定性を高める観点から、好ましくは250nm以下、より好ましくは200nm以下である。

インク(B)中の顔料含有量は、光沢の均一性を向上させる観点から、好ましくは0.1~5重量%、より好ましくは0.2~3重量%、更に好ましくは0.3~2重量%である。

インク(B)中のポリマーと顔料の量比については、印字濃度を高める等の観点から、ポリマーに対する顔料の重量比(顔料/ポリマー)は、好ましくは50/50~90/10、より好ましくは50/50~80/20である。

水不溶性有機化合物を用いる場合は、インク(B)中の水不溶性有機化合物の含有量は、光沢の均一性を向上させる観点から、好ましくは0.01~1重量%、より好ましくは0.05~0.5重量%である。また、ポリマーを用いる場合は、インク(B)中のポリマー量に対する水不溶性有機化合物の含有量の比(水不溶性有機化合物量/ポリマー量)は、好ましくは0.1~3、より好ましくは0.2~2である。

【0039】

インク(A)中とインク(B)中の顔料分散粒子の平均粒径の差は、光沢ムラを低減し、印字濃度と光沢の均一性を向上させる観点から、好ましくは10nm以上、より好ましくは20nm以上であり、製造上の観点から、好ましくは80nm以下、より好ましくは50nm以下であり、これらの観点から、好ましくは10~80nm、より好ましくは20~50nmである。

インク(A)中とインク(B)中の顔料分散粒子の平均粒径の比((A)/(B))は、光沢ムラを低減し、印字濃度と光沢の均一性を向上させる観点から、好ましくは0.3~0.9、より好ましくは0.4~0.8である。

なお、平均粒径、D10、D90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。測定溶液の濃度は、通常 5×10^{-3} 重量%程度で行う。

インク(A)とインク(B)の顔料含有量の差は、光沢ムラを低減し、印字濃度と光沢の均一性を向上させる観点から、好ましくは1重量%以上、より好ましくは2重量%、更に好ましくは3重量%以上であり、その上限は、好ましくは8重量%以下、より好ましくは7重量%以下、更に好ましくは6重量%以下である。これらの観点から、インク(A)とインク(B)の顔料含有量の差は、好ましくは1~8重量%、より好ましくは2~7重量%、更に好ましくは3~6重量%である。

インク(A)の顔料含有量とインク(B)の顔料含有量の比((A)/(B))は、光沢ムラを低減し、印字濃度と光沢の均一性を向上させる観点から、好ましくは2.5~10、より好ましくは3~8である。

【0040】

本発明のインクセットに用いられる水系インクは、顔料分散粒子の水分散体を、そのまま水を主媒体とする水系インクとして用いてもよいが、インクジェット記録用水系インクに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、防錆剤等を添加してもよい。

本発明のインクセットに用いられる水分散体及び水系インクは、水を主媒体とするもので、水の含有量は、好ましくは30~90重量%、より好ましくは40~80重量%である。

本発明のインクセットに用いられる水系インクの好ましい表面張力(20℃)は、好ましくは25~50mN/mであり、より好ましくは27~45mN/mである。

本発明のインクセットに用いられる水系インクの粘度(20℃)は、良好な吐出性を維持する観点から、好ましくは2~12mPa·s、より好ましくは2.5~10mPa·s、更に好ましくは2.5~6mPa·sである。

【0041】

(インクジェット記録方法)

本発明のインクジェット記録方法は、前記のインクセットを用いて写真用紙に印字するインクジェット記録方法であって、下記条件(I)及び(II)を満たす、インクジェット記録方法である。

条件(I)：デューティ90%以上では、インク(A)を主として用いて印字する。

条件(II)：デューティ60%以下では、インク(B)を主として用いて印字する。

インク(B)のデューティは、好ましくは30~60%、より好ましくは30~50%である。

本発明におけるデューティは、画像編集ソフトPhotoshop(Adobe社製、バージョン6.0)を用いて、RGBモードのファイル上で、シアン100%は描写色の設定を(R:0、G:255、B:255、S:100%)、マゼンタ100%は描写色の設定を(R:255、G:0、B:255、S:100%)とし、色の濃さはSの値を変えることで変更した。本発明におけるデューティとは、上記Sの値を表す。

ここで「主として用いて印字する」とは、例えば、インク（Ａ）とインク（Ｂ）との相対的関係をいい、「インク（Ａ）を主として用いて印字する」とは、インク（Ｂ）よりもインク（Ａ）の吐出量が多いことを意味する。

【００４２】

前記デューティは単位面積当たりの顔料の吐出量と相関があり、本発明の記録方法は、光沢ムラを低減する観点から、前記のインクセットを用いて写真用紙に印字するインクジェット記録方法であって、下記条件（Ⅲ）及び（Ⅳ）を満たすことを特徴とする。

条件（Ⅲ）：単位面積当たりの顔料の吐出量が $40 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上、好ましくは $50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上では、インク（Ａ）を主として用いて印字する。

条件（Ⅳ）：単位面積当たりの顔料の吐出量が、好ましくは $5 \sim 20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、更に好ましくは $5 \sim 15 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ では、インク（Ｂ）を主として用いて印字する。

ここで、単位面積当たりの顔料の吐出量とは、インク（Ａ）と（Ｂ）との顔料の合計の吐出量である。また、「主として」の意味は、前記と同じである。

顔料の吐出量は、印刷時のパス数を調整したり、ノズルから吐出される１滴あたりの液量を調整したり、インク中の顔料含有量を調整したり、前記パソコンのプログラム上で印刷する色〔レッド（Ｒ）、グリーン（Ｇ）、ブルー（Ｂ）〕の濃度（画像編集ソフトの濃度設定値）、すなわちデューティを調整することで変えることができる。

詳細には、各プリンターに対応したＲＧＢ値と顔料の吐出量との関係を求め、望まれる吐出量となるように、パソコン上でＲＧＢの濃度設定値を決定すればよい。

インクジェット記録を行う写真用紙（専用紙）は、空隙型インク受容層を有しているが、この空隙型インク受容層は、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）から構成されている。このような空隙型インク受容層を有する空隙型光沢媒体は公知であり、例えば、「インクジェットプリンターの応用と材料」（株式会社シーエムシー）の p 174 ~ p 181 に記載されている。

【実施例】

【００４３】

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「重量部」及び「重量％」の意味である。なお、ポリマーの重量平均分子量の測定は、以下の方法により行った。

（１）ポリマーの重量平均分子量の測定

溶媒として、 60 mmol/L のリン酸と 50 mmol/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、 $-M \times 2$ 本）、流速： 1 mL/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。

【００４４】

製造例１（ポリマーの製造）

反応容器内に、メチルエチルケトン 20 部及び重合連鎖移動剤（2 - メルカプトエタノール）0.03 部、表 1 に示すモノマー混合物の 200 部のうちその 10％を入れて混合し、窒素ガス置換を十分にを行い、混合溶液を得た。

一方、滴下ロートに、表 1 に示すモノマー混合物の残りの 90％を仕込み、前記重合連鎖移動剤 0.27 部、メチルエチルケトン 60 部及びラジカル重合開始剤（2, 2' - アゾビス（2, 4 - ジメチルバレロニトリル））1.2 部を入れて混合し、十分に窒素ガス置換を行い、混合溶液を得た。

窒素雰囲気下、反応容器内の混合溶液を攪拌しながら 65°C まで昇温し、滴下ロート中の混合溶液を 3 時間かけて徐々に滴下した。滴下終了から 65°C で 2 時間経過後、前記ラジカル重合開始剤 0.3 部をメチルエチルケトン 5 部に溶解した溶液を加え、更に 65°C で 2 時間、 70°C で 2 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 に示す。

【 0 0 4 5 】

なお、表 1 に示す化合物の詳細は、以下のとおりである。

・スチレンマクロマー：東亜合成株式会社製、商品名：A S - 6 (S) (5 0 % トルエン溶液) 数平均分子量：6 0 0 0、重合性官能基：メタクリロイルオキシ基

・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 = 1 2、末端：ヒドロキシ基）：日本油脂株式会社製、商品名：ブレンマー P P - 8 0 0

・ 4 3 P A P E - 6 0 0 B (フェノキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノメタクリレート、エチレンオキシド平均付加モル数 = 6、プロピレンオキシド平均付加モル数 = 6、末端：フェニル基)：日本油脂株式会社製、商品名：ブレンマー 4 3 P A P E - 6 0 0 B

10

【 0 0 4 6 】

【表 1】

表 1

		製造例1
モノマー 混合物 (固形分の 重量%)	(a) メタクリル酸	16
	(b) スチレンマクロマー	10
	(c) ベンジルメタクリレート	44
	(c) スチレンモノマー	10
	(d) ポリプロピレングリコールモノメタクリレート	10
	(d) 43PAPE-600B	10
得られたポリマーの重量平均分子量		99,800

20

【 0 0 4 7 】

調製例 1 (マゼンタインクの調製)

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 5 . 8 部をメチルエチルケトン 5 4 . 8 部に溶かし、その中に中和剤 (5 N 水酸化ナトリウム水溶液) 2 . 0 部 (中和度 8 0 %) 及びイオン交換水 1 5 2 部加えて塩生成基を中和し、これに更にキナクリドン顔料 (C . I . ピグメント・バイオレット 1 9、クラリアントジャパン株式会社製、商品名：Hostaperm Red E5B02) 1 7 . 3 部を加え、サンドミル (アイメックス社製、商品名：6 筒式サンドグラインダー、型番：T S G - 6 U) を用いて 2 0 で 2 時間混合分散した (分散メディア：ジルコニアビーズ、ビーズ平均粒径：0 . 0 5 m m、温度：2 0、分散メディア / 分散液体積比：6 5 / 3 5、回転数：2 0 0 0 r p m)。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 1 5 0 M P a の圧力で 5 パス分散処理した。

30

得られた分散液に、イオン交換水 1 5 0 部を加え、攪拌した後、減圧下で 6 0 でメチルエチルケトンを除去し、更に一部の水を除去し、5 μ m のフィルター (アセチルセルロース膜、外径：2 . 5 c m、富士フイルム株式会社製) を取り付けた容量 2 5 m L 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 1 8 % の顔料含有ポリマー粒子の水分散体を得た。

40

得られた顔料含有ポリマー粒子の水分散体 4 1 . 1 部に、水不溶性有機化合物 [フタル酸オクチルベンジル (株式会社ジェイ・プラス製、商品名：O B z P)] 1 部を混合、攪拌して水不溶性有機化合物をポリマー粒子中に含有させた。この混合液に、グリセリン 1 1 部、トリエチレングリコールモノブチルエーテル (T E G M B E) 7 部、サーフィノール 4 6 5 (日信化学工業株式会社製) 1 部、トリエタノールアミン 1 部、プロキセル X L 2 (アビシア株式会社製) 0 . 3 部、およびイオン交換水 3 7 . 6 部を混合し、得られた混合液を 1 . 2 μ m のフィルター (アセチルセルロース膜、外径：2 . 5 c m、富士フイルム株式会社製) を取り付けた容量 2 5 m L 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、表 2 に示すマゼンタインク M (A) 及び M (a) を得た。

【 0 0 4 8 】

50

調製例 2 (ライトマゼンタインクの調製)

調製例 1 において、サンドミルの回転数を 1 5 0 0 r p m、混合分散時間を 0 . 5 時間に変更し、表 2 に示す配合に変更した以外は、調製例 1 と同様に処理して、表 2 に示すライトマゼンタインク M (B) を得た。

調製例 3 (ライトマゼンタインクの調製)

調製例 1 において、表 2 に示す配合に変更した以外は、調製例 1 と同様に処理して、表 2 に示すライトマゼンタインク M (b) を得た。

【 0 0 4 9 】

調製例 4 (シアンインクの調製)

調製例 1 において、顔料を銅フタロシアニン顔料 (C . I . ピグメント・ブルー 1 5 : 4 、東洋インキ製造株式会社製、商品名 : LIONOGEN BLUE LX-4033) に変更した以外は、調製例 1 と同様に処理して、表 2 に示すシアンインク C (A) 及び C (a) を得た。

調製例 5 (ライトシアンインクの調製)

調製例 4 において、サンドミルの回転数を 1 5 0 0 r p m、混合分散時間を 0 . 5 時間に変更し、表 2 に示す配合に変更した以外は、調製例 4 と同様に処理して、表 2 に示すライトシアンインク C (B) を得た。

調製例 6 (ライトシアンインクの調製)

調製例 4 において、表 2 に示す配合に変更した以外は、調製例 4 と同様に処理して、表 2 に示すライトシアンインク C (b) を得た。

【 0 0 5 0 】

実施例 1 ~ 2 及び比較例 1 ~ 2

表 2 に示すように、調製例 1 で得られたマゼンタインク、調製例 2 ~ 3 で得られたライトマゼンタインク、調製例 4 で得られたシアンインク、及び調製例 5 ~ 6 で得られたライトシアンインクを用いて、下記の方法で写真用紙に印字し、印字物の光沢ムラを評価した。結果を表 2 に示す。

なお、表 2 において、M はマゼンタインクヘッド、L M はライトマゼンタインクヘッド、C はシアンインクヘッド、L C はライトシアンインクヘッドを表す。例えば、実施例 1 では、インク (A) として、マゼンタインクヘッドに調製例 1 で得られたマゼンタインク M (A) をセットし、インク (B) として、ライトマゼンタインクヘッドに調製例 2 で得られたライトマゼンタインク M (B) をセットしたことを表す。

【 0 0 5 1 】

(1) 光沢ムラの評価

市販の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、型番 : P M - G 7 2 0 、 piezo 方式) を用い、市販のインクジェット写真用紙 (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) に、デューティ 1 0 ~ 1 0 0 % まで印字し [印字条件 = 用紙種類 : E P S O N 写真用紙、モード設定 : フォト] 、評価画像の作成した後、2 5 で 2 4 時間放置後、2 0 ° の光沢度を光沢計 (日本電色工業株式会社製、商品名 : HANDY GLOSSMETER、品番 : P G - 1) で 5 回測定し、平均値を求めた。

得られた光沢度の最大値と最小値の差を光沢ムラとして求めた。たとえば、実施例 1 では、光沢度の最大値は 9 7 であり、最小値は 4 4 であるので、光沢ムラはその差である 5 3 である。これに対して、比較例 1 では、光沢度の最大値は 1 5 1 であり、最小値は 5 1 であるので、光沢ムラはその差である 1 0 0 である。なお、光沢ムラの値が小さいほど光沢性の均一性が高いために高画質と言える。

評価画像は、画像編集ソフト P h o t o s h o p (A d o b e 社製、バージョン 6 . 0) を用いて作成した。R G B モードのファイル上で、シアン 1 0 0 % は描写色の設定を (R : 0 、 G : 2 5 5 、 B : 2 5 5 、 S : 1 0 0 %) 、マゼンタ 1 0 0 % は描写色の設定を (R : 2 5 5 、 G : 0 、 B : 2 5 5 、 S : 1 0 0 %) とし、デューティ (D u t y) は S 値を変えることで変更した。

【 0 0 5 2 】

マゼンタインクとライトマゼンタインクの各インク吐出量、シアンインクとライトシア

10

20

30

40

50

ンインクの各インク吐出量 (mg / cm^2) は、表 3 - 1 に示すとおりであり、マゼンタインクとライトマゼンタインクの各顔料吐出量、シアンインクとライトシアンインクの各顔料吐出量 (= インク吐出量 \times 顔料の含有量、 $\mu\text{g} / \text{cm}^2$) は、表 3 - 2 に示すとおりである。単位面積当たりのインクの吐出量は、マゼンタインクとライトマゼンタインクの合計の吐出量、シアンインクとライトシアンの合計の吐出量であり、単位面積当たりの顔料の吐出量は、マゼンタインクとライトマゼンタインクの各顔料の合計の吐出量、シアンインクとライトシアンの各顔料の合計の吐出量である。

【 0 0 5 3 】

【表 2】

表 2

インクセット (インク) (ヘッド)	実施例1		比較例1		実施例2		比較例2	
	インクM(A) M	インクM(B) LM	インクM(a) M	インクM(b) LM	インクC(A) C	インクC(B) LC	インクC(a) C	インクC(b) LC
水系インクの調製例	調製例 1	調製例 2	調製例 1	調製例 3	調製例 4	調製例 5	調製例 4	調製例 6
顔料含有ポリマー粒子 の平均粒径 (nm)	63	99	63	63	51	80	51	51
顔料の含有量 (wt%)	5.5	1.25	5.5	1.25	4	0.8	4	0.8
水分散体の含有量 (部)	41.1	9.3	41.1	9.3	29.3	5.9	29.3	5.9
水不溶性有機化合物 (部)	1	0.22	1	0.22	1	0.2	1	0.2
グリセリン (部)	11	26	11	26	15	25	15	25
TEGMBE (部)	7	7	7	7	7	7	7	7
サーフィノール465 (部)	1	1	1	1	1	1	1	1
トリエタノールアミン (部)	1	1	1	1	1	1	1	1
プロキセルXL2 (部)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
イオン交換水 (部)	37.6	55.18	37.6	55.18	45.4	59.6	45.4	59.6
光沢 度	デューティ 100%のとき	76	55	57	69			
	デューティ 90%のとき	78	81	54	69			
	デューティ 80%のとき	89	87	66	76			
	デューティ 70%のとき	76	88	62	81			
	デューティ 60%のとき	81	102	65	99			
	デューティ 50%のとき	85	134	97	134			
	デューティ 40%のとき	97	151	95	123			
	デューティ 30%のとき	95	134	88	82			
	デューティ 20%のとき	74	95	59	56			
	デューティ 10%のとき	44	51	35	33			
光沢ムラ *1	53	100	62	101				

*1: 光沢度の最大値と最小値の差

【 0 0 5 4 】

【表 3】

表 3-1

	インク吐出量 (mg/cm ²)					
インクセット(ヘッド)	M	LM	合計の吐出量	C	LC	合計の吐出量
デューティ 100%のとき	1.51	0.00	1.51	1.45	0.00	1.45
デューティ 90%のとき	1.24	0.27	1.51	1.11	0.35	1.46
デューティ 80%のとき	0.60	1.13	1.73	0.48	1.22	1.70
デューティ 70%のとき	0.32	1.65	1.97	0.30	1.23	1.53
デューティ 60%のとき	0.14	1.43	1.57	0.11	1.24	1.35
デューティ 50%のとき	0.03	1.23	1.26	0.01	1.02	1.03
デューティ 40%のとき	0.00	0.90	0.90	0.00	0.68	0.68
デューティ 30%のとき	0.00	0.57	0.57	0.00	0.43	0.43
デューティ 20%のとき	0.00	0.33	0.33	0.00	0.25	0.25
デューティ 10%のとき	0.00	0.19	0.19	0.00	0.12	0.12

10

表 3-2

	顔料吐出量 (μg/cm ²)					
インクセット(ヘッド)	M	LM	合計の吐出量	C	LC	合計の吐出量
デューティ 100%のとき	83.05	0.00	83.05	58.00	0.00	58.00
デューティ 90%のとき	68.20	3.38	71.58	44.40	2.80	47.20
デューティ 80%のとき	33.00	14.13	47.13	19.20	9.76	28.96
デューティ 70%のとき	17.60	20.63	38.23	12.00	9.84	21.84
デューティ 60%のとき	7.70	17.88	25.58	4.40	9.92	14.32
デューティ 50%のとき	1.65	15.38	17.03	0.40	8.16	8.56
デューティ 40%のとき	0.00	11.25	11.25	0.00	5.44	5.44
デューティ 30%のとき	0.00	7.13	7.13	0.00	3.44	3.44
デューティ 20%のとき	0.00	4.13	4.13	0.00	2.00	2.00
デューティ 10%のとき	0.00	2.38	2.38	0.00	0.96	0.96

20

30

【0055】

表 2 から、実施例 1 ~ 2 のインクセットは、比較例 1 ~ 2 のインクセットに比べて、光沢の均一性が優れていることが分かる。

また、表 2 及び表 3 から、デューティが 30 ~ 60 %、すなわち顔料吐出量（インク（A）と（B）の各顔料の合計量）が 5 ~ 20 μg/cm² 付近では、顔料含有量は少ないが平均粒径の大きいインク（B）の吐出量が多く、写真用紙上に吐出されたドットの高さがほぼ均一になって並ぶので、光沢の均一性が高くなることが分かる。

40

すなわち、デューティが低～中領域を印刷する際に、顔料含有量は少ないが平均粒径の大きいインク（B）を主として用い、デューティが高い領域を印刷するには、顔料含有量が多く平均粒径の小さいインク（A）を主として用いることで光沢ムラが低減したことを示している。

フロントページの続き

審査官 吉田 邦久

(56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 1 0 7 4 2 7 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 1 5 2 2 4 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 9 D 1 1 / 0 0
B 4 1 J 2 / 0 1
B 4 1 M 5 / 0 0