

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4911353号  
(P4911353)

(45) 発行日 平成24年4月4日(2012.4.4)

(24) 登録日 平成24年1月27日(2012.1.27)

(51) Int.Cl.	F I
<b>C09D 11/00 (2006.01)</b>	C09D 11/00
<b>C09D 11/10 (2006.01)</b>	C09D 11/10
<b>B41M 5/00 (2006.01)</b>	B41M 5/00 A
<b>B41J 2/01 (2006.01)</b>	B41M 5/00 E
	B41J 3/04 101Y

請求項の数 11 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2007-127187 (P2007-127187)	(73) 特許権者	000002369
(22) 出願日	平成19年5月11日(2007.5.11)		セイコーエプソン株式会社
(62) 分割の表示	特願2003-8763 (P2003-8763) の分割		東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
原出願日	平成15年1月16日(2003.1.16)	(74) 代理人	100079108
(65) 公開番号	特開2007-291399 (P2007-291399A)		弁理士 稲葉 良幸
(43) 公開日	平成19年11月8日(2007.11.8)	(74) 代理人	100080953
審査請求日	平成19年5月22日(2007.5.22)		弁理士 田中 克郎
(31) 優先権主張番号	特願2002-73165 (P2002-73165)	(74) 代理人	100093861
(32) 優先日	平成14年3月15日(2002.3.15)		弁理士 大賀 真司
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	小金平 修一
			長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
		(72) 発明者	竹本 清彦
			長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 クリアインク組成物、インクセット、及びこれを用いたインクジェット記録方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリマー微粒子を含み、かつ、着色剤を含まないクリアインク組成物であって、  
前記ポリマー微粒子が、(ii)変性ポリプロピレンエマルジョンと、(i)スルホン酸基含有重合体、(iii)エチレン性不飽和カルボン酸単量体及びこれと共重合可能なその他の単量体をアルコール性水酸基含有水溶性高分子化合物又は共重合性界面活性剤の存在下で重合して得られる共重合体、及び(iv)粒子径70nm以上の乳化型樹脂、からなる群より選ばれる少なくとも1種と、を含み、

前記変性ポリプロピレンエマルジョンが、重量平均分子量(Mw)が1000以上、50000以下のポリプロピレンを不飽和カルボン酸又はその無水物で変性させた後、これを塩基性化合物及び乳化剤の存在下で水中に分散させて得たものである、クリアインク組成物。

【請求項2】

前記スルホン酸基含有重合体が、ジエン系スルホン酸基含有重合体及び/又は非ジエン系スルホン酸基含有重合体である、請求項1記載のクリアインク組成物。

【請求項3】

前記非ジエン系スルホン酸基含有重合体が、アクリル系スルホン酸基含有重合体である、請求項1又は2に記載のクリアインク組成物。

【請求項4】

前記ポリマー微粒子は、酸価が100以上である請求項1~3のいずれかに記載のクリ

アインク組成物。

【請求項 5】

前記ポリマー微粒子は、重量平均分子量 (Mw) が 8000 以上、2 万以下であり、ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>; JIS K6900 に従い測定) が 5 以上、50 以下である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のクリアインク組成物。

【請求項 6】

前記ポリマー微粒子の最低造膜温度 (MFT) が 20 以下である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のクリアインク組成物。

【請求項 7】

前記ポリマー微粒子の粒子径が 70 nm 以下である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のクリアインク組成物。

10

【請求項 8】

前記不飽和カルボン酸が、マレイン酸及び / 又は無水マレイン酸である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のクリアインク組成物。

【請求項 9】

前記アルコール性水酸基含有水溶性高分子化合物が、ビニルアルコール系重合体である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のクリアインク組成物。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のクリアインク組成物と、少なくともイエローインク組成物と、マゼンタインク組成物と、シアンインク組成物とを備えるインクセット。

20

【請求項 11】

ポリマー微粒子を含み、かつ、0.4 重量% 以下の着色剤を含むクリアインク組成物と、少なくともイエローインク組成物と、マゼンタインク組成物と、シアンインク組成物とを備えるインクセットであって、

前記ポリマー微粒子が、(ii) 変性ポリプロピレンエマルジョンと、(i) スルホン酸基含有重合体、(iii) エチレン性不飽和カルボン酸単量体及びこれと共重合可能なその他の単量体をアルコール性水酸基含有水溶性高分子化合物又は共重合性界面活性剤の存在下で重合して得られる共重合体、及び (iv) 粒子径 70 nm 以上の乳化型樹脂、からなる群より選ばれる少なくとも 1 種と、を含み、

前記変性ポリプロピレンエマルジョンが、重量平均分子量 (Mw) が 1000 以上、5000 以下のポリプロピレンを不飽和カルボン酸又はその無水物で変性させた後、これを塩基性化合物及び乳化剤の存在下で水中に分散させて得たものである、インクセット。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、クリアインク組成物、インクセット、インクカートリッジ、インクジェット記録方法、及び記録物に関し、特に、記録画像の発色性及び光沢性に優れた記録物を提供し得る、インクセット等に関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録方法は、インク組成物の小滴を飛翔させ、これを紙等の記録媒体に付着させて記録を行う印刷方法である。この方法は、比較的安価な装置を用いながら、解像度が高く鮮明な画像を高速に印刷することができるという特徴を有する。

40

【0003】

従来より、このインクジェット記録方法による記録に用いるためのインク組成物を備えたインクセットが種々提案されている。

【0004】

近年は、より高品位な記録画像への要求が高まってきており、このため、記録画像の発色性及び光沢性を一層向上させる種々の工夫がなされている。

【0005】

50

しかしながら、記録画像の発色性及び光沢性に十分優れた記録物は提供されていない。

【0006】

例えば、変性ポリプロピレンを含む印刷インキ用バインダー（特許文献1参照）や、変性ポリプロピレンを含むカラー顔料インク（特許文献2参照）等が従来提案されているが、これらはクリアインクとは異なるものであり、記録画像の発色性及び光沢性を向上させるものではない。

【0007】

また、記録画像の光沢性を向上させるための技術として、例えば、特開2001-277488号では2種以上の濃度の異なる黒色インクと着色剤を含まないインクを用い、黒色インクの新字部のみ着色剤を含まないインクを使用する記録方法が提案されているが、この方法では、カラー画像が得られないばかりでなく、記録画像の発色性及び光沢性を十分に向上させることができないという問題がある。

【0008】

【特許文献1】特開平8-12913号

【特許文献2】特開平9-31386号

【特許文献3】特開2001-277488号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

従って、本発明の目的は、記録画像の発色性及び光沢性に優れたカラーの記録物を提供し得る、クリアインク組成物、インクセット、インクカートリッジ、インクジェット記録方法、及び記録物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、鋭意検討した結果、ある特定構造のポリマー微粒子を含み、かつ、着色剤を含まないクリアインク組成物と、少なくともイエローインク組成物と、マゼンタインク組成物と、シアンインク組成物とを備えるインクセットを用いることにより、記録画像の発色性及び光沢性に優れた記録物が得られることを知見した。

【0011】

すなわち、本発明のクリアインク組成物は、上記インクセットに有用であって、ポリマー微粒子を含み、かつ、着色剤を含まないことを特徴とする。

【0012】

前記ポリマー微粒子は、(i)スルホン酸基含有重合体（ゾル型樹脂）、(ii)変性ポリプロピレンエマルジョン、(iii)エチレン性不飽和カルボン酸単量体及びこれと共重合可能なその他の単量体をアルコール性水酸基含有水溶性高分子化合物又は共重合性界面活性剤の存在下で重合して得られる共重合体、及び(iv)粒子径70nm以上の乳化型樹脂、からなる群より選ばれる少なくとも1種のポリマー微粒子であることが好ましい。

【0013】

特に、(i)～(iv)のいずれかをポリマー微粒子として含む場合、(i)と(ii)の双方をポリマー微粒子として含む場合、並びに(ii)と(iii)の双方をポリマー微粒子として含む場合が好ましい。本発明のインクセットは、上記のいずれかに記載のクリアインク組成物と、少なくともイエローインク組成物と、マゼンタインク組成物と、シアンインク組成物とを備えることを特徴とする。

【0014】

あるいは、本発明のインクセットは、ポリマー微粒子を含み、かつ、0.4重量%以下の着色剤を含むクリアインク組成物と、少なくともイエローインク組成物と、マゼンタインク組成物と、シアンインク組成物とを備えることを特徴とする。

【0015】

上記インクセットは、インクジェット記録に用いられる。

【0016】

10

20

30

40

50

本発明のインクカートリッジは、上記インクセットを収容したものである。

【0017】

また、本発明のインクジェット記録方法は、上記クリアインク組成物、イエローインク組成物、マゼンタインク組成物、及びシアンインク組成物を用いて、あるいは、上記インクセットを用いて、各インク組成物を記録媒体に付着させて記録を行うことを特徴とする。

【0018】

ここで、「duty」とは、下式で算出される値である。

$$\text{duty}(\%) = \text{実印字ドット数} / (\text{縦解像度} \times \text{横解像度}) \times 100$$
 (式中、「実印字ドット数」は単位面積当たりの実印字ドット数であり、「縦解像度」及び「横解像度」はそれぞれ単位面積当たりの解像度である。duty 100%とは、画素に対する単色の最大インク重量を意味する。)

【発明の効果】

【0019】

本発明のインク組成物、インクセット、インクカートリッジ、及びインクジェット記録方法によれば、記録画像の発色性及び光沢性に優れた高画質な画像を得ることができる。本発明のインクセット等を用いることにより、特に、光沢紙を用いた場合、カラーインク組成物による非印字部分及び低duty部分にクリアインク組成物を印字することができ、非印字部分及び低duty部分の光沢性を向上させることができる。したがって、本発明のインクセット等を用いることにより、ムラのない良好な光沢の状態を実現することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明のクリアインク組成物ないしはインクセットの好ましい実施形態について説明する。

【0021】

本発明のインクセットは、特定構造のポリマー微粒子を含み、かつ、着色剤を含まないクリアインク組成物と、少なくともイエローインク組成物と、マゼンタインク組成物と、シアンインク組成物とを備える。

【0022】

本発明のインクセットは、クリアインク組成物をカラーインク組成物と別に備えているので、これを用いて記録することにより、発色性及び光沢性に優れた記録画像を得ることができる。特に、専用紙を用いた場合において、カラーインク組成物による非印字部分及び低duty部分にクリアインク組成物を印字することができ、非印字部分及び低duty部分の光沢性を向上させることができる。また、クリアインク組成物を印字することにより、カラーインク組成物を均一に付着させることができ発色性が向上する。特に、普通紙において白ぬけを防止することができるとともに、低明度・高彩度を実現できるので色再現性が著しく向上する。色再現性が向上するため、普通紙に付着させるカラーインク重量又はカラーインクの顔料含有量を低減させることができる。したがって、本発明のインクセットを用いることにより、専用紙における光沢性向上と普通紙における発色性向上とを同時に実現することができる。

【0023】

このように、本発明のクリアインク組成物は、インクセットとして用いたときに有用なものであり、さらに貯蔵性にも優れている。

【0024】

前記ポリマー微粒子は、クリアインク組成物中においてエマルジョンを形成してコロイド分散することが好ましい。すなわち、ポリマー微粒子は、エマルジョンの形でクリアインク組成物中に添加されるのが好ましい。

【0025】

ポリマー微粒子がクリアインク組成物中においてエマルジョンを形成してコロイド分散することにより、クリアインク組成物の透明性が増すので、より高品位な記録画像が得ら

10

20

30

40

50

れる。

【0026】

前記ポリマー微粒子は、光沢性向上及び記録画像の安定性向上の観点からは、(i)スルホン酸基含有重合体(ゾル型樹脂)、(ii)変性ポリプロピレンエマルジョン、(iii)エチレン性不飽和カルボン酸単量体及びこれと共重合可能なその他の単量体をアルコール性水酸基含有水溶性高分子化合物又は共重合性界面活性剤の存在下で重合して得られる共重合体、及び(iv)粒子径70nm以上の乳化型樹脂、からなる群より選ばれる少なくとも1種のポリマー微粒子であることが好ましい。

(i)前記スルホン酸基含有重合体は、ジエン系スルホン酸基含有重合体及び/又は非ジエン系スルホン酸基含有重合体であることが好ましい。

10

【0027】

前記スルホン酸基含有重合体は、以下のモノマーを単独又は共重合して得た重合体又は共重合体をスルホン化処理して得たもの(特開平11-217525号公報を参照)、または、スルホン化されたモノマーを単独又は共重合して得た重合体であり、ジエン系モノマーを必須成分とするジエン系スルホン酸基含有重合体とジエンモノマーを必須成分としない非ジエン系スルホン酸基含有重合体とがある。

【0028】

前記ジエン系スルホン酸基含有重合体を得るために使用されるモノマーとしては、ジエン系モノマーと、ジエン系モノマーと併用できる他のモノマーとがある。

【0029】

ジエン系モノマーとしては、炭素数が4~10のジエン系化合物で、例えば、1,3-ブタジエン、1,2-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,2-ペンタジエン、2,3-ペンタジエン、イソプレン、1,2-ヘキサジエン、1,3-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、2,3-ヘキサジエン、2,4-ヘキサジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、1,2-ヘプタジエン、1,3-ヘプタジエン、1,4-ヘプタジエン、1,5-ヘプタジエン、1,6-ヘプタジエン、2,3-ヘプタジエン、2,5-ヘプタジエン、3,4-ヘプタジエン、3,5-ヘプタジエン、シクロヘプタジエン等を挙げることができる。これらのジエン系モノマーは1種または2種以上を併用して用いることができる。

20

【0030】

ジエン系モノマーと併用できる他のモノマーとしては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、ビニルナフタレンなどの芳香族モノマー、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチルなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸等のモノ或いはジカルボン酸またはジカルボン酸の無水物、(メタ)アクリロニトリルなどのビニルシアン化合物、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルメチルエチルケトン、酢酸ビニル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸グリシジルなどの不飽和化合物が挙げられる。これらの他のモノマーは1種または2種以上を併用して用いることができる。

30

【0031】

これらの他のモノマーを併用する場合には、ジエン系モノマーの使用量は、好ましくは0.5重量%以上、より好ましくは1重量%以上、更に好ましくは5重量%以上である。

40

【0032】

上記のジエン系モノマー又はジエン系モノマーと併用できる他のモノマーとを共重合して得られるジエン系共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体を含め如何なる共重合体であっても良い。

【0033】

好ましい重合体としては、例えば、イソプレン単独重合体、ブタジエン単独重合体、イソプレン-スチレンランダム共重合体、イソプレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレン三元ブロック共重合体、ブタジエン-スチレンランダム共重合

50

体、ブタジエン - スチレンブロック共重合体、スチレン - ブタジエン - スチレンブロック共重合体、スチレン - ブタジエン - スチレン三元ブロック共重合体、エチレン - プロピレン - ジエン三元ブロック共重合体等が挙げられる。より好ましい共重合体としては、例えば、イソプレン - スチレンブロック共重合体、スチレン - イソプレン - スチレン三元ブロック共重合体、ブタジエン - スチレンブロック共重合体、スチレン - ブタジエン - スチレンブロック共重合体、スチレン - ブタジエン - スチレン三元ブロック共重合体等が挙げられる。

【0034】

本発明で使用されるジエン系スルホン酸基含有重合体は、上記のジエン系重合体及び/又はその前駆モノマーに基づく残存二重結合の一部又は全部を水添して得られる重合体を、公知のスルホン化方法、例えば、日本化学会編集、新実験化学講座(14巻III.1773頁)又は特開平2-227403号公報等に記載された方法によってスルホン化されたものであってもよい。

10

【0035】

スルホン化剤としては、無水硫酸、硫酸、クロルスルホン酸、発煙硫酸、亜硫酸水素塩(Li塩, Na塩, K塩, Rb塩, Cs塩等)等が挙げられる。スルホン化剤の量は、上記重合体1モルに対して、好ましくは、無水硫酸換算で0.005~1.5モル、より好ましくは、0.01~1.0モルである。

【0036】

前記ジエン系スルホン酸基含有重合体は、次に、上記のようにしてスルホン化された生成物に水及び/又は塩基性化合物を作用させて得られた状態で使用されるのが好ましい。塩基性化合物としては、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属のアルコキシド、アルカリ金属の炭酸塩、アンモニア水、有機金属化合物、アミン類などが挙げられる。塩基性化合物は、1種または2種以上を併用して用いることができる。塩基性化合物の使用量は、使用したスルホン化剤1モルに対して、2モル以下、好ましくは、1.3モル以下である。

20

【0037】

非ジエン系スルホン酸基含有重合体を得るために使用されるモノマーとしては、例えば、アリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、又はイソブチレンと三酸化イオウとを反応させて得られるメタクリルスルホン酸等のビニルモノマー、あるいはp-スチレンスルホン酸ナトリウム等のスチレン系単量体(例えば、東ソ(株)製、スピロマー)、あるいは一般式 $CH_2=C(CH_3)-COO(AO)_nSO_3Na$ (A:低級アルキレン基)で表わされるメタクリル酸エステル系単量体(例えば、三洋化成(株)製、エレミノールRS-30)のようなスルホン基を有するモノマー、及び前記モノマーのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等が挙げられる。

30

【0038】

非ジエン系スルホン酸基含有重合体は、上記スルホン酸基を有するモノマーにスルホン酸基を含有しないモノマーを共重合させることによっても得られる。

【0039】

共重合可能な他のモノマーとしては、スチレン、エチルビニルベンゼン、-メチルスチレン、フルオロスチレン、ビニルピリン等の芳香族モノビニル化合物、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、-メタクリロイルオキシエチルヒドロジエンフタレート、N,N'-ジメチルアミノエチルアクリレート等のアクリル酸エステルモノマー、2-エチルヘキシルメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、N,N'-ジメチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等のメタクリル酸エステルモノマー、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物、シリコン変性モノマー、マクロモノマー等を挙げることができる。更に、ブタジエン、イソプレンなどの共役二重結合化合物や酢酸ビニル等のビニルエステル化合物、4-メチル-1-ペンテン、その他の-オレフィ

40

50

ン化合物が挙げられる。共重合可能なモノマーのうちでは、スチレン、メチルメタクリレート、アクリロニトリルが好ましい。

【0040】

共重合可能なモノマーの使用量は、重合性モノマーの通常1～93重量%、好ましくは、5～80重量%である。

【0041】

非ジエン系スルホン酸基含有重合体は、上記のスルホン酸基含有モノマー又は、スルホン酸基含有モノマーと共重合可能な他のモノマーとを、例えば、水あるいは有機溶媒などの重合用溶媒の中で、ラジカル重合開始剤、連鎖移動剤等を使用してラジカル重合する。

【0042】

上記の非ジエン系モノマーを共重合して得られる非ジエン系スルホン酸基含有重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体を含め如何なる共重合体であっても良い。

【0043】

非ジエン系スルホン酸基含有重合体としては、特に、アクリル系スルホン酸基含有重合体が好ましい。

【0044】

前記ポリマー微粒子は、光沢性向上及び記録画像の安定性向上の観点からは、酸価が100以上であることが好ましい。前記ポリマー微粒子は、光沢性向上及び記録画像の安定性向上の観点からは、重量平均分子量(Mw)が8000以上、2万以下であり、ガラス転移温度(Tg; JIS K6900に従い測定)が50以上、50以下であることが好ましい。前記ポリマー微粒子の最低造膜温度(MFT)は、光沢性向上及び記録画像の安定性向上の観点からは、20以下であることが好ましい。前記ポリマー微粒子の粒子径は70nm以下であることが好ましい。より好ましくは、20nm以上、70nm以下である。ポリマー微粒子径がこの範囲内であると、水中においてポリマー微粒子がエマルジョンを形成し易くなり、透明性の高いクリアインク組成物が得られ、高品位な記録画像が得られる。

(ii) 前記変性ポリプロピレンエマルジョンは、光沢性向上及び記録画像の安定性向上の観点からは、重量平均分子量(Mw)が1000以上、50000以下のポリプロピレンを不飽和カルボン酸又はその無水物で変性させた後、これを塩基性化合物及び乳化剤の存在下で水中に分散させて得たものであることが好ましい。前記不飽和カルボン酸は、マレイン酸及びノ又は無水マレイン酸であることが好ましい。

【0045】

本発明の変性ポリプロピレンエマルジョンとしては、低分子量ポリプロピレンを、加熱反応又は有機過酸化物を用いた公知の方法等で変性して得られたものが挙げられる。例えば、不活性ガス雰囲気中、低分子量ポリプロピレンを芳香族系溶剤又は塩素系溶剤の存在下で、あるいは、パーオキシド類ラジカル発生触媒の存在下で、加熱溶解し、不飽和カルボン酸又はその無水物をグラフトさせて変性して得られる。

(iii) 前記エチレン性不飽和カルボン酸単量体及びこれと共重合可能なその他の単量体をアルコール性水酸基含有水溶性高分子化合物又は共重合性界面活性剤の存在下で重合して得られる共重合体(当該共重合体は「アルカリ可溶型樹脂」でもある)は、光沢性向上及び記録画像の安定性向上の観点からは、酸価が40以下であることが好ましい。前記共重合体は、塩基によってpHが調整されていることが好ましい。前記塩基は無機塩基であることが好ましい。前記無機塩基は、アルカリ金属水酸化物又はアルカリ土類金属水酸化物であることが好ましい。

【0046】

前記共重合体のガラス転移温度(Tg; JIS K6900に従い測定)は、光沢性向上及び記録画像の安定性向上の観点からは、70以下であることが好ましい。より好ましくは50以下であり、さらに好ましくは10以下である。

【0047】

具体的には、水溶性高分子化合物のうち、分子量1,000当たりアルコール性水酸基

10

20

30

40

50

を5～25個含有しているものが好ましく、例えば、ポリビニルアルコールやその各種変性物等のビニルアルコール系重合体；酢酸ビニルとアクリル酸、メタクリル酸又は無水マレイン酸との共重合体の醜化物；アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、アルキルヒドロキシアルキルセルロース等のセルロース誘導体；アルキル澱粉、カルボキシメチル澱粉、等の澱粉誘導体；アラビアゴム、トラガントゴム；ポリアルキレングリコール等を挙げることができる。これらのアルコール性水酸基含有水溶性高分子化合物は、1種もしくは2種以上で使用することができる。

【0048】

前記アルコール性水酸基含有水溶性高分子化合物は、光沢性向上及び記録画像の安定性向上の観点からは、ビニルアルコール系重合体であることが好ましい。

10

【0049】

前記エチレン性不飽和カルボン酸単量体は、例えば、アクリル酸、メタクリル酸等のエチレン性不飽和モノカルボン酸単量体；イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、ブテントリカルボン酸等のエチレン性不飽和多価カルボン酸単量体；フマル酸モノブチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノ-2-ヒドロキシプロピル等のエチレン性不飽和多価カルボン酸の部分エステル単量体；無水マレイン酸、無水シストラコン酸等の多価カルボン酸無水物等を挙げることができる。これらの単量体は、1種もしくは2種以上で使用することができる。

【0050】

前記エチレン性不飽和カルボン酸単量体は、光沢性向上及び記録画像の安定性向上の観点からは、アクリル酸又はメタクリル酸であることが好ましい。

20

【0051】

前記エチレン性不飽和カルボン酸単量体と共重合可能なその他の単量体は、特に限定されず、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレンなどの芳香族ビニル単量体；(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n-アミル、(メタ)アクリル酸イソアミル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸グリシジル等の(メタ)アクリル酸エステル単量体；(メタ)アクリロニトリル等のシアノ基含有エチレン性不飽和単量体；アリルグリシジルエーテル等のエチレン性不飽和グリシジルエーテル単量体；(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド等のエチレン性不飽和アミド単量体；1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン等の共役ジエン単量体；酢酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル単量体などが挙げられる。これらの単量体は、1種もしくは2種以上で使用することができる。

30

【0052】

前記エチレン性不飽和カルボン酸単量体と共重合可能なその他の単量体は、光沢性向上及び記録画像の安定性向上の観点からは、エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体であることが好ましい。前記共重合性界面活性剤は、分子中に1個以上の重合可能なビニル基を有する界面活性剤であり、例えば、プロペニル-2-エチルヘキシルスルホコハク酸エステルナトリウム、(メタ)アクリル酸ポリオキシエチレン硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルプロペニルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩、(メタ)アクリル酸ポリオキシエチレンエステル燐酸エステル等のアニオン性重合性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルベンゼンエーテル(メタ)アクリル酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル(メタ)アクリル酸エステル等のアニオン性重合性界面活性剤を挙げることができる。これらの中では、単量体の乳化分散性能および単量体との共重合性のバランスが優れている点で、ポリオキシエチレンアルキルプロペニルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩が好ましい。これらの共重合性界面活性剤は、1種もしくは2種以上で使用することができる。

40

50

## 【 0 0 5 3 】

前記ポリマー微粒子の重量平均分子量 ( M w ) は、光沢性向上及び記録画像の安定性向上の観点からは、1 0 0 0 以上、1 0 0 万以下であることが好ましく、より好ましくは、8 0 0 0 以上、2 万以下である。なお、アルカリ可溶型樹脂の重量平均分子量を調節するために、必要に応じて連鎖移動剤を重合時に使用することができる。

## 【 0 0 5 4 】

前記ポリマー微粒子の p H は、光沢性向上及び記録画像の安定性向上の観点からは、8 以上、1 1 以下であることが好ましく、さらには、9 以上、1 0 以下であることが好ましい。

## 【 0 0 5 5 】

前記ポリマー微粒子の濁度は、光沢性向上及び記録画像の安定性向上の観点からは、3 0 m g / L 以下であることが好ましい。前記ポリマー微粒子の最低造膜温度 ( M F T ) は、光沢性向上及び記録画像の安定性向上の観点からは、2 0 以下であることが好ましい。

10

(iv) 前記ポリマー微粒子は、粒子径 7 0 n m 以上の乳化型樹脂であることが好ましい。より好ましくは、1 0 0 n m 以上、1 5 0 n m 以下である。ポリマー微粒子径がこの範囲内であると、水中においてポリマー微粒子がエマルジョンを形成し易くなり、透明性の高いクリアインク組成物が得られ、高品位な記録画像が得られる。

## 【 0 0 5 6 】

該乳化型樹脂のガラス転移温度 ( T g ; J I S K 6 9 0 0 に従い測定 ) は、光沢性向上及び記録画像の安定性向上の観点からは、2 0 以下であることが好ましい。

20

## 【 0 0 5 7 】

前記ポリマー微粒子の含有量は、光沢性向上及び記録画像の安定性向上の観点からは、クリアインク組成物中 0 . 0 5 重量 % 以上、1 0 . 0 重量 % 以下であることが好ましい。より好ましくは 0 . 1 重量 % 以上、5 . 0 重量 % 以下であり、さらに好ましくは 0 . 1 重量 % 以上、2 . 0 重量 % 以下である。なお、ここでいうポリマー微粒子の重量は、固形分換算量である。

## 【 0 0 5 8 】

ポリマー微粒子は一種添加してもよく、あるいは、これらのうち二種以上を混合して添加してもよい。混合して添加する場合には、これらの合計含有量がインク組成物中 0 . 0 5 重量 % 以上、1 0 . 0 重量 % 以下が好ましく、より好ましくは 0 . 1 重量 % 以上、5 . 0 重量 % 以下 ( さらに好ましくは 0 . 1 重量 % 以上、2 . 0 重量 % 以下 ) である。本発明のインクセットは、上記のいずれかに記載のクリアインク組成物と、少なくともイエローインク組成物と、マゼンタインク組成物と、シアンインク組成物とを備える。

30

## 【 0 0 5 9 】

上記においては、さらに、色相角が前記イエローインク組成物及び前記マゼンタインク組成物の混合色の色相角であるレッドインク組成物を備えることが好ましい。

## 【 0 0 6 0 】

上記においては、さらに、色相角が前記マゼンタインク組成物及び前記シアンインク組成物の混合色の色相角であるバイオレットインク組成物を備えることが好ましい。

40

## 【 0 0 6 1 】

レッドインク組成物やバイオレットインク組成物を備えることにより、粒状性に優れたインクセットを得ることができる。これは、マゼンタやシアンは顔料固形分の含有量が低いことに因るものと考えられる。

## 【 0 0 6 2 】

上記においては、さらに、ブラックインク組成物を備えてもよい。

## 【 0 0 6 3 】

上記の構成とすることにより、記録画像の発色性及び光沢性がより向上する。

## 【 0 0 6 4 】

上記クリアインク組成物においては、溶媒として水を用いる。水としては、イオン交換

50

水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等の純水、又は超純水の何れも好ましく用いることができる。また、これらの水を、紫外線照射又は過酸化水素添加等により滅菌処理したものをを用いると、カビやバクテリアの発生が抑制されるため、さらに好ましい。

【 0 0 6 5 】

上記クリアインク組成物は、さらに、アセチレングリコール系化合物、アセチレンアルコール系化合物、又はポリシロキサン系化合物のいずれかを界面活性剤として含有してもよい。

【 0 0 6 6 】

これにより、発色性及び光沢性を劣化させることなく、クリアインク組成物の吐出安定性を高めることができる。吐出安定性が高まるのは、これら界面活性剤がクリアインク組成物の表面張力を低下させ、クリアインク組成物が記録媒体へ浸透するのを促進するためであると考えられる。

【 0 0 6 7 】

界面活性剤の含有量は、クリアインク組成物中好ましくは 0.1 重量%以上、3.0 重量%以下であり、より好ましくは 0.1 重量%以上、1.0 重量%以下である。

【 0 0 6 8 】

クリアインク組成物の表面張力は、吐出安定性向上の観点から、好ましくは 15 dyn/cm 以上、45 dyn/cm 以下であり、より好ましくは 20 dyn/cm 以上、30 dyn/cm 以下である。

【 0 0 6 9 】

アセチレングリコール系化合物としては、オルフィン E 1 0 1 0、S T G、Y (何れも商品名、日信化学社製)、サーフィノール 8 2、1 0 4、4 4 0、4 6 5、4 8 5 (何れも商品名、Air Products and Chemicals Inc. 製) 等の市販品を用いることができる。

【 0 0 7 0 】

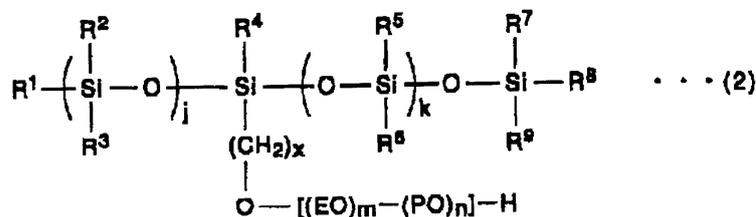
アセチレンアルコール系化合物としては、3, 5 - ジメチル - 1 - ヘキシン - 3 オール、2, 4 - ジメチル - 5 - ヘキシン - 3 - オール、サーフィノール 6 1 (商品名、Air Products and Chemicals Inc. 製) 等を用いることができる。

【 0 0 7 1 】

ポリシロキサン系化合物としては、下記の一般式 ( 2 ) で表わされる化合物等を用いることができる。

【 0 0 7 2 】

【 化 1 】



( 式 ( 2 ) 中、 $R^1 \sim R^9$  は、独立して  $C_{1-6}$  アルキル基を表し、 $j$ 、 $k$  及び  $x$  は独立して 1 以上の整数を表し、EO はエチレンオキシ基を表し、PO はプロピレンオキシ基を表し、 $m$  及び  $n$  は 0 以上の整数を表すが、 $m + n$  は 1 以上の整数を表し、EO 及び PO は [ ] 内においてその順序は問わず、ランダムであってもブロックであってもよい。)

上記クリアインク組成物は、さらに、グリコールエーテル系化合物又はアルキルジオール系化合物を含んでもよい。これら化合物を溶剤として用いることにより、発色性及び光沢性を低下させることなく、記録画像の画像品質を高めることができる。これら化合物の含有量 ( 複数種を混合する場合にはその総量 ) は、画像品質の向上の観点から、クリアインク組成物中好ましくは 1.0 重量%以上、3.0 重量%以下であり、より好ましくは 1.0 重量%以上、1.0 重量%以下である。

【 0 0 7 3 】

グリコールエーテル系化合物としては、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、

ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。特に、トリエチレングリコールモノブチルエーテルが好適である。

【0074】

アルキルジオール系化合物としては、1, 2 - ヘキサジオール、1, 2 - ペンタジオール等が挙げられる。特に、1, 2 - ヘキサジオールが好適である。

【0075】

上記クリアインク組成物は、さらに、多価アルコール系化合物を含有していてもよい。多価アルコール系化合物としては、グリセリン、エチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ペンタメチレングリコール、トリメチレングリコール、2 - ブテン - 1, 4 - ジオール、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオール、2 - メチル - 2, 4 - ペンタジオール、ジプロピレングリコール、テトラエチレングリコール等の水溶性の有機溶剤が挙げられる。特に、グリセリンが好適である。

10

【0076】

多価アルコール系化合物の含有量（複数種を混合する場合にはその総量）は、クリアインク組成物中好ましくは5.0重量%以上、40重量%以下、より好ましくは10重量%以上、30重量%以下である。

【0077】

本発明のインクセットは、イエローインク組成物（Y）、マゼンタインク組成物（M）、シアンインク組成物（C）等のカラーインク組成物を含有する。これらには、通常のインクジェット記録用カラーインク組成物に含まれる着色剤、分散剤等を特に制限なく用いることができる。

20

【0078】

イエローインク組成物（Y）の着色剤としては、イエロー顔料が好適に用いられる。該イエロー顔料としては、C. I. ピグメントイエロー74、81、83、93、109、110、120、128、138、139、150、151、154、155、173、180、185、195等が挙げられる。

【0079】

イエローインク組成物としては、記録媒体上でのCIE L A B色空間（CIE 1976（L\*a\*b\*）表色系、JIS Z 8729）において定義される色相角が80°～110°の範囲内であるものが好ましい。

30

【0080】

マゼンタインク組成物（M）の着色剤としては、マゼンタ顔料が好適に用いられる。該マゼンタ顔料としては、C. I. ピグメントレッド122、202、209、112、123、168、184、5、7、12、48（Ca）、48（Mn）、57（Ca）、57：1及びC. I. ピグメントバイオレット19等が好ましく用いられ、特にC. I. ピグメントレッド122と202が好ましい。

【0081】

マゼンタインク組成物としては、前記CIE L A B色空間において定義される色相角が330°～360°の範囲内であるものが好ましい。

40

【0082】

シアンインク組成物（C）の着色剤としては、シアン顔料が好適に用いられる。該シアン顔料としては、C. I. ピグメントブルー15：3、15：4、60、1、2、3、16、22、15：34等が好ましく用いられ、特にC. I. ピグメントブルー15：3が好ましい。

【0083】

シアンインク組成物としては、前記CIE L A B色空間において定義される色相角が230°～260°の範囲内であるものが好ましい。

【0084】

レッドインク組成物（R）の着色剤としては、色相角がイエローインク組成物及びマゼ

50

ンタインク組成物の混合色の色相角となるようなレッド顔料が好適に用いられる。該レッド顔料としては、ピグメントレッド17、49：2、112、177、178、188、255、264、149等が挙げられる。

【0085】

バイオレットインク組成物(V)の着色剤としては、色相角がマゼンタインク組成物及びシアンインク組成物の混合色の色相角となるようなバイオレット顔料が好適に用いられる。該バイオレット顔料としては、ピグメントバイオレット3、19、23、32、36、38等が挙げられる。

【0086】

ブラックインク組成物(K)の着色剤としては、ブラック顔料が好適に用いられる。該ブラックインク顔料としては、カーボンブラック等が挙げられる。

10

【0087】

本発明のインクセットは、上記の他、ライトイエローインク組成物、ライトマゼンタインク組成物、ライトシアンインク組成物、ブルーインク組成物、ライトブラックインク組成物、グリーンインク組成物、ダークイエローインク組成物、オレンジインク組成物等を備えていてもよい。

【0088】

オレンジインク組成物としては、前記CIELAB色空間において定義される色相角が30°～80°の範囲内であるものが好ましい。

【0089】

ブルーインク組成物としては、前記CIELAB色空間において定義される色相角が160°～230°の範囲内であるものが好ましい。

20

【0090】

前記オレンジインク組成物の明度及びブルーインク組成物の明度は、それぞれマゼンタインク組成物の明度及びシアンインク組成物の明度よりも低いことが好ましい。

【0091】

前記オレンジインク組成物の彩度及びブルーインク組成物の彩度は、それぞれマゼンタインク組成物の彩度及びシアンインク組成物の彩度よりも高いことが好ましい。

【0092】

着色剤の含有量は、各インク組成物中、好ましくは0.1～20重量%であり、さらに好ましくは0.5～10重量%である。着色剤の含有量は、濃淡カラーインク組成物等のインク組成物の種類に応じて適宜調整される。

30

【0093】

前記クリアインク組成物及びノ又はカラーインク組成物は、必要に応じてインクジェット記録用の水性インク組成物に一般的に用いられている溶媒をさらに含むことができる。そのような溶媒としては、2-ピロリドン、トリエタノールアミン、糖等が挙げられる。糖の具体例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類(三糖類および四糖類を含む)および多糖類が挙げられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトール、ソルビット、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース、等が挙げられる。ここで多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、 $\beta$ -シクロデキストリン、セルロース等自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖(例えば、糖アルコール(一般式 $\text{HOC}_n\text{H}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ (ここで、 $n=2\sim5$ の整数を表す)で表わされる)、酸化糖(例えば、アルドン酸、ウロン酸等)、アミノ酸、チオ糖等が挙げられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビット等が挙げられる。また市販品としては、HS-300、500(登録商標林原商事)等を入手することができる。

40

【0094】

また、クリアインク組成物及びノ又はカラーインク組成物は、助剤をさらに含むことができる。そのような助剤としては、pH調整剤、キレート剤、防腐剤、防錆剤、酸化防止

50

剤、紫外線吸収剤、酸素吸収剤、耐擦性向上剤等が挙げられる。また、本発明のインクセットは、ポリマー微粒子を含み、かつ、0.4重量%以下の着色剤を含むクリアインク組成物と、少なくともイエローインク組成物と、マゼンタインク組成物と、シアンインク組成物とを備える。このように、クリアインク組成物中0.4重量%以下のごく微量の着色剤を含むクリアインク組成物を備えるインクセットによって記録すると、クリアインクとしての効果を発揮できるとともに、階調が一層はっきりした（引き締まった）色バラつきの抑制された画像を得ることができる。前記クリアインク組成物に含まれる着色剤は、カーボンブラックであることが好ましい。カーボンブラックを含むことにより、グレー階調が一層はっきりした画像を得ることができる。すなわち、外部環境による影響（例えば、温度が変わるとインクの粘度が変化し、そのまま印刷するとインク吐出量が変わり、色目が変わってしまう等）を受けた場合、グレースケールは見た目にもその変化が認識されやすいため、色バラつきを少なくすることが重要であるが、グレースケールの色バラつきを抑えることができる。また、無彩色であるカーボンブラックを含むため、多少吐出量変動しても色が変わらず、高い明度の部分においても使用できるので、色バラつきを一層抑えることができる。

10

【0095】

本発明のインクカートリッジは、上述のインクセットを収容したものである。

【0096】

さらに、本発明のインクジェット記録方法について、説明する。本発明のインクジェット記録方法では、上述のクリアインク組成物、イエローインク組成物、マゼンタインク組成物、及びシアンインク組成物、あるいは、上記インクセットを用いて、各インク組成物を記録媒体に付着させて記録を行うものである。上述のインクセットを用いて印字することにより、特に、専用紙においてカラーインクの光沢性を著しく向上させることができる。カラーインク組成物による非印字部分及び低duty部分にクリアインク組成物を印字することにより、該非印字部分及び低duty部分の光沢性を向上させることができる。上記記録方法においては、記録媒体上におけるクリアインク組成物の各dutyが、カラーインク組成物の各dutyより小さいことが好ましい。少量のクリアインク組成物を印字することにより、より発色性を高めることができる。

20

【0097】

上記記録方法においては、カラーインク組成物のインクdutyに応じて、上記クリアインク組成物の吐出量を調整することが好ましい。

30

【0098】

上記記録方法においては、記録媒体上におけるカラーインク組成物のdutyが目的duty値以下である部分に、該カラーインク組成物のduty値とクリアインク組成物のduty値との和が目的duty値以上となるように、前記クリアインク組成物を付着させることが好ましい。このように記録することにより、樹脂コート層を有する専用光沢紙（PM写真用紙等）を記録媒体として用いた場合に、特に記録画像の発色性及び光沢性に優れた記録物を得ることができる。該目的duty値は、40%であることが好ましい。このように記録することにより、低温・高湿度下におけるインクのあふれを防止することができる。

40

【0099】

あるいは、上記記録方法においては、記録媒体上におけるカラーインク組成物の各dutyとは無関係に、前記クリアインク組成物を一定のduty値により該記録媒体表面の各領域に付着させてもよい。このように記録することにより、樹脂コート層の無い普通紙を記録媒体として用いた場合に、特に記録画像の発色性に優れた記録物を得ることができる。特に、カラーインク組成物により記録がなされた記録媒体表面の各領域に対して、20%以下の一定のduty（例えばduty10%）によりクリアインク組成物を付着させることが好ましい。すなわち、前記一定のduty値とは、duty20%以下の一定のduty値であることが好ましい。duty20%以下とすることにより、記録媒体の歪みやシワを有効に防止することができる。

50

## 【0100】

これらの記録方法を用いることにより、記録画像の発色性及び光沢性を兼ね備えた記録物を得ることができる。

## 【0101】

なお、上記記録方法においては、クリアインク組成物とインク組成物とを同一処理時に吐出させてもよい。ここで、「同一処理時」とは、1回の記録(1パス)内で、クリアインク組成物及びインク組成物の両者により、一の特定画像を形成するように処理するときをいう。したがって、両者を全く同時に吐出する場合の他、1パス内において、インク組成物を先に吐出した後、クリアインク組成物を吐出する場合、及び1パス内において、クリアインク組成物を先に吐出した後、インク組成物を後で吐出する場合も「同一処理時」に含まれる。

10

## 〔実施例〕

## 【0102】

次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何等限定されるものではない。

## 【0103】

## (実施例I)

## (エマルジョンDの調整)

エチルアクリレート55部、メチルアクリレート37部、メタクリル酸6部、分子量調整剤としてチオグリコール酸オクチル3部、ポリビニルアルコール2.5部及びイオン交換水280部を攪拌混合して、単量体混合物の分散物を調整した。

20

## 【0104】

次に、攪拌機付き反応器にイオン交換水130部と過硫酸カリウム2部を仕込み、80に昇温し、上記単量体混合物の分散物を4時間かけて連続添加して重合させた。連続添加終了後、80で30分間反応を行った。

## 【0105】

次いで、仕込みのメタクリル酸と当モルの水酸化ナトリウムに相当する量の10%水酸化ナトリウム水溶液を反応器に添加し、さらに80で1時間熱処理した後に、適量のイオン交換水を加えて固形分濃度15%の樹脂を得た。該樹脂の酸価は40、pHは9.2であった。

30

## 【0106】

## (エマルジョンCの調整)

(1) ガラス製反応容器にジオキサン100gを入れ、これに無水硫酸11.8gを、内温を25に保ちながら添加し、2時間攪拌して、無水硫酸-ジオキサン錯体を得た。

## 【0107】

(2) 次に、スチレン/イソブレン/スチレン3元ブロック共重合体(10/80/10重量比、 $M_w = 100000$ )100gのTHF溶液(濃度=15%)中に上記(1)で得られた錯体全量を、内温を25に保ちながら添加し、さらに2時間攪拌を続けた。

## 【0108】

(3) 水1200g、水酸化ナトリウム7.1g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1gをフラスコに入れ、内温を40に保った。この中に、(2)の溶液全量を40に内温を保ちつつ1時間で滴下した。滴下後、40で2時間攪拌した後、減圧蒸留により、水を残しつつ溶剤を除去し、濃度15%のスルホン化ポリマーエマルジョンCを得た。固形分中のスルホン酸含量は1.2mmol/gであった。

40

## 【0109】

## (エマルジョンAの調整)

攪拌機、温度計、還流冷却器および滴下漏斗を備えたフラスコに、イオン交換水100mlおよび過硫酸カリウム0.1gを入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、該フラスコ内の温度が70になるまで加熱した。また、別途、反応容器に、イオン交換水100ml、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.0g、スチレン30g、2-エチルヘキシ

50

ルアクリレート55gおよびメタクリル酸5gを入れ、攪拌して乳化物を調製した。その後、該乳化物を、滴下漏斗を用いて前記フラスコ内に徐々に滴下し、ポリマー微粒子を分散質とするエマルジョンを調製した。該エマルジョンを、室温まで冷却した後、これを0.4μmのフィルターで濾過し、更に前記ポリマー微粒子の濃度が30%となるように蒸留水を加えてエマルジョンAを得た。エマルジョンAのガラス転移温度T<sub>g</sub>(JIS K 6900に従い測定)は20以下であった。

## 【0110】

下記の各組成物からなるクリアインク及びカラーインクを調製した。

## 【0111】

(クリアインク(1))

エマルジョンD(固形分換算)	1.0重量%
オルフィンE1010	0.5重量%
グリセリン	2.0重量%
エチレングリコール	2.0重量%
1,2-ヘキサジオール	5.0重量%
2-ピロリドン	2.0重量%
TEA(トリエタノールアミン)	1.0重量%
水	残量
合計	100重量%

10

## 【0112】

(クリアインク(2))

エマルジョンC(固形分換算)	1.0重量%
オルフィンE1010	0.5重量%
グリセリン	2.0重量%
エチレングリコール	2.0重量%
1,2-ヘキサジオール	5.0重量%
2-ピロリドン	2.0重量%
TEA(トリエタノールアミン)	1.0重量%
水	残量
合計	100重量%

20

30

## 【0113】

(クリアインク(3))

エマルジョンA(固形分換算)	1.0重量%
オルフィンE1010	0.5重量%
グリセリン	2.0重量%
エチレングリコール	2.0重量%
1,2-ヘキサジオール	5.0重量%
2-ピロリドン	2.0重量%
TEA(トリエタノールアミン)	1.0重量%
水	残量
合計	100重量%

40

## 【0114】

上記のクリアインク組成物の表面張力を協和界面科学社製CBVP-Zにより測定したところ、(1)~(3)いずれも25~35dyn/cmであった。

## 【0115】

## 【表 1】

(マゼンタインク (5))		
顔料 (PR202)	1.5重量%	
スチレン-アクリル共重合樹脂 (固形分換算)	0.5重量%	
オルフィンE1010	0.5重量%	
グリセリン	20重量%	
エチレングリコール	20重量%	
1,2-ヘキサンジオール	5.0重量%	
2-ピロリドン	2.0重量%	10
TEA (トリエタノールアミン)	1.0重量%	
水	残量	
合計	100重量%	

## 【0116】

## 【表 2】

(イエローインク (6))		
顔料 (PY74)	3.0重量%	
スチレン-アクリル共重合樹脂 (固形分換算)	1.0重量%	
オルフィンE1010	0.5重量%	20
グリセリン	20重量%	
エチレングリコール	20重量%	
1,2-ヘキサンジオール	5.0重量%	
2-ピロリドン	2.0重量%	
TEA (トリエタノールアミン)	1.0重量%	
水	残量	
合計	100重量%	

## 【0117】

## 【表 3】

(シアンインク (7))		
顔料 (PB15:3)	1.5重量%	30
スチレン-アクリル共重合樹脂 (固形分換算)	0.5重量%	
オルフィンE1010	0.5重量%	
グリセリン	20重量%	
エチレングリコール	20重量%	
1,2-ヘキサンジオール	5.0重量%	
2-ピロリドン	2.0重量%	
TEA (トリエタノールアミン)	1.0重量%	
水	残量	40
合計	100重量%	

## 【0118】

【表4】

(レッドインク(8))		
顔料 (PR178)	2.0重量%	
スチレン-アクリル共重合樹脂 (固形分換算)		
	0.7重量%	
オルフィンE1010	0.5重量%	
グリセリン	2.0重量%	
エチレングリコール	2.0重量%	
1,2-ヘキサンジオール	5.0重量%	
2-ピロリドン	2.0重量%	10
TEA (トリエタノールアミン)	1.0重量%	
水	残量	
合計	100重量%	

【0119】

【表5】

(バイオレットインク(9))		
顔料 (PV23)	2.0重量%	
スチレン-アクリル共重合樹脂 (固形分換算)		
	0.7重量%	
オルフィンE1010	0.5重量%	20
グリセリン	2.0重量%	
エチレングリコール	2.0重量%	
1,2-ヘキサンジオール	5.0重量%	
2-ピロリドン	2.0重量%	
TEA (トリエタノールアミン)	1.0重量%	
水	残量	
合計	100重量%	

【0120】

【表6】

(マゼンタインク(10))		30
顔料 (PR202)	6.0重量%	
スチレン-アクリル共重合樹脂 (固形分換算)		
	2.0重量%	
オルフィンE1010	0.5重量%	
グリセリン	2.0重量%	
エチレングリコール	2.0重量%	
1,2-ヘキサンジオール	5.0重量%	
2-ピロリドン	2.0重量%	
TEA (トリエタノールアミン)	1.0重量%	
水	残量	40
合計	100重量%	

【0121】

## 【表 7】

(イエローインク(11))	
顔料 (PY74)	6.0重量%
スチレン-アクリル共重合樹脂 (固形分換算)	
	2.0重量%
オルフィンE1010	0.5重量%
グリセリン	20重量%
エチレングリコール	20重量%
1,2-ヘキサジオール	5.0重量%
2-ピロリドン	2.0重量%
TEA (トリエタノールアミン)	1.0重量%
水	残量
合計	100重量%

10

## 【0122】

## 【表 8】

(シアンインク(12))	
顔料 (PB15:3)	4.0重量%
スチレン-アクリル共重合樹脂 (固形分換算)	
	1.3重量%
オルフィンE1010	0.5重量%
グリセリン	20重量%
エチレングリコール	20重量%
1,2-ヘキサジオール	5.0重量%
2-ピロリドン	2.0重量%
TEA (トリエタノールアミン)	1.0重量%
水	残量
合計	100重量%

20

## 【0123】

## 【表 9】

(ブラックインク (13))	
顔料 (カーボンブラック)	2.0重量%
スチレン-アクリル共重合樹脂 (固形分換算)	
	2.0重量%
オルフィンE1010	0.5重量%
グリセリン	20重量%
エチレングリコール	20重量%
1,2-ヘキサジオール	5.0重量%
2-ピロリドン	2.0重量%
TEA (トリエタノールアミン)	1.0重量%
水	残量
合計	100重量%

30

40

## 【0124】

上記の(5)~(13)までのカラーおよびブラックインクと(1)~(3)までのクリアインクを組み合わせ、表10に示すインクセットを作成した。

## 【0125】

【表 10】

	マゼン タ	イエロ ー	シアン	レッド	パイオ レット	ブラッ ク	クリア
インクセットA	(10)	(11)	(12)	—	—	—	(1)
インクセットB	(5)	(6)	(7)	—	—	(13)	(2)
インクセットC	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(13)	(1)
インクセットD	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(13)	(2)
インクセットE	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(13)	(3)
インクセットF (比較例)	(10)	(11)	(12)	—	—	—	—
インクセットG (比較例)	(5)	(6)	(7)	—	—	(13)	—
インクセットH (比較例)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(13)	

10

## 【0126】

〔PM写真用紙を用いた光沢度試験〕

表10の各インクセットについて、インクジェットプリンタ（セイコーエプソン株式会社製；MC-2000）を用いて、インクジェット専用紙（セイコーエプソン株式会社製；PM写真用紙）に対して、720×720dpiにて印刷を行った。インクの吐出安定性は良好であった。

## 【0127】

印刷パターンはカラーおよびブラックの各インクの単色および2種以上の混合色を合計のdutyが0%（非印字部）、10%、20%、40%、100%になるように調整したものをを用いた。また、クリアインクを使用する場合には、1. 印字dutyが20%以下の部分にクリアインクを一律20%dutyで付着させる場合・・・クリア印字duty20% 2. 印字dutyが40%以下の部分にクリアインクを一律40%dutyで付着させる場合・・・クリア印字duty40%の両方を行った。

20

## 【0128】

得られたそれぞれの記録物の光沢度を次のようにして試験した。株式会社村上色彩技術研究所製「GP-200」を用い、12V50W、入射光束絞り直径1mm、反射光絞り直径1.5mm、ND10フィルター、入射角度45度、煽り角度0度で、標準鏡面板を42.5として、光沢度の最高値を測定した。光沢度の最高値が高いほど、光沢付与性が高いことを示す。

30

## 【0129】

〔評価基準〕

- A：最高光沢度が40以上
- B：最高光沢度が30以上、40未満
- C：最高光沢度が20以上、30未満
- D：最高光沢度が10以上、20未満
- E：最高光沢度が10未満

## 【0130】

さらに、前記と同様な印刷方法で、ISO400で規定されている人物画像を印刷し、光沢の状態を目視で下記の様に判定した。

〔評価基準〕

- 優：均一で高い光沢感が得られる。
- 良：ほぼ均一な光沢感が得られるが、一部光沢の低い部分が存在し、若干の違和感がある。
- 不可：光沢が一定でなく、違和感がある。

40

## 【0131】

上記評価基準にて評価した結果を表11に示す。

## 【0132】

50

【表 1 1】

	クリア 印字 duty	0% 非印字 部	10%	20%	40%	100%	光沢の 状態
インクセットA	20%	B	B	A	D	D	良
	40%	A	A	A	D	D	良
インクセットB	20%	B	D	A	A	A	良
	40%	A	A	A	A	A	良(*)
インクセットC	20%	B	B	A	A	A	良
	40%	A	A	A	A	A	優
インクセットD	20%	B	B	A	A	A	良
	40%	A	A	A	A	A	優
インクセットE	20%	B	B	A	A	A	良
	40%	A	A	A	A	A	優
インクセットF (比較例)	-	E	C	C	D	D	不可
インクセットG (比較例)	-	E	B	B	A	A	不可
インクセットH (比較例)	-	E	B	B	A	A	不可

表 1 1 に示すように、クリアインクを印字することにより、非印字部 (0% duty部) の光沢性が向上した。

## 【0133】

さらに、低duty部の光沢性がクリアインクを付着させる事で向上し、高duty部との光沢差が軽減された。このクリアインクによる光沢の状態を整える効果は、顔料濃度が比較的低いインクセットを用いる場合に顕著に現れる。また、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの基本4色を用いた画像印刷の場合より、基本4色にレッド、バイオレットのような特色を加えたインクセットを用いた画像印刷の場合にさらに有効である事がわかった。この原因は定かでないが、特色インクを加えて画像を印刷する場合には、全体的な印字dutyが低減される事に起因するものと思われる。(表11の\*の説明 全体的な印字dutyが高い為に、若干の違和感が生じているものと思われる。)

## 【0134】

(実施例II)

下記の各組成物からなるクリアインク及びカラーインクを調整した。なお、以下において、AQUACER 593はビックケミー・ジャパン(株)製の変性ポリプロピレンエマルジョンであり、エマルジョンC、Dは上記のものと同じであり、AQUACER 498はビックケミー・ジャパン(株)製のパラフィンワックスをベースとするエマルジョンであり、ジョンクリル61Jはジョンソンポリマー(株)製のスチレンアクリル樹脂(樹脂成分30.5%)であり、MA-100Bは三菱化学製のカーボンブラックである。

## 【0135】

(クリアインク(1))

AQUACER 593 (固形分換算) 1.0重量%

グリセリン 1.8重量%

エチレングリコール 8.0重量%

オルフィンE1010 1.0重量%

トリエチレングリコールモノブチルエーテル 5.0重量%

純水 残量

合計 100重量%

## 【0136】

(クリアインク(2))

エマルジョンC (固形分換算) 1.0重量%

グリセリン 1.7重量%

エチレングリコール 8.0重量%

オルフィンE1010 1.0重量%

10

20

30

40

50

トリエチレングリコールモノブチルエーテル	5.0 重量%	
純水 残量		
合計	100 重量%	
【0137】		
(クリアインク(3))		
エマルジョンD(固形分換算)	1.0 重量%	
グリセリン	1.8 重量%	
エチレングリコール	8.0 重量%	
オルフィンE1010	1.0 重量%	
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	5.0 重量%	10
純水 残量		
合計	100 重量%	
【0138】		
(クリアインク(4))		
ジョンクリル61J(固形分換算)	1.0 重量%	
グリセリン	1.5 重量%	
エチレングリコール	8.0 重量%	
オルフィンE1010	1.0 重量%	
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	5.0 重量%	20
純水 残量		
合計	100 重量%	
【0139】		
(クリアインク(5))		
AQUACER498(固形分換算)	1.0 重量%	
グリセリン	1.8 重量%	
エチレングリコール	8.0 重量%	
オルフィンE1010	1.0 重量%	
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	5.0 重量%	30
純水 残量		
合計	100 重量%	
【0140】		
(イエローインク)		
顔料(PY74)	3.5 重量%	
分散剤(ジョンクリル61J)(固形分換算)	1.8 重量%	
グリセリン	1.3 重量%	
エチレングリコール	3.0 重量%	
オルフィンE1010	0.7 重量%	
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	5.0 重量%	40
純水 残量		
合計	100 重量%	
【0141】		
(マゼンタインク)		
顔料(PR202)	3.0 重量%	
分散剤(ジョンクリル61J)(固形分換算)	1.5 重量%	
グリセリン	1.3 重量%	
エチレングリコール	3.0 重量%	
オルフィンE1010	0.6 重量%	
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	5.0 重量%	50
純水 残量		
合計	100 重量%	

## 【 0 1 4 2 】

( シアンインク )

顔料 ( P B 1 5 : 3 ) 2 . 5 重量 %  
 分散剤 ( ジョンクリル 6 1 J ) ( 固形分換算 ) 1 . 2 重量 %  
 グリセリン 1 5 重量 %  
 エチレングリコール 3 . 0 重量 %  
 オルフィン E 1 0 1 0 0 . 7 重量 %  
 トリエチレングリコールモノブチルエーテル 5 . 0 重量 %  
 純水 残量  
 合計 1 0 0 重量 %

10

## 【 0 1 4 3 】

( ブラックインク )

顔料 ( カーボンブラック M A - 1 0 0 B ) 3 . 0 重量 %  
 分散剤 ( ジョンクリル 6 1 J ) ( 固形分換算 ) 1 . 5 重量 %  
 グリセリン 1 2 重量 %  
 エチレングリコール 4 . 0 重量 %  
 オルフィン E 1 0 1 0 0 . 5 重量 %  
 トリエチレングリコールモノブチルエーテル 5 . 0 重量 %  
 純水 残量  
 合計 1 0 0 重量 %

20

## 【 0 1 4 4 】

P M - 8 0 0 C ( セイコーエプソン ( 株 ) 製 ) のカラーインクカートリッジに上記の Y M C K の 4 色インクを充填し、ブラックインクカートリッジにクリアインク ( 1 ) ~ ( 5 ) を充填し、インクジェット専用紙 ( セイコーエプソン株式会社製 ; P M 写真用紙 ) に印刷した。

## 【 0 1 4 5 】

記録パターンは、Y M C K 及び各クリアインクの単色、並びに Y M C K の 2 種混合色 ( R ( Y + M ) 、 G ( Y + C ) 、 B ( M + C ) ) を、合計の記録 d u t y が 0 % ( 非印字部 ) 、 1 0 % ( 2 種混合の場合には各 5 % ) 、 2 0 % ( 2 種混合の場合には各 1 0 % ) 、 . . . 1 0 0 % ( 2 種混合の場合には各 5 0 % ) と 1 0 % 刻みとなるようにした。

30

## 【 0 1 4 6 】

また、それぞれの記録パターンは 5 0 × 5 0 m m の領域で印刷し、印字方法としてはプリンタドライバで P M 写真用紙における推奨設定の「きれい」モードを用いて記録した。

## 【 0 1 4 7 】

〔 光沢度比 〕

各色の各 d u t y の 6 0 ° の光沢度を光沢度計 P G - 1 M ( 日本電色工業株式会社製 ) で測定した。また、各色における最大と最小の光沢度比を算出し、以下の基準により、各色の d u t y 差による光沢ばらつきの度合いを判断した。

A : 光沢度比が 1 . 0 以上、 1 . 3 未満

B : 光沢度比が 1 . 3 以上、 1 . 5 未満

C : 光沢度比が 1 . 5 以上

40

## 【 0 1 4 8 】

〔 クリアインク自体の光沢度 〕

クリアインクの 1 0 0 % 、 4 0 % d u t y 部の 6 0 ° の光沢度を、光沢度計 P G - 1 M ( 日本電色工業株式会社製 ) で測定し、以下の基準で判断した。

A : 光沢度が 8 0 以上

B : 光沢度が 5 0 以上、 8 0 未満

C : 光沢度が 5 0 未満

## 【 0 1 4 9 】

〔 印字安定性 〕

50

PM-800C(セイコーエプソン製)のブラックインクカートリッジにクリアインクを充填し、キャラクターパターンを連続で印刷した。その際に、印字開始から10時間経過した時点における、ドット抜け及びインクの飛び散りの有無を観察した。その結果を以下の基準で判断した。

A:ドット抜け及びインクの飛び散り回数が、5回以下であり、ドット抜け及びインクの飛び散りがクリーニングで回復した。

B:ドット抜け及びインクの飛び散り回数が、6~10回であり、ドット抜け及びインクの飛び散りがクリーニングで回復した。

C:ドット抜け及びインクの飛び散り回数が、6~10回であり、ドット抜け及びインクの飛び散りがクリーニングで回復しなかった。

【0150】

上記評価基準にて評価した結果を表12に示す。

【0151】

【表12】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
クリアインク		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	なし
光沢度比	Y	A	A	A	A	A	C
	M	A	A	A	A	A	C
	C	A	A	A	A	A	C
	K	A	A	A	A	A	B
	R(Y+M)	A	A	A	B	B	C
	G(Y+C)	A	A	A	A	B	C
	B(M+C)	A	A	A	B	B	C
クリア インク 光沢度	100% duty	A	A	A	B	C	C
	40% duty	A	B	B	C	C	C
印字安定性		A	B	B	C	C	-

表12に示すように、実施例1~5においては比較例1に比べて光沢度及び印字安定性が向上した。また、変性ポリプロピレンエマルジョンを含むクリアインク(1)を用いた実施例1、エマルジョンCを含むクリアインク(2)を用いた実施例2、エマルジョンDを含むクリアインク(3)を用いた実施例3、アルカリ可溶型樹脂を含むクリアインク(4)を用いた実施例4では、実施例5よりも印字dutyによる光沢度のムラが一層低減された。このように、実施例1~4では、印字dutyによる光沢度のムラを低減でき、また、低dutyでも光沢度が高いのでインクの打ち込み量を減らすことができる。このような光沢度ムラの低減効果は実施例1において特に顕著であった。

【0152】

また、実施例1~3では、印字安定性も良好であり、特に実施例1は良好である。

【0153】

(実施例II I)

下記の組成物からなるクリアインクを調整した。

(クリアインク(6))

顔料(カーボンブラックMA-100B) 0.08重量%

AQUACER 593 (固形分換算) 1.0 重量%  
 分散剤 (ジオンクリル 61J) (固形分換算) 0.04 重量%  
 グリセリン 18 重量%  
 エチレングリコール 8.0 重量%  
 オルフィン E1010 1.0 重量%  
 トリエチレングリコールモノブチルエーテル 5.0 重量%  
 純水 残量  
 合計 100 重量%

【0154】

上記実施例 I I に記載の Y M C K の 4 色インクとクリアインク (6) を P M - 8 0 0 C (セイコーエプソン (株) 製) のカートリッジにそれぞれ充填し、上記実施例 I I と同様に印刷し、評価した。その結果を表 1 3 に示す。

【0155】

【表 1 3】

		実施例 6
クリアインク		(6)
光沢度比	Y	A
	M	A
	C	A
	K	A
	R (Y+M)	A
	G (Y+C)	A
	B (M+C)	A
クリアインク光沢度	100% duty	A
	40% duty	A
印字安定性		A

表 1 3 に示すように、ごく微量のカーボンブラックを含むクリアインク (6) を用いた実施例 6 では、印字 duty による光沢度のムラが一層低減され、印字安定性にも優れていた。

【0156】

さらに、上記実施例 6 と実施例 1 について、以下のようにして色バラつき評価を行った。

〔色バラつき評価〕

P M - 8 0 0 C (セイコーエプソン (株) 製) のカラーインクカートリッジのイエローインク室にイエローインク、マゼンタ室にマゼンタインク、シアン室にシアンインク、Lm インク室に上記クリアインクを充填し (Lc 室は使用しない)、ブラックインクカートリッジにブラックインクを充填した。評価は、M C 写真用紙 (セイコーエプソン製) に、白から黒への 18 階調のパッチを持つグレースケールを出力した。出力は最適な階調となるように、ドライバーを新たに最適化して (色の使用割合、インクの吐出量など) 印刷を行った (基準の印刷)。また、各インクにおいてインク重量を 10% ずつ変化させてそれぞれにおいてグレースケールを出力した (変動時の印刷)。出力した各パッチを分光光度計 GRETAG S PM (GRETAG 社製) を用いて測定し、CIE で規定されている色差表示法の L\*a\*b\* 表色系で、基準の印刷及び変動時の印刷について測色した。測色条件は、光源 D50、光源フィルタなしで、白色標準は絶対白とし、視野角は 2° とした。基準の印刷と変動時の印刷の E (

10

20

30

40

50

$E = (L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2$  を算出し、以下の基準で判断した。

【0157】

A：すべてのパッチにおいて Eが2以下。

B：10%以内の個数のパッチにおいて Eが2を超えるが、残りの90%以上のパッチの Eが2以下。

C：全体の50%以内のパッチにおいて Eが2を超える。

D：全体の70%以内のパッチにおいて Eが2を超える。

上記基準により色バラつきを判断した結果、実施例6については「A」であり、実施例1については「C」であった。実施例6では、ごく微量の着色剤を含むクリアインク(6)を用いることにより、色バラつきを抑えるという効果も得られることが分かった。

10

【0158】

(実施例IV)

下記の各組成物からなるクリアインク(ア)~(ウ)を調製した。

(クリアインク(ア))

エマルジョンD(固形分換算) 1.0重量%

AQUACER593(固形分換算) 1.0重量%

オルフィンE1010 0.5重量%

グリセリン 20重量%

エチレングリコール 15重量%

1,2-ヘキサジオール 5.0重量%

20

2-ピロリドン 2.0重量%

TEA(トリエタノールアミン) 1.0重量%

水 残量

合計 100重量%

【0159】

(クリアインク(イ))

エマルジョンC(固形分換算) 1.0重量%

AQUACER593(固形分換算) 1.0重量%

オルフィンE1010 0.5重量%

グリセリン 20重量%

30

エチレングリコール 15重量%

1,2-ヘキサジオール 5.0重量%

2-ピロリドン 2.0重量%

TEA(トリエタノールアミン) 1.0重量%

水 残量

合計 100重量%

【0160】

(クリアインク(ウ))

エマルジョンA(固形分換算) 1.0重量%

AQUACER593(固形分換算) 1.0重量%

40

オルフィンE1010 0.5重量%

グリセリン 20重量%

エチレングリコール 15重量%

1,2-ヘキサジオール 5.0重量%

2-ピロリドン 2.0重量%

TEA(トリエタノールアミン) 1.0重量%

水 残量合計 100重量%

【0161】

上記のクリアインク(ア)~(ウ)と、実施例Iに記載の(5)~(13)のカラーインクとを組み合わせ、表14に示すインクセットを作成した。

50

【 0 1 6 2 】

【表 1 4】

	マゼン タ	イエロ ー	シアン	レッド	バイオ レット	ブラッ ク	クリア
インクセット IV-A	(10)	(11)	(12)	—	—	—	(ア)
インクセット IV-B	(5)	(6)	(7)	—	—	(13)	(イ)
インクセット IV-C	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(13)	(ア)
インクセット IV-D	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(13)	(イ)
インクセット IV-B	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(13)	(ウ)

10

表 1 4 の各インクセットについて、上記実施例 I と同様にして印刷し、評価した。その結果を表 1 5 に示す。

【 0 1 6 3 】

【表 1 5】

インク セット	クリア 印字 duty	0%非印 字部	10%	20%	40%	100%	光沢の 状態
IV-A	20%	B	B	A	D	D	良
	40%	A	A	A	D	D	良
IV-B	20%	B	B	A	A	A	良
	40%	A	A	A	A	A	良
IV-C	20%	B	B	A	A	A	良
	40%	A	A	A	A	A	優
IV-D	20%	B	B	A	A	A	良
	40%	A	A	A	A	A	優
IV-E	20%	B	B	A	A	A	良
	40%	A	A	A	A	A	優

20

30

表 1 5 に示すように、クリアインク (ア) ~ (ウ) を印字することにより、非印字部の光沢性が向上した。また、低duty部の光沢性がクリアインクを付着させることで向上し、高duty部との光沢差が軽減された。

40

---

フロントページの続き

(72)発明者 加藤 真一  
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

審査官 仁科 努

(56)参考文献 特開2001-277488(JP,A)  
特開平08-085218(JP,A)  
特開2003-003035(JP,A)  
国際公開第02/087886(WO,A1)  
特開2002-121440(JP,A)  
特開2003-335058(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C09D 11/00  
C09D 11/10