

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 12 月 21 日 (21.12.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/134924 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 11/00 (2006.01) *B41M 5/00* (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/311846
- (22) 国際出願日: 2006 年 6 月 13 日 (13.06.2006)
- (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2005-173539 2005 年 6 月 14 日 (14.06.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋インキ製造株式会社 (Toyo Ink Mfg. Co., Ltd.) [JP/JP];
〒1040031 東京都中央区京橋 2 丁目 3 番 1 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中野 香織里 (NAKANO, Kaori). 間 清二 (AIDA, Seiji). 山▲崎▼ 健 (YAMAZAKI, Ken). 関 会里子 (SEKI, Eriko).
- (74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI, Hidekazu et al.);
〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目 2 番 8 号 虎ノ門 琴平タワー 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: JET PRINTING INK FOR POLYVINYL CHLORIDE RESIN SHEETS

(54) 発明の名称: ポリ塩化ビニル樹脂シート用インクジェットインキ

(57) Abstract: Jet printing ink for polyvinyl chloride resin sheets which comprises an organic solvent, a pigment, and a vinyl chloride/vinyl acetate resin, characterized in that the organic solvent is a mixed solvent containing both at least one member selected from among the compounds represented by the general formulae (1) and (2) and a lactone and the lactone is contained in an amount of 1 to 40 wt% based on the whole ink: $\text{CH}_3\text{CO}(\text{OR}^1)_m\text{OR}^2$ (1) (wherein R^1 is ethylene or propylene; R^2 is alkyl having 1 to 4 carbon atoms; and m is an integer of 1 to 3) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOR}^3$ (2) (wherein R^3 is alkyl having 1 to 8 carbon atoms).

(57) 要約: 本発明は、ポリ塩化ビニル樹脂シートに用いられるインクジェットインキであって、インクジェットインキが、有機溶剤、顔料、及び塩化ビニル酢酸ビニル系樹脂を含み、有機溶剤が、式 (1) で示される化合物及び式 (2) で示される化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物、並びにラクトン化合物を含む混合溶剤であり、ラクトン化合物が、インキ全重量に対し 1～40 重量%含まれることを特徴とするインクジェットインキに関する。 $\text{CH}_3\text{CO}(\text{OR}^1)_m\text{OR}^2$ (1) (式中、 R^1 はエチレン基またはプロピレン基、 R^2 は炭素数 1～4 のアルキル基、 m は 1～3 の整数を表す。) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOR}^3$ (2) (式中、 R^3 は炭素数 1～8 のアルキル基を表す。)

WO 2006/134924 A1

明 細 書

ポリ塩化ビニル樹脂シート用インクジェットインキ

技術分野

- [0001] 本発明は、ポリ塩化ビニル樹脂シートに対して優れた密着性を有するインクジェットインキに関する。

背景技術

- [0002] 従来、インクジェットインキとしては、酸性染料、直接染料、塩基性染料等の水溶性染料をグリコール系溶剤と水に溶解したインキがよく用いられている。水溶性染料としては、インキの安定性を得るため、水に対する溶解性の高い染料が一般的に用いられる。このため、インクジェット記録物は、一般的に耐水性が悪く、記録部分に水をこぼしたりすると容易に染料のにじみが生じるという問題があった。
- [0003] 耐水性、耐候性を改善するために、高沸点溶剤中に顔料を分散した溶剤系インキが開発されている(例えば、特開2001-164157号公報、特開2002-302629号公報)。しかし、これらのインキは、インキ中の溶剤が揮発せず、蒸発による乾燥が困難である。よって、非吸収性の印刷基材体、例えば、ポリ塩化ビニル樹脂シートへの印字は不可能である。
- [0004] また、最近ではシクロヘキサノン、イソホロンといったケトン系溶剤や2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドンといった含窒素複素環化合物を用い、非吸収性の印刷基材表面を溶解させ、定着性を向上させる方法が提案されている(例えば、特開2005-60716号公報、特開2005-15672号公報)。しかし、これらの溶剤の一部は、安全衛生上の問題があるため(第二種有機溶剤(人体に対し、有害性があることが明らかかな物質)に該当するため)、作業環境評価基準が定められている、臭気が強いといった問題から局所排気装置が必要となる。また、その溶解性の強さから顔料の溶解やプリンターヘッド材料の腐食がみられ、取り扱いが難しかった。
- [0005] 屋外広告等のインクジェット印刷用の基材としては、その耐候性や耐アルコール性、耐ガソリン性、耐洗剤性等の耐薬品性が良好なことから専らポリ塩化ビニル樹脂が使用されている。ポリ塩化ビニル樹脂基材に印刷するために用いられるインクジェット

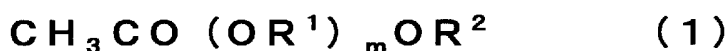
インキのバインダー樹脂としては、ポリ塩化ビニル樹脂基材に対する密着性、耐候性及び耐薬品性を兼ね備えた塩化ビニルー酢酸ビニル系樹脂が使用される。例えば、塩化ビニルー酢酸ビニル系樹脂をポリオキシエチレングリコールジアルキルエーテルに溶解したインクジェットインキが知られている(例えば、WO2004/007626号パンフレット)。しかしながら、ポリオキシエチレングリコールジアルキルエーテルは塩化ビニルー酢酸ビニル系樹脂の溶解性に乏しいため、インキのチクソトロピック性が高く、吐出安定性が不十分であるという問題があった。また、溶解性向上のためアルコール変性塩化ビニルー酢酸ビニル系樹脂を使用するとインキ被膜の耐アルコール性が低下するという問題点があった。

発明の開示

[0006] 本発明は、密着性に優れたポリ塩化ビニル樹脂シート用のインクジェットインキを提供することを目的とする。

[0007] 本発明は、ポリ塩化ビニル樹脂シートに用いられるインクジェットインキであって、インクジェットインキが、有機溶剤、顔料、及び塩化ビニルー酢酸ビニル系樹脂を含み、有機溶剤が、式(1)で示される化合物及び式(2)で示される化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物、並びにラクトン化合物を含む混合溶剤であり、ラクトン化合物が、インキ全重量に対し1～40重量%含まれることを特徴とするインクジェットインキに関する。

[化1]



(式中、 R^1 はエチレン基またはプロピレン基、 R^2 は炭素数1～4のアルキル基、 m は1～3の整数を表す。)

[化2]



(式中、 R^3 は炭素数1～8のアルキル基を表す。)

ラクトン化合物の1気圧における沸点は、150℃以上であることが好ましい。

また、有機溶剤が、式(1)で示される化合物、及びラクトン化合物を含む混合溶剤であることが好ましい。

本発明のインクジェットインキは、更にラクトン化合物の加水分解防止剤を含んでもよい。

また、本発明のインクジェットインキは、更に分散剤を含んでもよい。

[0008] 本願の開示は、2005年6月14日に出願された特願2005-173539号に記載の主題と関連しており、それらの開示内容は引用によりここに援用される。

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インキは、ポリ塩化ビニル樹脂シートに用いられ、有機溶剤、顔料、及び塩化ビニル-酢酸ビニル系樹脂を含み、有機溶剤が、式(1)で示される化合物及び式(2)で示される化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物、並びにラクトン化合物を含む混合溶剤であり、ラクトン化合物がインキ全重量に対し1～40重量%含まれることを特徴とする。

[化3]



(式中、 R^1 はエチレン基またはプロピレン基、 R^2 は炭素数1～4のアルキル基、 m は1～3の整数を表す。)

[化4]



(式中、 R^3 は炭素数1～8のアルキル基を表す。)

[0010] 式(1)で示される化合物及び式(2)で示される化合物は、ポリ塩化ビニル樹脂を全く溶解しないか、あるいは、ほとんど溶解しない。本発明のインクジェットインキにおいては、ラクトン化合物をインキ全量に対し1～40重量%含有することが良いが、さらに好ましくは3～35重量%含有する。ラクトン化合物をインキ中に添加することによって、インキが被印刷物であるポリ塩化ビニル樹脂シートの表面を僅かに溶解し、インキの密着性を著しく高めるものである。ラクトン化合物の含有量が少なすぎると目的の

密着性が得られず、多すぎるとポリ塩化ビニル樹脂シートの表面を溶かしすぎてしまい、印刷物の表面に凹凸が生じたり、光沢の低下を招いたりする。

- [0011] 本発明に使用するラクトン化合物の1気圧における沸点は、好ましくは150℃以上、より好ましくは沸点200℃以上である。1気圧における沸点が150℃より低いと印刷後の乾燥が早く、ポリ塩化ビニル樹脂シートの表面を溶解する前にこの溶剤が揮発し、十分な密着性を得ることができない場合がある。沸点が高いことは基本的に問題にはならないが、使用するプリンターの乾燥装置等の性能上、インクの沸点は250℃以下であることが好ましい。
- [0012] ラクトン化合物の具体例としては、β-プロピオラクトン、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、γ-ノナラクトン、γ-ウンデカラクトン、δ-バレロラクトン、ε-カプロラクトンがある。これらは単独で、または二種以上を組合せて用いることができる。
- [0013] 式(1)で示される化合物及び式(2)で示される化合物は、主溶剤として用いられ、ポリ塩化ビニル樹脂を全く溶解しないか、ほとんど溶解しない溶剤である。

[化5]



(式中、 R^1 はエチレン基またはプロピレン基、 R^2 は炭素数1～4のアルキル基を表す。)

[化6]



(式中、 R^3 は炭素数1～8のアルキル基を表す。)

- [0014] 本発明において、式(1)で示される化合物及び式(2)で示される化合物は、それぞれ単独で用いても、両者を組合せて用いてもよい。式(1)で示される化合物及び式(2)で示される化合物の合計量が、インキ中にインキ全重量に対し20～98重量%含まれることが望ましい。
- [0015] 式(1)に該当する溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ

ブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールアセテート類がある。これらは単独で、または二種以上を組合せて用いることができる。

[0016] 式(2)に該当する溶剤としては、例えば、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチルがある。これらは単独で、または二種以上を組合せて用いることができる。

[0017] 上記の溶剤の他に、本発明のインクジェットインキに用いられる任意の溶剤として、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、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等のグリコール類、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、プロピ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エチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピ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n-プロピルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジアセテート等のグリコールジアセテート類を配合してもよい。これらは単独で、または二種以上を組合せて用いることができる。任意の溶剤は、インキ中にインキ全重量に対し0～30重量%含まれることが望ましい。

[0018] 本発明には、印刷インキ、塗料等に使用される種々の顔料が使用できる。このような顔料をカラーインデックスで示すと、ピグメントブラック7、ピグメントブルー15, 15:1, 15:3, 15:4, 15:6, 60、ピグメントグリーン7, 36、ピグメントレッド9, 48, 49, 52, 53, 57, 97, 122, 149, 168, 177, 178, 179, 206, 207, 209, 242, 254, 255、ピグメントバイオレット19, 23, 29, 30, 37, 40, 50、ピグメントイエロー12, 1

3, 14, 17, 20, 24, 74, 83, 86, 93, 94, 95, 109, 110, 117, 120, 125, 128, 137, 138, 139, 147, 148, 150, 151, 154, 155, 166, 168, 180, 185、ピグメントオレンジ36, 43, 51, 55, 59, 61, 71, 74等があげられる。また、カーボンブラックについては中性、酸性、塩基性等のあらゆるカーボンブラックを使用することができる。顔料は、インキ中にインキ全重量に対し0.1～10重量%含まれることが望ましい。

[0019] 本発明ではポリ塩化ビニル樹脂シートへの密着性を向上させるために、インクジェットインキに塩化ビニル-酢酸ビニル系樹脂を配合する。塩化ビニル-酢酸ビニル系樹脂の重量平均分子量は、10,000～50,000が好ましい。塩化ビニルと酢酸ビニルの共重合比(重量比)は、塩化ビニル:酢酸ビニル=80:20～95:5であることが好ましい。なお、重量平均分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)により測定したポリスチレン換算値である。

[0020] 本発明における塩化ビニル-酢酸ビニル系樹脂はアルコール変性や酸変性をした樹脂でも良いが、好ましくは未変性の樹脂である。塩化ビニル-酢酸ビニル系樹脂の具体例としては、ダウケミカルズ社のユーカーソリューションビニル樹脂VYHD、VYHH、VMCA等を例示することができる。塩化ビニル-酢酸ビニル系樹脂は、インキ中に、インキ全量に対し0.1～10重量%含まれることが好ましい。

[0021] 本発明のインクジェットインキには、塩化ビニル-酢酸ビニル系樹脂以外の樹脂を配合することができる。このような樹脂として、例えば、アクリル系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、スチレン-マレイン酸系樹脂、ロジン系樹脂、ロジンエステル系樹脂、エチレン-酢酸ビニル系樹脂、石油樹脂、クマロンインデン系樹脂、テルペンフェノール系樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、エポキシ系樹脂、セルロース系樹脂、キシレン樹脂、アルキッド樹脂、脂肪族炭化水素樹脂、ブチラール樹脂、マレイン酸樹脂、フマル酸樹脂がある。

[0022] 本発明では、インキの保存安定性を向上させるためにラクトン化合物の加水分解防止剤を添加することが好ましい。加水分解防止剤としては、カルボジイミド等を用いることができる。加水分解防止剤としては、例えば、ビス(ジイソプロピルフェニル)カルボジイミド、1,3-ジイソプロピルカルボジイミド、ジシクロヘキシルカルボジイミド、カ

ルボジイミド基を持つポリマーが挙げられる。具体例としては、川口化学工業製DIP C、DIC、DCC、日清紡績株式会社製のカルボジライトV-01、V-02、V-02-L 2、V-03、V-04、V-05、V-07、V-09、E-01、E-02、RheinChemie社製StabaxolI、P、P-100、P-200、P-250、0115が挙げられる。加水分解防止剤は、インキ中にインキ全重量に対し0.01～5.0重量%含まれることが好ましい。

[0023] 本発明では、顔料の分散性およびインキの保存安定性を向上させるために分散剤を添加することが好ましい。分散剤としては、例えば、水酸基含有カルボン酸エステル、長鎖ポリアミノアミドと高分子量酸エステルの塩、高分子量ポリカルボン酸の塩、長鎖ポリアミノアミドと極性酸エステルの塩、高分子量不飽和酸エステル、高分子共重合物、変性ポリウレタン、変性ポリアクリレート、ポリエーテルエステル型アニオン系活性剤、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物塩、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ステアリルアミンアセテート等を用いることができる。

[0024] 分散剤の具体例としては、BYK Chemie社製「Anti-Terra-U(ポリアミノアミド燐酸塩)」、「Anti-Terra-203/204(高分子量ポリカルボン酸塩)」、「Disperbyk-101(ポリアミノアミド燐酸塩と酸エステル)」、107(水酸基含有カルボン酸エステル)、110、111(酸基を含む共重合物)、130(ポリアミド)、161、162、163、164、165、166、170(高分子共重合物)、「Bykumen(高分子量不飽和酸エステル)」、「BYK-P104、P105(高分子量不飽和酸ポリカルボン酸)」、「P104S、240S(高分子量不飽和酸ポリカルボン酸とシリコン系)」、「Lactimon(長鎖アミンと不飽和酸ポリカルボン酸とシリコン)」が挙げられる。

[0025] また、Efka CHEMICALS社製「エフカ44、46、47、48、49、54、63、64、65、66、71、701、764、766」、「エフカポリマー100(変性ポリアクリレート)、150(脂肪族系変性ポリマー)、400、401、402、403、450、451、452、453(変性ポリアクリレート)、745(銅フタロシアニン系)」、共栄社化学社製「フローレン TG-710(ウレタンオリゴマー)」、「フローノンSH-290、SP-1000」、「ポリフローNo. 50E、No. 300(アクリル系共重合物)」、楠本化成社製「ディスパロン KS-860、873SN、874(高分子分散剤)、#2150(脂肪族多価カルボン酸)、#7004(ポリエーテルエス

テル型)」が挙げられる。

[0026] さらに、花王社製「デモールRN、N(ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩)、MS、C、SN-B(芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩)、EP」、「ホモゲノールL-18(ポリカルボン酸型高分子)」、「エマルゲン920、930、931、935、950、985(ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル)」、「アセタミン24(ココナッツアミンアセテート)、86(ステアリルアミンアセテート)」、アビシア社製「ソルスパーズ5000(フタロシアニンアンモニウム塩系)、13940(ポリエステルアミン系)、17000(脂肪酸アミン系)、24000」、日光ケミカル社製「ニッコール T106(ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート)、MYS-IEX(ポリオキシエチレンモノステアレート)、Hexagline 4-0(ヘキサグリセリルテトラオレート)」、味の素ファインテクノ社製「アジスパーPB821、PB822(塩基性分散剤)」等が挙げられる。分散剤は、インキ中にインキ全重量に対し0.1~10重量%含まれることが好ましい。

[0027] 本発明のインクジェットインキには、更に、可塑剤、表面調整剤、紫外線防止剤、光安定化剤、酸化防止剤等の種々の添加剤を使用することができる。

[0028] 本発明のインクジェットインキは、従来公知の方法によって製造することができる。例えば、まず始めにペイントシェーカー、サンドミル、ロールミル、メディアレス分散機等によって、単一もしくは混合溶媒中に顔料を分散する。顔料の分散には、分散剤または樹脂を単体で用いてもよく、あるいは、分散剤と樹脂とを併用してもよい。得られた顔料分散体を塩化ビニルー酢酸ビニル系樹脂、加水分解防止剤などと混合し、上述の混合溶剤で希釈して製造される。顔料分散体に用いられる溶剤は、上述の混合溶剤として用いられる化合物が挙げられる。好ましくは、ポリ塩化ビニル樹脂を全く溶解しないか、ほとんど溶解しない溶剤であり、より好ましくは式(1)で示される化合物及び式(2)で示される化合物である。

[0029] 本発明により、安全衛生性に優れ(第二種有機則に非該当で)、臭気が少なく、局所排気装置等が不必要であり、プリンターヘッド材料を腐食せず、吐出安定性に優れた、ポリ塩化ビニル樹脂シートに対する密着性に優れたインクジェットインキを提供することができる。

実施例

[0030] 以下、実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例に特に限定されるものではない。なお、実施例中、「部」は「重量部」を表す。

[0031] まず、下記のような配合で顔料分散体Aを作成した。この分散体は有機溶剤中に顔料および分散剤を投入し、ハイスピードミキサーで均一になるまで攪拌後、得られたミルベースを横型サンドミルで約1時間分散して作成した。

[0032] ・LIONOL BLUE FG-7400G (東洋インキ製造社製 フタロシアニン顔料)
35.0部

・アジスパーPB821 (味の素ファインテクノ社製 顔料分散剤) 12.5部

・エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート 52.5部

[0033] 更に、下記のような配合で顔料分散体Bを作成した。この分散体は有機溶剤中に顔料および分散剤を投入し、ハイスピードミキサーで均一になるまで攪拌後、得られたミルベースを横型サンドミルで約1.5時間分散して作成した。

・YELLOW PIGMENT E4GN (バイエル社製 ニッケル錯体アゾ顔料) 30.0部

・ソルスパーズ17000 (アビシア社製 顔料分散剤) 16.5部

・エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート 53.5部

[0034] 更に、下記のような配合で顔料分散体Cを作成した。この分散体は有機溶剤中に顔料および分散剤を投入し、ハイスピードミキサーで均一になるまで攪拌後、得られたミルベースを横型サンドミルで約2時間分散して作成した。

・Cromophtal Pink PT (チバスペシャルティケミカルズ社製 キナクリドン顔料) 32.0部

・ソルスパーズ24000 (アビシア社製 顔料分散剤) 12.8部

・ジプロピレングリコールモノエチルエーテル 55.2部

[0035] [実施例1]

上記顔料分散体を下記配合処方にてインキ化し、インクジェットインキを得た。

・顔料分散体A 11.4部

・塩化ビニルー酢酸ビニル樹脂VYHD (ダウケミカルズ社製、重量平均分子量22,000、共重合比(重量比)塩化ビニル:酢酸ビニル=86:14) 4.5部

- ・BYK-361N (BYK Chemie社製 アクリル樹脂) 0.5部
- ・エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート 78.6部
- ・ γ -ブチロラクトン 5.0部

[0036] [実施例2]

上記顔料分散体を下記配合処方にてインキ化し、インクジェットインキを得た。

- ・顔料分散体B 16.7部
- ・塩化ビニル-酢酸ビニル樹脂VYHD 3.5部
- ・エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート 49.5部
- ・ ϵ -カプロラクトン 30.0部
- ・StabaxolI (RheinChemie社製ポリカルボジイミド) 0.3部

[0037] [実施例3]

上記顔料分散体を下記配合処方にてインキ化し、インクジェットインキを得た。

- ・顔料分散体C 12.5部
- ・塩化ビニル-酢酸ビニル樹脂VYHD 3.5部
- ・ジプロピレングリコールモノエチルエーテル 39.0部
- ・ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 30.0部
- ・ γ -ブチロラクトン 15.0部

[0038] [実施例4]

上記顔料分散体を下記配合処方にてインキ化し、インクジェットインキを得た。

- ・顔料分散体A 11.4部
- ・塩化ビニル-酢酸ビニル樹脂VYHD 4.0部
- ・乳酸ブチル 54.6部
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 10.0部
- ・ジプロピレングリコールモノメチルエーテル 10.0部
- ・ ϵ -カプロラクトン 10.0部

[0039] [比較例1]

実施例1の配合組成から γ -ブチロラクトンを除き、不足分をエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートで補った以外は同様の方法でインキ化し、インクジェット

インキを得た。

[0040] [比較例2]

実施例2の配合組成から ϵ -カプロラクトンを除き、不足分をエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートで補った以外は同様の方法でインキ化し、インクジェットインキを得た。

[0041] [比較例3]

実施例3の配合組成から塩化ビニルー酢酸ビニル樹脂VYHDを除き、不足分をアクリル樹脂ジョンクリル67(ジョンソンポリマー社のスチレン- α -メチルスチレン-アクリル酸共重合体)で補った以外は同様の方法でインキ化し、インクジェットインキを得た。

[0042] [比較例4]

実施例4の配合組成から ϵ -カプロラクトンを除き、不足分をジプロピレングリコールモノエチルエーテルで補った以外は同様の方法でインキ化し、インクジェットインキを得た。

[0043] [比較例5]

上記顔料分散体を下記配合処方にてインキ化し、インクジェットインキを得た。

- ・顔料分散体C 12.5部
- ・アルコール変性塩化ビニルー酢酸ビニル系樹脂VROH(ダウケミカルズ社製)
6.5部
- ・プロピレングリコールジエチルエーテル 76.0部
- ・ γ -ブチロラクトン 5.0部

[0044] [比較例6]

上記顔料分散体を下記配合処方にてインキ化したが、樹脂の溶解性が悪くインクジェットインキを得ることができなかった。

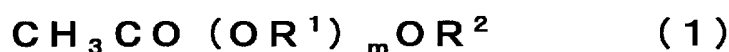
- ・顔料分散体C 12.5部
- ・塩化ビニルー酢酸ビニル樹脂VYHD 5.0部
- ・プロピレングリコールジエチルエーテル 77.5部
- ・ γ -ブチロラクトン 5.0部

- [0045] 実施例1～4で得られたインクジェットインキは、塩化ビニルー酢酸ビニル樹脂の溶解性に優れており、安定した吐出性が得られた。
- [0046] 実施例1～4、比較例1～6で得られたインクジェットインキをIP6500(セイコーアイ・インフォテック社製、大判インクジェットプリンタ)にて表面が無処理の塩化ビニル樹脂シートに印刷し、得られた印刷物について以下の方法に従いインクの密着性、膜耐性について評価をした。
- [0047] (密着性:ラビング試験)
- 印刷物の印刷面を、ラビングテスター(テスター産業製、型式AB301)を用いて試験用布片(金巾3号)にて加重200g、50往復でラビングし、ラビング後、インキの剥がれの有無確認をした。
- [0048] (膜耐性:アルコール耐性試験)
- 印刷物の印刷面を、エタノールを浸した綿棒で10往復こすり、インキの剥がれの有無を確認した。
- [0049] その結果、実施例1～4のインキは、ラビング試験、アルコール耐性試験のいずれにおいてもポリ塩化ビニル樹脂シートからインキが剥がれず、密着性、膜耐性共に良好であった。比較例1～4のインキは、ラビング試験、アルコール耐性試験のいずれにおいてもポリ塩化ビニル樹脂シートからインキが剥がれ、試験片、又は綿棒にインキが付着していた。比較例5のインキはラビング試験ではインキが剥がれなかったが、アルコール耐性試験では塩化ビニル樹脂シートからインキが剥がれ綿棒にインキが付着していた。

請求の範囲

- [1] ポリ塩化ビニル樹脂シートに用いられるインクジェットインキであって、
 インクジェットインキが、有機溶剤、顔料、及び塩化ビニル酢酸ビニル系樹脂を含み、
 有機溶剤が、式(1)で示される化合物及び式(2)で示される化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物、並びにラクトン化合物を含む混合溶剤であり、
 ラクトン化合物が、インキ全重量に対し1～40重量%含まれることを特徴とするインクジェットインキ。

[化1]



(式中、 R^1 はエチレン基またはプロピレン基、 R^2 は炭素数1～4のアルキル基、 m は1～3の整数を表す。)

[化2]



(式中、 R^3 は炭素数1～8のアルキル基を表す。)

- [2] ラクトン化合物の1気圧における沸点が、150℃以上である請求項1記載のインクジェットインキ。
- [3] 有機溶剤が、式(1)で示される化合物、及びラクトン化合物を含む混合溶剤である請求項1又は2記載のインクジェットインキ。
- [4] 更にラクトン化合物の加水分解防止剤を含む請求項1ないし3いずれか記載のインクジェットインキ。
- [5] 更に分散剤を含む請求項1ないし4いずれか記載のインクジェットインキ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/311846

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09D11/00(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i 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) C09D11/00, B41J2/01, B41M5/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-105126 A (Pentel Co., Ltd.), 21 April, 2005 (21.04.05), Full text (Family: none)	1-5
Y	WO 2004/007626 A1 (The Inktec Kabushiki Kaisha, Seiko Epson Corp.), 22 January, 2004 (22.01.04), Full text & US 2004/266907 A1 & EP 1528086 A1	1-5
Y	JP 8-73789 A (Orient Chemical Industry Co., Ltd.), 19 March, 1996 (19.03.96), Full text (Family: none)	1, 2, 4, 5
☒ 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 "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 08 August, 2006 (08.08.06)		Date of mailing of the international search report 15 August, 2006 (15.08.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/311846

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-141939 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 23 May, 2000 (23.05.00), Full text (Family: none)	4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C09D11/00(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i			
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）） Int.Cl. C09D11/00, B41J2/01, B41M5/00			
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 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006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）			
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 請求の範囲の番号	
Y	JP 2005-105126 A（ぺんてる株式会社）2005.04.21、全文（ファミリーなし）	1-5	
Y	WO 2004/007626 A1（ザ・インクテック株式会社、セイコーエプソン株式会社）2004.01.22、全文 & US 2004/266907 A1 & EP 1528086 A1	1-5	
Y	JP 8-73789 A（オリエント化学工業株式会社）1996.03.19、全文（ファミリーなし）	1、2、4、5	
☒ 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、一般的技術水準を示すもの 「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矛盾するものではなく、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 08.08.2006		国際調査報告の発送日 15.08.2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/JP） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 井上 千弥子 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V 3649

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
Y	J P 2 0 0 0 - 1 4 1 9 3 9 A (旭化成工業株式会社) 2 0 0 0 . 0 5 . 2 3、全文 (ファミリーなし)	4