

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-14359

(P2017-14359A)

(43) 公開日 平成29年1月19日(2017.1.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 11/00 (2014.01)	C09D 11/00	2C056
C09D 11/30 (2014.01)	C09D 11/30	2H186
B41M 5/00 (2006.01)	B41M 5/00 E	4J039
B41J 2/01 (2006.01)	B41M 5/00 A	
	B41J 2/01 501	
	審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 18 頁)	

(21) 出願番号	特願2015-130946 (P2015-130946)	(71) 出願人	000006747
(22) 出願日	平成27年6月30日 (2015.6.30)		株式会社リコー
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号
		(74) 代理人	100116481
			弁理士 岡本 利郎
		(72) 発明者	岡田 典晃
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
			会社リコー内
		(72) 発明者	中川 智裕
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
			会社リコー内
		(72) 発明者	小林 光
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
			会社リコー内
		Fターム(参考)	2C056 FC02
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク、インクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】非多孔質基材に印字する際の乾燥性に優れ、且つ保存安定性も良好なインクの提供。

【解決手段】着色剤、樹脂粒子、有機溶剤及び水を含有し、次の要件(a)～(c)を満たすことを特徴とするインク。

(a)一般式(1)及び一般式(2)で表される有機溶剤を含有する。

(b)一般式(2)で表される有機溶剤の含有量が1質量%以上、10質量%以下である。

(c)一般式(1)で表される有機溶剤と下記一般式(2)で表される有機溶剤の合計含有量が10質量%以上、35質量%以下である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

着色剤、樹脂粒子、有機溶剤及び水を含む、次の要件 (a) ~ (c) を満たすことを特徴とするインク。

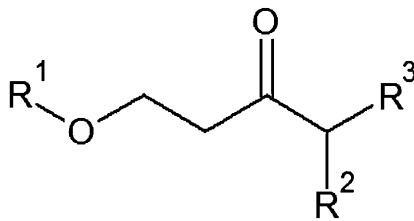
(a) 一般式 (1) 及び一般式 (2) で表される有機溶剤を含む。

(b) 一般式 (2) で表される有機溶剤の含有量が 1 質量 % 以上、10 質量 % 以下である。

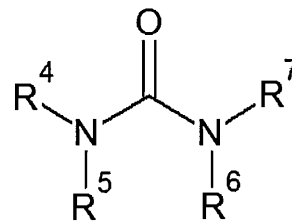
(c) 一般式 (1) で表される有機溶剤と一般式 (2) で表される有機溶剤の合計含有量が 10 質量 % 以上、35 質量 % 以下である。

【化 4】

10



一般式(1)



一般式(2)

(上記式中、 $R^1 \sim R^7$ は、炭素数 1 以上、5 以下のアルキル基である。)

20

【請求項 2】

前記着色剤として顔料を用い、且つインク中の顔料の体積平均粒径 (D_{50}) が 20 nm 以上、100 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のインク。

【請求項 3】

更に有機溶剤として 3 - メトキシ - 3 - メチル - 1 - ブタノールを 5 質量 % 以上、15 質量 % 以下含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のインク。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のインクを基材上に吐出して印字することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 5】

30

印字中に基材を加熱することを特徴とする請求項 4 に記載のインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非多孔質基材への印字に適したインク及びこれを用いたインクジェット記録方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

インクジェットプリンターは低騒音、低ランニングコスト、カラー印字が容易である等の利点を有することから、デジタル信号の出力機器として一般家庭に広く普及している。近年では、家庭用のみならず、例えばディスプレイ、ポスター、掲示板等産業用途にインクジェット技術が利用されてきている。そのような用途においては、耐水性、耐摩耗性のような耐久性が必要なため、プラスチックフィルム等の非多孔質基材が使用されており、そのためのインクが開発されてきている。このようなインクとして、これまでは、例えば有機溶剤をビヒクルとして使用した溶剤系インクジェットインクや、重合性モノマーを主成分とする紫外線硬化型インクジェットインクが広く用いられてきた。しかし、溶剤系インクジェットインクは、溶剤が大気中に蒸発するため環境負荷の観点から好ましくなく、紫外線硬化型インクジェットインクは、使用するモノマーによっては皮膚感さ性を有することがあり、また、高価な紫外線照射装置をプリンタ本体に組み込む必要があることから適用分野が限られてしまう。こうした背景もあり、最近では、環境負荷が少なく安全性の

40

50

高い水性インクを用いて非多孔質基材に直接印字する技術の開発が行われてきている（例えば、特許文献１～２参照）。

【０００３】

しかしながら、水性インクは非多孔質基材内部に浸透し難いため、非多孔質基材への印字に水性インクを用いると、乾燥及び定着に時間がかかるという問題があった。

この問題の解決策として、特許文献３～４には、分子量の小さい含窒素複素環化合物や含酸素複素環化合物を有機溶剤として含有させることにより、インクの乾燥性を改善する方法が開示されている。また、特許文献５には、非多孔質基材に対する浸透性に優れた式（１）で表されるアミド系有機溶剤を含有させることにより、インクの乾燥性を改善する方法が開示されている。しかし、本発明者らの検討によると、特許文献３～５のインクであつても、現状の高速印刷に対応できる乾燥性と長期保存に耐えうる保存安定性を両立することは難しいことが分かった。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

本発明は、上記従来技術の問題点を解決でき、非多孔質基材に印字する際の乾燥性に優れ、且つ保存安定性も良好なインクの提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００５】

上記課題は、次の１）の発明によって解決される。

20

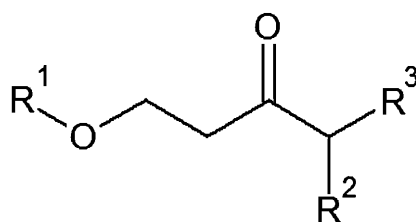
１）着色剤、樹脂粒子、有機溶剤及び水を含む、次の要件（ａ）～（ｃ）を満たすことを特徴とするインク。

（ａ）一般式（１）及び一般式（２）で表される有機溶剤を含有する。

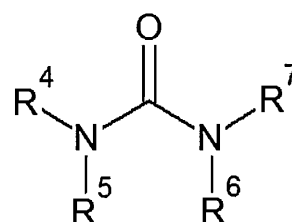
（ｂ）一般式（２）で表される有機溶剤の含有量が１質量％以上、１０質量％以下である。

（ｃ）一般式（１）で表される有機溶剤と一般式（２）で表される有機溶剤の合計含有量が１０質量％以上、３５質量％以下である。

【化１】



一般式(1)



一般式(2)

30

（上記式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^7$ は、炭素数１以上、５以下のアルキル基である。）

【発明の効果】

【０００６】

40

本発明によれば、非多孔質基材に印字する際の乾燥性に優れ、且つ保存安定性も良好なインクを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【０００７】

【図１】インクジェット記録装置の一例を示す概略図。

【図２】図１のインクジェット記録装置の内部構造を示す概略図。

【発明を実施するための形態】

【０００８】

以下、上記本発明１）について詳しく説明するが、その実施の形態には次の２）～５）も含まれるので、これらについても併せて説明する。

50

2) 前記着色剤として顔料を用い、且つインク中の顔料の体積平均粒径 (D_{50}) が 20 nm 以上、100 nm 以下であることを特徴とする 1) に記載のインク。

3) 更に有機溶剤として 3 - メトキシ - 3 - メチル - 1 - ブタノールを 5 質量 % 以上、15 質量 % 以下含有することを特徴とする 1) 又は 2) に記載のインク。

4) 1) ~ 3) のいずれかに記載のインクを基材上に吐出して印字することを特徴とするインクジェット記録方法。

5) 印字中に基材を加熱することを特徴とする 4) に記載のインクジェット記録方法。

【0009】

本発明のインクは、少なくとも着色剤、樹脂粒子、有機溶剤及び水を含有するものであり、水性インクの範疇に属するが、ここでは「インク」ということにする。

10

< 有機溶剤 >

本発明のインクに用いる有機溶剤は、前記要件 (a) ~ (c) を満たす必要がある。

要件 (a) は、前記一般式 (1) 及び一般式 (2) で表される有機溶剤を含有することである。

非多孔質基材上におけるインクの乾燥は、主に基材への浸透と大気中への揮発によって進行する。したがって、基材への浸透性が強く沸点が低い有機溶剤を用いることにより、インクの乾燥性を高めることが可能となる。要件 (a) の有機溶剤はポリ塩化ビニル等の非多孔質基材に対する浸透性が強いいため、インク中にこれらの有機溶剤を含有させることにより、インクが非多孔質基材に浸透し易くなり、非多孔質基材上におけるインクの乾燥性が向上する。

20

【0010】

前記一般式 (1) で表される有機溶剤において、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ炭素数 1 以上、5 以下のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、*n* - プロピル基、イソプロピル基、*n* - ブチル基、イソブチル基、*t* - ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。中でも、 R^2 、 R^3 が共にメチル基のものが好ましい。これらの有機溶剤は、例えば、国際公開第 2008 / 102615 号パンフレットに記載された方法を参考にして合成できるが、市販品 (例えば出光興産社製のエクアミド M100、エクアミド B100 等) を用いてもよい。

30

【0011】

また、前記一般式 (2) で表される有機溶剤において、 $R^4 \sim R^7$ はそれぞれ炭素数 1 以上、5 以下のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、*n* - プロピル基、イソプロピル基、*n* - ブチル基、イソブチル基、*t* - ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。なお、 $R^4 \sim R^7$ の 2 つ以上の置換基が結合して環を形成していてもよい。具体例としては、テトラメチル尿素、*N,N* - ジメチル尿素、*N,N'* - ジメチル尿素、*N,N'* - ジエチル尿素、*N* - シクロヘキシル尿素、イミダゾリジノン、*N,N'* - ジメチルイミダゾリジノン等が挙げられるが、特にテトラメチル尿素が好ましい。

【0012】

要件 (b) は、前記一般式 (2) で表される有機溶剤の含有量を 1 質量 % 以上、10 質量 % 以下とすることである。1 質量 % 未満では、インクの乾燥性向上効果が十分に得られないおそれがある。また、10 質量 % を超えると、長期使用において、インクジェットヘッドの異常現象を引き起こす可能性がある上に、安全性の点においても好ましくない。

40

要件 (c) は、前記一般式 (1) と一般式 (2) で表される有機溶剤の合計含有量を、10 質量 % 以上、35 質量 % 以下とすることである。10 質量 % 未満では、インクの乾燥性向上効果が十分に得られないおそれがある。また、35 質量 % を超えると、長期の使用によりインクジェットヘッドの異常現象を引き起こしたり、インク中の樹脂や顔料を変質させたりするおそれがある。

【0013】

更に、本発明のインクは、SP 値が 8 以上、10 以下の有機溶剤を 5 質量 % 以上、15

50

質量%以下含有することが好ましい。該有機溶剤を5質量%以上含有させるとインクが非多孔質基材上に濡れ広がり易くなる。一方、該有機溶剤の含有量が15質量%以下であれば、インク中の固形分の凝集は起こり難い。したがって、前記有機溶剤を前記範囲で含有すると、ベタ埋まりが良好で且つ高光沢な画像を得やすくなる。

SP値が8以上、10以下の有機溶剤としては、ジエチレングリコールモノメチルエーテル(SP値9.7)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(SP値8.1)、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(8.1)、ジエチレングリコールジエチルエーテル(SP値8.2)、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール(SP値9.6)、ジエチレングリコールモノブチルエーテル(SP値9.9)、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル(SP値9.4)、2-エチル-1,3-ヘキサジオール(SP値9.9)、ジプロピレングリコール(SP値9.5)等が挙げられる。中でも、画像光沢向上に対して特に効果的なのは、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール(SP値9.6)である。

なお、SP値は、R.F.Fedorovs: Polym. Eng. Sci., 14(2), 147-154(1974)に記載されているFedorovs法を用いて計算できる。

【0014】

インクには上記以外の有機溶剤を含有させてもよく、目的に応じて様々な種類の有機溶剤を使い分けることができる。その例としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、グリセリン、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、トリプロピレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、アセトン等が挙げられる。中でも、グリセリンとジエチレングリコールはヘッドの乾燥防止に対して効果的である。

【0015】

インク中の有機溶剤の総量は、20質量%以上、70質量%以下が好ましく、より好ましくは25質量%以上、45質量%以下である。総量が20質量%以上であれば、インクがノズル内で乾燥し難くなるため十分な吐出安定性を得やすい。また、総量が70質量%以下であれば、インクの粘度が高くなりすぎず、吐出に有利である。

【0016】

<着色剤>

着色剤としては染料と顔料があり、目的に応じて適宜選択すればよいが、顔料が好ましい。顔料としては、黒色顔料、白色顔料、カラー顔料がある。

黒色顔料としては、カーボンブラック(Pigment Black 7)が特に好ましく、例えば、Regal(登録商標)、Black Pearls(登録商標)、Elftex(登録商標)、Monarch(登録商標)、Regal(登録商標)、Mogul(登録商標)及びVulcan(登録商標)の商標でCabot Corporation社から入手できるカーボンブラック(例えば、Black Pearls 2000、同1400、同1300、同1100、同1000、同900、同880、同800、同700、同570、Black Pearls L、Elftex 8、Monarch 1400、同1300、同1100、同1000、同900、同880、同800、同700、Mogul L、Regal 330、同400、同660、Vulcan P)、SENSIJET BlackSDP100(SENSIENT)、SENSIJET BlackSDP1000(SENSIENT)、SENSIJET BlackSDP2000(SENSIENT)等が挙げられる。

【0017】

白色顔料としては、酸化チタン、酸化鉄、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム等が挙げられる。

【0018】

カラー顔料としては、C.I.ピグメントイエロー1、3、12、13、14、17、24、34、35、37、42(黄色酸化鉄)、53、55、74、81、83、95、

97、98、100、101、104、108、109、110、117、120、128、139、150、151、155、153、180、183、185、213、C.I.ピグメントオレンジ5、13、16、17、36、43、51、C.I.ピグメントレッド1、2、3、5、17、22、23、31、38、48：2、48：2（パーマネントレッド2B（Ca））、48：3、48：4、49：1、52：2、53：1、57：1（ブリリアントカーミン6B）、60：1、63：1、63：2、64：1、81、83、88、101（ベンガラ）、104、105、106、108（カドミウムレッド）、112、114、122（キナクリドンマゼンタ）、123、146、149、166、168、170、172、177、178、179、185、190、193、209、219、C.I.ピグメントバイオレット1（ローダミンレーキ）、3、5：1、16、19、23、38、C.I.ピグメントブルー1、2、15（フタロシアニンブルー）、15：1、15：2、15：3、15：4（フタロシアニンブルー）、16、17：1、56、60、63；C.I.ピグメントグリーン1、4、7、8、10、17、18、36、等が挙げられる。

10

【0019】

顔料は、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものが好ましく、より好ましくは $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。所望の比表面積に合わない場合は、粉碎処理等を行って顔料サイズを調整することにより比表面積を調整すればよい。

20

使用する顔料の体積平均粒径（ D_{50} ）は、分散安定性、インクの吐出安定性、画像濃度、インク生産性等を考慮すると 10 nm 以上、 200 nm 以下が好ましく、より好ましくは 20 nm 以上、 100 nm 以下である。顔料の D_{50} が 100 nm 以下であれば、インク塗膜の表面が均一になり易いため、高光沢な画像を得やすくなる。また、 20 nm 以上であれば、1次粒子の表面に活性部位が生じて、一度分散したものが再凝集したり分散系の粘度が増加したりする等の不具合は生じない。

【0020】

上記顔料をインク中に分散させる方法としては、界面活性剤を用いて分散させる方法、分散性樹脂を用いて分散させる方法、顔料の表面を樹脂で被覆して分散させる方法、顔料表面に親水性官能基を導入して自己分散性顔料とする方法等が挙げられる

30

インク中の着色剤の濃度は、画像濃度、定着性、吐出安定性等を考慮すると、 0.1 質量%以上、 10 質量%以下が好ましく、より好ましくは 1 質量%以上、 5 質量%以下である。

【0021】

<樹脂粒子>

樹脂粒子は、画像光沢や画像堅牢性の向上などを目的として含有させる。

樹脂粒子の種類には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

その例としては、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレン系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリルスチレン系樹脂、アクリルシリコン系樹脂等の粒子が挙げられる。

40

これらの中でも、ウレタン樹脂粒子やアクリル系樹脂粒子のエマルジョンが、定着性やインク安定性に優れるため、特に好ましい。

【0022】

ウレタン樹脂粒子の例としては、スーパーフレックス130（ポリエーテル系ウレタン樹脂粒子、第一工業製薬社製）、アクリル樹脂粒子の例としては、ジョンクリル537（アクリル樹脂粒子、BASF社製）、マイクロジェルE-1002、E-5002（スチレン-アクリル系樹脂粒子、日本ペイント社製）、ボンコート4001（アクリル系樹脂粒子、大日本インキ化学工業社製）、ボンコート5454（スチレン-アクリル系樹脂粒子、大日本インキ化学工業社製）、SAE-1014（スチレン-アクリル系樹脂粒子、日本ゼオン社製）、サイピノールSK-200（アクリル系樹脂粒子、サイデン化学社製）、プライマルAC-22、AC-61（アクリル系樹脂粒子、ローム・アンド・ハース

50

社製)、ナノクリルSBCX-2821、3689(アクリルシリコン系樹脂粒子、東洋インキ製造社製)、#3070(メタクリル酸メチル重合体樹脂粒子、御国色素社製)等が挙げられる。

【0023】

樹脂粒子中には必要に応じて界面活性剤のような分散剤を含有させてもよいが、自己乳化型の樹脂粒子の方が、塗膜の性能が優れたインクを得やすいため好ましい。その場合、水分散性を考慮すると、酸価が5mg KOH/g以上、100mg KOH/g以下のアニオン性基を含有することが好ましい。更に、耐擦過性や耐薬品性も考慮すると、5mg KOH/mg以上、50mg KOH/mg以下のアニオン性基を含有することが好ましい。具体的には、カルボキシル基、スルホン酸基等のアニオン性基を前記範囲で含有すると、良好な水分散安定性を得ることができる。これらのアニオン性基を樹脂中に導入するには、これらアニオン性基を有するモノマーを使用すればよい。

10

【0024】

使用する樹脂粒子の体積平均粒径(D_{50})は100nm以下が好ましく、より好ましくは10nm以上、50nm以下である。樹脂粒子の粒径は造膜特性、画像光沢、画像堅牢性等に影響し、前記粒径の範囲では、前記一般式(1)及び一般式(2)の有機溶剤との組み合わせ効果を発揮する。体積平均粒径は、例えば粒度分析装置(マイクロトラックMODEL UPA9340、日機装社製)を用いて測定することができる。

また、画像光沢と画像堅牢性を考慮すると、樹脂粒子の含有量は、顔料に対して重量比で0.5以上、5以下が好ましい。

20

【0025】

<添加剤>

インクには、上記各成分の他に、必要に応じて界面活性剤、防腐防黴剤、防錆剤、pH調整剤、消泡剤等の公知の添加剤を使用することができる。

界面活性剤としては、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤のいずれも使用可能である。

前記シリコン系界面活性剤としては、高pHでも分解しないものが好ましく、例えば、側鎖変性ポリジメチルシロキサン、両末端変性ポリジメチルシロキサン、片末端変性ポリジメチルシロキサン、側鎖両末端変性ポリジメチルシロキサン等が挙げられる。変性基としてポリオキシエチレン基、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン基を有するものが特に好ましい。また、ポリエーテル変性シリコン系界面活性剤を用いることもでき、例えば、ポリアルキレンオキシド構造をジメチルシロキサンのSi部側鎖に導入した化合物等が挙げられる。

30

【0026】

前記フッ素系界面活性剤としては、パーフルオロアルキルスルホン酸化合物、パーフルオロアルキルカルボン酸化合物、パーフルオロアルキルリン酸エステル化合物、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物等が起泡性が小さいため特に好ましい。前記パーフルオロアルキルスルホン酸化合物としては、例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸、パーフルオロアルキルスルホン酸塩等が挙げられる。前記パーフルオロアルキルカルボン酸化合物としては、例えば、パーフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルカルボン酸塩等が挙げられる。前記パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物としては、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマーの硫酸エステル塩、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマーの塩等が挙げられる。

40

【0027】

防腐防黴剤としては、1、2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、安息香酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム等が挙げられる。

50

防錆剤としては、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオジグリコ - ル酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリト - ル、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト等が挙げられる。

pH調整剤としては、調合されるインクに悪影響を及ぼさずにpHを所望の値に調整できるものであれば特に限定されない。その例としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属元素の水酸化物；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩；第4級アンモニウム水酸化物やジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン；水酸化アンモニウム、第4級ホスホニウム水酸化物等が挙げられる。

インクが泡立つ場合は消泡剤を用いる。その例としてはアセチレンアルコール系、高酸化油系、グリセリン脂肪酸エステル系、フッ素系、シリコン系化合物等が挙げられる。

【0028】

<インクの製造>

本発明のインクは、前記各成分に水を加え、必要に応じて攪拌混合することにより製造できる。攪拌混合は通常の攪拌羽を用いた攪拌機、マグネチックスターラー、高速の分散機等で行なうことができる。しかし、製造方法は特に限定されず、公知の方法を適宜採用すればよい。

【0029】

<基材>

本発明のインクを適用できる基材には制限はないが、特に非多孔質基材への印字に適している。ここで、非多孔質基材とは、透明又は有色のポリ塩化ビニルフィルム、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、アクリルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリイミドフィルム、ポリスチレンフィルム等の非多孔質素材からなる表面を有する樹脂フィルム、ラミネート紙、コート紙等を指し、木材パルプ紙、和紙、合成パルプ紙、合成繊維紙等のように紙成分を表面に含むものは該当しない。

【0030】

<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、少なくとも、本発明のインクを基材上に吐出するインク吐出工程を有する。

この工程は、インクに刺激を与え飛翔させて印字する工程である。該インクを飛翔させる手段には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、各種の記録ヘッド(インク吐出ヘッド)が挙げられる。特に複数のノズル列を有するヘッドと、インクカートリッジから供給されるインクを収容して前記ヘッドにインクを供給するサブタンクとを有するものが好ましい。このサブタンクは、該サブタンク内に負圧を発生するための負圧発生手段と、該サブタンク内を大気開放するための大気開放手段と、電気抵抗の差によりインクの有無を検知する検知手段とを有するものが好ましい。

【0031】

前記刺激は、例えば刺激発生手段により発生させることができ、該刺激には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、熱(温度)、圧力、振動、光等が挙げられる。これらは1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、熱、圧力が好適である。なお、前記刺激発生手段としては、例えば加熱装置、加圧装置、圧電素子、振動発生装置、超音波発振器、ライト等が挙げられる。具体的には、圧電素子等の圧電アクチュエータ、発熱抵抗体等の電気熱変換素子を用いて液体の膜沸騰による相変化を利用するサーマルアクチュエータ、温度変化による金属相変化を用いる形状記憶合金アクチュエータ、静電力を用いる静電アクチュエータ、等が挙げられる。

【0032】

前記インクの飛翔の態様としては特に制限はなく、前記刺激の種類等に応じて異なる。例えば、前記刺激が「熱」の場合、記録ヘッド内のインクに対し、記録信号に対応した熱エネルギーを例えばサーマルヘッド等を用いて付与し、該熱エネルギーによりインクに気泡を発生させ、該気泡の圧力により、記録ヘッドのノズル孔からインクを液滴として吐出

10

20

30

40

50

噴射させる方法、等が挙げられる。また、前記刺激が「圧力」の場合、例えば記録ヘッド内のインク流路内にある圧力室と呼ばれる位置に接着された圧電素子に電圧を印加することにより、圧電素子を撓ませ、圧力室の容積を縮小させて、前記記録ヘッドのノズル孔からインクを液滴として吐出させる方法、等が挙げられる。

【0033】

前記の圧電素子に電圧を印加してインクを吐出する方法としては、ピエゾ素子に電圧を印加してインクを飛翔させる方法が特に好ましい。ピエゾ方式は発熱しないため、樹脂を含有するインクを飛翔させるのに有利であり、特に湿潤剤の含有量の少ないインクを用いた場合にノズル詰まりが少ない有効な方法である。

前記ピエゾ素子に電圧を印加してインクを吐出する方法では、ノズル抜けを防止するため、ピエゾ素子にインクを吐き出さない強さの電圧を印加して空スキャンを行うことが好ましい。また、1ページ記録分の空スキャンに達する前に、インク溜め部にインクを吐き出す動作を行うことが好ましい。更に、空吐出受けに固着したインクを掻き落とす掻き落とし手段を有することが好ましい。該掻き落とし手段としては、ワイパー又はカッターが好ましい。

【0034】

本発明のインクは非多孔質基材に対し高画質の記録ができるが、一層高画質で耐擦性や接着性の高い画像を形成するため、及び高速の印字条件にも対応できるようにするため、印字中に基材を加熱することが好ましい。加熱により均一なインク塗膜を形成し易くなり、高光沢な画像を得やすくなる。また、印字後の基材も加熱乾燥させることが好ましい。

基材の加熱に使用する加熱装置は、多くの既知の加熱装置の中から適宜選択して使用することができる。その例としては、強制空気加熱、輻射加熱、伝導加熱、高周波乾燥、びマイクロ波乾燥等に用いる装置であり、2種以上を併用することもできる。該加熱装置は、既存のインクジェットプリンターに組込んだものであっても、また、既存のインクジェットプリンターに外付けされたものであってもよい。

基材の加熱温度は乾燥性を考慮すると高い方が好ましい。しかし、加熱温度が高すぎると、基材がダメージを受けたり、インクヘッドが暖まることによって不吐出が生じたり、均一なインク塗膜の形成を妨げたりすることがあるので注意が必要である。一般的に印字中は30以上、60以下の範囲で加熱することが好ましい。また、印字後の乾燥温度は110以下とすることが好ましい。

【0035】

図1は、インクジェット記録装置の一例を示す概略図である。なお、以下の説明は、キャリアッジが走査するシリアル型（シャトル型）インクジェット記録装置に対応するものであるが、ライン型ヘッドを備えたライン型インクジェット記録装置も同様である。

この装置は、装置本体101と、装置本体101に装着した基材を装填するための給紙トレイ102と、装置本体101に装着され印字された基材をストックするための排紙トレイ103と、インクカートリッジ装填部104とを有する。インクカートリッジ装填部104の上面には、操作キーや表示器等の操作部105が配置されている。インクカートリッジ装填部104は、インクカートリッジ200の脱着を行うための開閉可能な前カバー115を有している。111は上カバー、112は前カバーの前面である。

【0036】

図2に示すように、装置本体101内には、左右の側板（不図示）に横架したガイド部材であるガイドロッド131とステー132とがあり、キャリアッジ133を主走査方向に摺動自在に保持し、主走査モータ（不図示）によって移動走査する。

キャリアッジ133には、イエロー（Y）、シアン（C）、マゼンタ（M）、ブラック（Bk）の各色のインク滴を吐出する4個のインクジェット記録用ヘッドからなる記録ヘッド134の複数のインク吐出口が、主走査方向と交叉する方向に配列した状態で、インク滴吐出方向が下方となるように装着されている。

【0037】

記録ヘッド134を構成するインクジェット記録用ヘッドとしては、圧電素子等の圧電

10

20

30

40

50

アクチュエータ、発熱抵抗体等の電気熱変換素子を用いて液体の膜沸騰による相変化を利用するサーマルアクチュエータ、温度変化による金属相変化を用いる形状記憶合金アクチュエータ、静電力を用いる静電アクチュエータ等を、インクを吐出するための刺激発生手段として備えたもの等が使用できる。また記録用ヘッド内でインクを加熱するためのヒーター機構を有してもよい。

また、キャリッジ 133 には、記録ヘッド 134 に各色のインクを供給するための各色のサブタンク 135 が搭載されている。サブタンク 135 には、インク供給チューブ（不図示）を介して、インクカートリッジ装填部 104 に装填されたインクカートリッジ 200 からインクが供給され補充される。

【0038】

一方、給紙トレイ 102 の基材積載部（圧板）141 上に積載した基材 142 を給紙するための給紙部として、基材積載部 141 から基材 142 を 1 枚ずつ分離給送する半月コ口〔給紙コ口 143〕、及び給紙コ口 143 に対向し、摩擦係数の大きな材質からなる分離パッド 144 を備え、この分離パッド 144 は給紙コ口 143 側に付勢されている。

この給紙部から給紙された基材 142 を記録ヘッド 134 の下方側で搬送するための搬送部として、基材 142 を静電吸着して搬送するための搬送ベルト 151 と、給紙部からガイド 145 を介して送られる基材 142 を搬送ベルト 151 との間で挟んで搬送するためのカウンタローラ 152 と、略鉛直上方に送られる基材 142 を略 90° 方向転換させて搬送ベルト 151 上に倣わせるための搬送ガイド 153 と、押さえ部材 154 で搬送ベルト 151 側に付勢された先端加圧コ口 155 とを備え、また、搬送ベルト 151 表面を帯電させるための帯電手段である帯電ローラ 156 を備えている。

【0039】

搬送ベルト 151 は無端状ベルトであり、搬送ローラ 157 とテンションローラ 158 との間に張架されて、ベルト搬送方向に周回可能である。この搬送ベルト 151 は、例えば、抵抗制御を行っていない厚さ 40 μm 程度の樹脂材〔例えば、テトラフルオロエチレンとエチレンの共重合体（ETFE）〕で形成した基材吸着面となる表層と、この表層と同材質でカーボンによる抵抗制御を行った裏層（中抵抗層、アース層）とを有している。搬送ベルト 151 の裏側には、記録ヘッド 134 による印写領域に対応してガイド部材 161 が配置されている。なお、記録ヘッド 134 で記録された基材 142 を排紙するための排紙部として、搬送ベルト 151 から基材 142 を分離するための分離爪 171 と、排紙ローラ 172 及び排紙コ口 173 とを備えており、基材 142 はファンヒータ 174 により熱風乾燥された後、排紙ローラ 172 の下方の排紙トレイ 103 に出力される。

装置本体 101 の背面部には、両面給紙ユニット 181 が着脱自在に装着されている。両面給紙ユニット 181 は、搬送ベルト 151 の逆方向回転で戻される基材 142 を取り込んで反転させて再度、カウンタローラ 152 と搬送ベルト 151 との間に給紙する。なお、両面給紙ユニット 181 の上面には手差し給紙部 182 が設けられている。

【0040】

このインクジェット記録装置においては、給紙部から基材 142 が 1 枚ずつ分離給紙され、略鉛直上方に給紙された基材 142 は、ガイド 145 で案内され、搬送ベルト 151 とカウンタローラ 152 との間に挟まれて搬送される。更に先端を搬送ガイド 153 で案内されて先端加圧コ口 155 で搬送ベルト 151 に押し付けられ、略 90° 搬送方向を転換される。このとき、帯電ローラ 156 によって搬送ベルト 151 が帯電されており、基材 142 は、搬送ベルト 151 に静電吸着されて搬送される。そこで、キャリッジ 133 を移動させながら画像信号に応じて記録ヘッド 134 を駆動することにより、停止している基材 142 にインク滴を吐出して 1 行分を記録し、基材 142 を所定量搬送後、次の行の記録を行う。記録終了信号又は基材 142 の後端が記録領域に到達した信号を受けることにより、記録動作を終了して、基材 142 を排紙トレイ 103 に排紙する。

【0041】

なお、本発明のインクはインクジェット記録法に限定されず、他の記録方法に用いることも可能である。その例としては、ブレードコート法、グラビアオフセットコート法、バ

10

20

30

40

50

ーコート法、ロールコート法、ナイフコート法、エアナイフコート法、コンマコート法、Uコンマコート法、AKKUコート法、スージングコート法、ディップコート法、カーテンコート法、スライドコート法、ダイコート法等が挙げられる。

【実施例】

【0042】

以下、実施例及び比較例を示して本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、例中の「%」は「質量%」である。

【0043】

- ポリマー溶液 A の調製 -

機械式攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流管、及び滴下ロートを備えた 1 L のフラスコ内を十分に窒素ガス置換した後、スチレン 11.2 g、アクリル酸 2.8 g、ラウリルメタクリレート 12.0 g、ポリエチレングリコールメタクリレート 4.0 g、スチレンマクロマー 4.0 g、及びメルカプトエタノール 0.4 g を混合し 65 に昇温した。次に、スチレン 100.8 g、アクリル酸 25.2 g、ラウリルメタクリレート 108.0 g、ポリエチレングリコールメタクリレート 36.0 g、ヒドロキシルエチルメタクリレート 60.0 g、スチレンマクロマー 36.0 g、メルカプトエタノール 3.6 g、アゾビスメチルバレロニトリル 2.4 g、及びメチルエチルケトン 18 g の混合溶液を、2.5 時間かけてフラスコ内に滴下した。滴下後、アゾビスメチルバレロニトリル 0.8 g とメチルエチルケトン 18 g の混合溶液を 0.5 時間かけてフラスコ内に滴下した。65 で 1 時間熟成した後、アゾビスメチルバレロニトリル 0.8 g を添加し、更に 1 時間熟成した。反応終了後、フラスコ内にメチルエチルケトン 364 g を添加し、濃度が 50 % のポリマー溶液 A を 800 g 得た。

【0044】

- ブラック顔料分散体 A の調製 -

ポリマー溶液 A を 28 g、カーボンブラック（デグサ社製、FW100）42 g、1 mol/L の水酸化カリウム水溶液 13.6 g、メチルエチルケトン 20 g、及び水 13.6 g を十分に混合攪拌した後、ビーズ径 1 mm のビーズミルを用いて混練した。得られたペーストを純水 200 g に投入し、十分に攪拌した後、エバポレータでメチルエチルケトンと水を留去し、更に粗大粒子を除くため、得られた分散液を平均孔径 5.0 μm のポリビニリデンフロライドメンブランフィルターで加圧濾過し、顔料固形分 15 %、顔料の体積平均粒径 (D_{50}) 120 nm のブラック顔料分散体 A を得た。

【0045】

- ブラック顔料分散体 B の調製 -

ポリマー溶液 A を 28 g、カーボンブラック（デグサ社製、FW100）42 g、1 mol/L の水酸化カリウム水溶液 13.6 g、メチルエチルケトン 20 g、及び水 13.6 g を十分に混合攪拌した後、ビーズ径 0.3 mm のビーズミルを用いて混練した。得られたペーストを純水 200 g に投入し、十分に攪拌した後、エバポレータでメチルエチルケトンと水を留去し、更に粗大粒子を除くため、得られた分散液を平均孔径 5.0 μm のポリビニリデンフロライドメンブランフィルターで加圧濾過し、顔料固形分 15 %、顔料の体積平均粒径 (D_{50}) 80 nm のブラック顔料分散体 B を得た。

【0046】

実施例 1 ~ 12、比較例 1 ~ 6

表 1 の実施例及び比較例の各欄に示す処方の材料を混合し十分に攪拌した後、0.8 μm メンブランフィルター（セルロースアセテートタイプ）で濾過してインクを作製した。なお、表中の数値は「質量%」である。

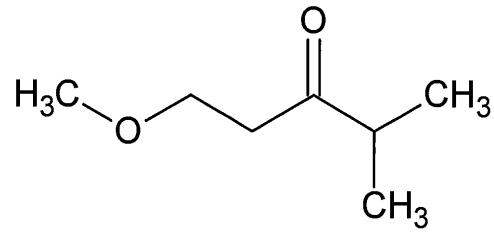
また、表中の商品名等で示した材料の詳細は次のとおりである。

- ・ブラック顔料分散体 A：顔料固形分 15 %、体積平均粒径 (D_{50}) 120 nm
- ・ブラック顔料分散体 B：顔料固形分 15 %、体積平均粒径 (D_{50}) 80 nm
- ・スーパーフレックス 130：ポリエーテル系ウレタン樹脂粒子、固形分 35 %、

- ・エクアミド M 1 0 0 : 下記〔化 2〕の化合物、出光興産社製
- ・エクアミド B 1 0 0 : 下記〔化 3〕の化合物、出光興産社製
- ・ソフタノール E P : 界面活性剤、日本触媒社製
- ・プロキセル L V : 防腐防黴剤、アビシア社製

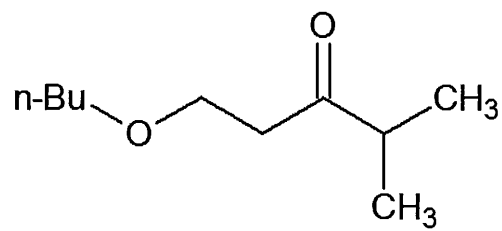
【 0 0 4 7 】

【 化 2 】



10

【 化 3 】



20

【 0 0 4 8 】

【表 1】

	実施例												比較例					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6
ブラック顔料分散体A	14	14	14	14	-	-	-	-	-	-	-	-	14	14	14	14	14	14
ブラック顔料分散体B	-	-	-	-	14	14	14	14	14	14	14	14	-	-	-	-	-	-
スーパーフлекс130	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
エクアミッドM100	15	18	12	-	15	15	15	15	15	-	9	25	5	30	-	-	5	5
エクアミッドB100	-	-	-	15	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-
テトラメチル尿素	5	2	8	5	5	5	5	5	5	5	1	10	3	10	5	5	-	15
N-メチル-2-ピロリドン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-
2-ピロリドン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-
3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール	-	-	-	-	-	6	10	14	10	10	-	-	-	-	-	-	-	-
プロピレングリコール	20	20	20	35	20	14	10	6	10	25	20	20	32	-	25	25	35	20
ソフタノールEP	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
プロキセルLV	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
イオン交換水	15.9	15.9	15.9	0.9	15.9	15.9	15.9	15.9	15.9	0.9	25.9	0.9	15.9	15.9	10.9	10.9	15.9	15.9
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

作製した各インクをインクジェットプリンター（リコー社製 I P S i O G X e 5 5 0 0 改造機）に充填し、ポリ塩化ビニルフィルム上にベタ画像を印字した後、50 で5 ~ 10 分間乾燥させた。なお、実施例9では、ポリ塩化ビニルフィルムを40 に加熱した状態で印字した。

得られた画像の乾燥性、保存安定性、ベタ埋まり、及び光沢について、以下のようにして評価を行った。結果を表2に示す。なお、表2において「C」が1つでもある場合は、実用性が低いインクである。

【0050】

< 乾燥性 >

乾燥後のベタ部に濾紙を圧力150 g fで押し当て、濾紙へのインクの転写の具合により、下記の基準で評価した。 10

〔評価基準〕

- A：50 5分の乾燥条件で濾紙への転写がなくなる。
- B：50 10分の乾燥条件で濾紙への転写がなくなる。
- C：50 10分の乾燥条件でも濾紙への転写がなくなる。

【0051】

< インク保存安定性 >

各インクをインクカートリッジに充填して65 で3週間保存し、増粘及び凝集の状態により、下記の基準で評価した。 20

〔評価基準〕

- A：保存前後の粘度変化率が±5%以内である。
- B：保存前後の粘度変化率が5%を超え、10%以内である。
- C：保存前後の粘度変化率が10%を超えている。

【0052】

< ベタ埋まり >

ベタ画像をマイクロスコープ（キーエンス社製、V H X - 200）により20倍で観察し、観察画像のインクが付着していない面積を除いたインク付着面積を測定し、下記の基準で評価した。 30

〔評価基準〕

- A：インク付着面積が97%より大きい。
- B：インク付着面積が95%より大きく、97%以下。
- C：インク付着面積が95%以下。

【0053】

< 画像光沢 >

光沢度計（マイクロトリグロス、BYK Gardener社製、Cat. No. 44 46）を用いて、黒ベタ画像の60°光沢度を測定した。 40

【0054】

【表 2】

	乾燥性	保存安定性	ベタ埋まり	60° 光沢
実施例1	A	A	B	88
実施例2	A	A	B	89
実施例3	A	A	B	88
実施例4	A	A	B	86
実施例5	A	A	B	90
実施例6	A	A	A	98
実施例7	A	A	A	102
実施例8	A	A	A	105
実施例9	A	A	A	110
実施例10	A	A	A	106
実施例11	A	A	A	110
実施例12	A	A	A	90
比較例1	C	A	B	83
比較例2	A	C	C	71
比較例3	C	A	B	86
比較例4	C	A	B	85
比較例5	C	A	B	90
比較例6	A	C	C	75

【0055】

表2のように、実施例のインクは全て乾燥性と保存安定性の両方が「A」であった。

一方、比較例のインクは全て、乾燥性と保存安定性のどちらかが「C」であった。

これらの結果から、本発明のインクは、非多孔質基材に印字する際の乾燥性に優れており、且つ保存安定性も良好であることが分かる。したがって、非多孔質基材上に従来よりも速い速度で印字することができる上に、長期の使用においても粘度変化等の不具合が生じ難い優れた特性を有する。

【符号の説明】

【0056】

- 101 装置本体
- 102 給紙トレイ
- 103 排紙トレイ
- 104 インクカートリッジ装填部
- 105 操作部
- 111 上カバー
- 112 前面
- 115 前カバー
- 131 ガイドロッド
- 132 ステータス
- 133 キャリッジ
- 134 記録ヘッド
- 135 サブタンク

1 4 1	基 材 載 置 部	
1 4 2	基 材	
1 4 3	給 紙 コ ロ	
1 4 4	分 離 パ ッ ド	
1 4 5	ガ イ ド	
1 5 1	搬 送 ベ ル ト	
1 5 2	カ ウ ン タ ロ ー ラ	
1 5 3	搬 送 ガ イ ド	
1 5 4	押 さ え 部 材	
1 5 5	加 圧 コ ロ	10
1 5 6	帯 電 ロ ー ラ	
1 5 7	搬 送 ロ ー ラ	
1 5 8	デ ン シ ョ ン ロ ー ラ	
1 6 1	ガ イ ド 部 材	
1 7 1	分 離 爪	
1 7 2	排 紙 ロ ー ラ	
1 7 3	排 紙 コ ロ	
1 8 1	両 面 給 紙 ユ ニ ッ ト	
1 8 2	手 差 し 給 紙 部	
2 0 0	イ ン ク カ ー ト リ ッ ジ	20

【 先 行 技 術 文 献 】

【 特 許 文 献 】

【 0 0 5 7 】

【 特 許 文 献 1 】 特 開 2 0 0 5 - 2 2 0 3 5 2 号 広 報

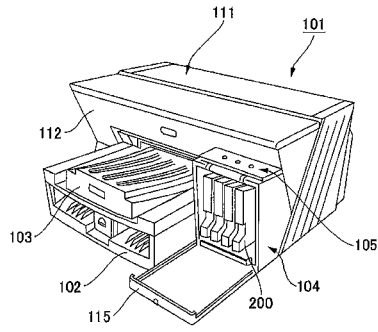
【 特 許 文 献 2 】 特 開 2 0 1 1 - 0 9 4 0 8 2 号 広 報

【 特 許 文 献 3 】 特 開 2 0 0 5 - 0 2 3 2 9 8 号 広 報

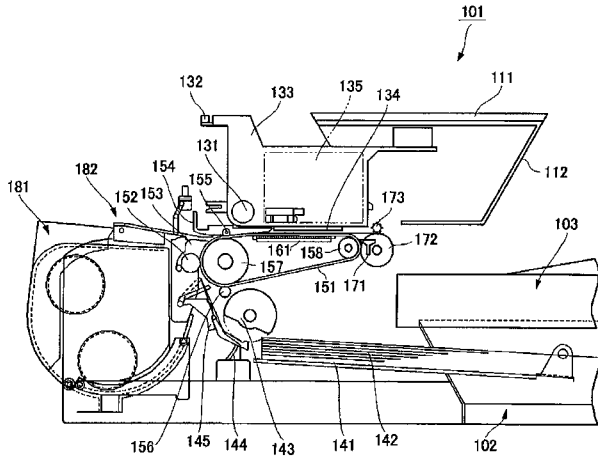
【 特 許 文 献 4 】 特 開 2 0 0 8 - 2 6 0 9 4 4 号 広 報

【 特 許 文 献 5 】 特 開 2 0 1 2 - 0 4 6 6 7 1 号 広 報

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2H186 AB05 BA08 DA10 FB08 FB15 FB16 FB17 FB18 FB25 FB29
FB48 FB58
4J039 AE04 BA04 BC07 BC36 BC37 BD02 BE01 CA06 EA10 EA33
EA42 EA44 FA02 GA24