

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5568863号
(P5568863)

(45) 発行日 平成26年8月13日(2014.8.13)

(24) 登録日 平成26年7月4日(2014.7.4)

(51) Int. Cl.		F I	
C09D 11/033	(2014.01)	C09D 11/033	
C09D 11/30	(2014.01)	C09D 11/30	
B41M 5/00	(2006.01)	B41M 5/00	E

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2009-10458 (P2009-10458)	(73) 特許権者	000222118
(22) 出願日	平成21年1月21日(2009.1.21)		東洋インキSCホールディングス株式会社
(65) 公開番号	特開2010-168433 (P2010-168433A)		東京都中央区京橋三丁目7番1号
(43) 公開日	平成22年8月5日(2010.8.5)	(72) 発明者	依田 純
審査請求日	平成23年9月30日(2011.9.30)		東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内
		審査官	桜田 政美

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 β-アルコキシプロピオンアミド類を使用した水性インキ組成物

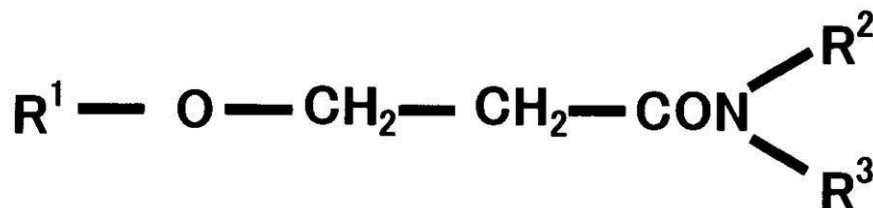
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも顔料、水、水以上の沸点を有する有機溶剤、およびバインダー樹脂からなり、水以上の沸点を持つ水溶性有機溶剤が、一般式(1)で表される β-アルコキシプロピオンアミド類の溶剤であることを特徴とする水性インキ組成物。

一般式(1)

【化1】



10

(式中 R¹ は炭素数 3 ~ 10 のアルキル基、R² および R³ はそれぞれ独立に水素原子ま

20

たは炭素数 1 ~ 6 のエーテル結合を有しても良い炭化水素基であり、互いに同一でも異なっても良く、更に互いに結合して環構造を形成しても良い。))

【請求項 2】

更に、バインダー樹脂として、水性樹脂エマルジョンまたは水溶性高分子化合物を用いることを特徴とする請求項 1 記載の水性インキ組成物。

【請求項 3】

インクジェット印刷用途に用いられることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の水性インキ組成物。

【請求項 4】

非吸収性基材への印刷用途に用いられることを特徴とする、請求項 1 ないし 3 いずれか記載の水性インキ組成物。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水性インキ組成物、特に非吸収性基材へのインクジェット印刷に好適なインキ組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、非吸収性基材を対象とした印刷方式として、軟包材用グラビア印刷、サニタリー用フレクソ印刷、金属版用シルクスクリーン印刷、屋内外広告用インクジェット印刷などが一般的に知られている。

20

【0003】

なかでも、インクジェットヘッドのノズルから吐出された微小なインク滴によって、画像や文字を印刷するインクジェット印刷では、近年 A - 0 サイズにも対応できるプリンターが開発され、屋外用ポスターなどの屋外用途での使用環境が増えた背景より、耐水性、耐候性、耐摩擦性に優れたインクジェット印刷用インクの開発が盛んに行われている。

【0004】

特に、サイン業界向けに使用されているインクジェット印刷用インクでは、一般的な水に水溶性染料等の着色剤を加えた水性インクジェットインクに代わり、溶媒として有機溶剤を使用した顔料系溶剤インクジェットインキが主に使用されている。これは、屋外広告等の媒体として用いられている、ポリ塩化ビニルシート等の非吸収性基材表面に直接印刷をする性能が必要である為、耐候性に優れた顔料と、前記顔料を非吸収性基材表面に強固に密着させるバインダー樹脂と、前記バインダー樹脂や非吸収性基材表面を溶解する事のできる有機溶剤を含むような顔料インキ組成物が好適であると考えられているためである。

30

【0005】

ただ溶剤の長期の使用は、VOC等の環境問題や、急性毒性、変異原性、発癌性、生殖毒性といった有害性の問題などが存在するため好ましくない。よって現在は、着色剤に顔料を用いた水性インクジェットインキの開発が進められている(特許文献1)。

しかしながら、開発された水性インクジェットインキは紙などの吸収性基材への直接印刷はできるものの、非吸収性基材表面には直接印刷ができず、印刷物耐性も悪いため、屋外広告用途では使用されていないのが現状である(特許文献2)。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平11-183920号公報

【特許文献2】特許公報第4148424号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

50

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、紙などの吸収性基材だけでなく非吸収性基材に対しても直接印刷する事ができ、溶剤インキにて印刷された印刷物よりも優れた印刷物耐性を実現する事のできる、顔料を用いた水性インキ組成物、特にインクジェットインキ組成物を提供する事にある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

少なくとも顔料、水、水以上の沸点を有する有機溶剤およびバインダー樹脂を用い、使用する水以上の沸点を持つ水溶性有機溶剤としては、 - アルコキシプロピオンアミド類の溶剤であることを特徴とする水性インキ組成物。

10

【0009】

更に、バインダー樹脂として、水性樹脂エマルジョンまたは水溶性高分子化合物を用いることを特徴とする水性インキ組成物。

更に、インクジェットインキである水性インキ組成物に関する。

更に、非吸収性基材印刷用のインクジェットインキである水性インキ組成物に関する。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、非吸収基材に対する腐食性能が良好な水溶性溶剤を添加することにより、紙などの吸収性基材だけでなく非吸収性基材に対しても直接印刷する事ができ、溶剤インキにて印刷された印刷物よりも優れた印刷物耐性を実現する事のできる顔料を用いた水性インキ組成物、特にインクジェットインキ組成物が提供される。

20

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明を実施するための最良の形態について説明する。

【0012】

本発明のインキ組成物は、少なくとも耐候性に優れた顔料と、前記顔料を非吸収性印刷媒体表面に強固に密着させるバインダー樹脂と、水以上の沸点を有する水溶性有機溶剤と、水を含む水性顔料インク組成物である。前記、水以上の沸点を有し、非吸収性印刷媒体表面に対する浸食性能が良好な水溶性溶剤としては、 - アルコキシプロピオンアミド類が好ましい。

30

【0013】

これは、非吸収印刷媒体表面を浸食させるような溶剤は一般的に非水溶性溶剤であることが多い為、水性インキに用いることが困難だからである。また、非吸収印刷媒体表面を浸食させるような水溶性溶剤も存在はするが、水との混合水溶液になると浸食性能が大きく低下する為、非吸収印刷媒体表面への直接印刷が難しくなってしまう。しかし、 - アルコキシプロピオンアミド類の溶剤は水溶性でありながら、非吸収印刷媒体表面に対する浸食性能が良好であり、水との混合水溶液となっても浸食性能が大きく低下する事が無い為、非吸収印刷媒体表面への直接印刷が可能であると共に、良好なインキ塗膜密着性と耐性を実現することができる。また、沸点の高い溶剤であることから、インクジェットヘッド上での乾燥を抑制する事ができる為、湿潤剤の性能としても良好である。

40

【0014】

- アルコキシプロピオンアミド類の溶剤はインキ中に0.1~50重量%含まれることが好ましく、5.0~50重量%含まれることが特に好ましい。添加量がインキ中0.1重量%以下であると、印刷媒体表面の浸食性能が悪いためインキ塗膜の基材に対する密着が悪く、塗膜の耐性が低下してしまい、50%以上含有すると、インクジェットプリンター部材やインクジェットヘッド部材への腐食性の観点から不具合が生じるため好ましくない。

【0015】

本発明に使用する非吸収印刷媒体表面に対する密着性に優れたバインダー樹脂としては、非水溶性樹脂エマルジョンまたは水溶性高分子化合物が好ましく、中でも非水溶性樹

50

脂エマルジョンが最も好ましい。非水溶性樹脂エマルジョンが最も好ましい理由としては、高樹脂固形分でありながら低粘度のインキを作成することができるため、インキ塗膜の耐性が良好であると共に、インクジェットヘッドからの吐出性能も良好だからである。

【0016】

非水溶性樹脂エマルジョンとしては、塩化ビニル系樹脂エマルジョン・アクリル系樹脂エマルジョン・ポリプロピレン系樹脂エマルジョンが好ましく、なかでも乳化重合法によって得られたエマルジョンが最も好ましい。これは乳化分散法を使用する事により、高分子量、低酸価の塩化ビニル系樹脂を高固形分で乳化させることが可能であり、転相乳化法や乳化分散法にて得られたエマルジョンを使用したインキでは満たすことのできない、非吸収性印刷媒体表面へのインキ塗膜密着性と耐性を実現できる為である。具体例としては、日信化学社製ビニبران271、ビニبران278、ビニبران603、ビニبران690、ビニبران900、ビニبران902、ビニبران985、ダウケミカル社製UCAR AW-875、日本製紙ケミカル社製スーパークロンE-480T、スーパークロンE-503、スーパークロンE-604、スーパークロンS-4249、アウローレンAE-301、アウローレンS-6097が挙げられる。樹脂はインキ中に0.1~40重量%含まれることが好ましく、3.0~30重量%含まれることが特に好ましい。添加量がインキ中0.1重量%以下であると、印刷媒体表面への密着が悪く、塗膜の耐性が低下してしまい、40重量%以上になるとインキ粘度が高すぎるため、印刷適性が低下してしまうために好ましくない。

【0017】

本発明に使用される顔料は、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, 13, 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、213、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0.1~10重量%含まれることが望ましい。

【0018】

本発明のインキ組成物は可塑剤、表面調整剤、紫外線防止剤、光安定化剤、酸化防止剤、加水分解防止剤、活性剤、分散剤等の種々の添加剤を使用することができる。

【0019】

本発明のインキ組成物の印刷方式としては、グラビア印刷、フレキソ印刷、シルクスクリーン印刷、インクジェット印刷等が挙げられ、特に好ましくはインクジェット印刷方式である。

【0020】

本発明のインキ組成物は、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、水もしくは水-有機溶剤混合溶媒中で顔料を分散し、得られた水性顔料分散体を、本発明の水、有機溶剤およびバインダー樹脂で希釈して製造されるものである。

【0021】

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」および「%」は「重量部」および「重量%」を表す。

【0022】

[製造例1]

(水性分散体1の製造)

粗製銅フタロシアニン(東洋インキ製造社製銅フタロシアニン): 250部、塩化ナトリウム: 2500部、およびポリエチレングリコール300(東京化成社製): 160部をスチレン製1ガロンニードー(井上製作所社製)に仕込み、4時間混練した。次に、この混合物を2.5リットルの温水に投入し、約80度に過熱しながらハイスピードミキサーで約1時間攪拌してスラリー状とした後、濾過、水洗を5回繰り返して塩化ナトリウムおよび溶剤を除き、固形分50%の水性顔料分散体(処理顔料分散体)を得た。

上記水性顔料分散体(処理顔料分散体, 固形分50%品): 30.0部、アクリル樹脂水溶液(ジョンソンポリマー社製『ジョンクリル62』固形分34.6%): 3.0部、分散剤(花王社製『エマルゲン420』: 2.0部、精製水: 50.0部、グリセリン6.0部をサンドミルに入れ4時間分散し、その後1 μ mおよび0.45 μ mのメンブランフィルターにて濾過して水性顔料分散体1を得た。

10

【0023】

[製造例2]

(水性分散体2の製造)

製造例1の粗製銅フタロシアニンの代わりに、黄色顔料(ヘキスト社製『ポスターパームイエローH3G』): 260部を用い、製造例1と同様の手順にて水性顔料分散体2を作成した。

【0024】

[製造例3]

(水性分散体3の製造)

赤顔料(ヘキスト社製『ポスターパームピンクE』): 250部、塩化ナトリウム: 2500部、およびポリエチレングリコール300(東京化成社製): 160部をスチレン製1ガロンニードー(井上製作所社製)に仕込み、3時間混練した。次に、この混合物を2.5リットルの温水に投入し、約80度に過熱しながらハイスピードミキサーで約1時間攪拌してスラリー状とした後、濾過、水洗を5回繰り返して塩化ナトリウムおよび溶剤を除き、固形分50%の水性顔料分散体(処理顔料分散体)を得た。

上記水性顔料分散体(処理顔料分散体, 固形分50%品): 30.0部、アクリル樹脂水溶液(ジョンソンポリマー社製『ジョンクリル62』固形分34.6%): 3.0部、分散剤(花王社製『エマルゲン420』: 2.0部、精製水: 50.0部、グリセリン6.0部をペイントシェーカーに入れ4時間分散し、その後1 μ mおよび0.45 μ mのメンブランフィルターにて濾過して水性顔料分散体3を得た。

30

【0025】

[製造例4]

(- アルコキシプロピオンアミド類溶剤1の製造)

攪拌装置、熱電対および窒素ガス導入管を備えた300mLセパラブルフラスコに、N,N-ジメチルアクリルアミド19.828g、1-ヘキサノール20.434gを入れ、窒素ガスを導入しながら攪拌した。次に、ナトリウム-t-ブトキシド0.338gを加え、35 $^{\circ}$ Cで4時間反応を行った。加熱終了後、リン酸150mgを加え、溶液を均一にした後、3時間放置した。溶液を濾過して、析出物を除去し、エバポレーターで未反応物を除き、 - アルコキシプロピオンアミド類溶剤1を得た。

40

【0026】

[製造例5]

(- アルコキシプロピオンアミド類溶剤2の製造)

攪拌装置、熱電対および窒素ガス導入管を備えた300mLセパラブルフラスコに、N,N-ジメチルアクリルアミド19.828g、1-ブタノール14.824gを入れ、窒素ガスを導入しながら攪拌した。次に、ナトリウム-t-ブトキシド0.338gを加え、35 $^{\circ}$ Cで4時間反応を行った。加熱終了後、リン酸150mgを加え、溶液を均一にした後、3時間放置した。溶液を濾過して、析出物を除去し、エバポレーターで未反応物を除き、 - アルコキシプロピオンアミド類溶剤2を得た。

50

【 0 0 2 7 】

[製造例 6]

(- アルコキシプロピオンアミド類溶剤 3 の製造)

攪拌装置、熱電対および窒素ガス導入管を備えた 300 mL セパラブルフラスコに、N, N - ジメチルアクリルアミド 19.828 g、2 - エチルヘキサノール 26.046 g を入れ、窒素ガスを導入しながら攪拌した。次に、ナトリウム - t - ブトキシド 0.338 g を加え、35 で 4 時間反応を行った。加熱終了後、リン酸 150 mg を加え、溶液を均一にした後、3 時間放置した。溶液を濾過して、析出物を除去し、エバポレーターで未反応物を除き、 - アルコキシプロピオンアミド類溶剤 3 を得た。

【 0 0 2 8 】

[製造例 7]

(- アルコキシプロピオンアミド類溶剤 4 の製造)

攪拌装置、熱電対および窒素ガス導入管を備えた 300 mL セパラブルフラスコに、N, N - ジメチルアクリルアミド 19.828 g、n - オクタノール 26.046 g を入れ、窒素ガスを導入しながら攪拌した。次に、ナトリウム - t - ブトキシド 0.338 g を加え、35 で 4 時間反応を行った。加熱終了後、リン酸 150 mg を加え、溶液を均一にした後、3 時間放置した。溶液を濾過して、析出物を除去し、エバポレーターで未反応物を除き、 - アルコキシプロピオンアミド類溶剤 4 を得た。

【 0 0 2 9 】

[実施例 1]

(水性インクジェットインキ 1 の製造)

水性分散体 1 : 32.3 部、日信化学社製ビニブラン 603 (固形分 50%) : 20.0 部、 - アルコキシプロピオンアミド類溶剤 1 : 25.0 部、ニューコール 291 GL (日本乳化剤社製界面活性剤) : 2.0 部、プロキセル GXL (アビシア社製防腐剤) : 0.2 部、イオン交換水 : 20.5 部をハイスピードミキサーにて攪拌混合し、その後、1 μm および 0.45 μm のメンブランフィルターにて濾過し、水性インクジェットインキ 1 を得た。

【 0 0 3 0 】

[実施例 2 ~ 5、比較例 1 ~ 3]

表 1 にて記載した原料を成分とし、実施例 1 と同様の手順にて水性インクジェットインキを作成した。

【 0 0 3 1 】

[表 1]

材料種	製造会社名	製品名	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
水性 顔料 分散体	東洋インキ 製造社製	水性分散体1	32.30					32.30		
		水性分散体2		25.00						
		水性分散体3			21.00					21.00
界面活性剤	日本乳化剤社製	ニューコール291GL	2.00		2.00		2.00	2.00		
		ニューコールB13				1.00			1.00	1.00
防腐剤	エアプロダクツ社製	サーフィール485W		1.00						
	アビシア社製	プロキセルGXL	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
水性樹脂 エマルジョン	日信化学社製	603 固形分50%	20.00					20.00		
		900 固形分40%		25.00						
	ビニブラン	985 固形分37%			27.03					27.03
		日本製紙ケミカル社製	スーパークロンE-480T 固形分30%				33.33			33.33
		アウローレンAE-301 固形分30%				33.33				
溶剤		β-アルコキシプロピオンアミド類溶剤1	25.00				50.00			
		β-アルコキシプロピオンアミド類溶剤2		25.00						
		β-アルコキシプロピオンアミド類溶剤3			45.00					
		β-アルコキシプロピオンアミド類溶剤4				10.00				
		1-メチル-2-ピロリドン ジメチルスルホキシド					25.00	40.00		
		イオン交換水	20.50	23.80	4.77	29.47	6.97	20.50	4.47	8.77
		合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

【 0 0 3 2 】

10

20

30

40

【表 2】

評価項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
塩ビシートへの直接印刷の可否	可能	可能	可能	可能	可能	不可能	不可能	不可能
印刷物耐性								
耐エタノール性	5	3	5	3	3	1	2	1
耐水性	5	5	5	5	5	3	3	2
耐擦性	4	3	4	3	3	1	2	1
印刷物光沢度	89	72	80	96	94	52	67	42

【0033】

表 2 から明らかのように、インク中に本発明にて特定した溶剤である、 α -アルコキシプロピオンアミド類溶剤を添加した実施例 1 ~ 5 のインク組成物は、表面が無処理のポリ塩化ビニル樹脂シートのような非吸収性基材に対し直接印刷が可能であるだけでなく、印刷基材中の可塑性を溶解させインキ塗膜を作成する事により、印刷物耐性である耐エタノール性、耐水性、耐擦性が全て優れる。なかでも実施例 1 は、印刷物耐性だけではなく、インキ塗膜光沢度も高く、特に優れている。

10

【0034】

比較例 1 ~ 3 で使用されている溶剤は、溶剤インクジェットインキに使用されている、水溶性でありながら非吸収性基材を浸食する事のできる溶剤である。これを、比率違いにてバインダー樹脂を変えインキ化し、同様の評価を行ったところ、水と混合されることにより非吸収性基材であるポリ塩化ビニル樹脂シート表面を浸食する事ができないために、

20

直接印刷は不可能であり、印刷物耐性も劣る結果となった。

評価方法について下記に示す。

【0035】

<表面無処理のポリ塩化ビニル樹脂シートへの直接印刷の可否確認方法>

実施例 1 ~ 5、比較例 1 ~ 3 で得られたインキ組成物について、Hi-Fi JET PRO II Model FJ-540 (Roland DG 社製) にて、表面が無処理のポリ塩化ビニル樹脂シートに印字率 50 ~ 100% にて 10% 毎にベタ印刷を行い、基材上ではじくことなく、全ての印字率にてムラの無い印刷物が得られるかを確認した。

<耐アルコール性>

実施例 1 ~ 5、比較例 1 ~ 3 で得られたインキ組成物について、Hi-Fi JET PRO II Model FJ-540 (Roland DG 社製) にて、表面が無処理のポリ塩化ビニル樹脂シートに印字率 100% のベタ印刷を行い、印刷面をラビングテスター (テスター産業製、型式 AB301) にて耐アルコール性を評価。評価条件としては試験用布片 (金巾 3 号) にてエタノール/水=70/30 で希釈した液を 1 滴たらし加重 200g、50 往復で実施し、塗布面が全く剥ぎ取られなかったものを 5、試験用布片に着色が見られたが、印刷面には目立った変化の見られないものを 4、試験片が着色、印刷面にも若干の色落ちが見られるものを 3、剥ぎ取られたが基材が見えたものを 2、インキが剥ぎ取られ、基材が半分以上見えるものを 1 と評価した。

30

【0036】

<耐水性>

実施例 1 ~ 5、比較例 1 ~ 3 で得られたインキ組成物について、Hi-Fi JET PRO II Model FJ-540 (Roland DG 社製) にて、表面が無処理のポリ塩化ビニル樹脂シートに印字率 100% のベタ印刷を行い、印刷面をラビングテスター (テスター産業製、型式 AB301) にて耐水性を評価。評価条件としては試験用布片 (金巾 3 号) にて水を 1 滴たらし加重 200g、10 往復で実施し、塗布面が全く剥ぎ取られなかったものを 5、試験用布片に着色が見られたが、印刷面には目立った変化の見られないものを 4、試験片が着色、印刷面にも若干の色落ちが見られるものを 3、剥ぎ取られたが基材が見えたものを 2、インキが剥ぎ取られ、基材が半分以上見えるものを 1 と評価した。

40

【0037】

50

< 耐擦性 >

実施例1～5、比較例1～3で得られたインキ組成物について、Hi-Fi JET PRO II Model FJ-540 (Roland DG社製)にて、表面が無処理のポリ塩化ビニル樹脂シートに印字率100%のベタ印刷を行い、印刷面をラビングテスター (テスター産業製、型式AB301)にて耐擦性を評価。評価条件としては試験用布片 (金巾3号)、加重1000g、50往復で実施し、塗布面が全く剥ぎ取られなかったものを5、試験用布片に着色が見られたが、印刷面には目立った変化の見られないものを4、試験片が着色、印刷面にも若干の色落ちが見られるものを3、剥ぎ取られたが基材が見えたものを2、インキが剥ぎ取られ、基材が半分以上見えるものを1と評価した。

< 光沢 >

実施例1～5、比較例1～3で得られたインキ組成物について、Hi-Fi JET PRO II Model FJ-540 (Roland DG社製)にて、表面が無処理のポリ塩化ビニル樹脂シートに印字率100%のベタ印刷を行い、60°光沢計にて光沢度を測定した。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2003-268279(JP,A)
国際公開第2006/004006(WO,A1)
特開2008-274037(JP,A)
特開2000-226543(JP,A)
特開2001-139851(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/033
B41M 5/00
C09D 11/30
CAplus/REGISTRY(STN)