

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5722576号
(P5722576)

(45) 発行日 平成27年5月20日 (2015. 5. 20)

(24) 登録日 平成27年4月3日 (2015. 4. 3)

(51) Int. Cl.

F 1

C 0 9 D 11/328 (2014. 01)

B 4 1 M 5/00 (2006. 01)

B 4 1 J 2/01 (2006. 01)

C 0 9 D 11/328

B 4 1 M 5/00 E

B 4 1 J 2/01 5 0 1

請求項の数 2 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2010-202066 (P2010-202066)
 (22) 出願日 平成22年9月9日 (2010. 9. 9)
 (65) 公開番号 特開2012-57062 (P2012-57062A)
 (43) 公開日 平成24年3月22日 (2012. 3. 22)
 審査請求日 平成25年8月15日 (2013. 8. 15)

(73) 特許権者 306029349
 ゼネラル株式会社
 大阪府大阪市城東区中央二丁目15番20号
 (74) 代理人 100087701
 弁理士 稲岡 耕作
 (74) 代理人 100101328
 弁理士 川崎 実夫
 (72) 発明者 今成 一仁
 滋賀県甲賀市水口町さつきが丘18番地
 ゼネラルテクノロジー株式会社内
 (72) 発明者 坂井 一郎
 滋賀県甲賀市水口町さつきが丘18番地
 ゼネラルテクノロジー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェットインク

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

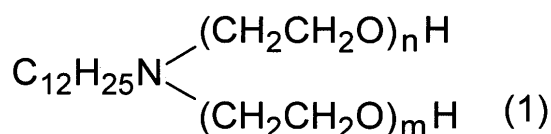
染料、および水を含むインクジェットインクであって、前記染料としては、

(a) 少なくとも1種の、分子中に活性水素を含む水溶性染料、分子中に1つまたは2つのエポキシ基を含むエポキシ基含有化合物、およびアミン化合物の反応生成物であるエポキシ基反応型造塩染料と、

(b) 他の少なくとも1種の造塩染料と、
 を併用し、さらに式(1)：

【化 1】

化1



〔式中、m、nはm + n = 2 ~ 7となる数を示す。〕

で表されるポリオキシエチレンラウリルアミン型の乳化分散剤を含むことを特徴とするインクジェットインク。

【請求項 2】

前記乳化分散剤は、前記式(1)中の $m + n = 2$ の化合物である請求項1に記載のインクジェットインク。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特に耐水性に優れた印字をすることができるインクジェットインクに関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、郵便はがき等の郵便物の消印用のインクとしては、雨に濡れた際に滲まないために、主として油性のものが用いられてきた。しかし近時、インクジェット印刷方式の自動押印機が開発され、使用が開始されつつある。かかるインクジェット印刷方式の自動押印機に用いて消印をするためのインクジェットインクには、前記のように雨に濡れた際に滲まないために、印字の耐水性に特に優れることが求められる。

【0003】

しかし従来の、水溶性の染料を用いた水性のインクジェットインクでは、印字の耐水性が不十分である。水性のインクジェットインクによる印字の耐水性を向上するための技術としては、例えば前記水溶性の染料に代えて油性染料を用いたインクジェットインク（特許文献1）、油性染料のうち特に造塩染料を用いたインクジェットインク（特許文献2）、および造塩染料のうち特にエポキシ基反応型造塩染料を用いたインクジェットインク（特許文献3）等が知られている。

【0004】

このうちエポキシ基反応型造塩染料を用いたインクジェットインクによれば、他の油性染料、造塩染料を含むインクジェットインクに比べて、より耐水性に優れた印字をすることが可能である。

しかし発明者の検討によると、前記エポキシ基反応型造塩染料を含むインクジェットインクを用いても、依然として郵便物の消印に求められる高い耐水性を達成することはできなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特公平05-064666号公報

【特許文献2】特開平09-111162号公報

【特許文献3】特開昭61-203182号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、従来に比べてさらに耐水性に優れた印字をすることが可能なインクジェットインクを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

前記課題を解決するため、発明者は、水性のインクジェットインクに含有させる染料について検討した。

その結果、(a) 前記のように高い耐水性に優れた印字をすることが可能なエポキシ基反応型造塩染料に、(b) 前記エポキシ基反応型以外の他の造塩染料を添加すると、印刷後の印字中で前記(a)(b)の2種の造塩染料が軽く結合するためか、印字の耐水性を、(a)のエポキシ基反応型造塩染料のみを用いる場合に比べて飛躍的に向上して、例えば郵便物の消印に求められる高い耐水性を達成できることが判明した。

【0008】

しかし、単純に前記(a)(b)の2種の造塩染料を併用した場合、インクジェットインクの

10

20

30

40

50

保存安定性が低下して前記造塩染料が析出したり、インクジェットプリンタのノズルの目詰まりを生じたりするおそれがあった。そこでさらに検討した結果、前記2種の造塩染料を含むインクジェットインクに乳化分散剤を加えることで保存安定性を向上して、前記析出や目詰まり等を防止できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

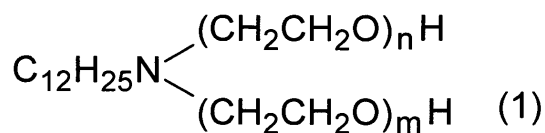
すなわち本発明は、染料、および水を含むインクジェットインクであって、前記染料としては、

(a) 少なくとも1種の、分子中に活性水素を含む水溶性染料、分子中に1つまたは2つのエポキシ基を含むエポキシ基含有化合物、およびアミン化合物の反応生成物であるエポキシ基反応型造塩染料と、

(b) 他の少なくとも1種の造塩染料と、
を併用し、さらに式(1)：

【化1】

化1



〔式中、m、nはm + n = 2 ~ 7となる数を示す。〕

で表されるポリオキシエチレンラウリルアミン型の乳化分散剤を含むことを特徴とするものである。

【0012】

前記ポリオキシエチレンラウリルアミン型の乳化分散剤は、前記(a)(b)の2種の造塩染料を含むインクジェットインクの保存安定性を向上する効果に特に優れている。中でも、前記式(1)中のm + n = 2である化合物が特に好ましい。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、従来に比べてさらに耐水性に優れた印字をすることが可能なインクジェットインクを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明のインクジェットインクは、染料、および水を含むものであって、前記染料としては、

(a) 少なくとも1種の、分子中に活性水素を含む水溶性染料、分子中に1つまたは2つのエポキシ基を含むエポキシ基含有化合物、およびアミン化合物の反応生成物であるエポキシ基反応型造塩染料と、

(b) 他の少なくとも1種の造塩染料と、
を併用し、さらに前記式(1)で表されるポリオキシエチレンラウリルアミン型の乳化分散剤を含むことを特徴とする。

【0017】

エポキシ基反応型造塩染料

前記エポキシ基反応型造塩染料としては、分子中に活性水素を含む水溶性染料、分子中に1つまたは2つのエポキシ基を含むエポキシ基含有化合物、およびアミン化合物の反応生成物を用いる。

前記各成分のうち、分子中に活性水素を含む水溶性染料としては、合成された造塩染料中で、発色部分として機能するイオンとなりうる種々の水溶性染料が挙げられる。前記水溶性染料としては、例えばその構造中に - NH - 、 - NH₂、 - COOH、 - SO₂NH₂、 - OH等を有する直接染料、酸性染料、および塩基性染料等の1種または2種以上が挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 8 】

分子中に 1 つまたは 2 つのエポキシ基を含むエポキシ基含有化合物としては、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2 - ブチレンオキシド、1, 2 - ペンテンオキシド、グリシドール、メチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、および分子量 3 0 0 以下の多価アルコールから誘導されるジグリシジルエーテル等の 1 種または 2 種以上が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

また分子量 3 0 0 以下の多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 4 - ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、2, 2 - ジブロモ - ネオペンチルグリコール、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、およびグリセロール等の 1 種または 2 種以上が挙げられる。

【 0 0 2 0 】

アミン化合物としては、例えば 1, 3 - ジフェニルグアニジン、1 - o - トリルビグアニド、ジ - o - トリルグアニジン等の芳香族アミン；シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン等の脂環族アミン；2 - エチル - ヘキシルアミン等の脂肪族アミン；およびテトラエチル尿素、トリメチルチオ尿素、N, N - ジフェニルチオ尿素、ジエチル尿素等の尿素系アミンの 1 種または 2 種以上が挙げられる。

【 0 0 2 1 】

前記水溶性染料とエポキシ基含有化合物との反応生成物をアミン化合物と反応させるか、前記水溶性染料とアミン化合物との反応生成物をエポキシ基含有化合物と反応させるか、あるいは前記 3 成分を同時に反応させることにより、エポキシ基反応型造塩染料が合成される。

前記エポキシ基反応型造塩染料の具体例としては、特許文献 3 の製造例 1 ~ 6 で製造される化合物例 1 ~ 6 の化合物や、表 - 1 に記載された化合物例 7 ~ 1 3 の化合物等が挙げられる。

【 0 0 2 2 】

前記エポキシ基反応型造塩染料は、インクジェットインクの色味等に合わせて 2 種以上を併用してもよい。

他の造塩染料

前記(b)の他の造塩染料としては、先に説明した、陽イオンと陰イオンとの塩であって、前記いずれかのイオンが発色部分として機能する造塩染料のうち、前記(a)のエポキシ基反応型以外の任意の造塩染料を用いることができる。前記他の造塩染料としては、例えば下記各色の造塩染料が挙げられる。前記他の造塩染料は、インクジェットインクの色味等に合わせて 2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 2 3 】

(赤 色)

保土谷化学工業(株)製の A I Z E N (登録商標)シリーズのうち S P I L O N (登録商標) F i e r y R e d B H (C . I . ソルベントレッド 8 1)、S P I L O N R e d C - G H、S P I L O N R e d C - B H、S P I L O N P i n k B H (C . I . ソルベントレッド 8 2)、S P I L O N V i o l e t E C H (C . I . ソルベントバイオレット 2 7)；中央合成化学(株)製の A L R e d 2 3 0 8、A l c o h o l P i n k P - 3 0；オリエント化学工業(株)製の S P I R I T R e d 1 0 2；同じくオリエント化学工業(株)製の V A L I F A S T (登録商標)シリーズのうち R e d 1 3 0 8、R e d 1 3 5 5 等。

【 0 0 2 4 】

(青 色)

保土谷化学工業(株)製の A I Z E N シリーズのうち S P I L O N B l u e C - R H、S . P . T . B l u e 1 2 1；中央合成化学(株)の A l c o h o l B l u e B

10

20

30

40

50

- 10 等。

(黄色)

保土谷化学工業(株)製のA I Z E NシリーズのうちS . B . N . Y e l l o w 543、S P I L O N Y e l l o w C - G N H、S P I L O N Y e l l o w C - 2 G H ; オリエン特化学工業(株)製のO p l a s (登録商標) Y e l l o w 140 ; 中央合成化学(株)製のA l c o h o l Y e l l o w Y - 10、O i l Y e l l o w C H ; 三菱化学(株)製のD I A R E S I N (登録商標) Y e l l o w L 3 G等。

【0025】

(紫色)

保土谷化学工業(株)製のA I Z E NシリーズのうちS P I L O N V i o l e t C - R H等。 10

前記(a)のエポキシ基反応型造塩染料と(b)の他の造塩染料の配合比率は任意に設定できるが、両者の質量比a / bで表して1以上、特に3以上であるのが好ましく、10以下、特に7以下であるのが好ましい。

【0026】

前記範囲より(b)の他の造塩染料が少ない場合には、先に説明した、(a)のエポキシ基反応型造塩染料に(b)の他の造塩染料を添加することによる、印字の耐水性を向上する効果が不十分になるおそれがある。また、前記範囲を超えてもそれ以上の効果が得られないだけでなく、相対的に(a)のエポキシ基反応型造塩染料の量が少なくなるため、印字の耐水性を向上する効果が却って不十分になるおそれがある。 20

【0027】

また(a)(b)の造塩染料の合計の、インクジェットインクの総量に対する配合割合は、前記インクジェットインクの色濃度等に応じて任意に設定できるが、1質量%以上、特に4質量%以上であるのが好ましく、10質量%以下、特に8質量%以下であるのが好ましい。

なお前記質量比や含有割合は、(a)(b)の造塩染料のいずれかが水溶液や分散液等の状態で供給される場合、前記水溶液や分散液中に含まれる有効成分としての造塩染料自体の質量を基準として規定する。

【0028】

乳化分散剤

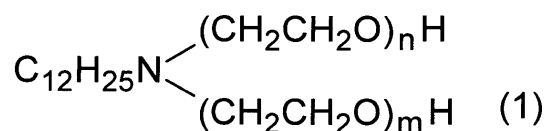
30

乳化分散剤としては、前記2種の造塩染料を含むインクジェットインクの保存安定性を向上する効果に優れた式(1) :

【0029】

【化2】

化2



40

【0030】

[式中、m、nはm + n = 2 ~ 7となる数を示す。]

で表されるポリオキシエチレンラウリルアミン型の乳化分散剤を用いる。

前記ポリオキシエチレンラウリルアミン型の乳化分散剤の具体例としては、いずれも青木油脂工業(株)製の商品名B L A U N O N L - 202 (m + n = 2、HLB = 6.2)、L - 205 (m + n = 5、HLB = 10.4)、およびL - 207 (m + n = 7、HLB = 12.1)等の1種または2種以上が挙げられる。

【0031】

中でもm + n = 2であるB L A U N O N L - 202が、前記分散安定性を向上する効果の点で特に優れるため、好適に使用される。かかるL - 202は、そのHLB値から明 50

らかなように疎水性の強い構造であり、直接水に加えても相溶しないため、水性である本発明のインクジェットインクに添加する場合は、次に述べる水溶性有機溶剤に溶解した状態で水に加えるようにするのが好ましい。

【0032】

前記乳化分散剤の、インクジェットインクの総量に対する配合割合は、(a)(b)の造塩染料の配合割合等に応じて任意に設定できるが、0.1質量%以上、特に0.5質量%以上であるのが好ましく、2質量%以下、特に1.5質量%以下であるのが好ましい。

前記範囲より配合割合が少ない場合には、乳化分散剤を含有させることによる、インクジェットインクの保存安定性等を向上する効果が十分に得られないおそれがある。

【0033】

また、前記範囲より配合割合が多い場合には、前記乳化分散剤が疎水性の強い分散剤であり、一方、インク自体は水性であるため、インクジェットインクの保存安定性が却って低下してしまうおそれがある。またインクジェットインクの粘度が上昇し、ノズルからの吐出の安定性が低下するおそれもある。

水溶性有機溶剤

水溶性有機溶剤は、(a)(b)の造塩染料のうち、先に説明した水溶液や分散液の状態ではなく、単体の固体状で供給される造塩染料を溶解した状態で、水性のインクジェットインク中に良好に分散させたり、前記のように疎水性の強い乳化分散剤を溶解した状態で、水性のインクジェットインク中に良好に分散させたり、あるいは前記インクジェットインクの特性（例えば表面張力や粘度、乾燥性等）を、インクジェット印刷に適した範囲に調整したりする働きをする。

【0034】

前記水溶性有機溶剤としては、非プロトン性極性溶剤やアルキレングリコール誘導体等が挙げられる。両水溶性有機溶剤は、水性のインクジェットインク中での機能が異なるため、両者を併用するのが好ましい。

このうち非プロトン性極性溶剤としては、例えばホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリノン、およびN,N-ジエチルプロピオンアミド等の1種または2種以上が挙げられる。

【0035】

またアルキレングリコール誘導体としては、例えばエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、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イソプロピルメチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、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、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、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、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、イソ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、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、およびトリプロピレングリコールジメチルエーテルからなる群より選ばれた少なくとも1種が挙げられる。

【0036】

また、さらにエタノール、イソプロパノール等の1価のアルコールや1,2-ヘキサジオール、プロピレングリコール等の種々の水溶性有機溶剤を添加してもよい。

前記水溶性有機溶剤の、インクジェットインクの総量に対する合計の配合割合は2質量%以上、特に4質量%以上であるのが好ましく、10質量%以下、特に8質量%以下であ

10

20

30

40

50

るのが好ましい。

【 0 0 3 7 】

有機酸のエチレンオキシド付加物

水性のインクジェットインクに有機酸塩のエチレンオキシド付加物を含有させると、特にサーマル方式のインクジェットプリンタにおいて、前記インクジェットインクのノズルからの吐出の安定性を向上できる。

【 0 0 3 8 】

有機酸塩のエチレンオキシド付加物としては、例えばクエン酸、グルコン酸、酒石酸、乳酸、D - リンゴ酸、L - リンゴ酸等の種々のモノ～トリカルボン酸のナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、もしくはアンモニウム塩に、さらにエチレンオキシドを付

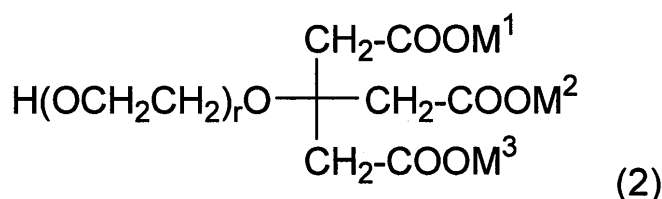
10

加させた化合物が挙げられる。

特に水性のインクジェットインクの吐出の安定性を向上する効果の点では、式(2)：

【 0 0 3 9 】

【化3】



20

【 0 0 4 0 】

〔式中M¹、M²、およびM³は同一または異なってナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、アンモニウム基、または水素を示す。ただしM¹、M²、およびM³は同時に水素でない。rは1～28の数を示す。〕

で表されるクエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム等のクエン酸のアルカリ金属塩のエチレンオキシド付加物、およびクエン酸アンモニウムのエチレンオキシド付加物からなる群より選ばれた少なくとも1種が好ましい。

【 0 0 4 1 】

なお式中のrが28を超える化合物は水性のインクジェットインクの粘度を上昇させるとともに流動性を低下させたり、水溶性が低下してインクジェットインク中に析出したりして、前記インクジェットインクの吐出の安定性を低下させるおそれがある。

30

前記化合物の含有割合は、水性のインクジェットインクの総量の0.01質量%以上、特に0.05質量%以上であるのが好ましく、5質量%以下、特に3質量%以下であるのが好ましい。

【 0 0 4 2 】

含有割合が前記範囲未満では、前記化合物を含有させることによる、先に説明した水性のインクジェットインクの吐出の安定性を向上する効果が不十分になるおそれがある。また前記範囲を超える場合にはノズル等で目詰まりを生じるおそれがある。

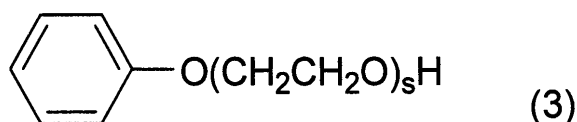
ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル

40

水性のインクジェットインクに式(3)：

【 0 0 4 3 】

【化4】



【 0 0 4 4 】

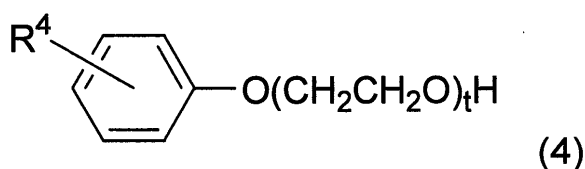
〔式中、sは3～28の数を示す。〕

で表されるポリオキシエチレンフェニルエーテル、および式(4)：

50

【 0 0 4 5 】

【 化 5 】



【 0 0 4 6 】

〔 式中、 R^4 は炭素数 8 ～ 10 のアルキル基、 t は 3 ～ 28 の数を示す。 〕

10

で表されるポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルからなる群より選ばれた少なくとも 1 種を含有させると、先に説明した有機酸塩のエチレンオキシド付加物の機能を補助する働きをして、前記インクジェットインクの吐出の安定性をさらに向上できる。

前記のうち式(3)で表されるポリオキシエチレンフェニルエーテルにおいて、式中の s が 3 ～ 28 であるのが好ましいのは、 s が前記範囲を外れる化合物は有機酸塩のエチレンオキシド付加物の機能を補助する効果が不十分になるおそれがあるためである。

【 0 0 4 7 】

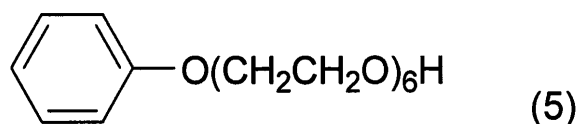
また、特に s が 28 を超える化合物は水性のインクジェットインクの粘度を上昇させるとともに流動性を低下させたり、水溶性が低下して前記水性のインクジェットインク中に析出したりして、前記インクジェットインクの吐出の安定性を低下させるおそれもある。

20

前記式(3)のポリオキシエチレンフェニルエーテルの具体例としては、 s が 6 である式(5)：

【 0 0 4 8 】

【 化 6 】



【 0 0 4 9 】

で表される化合物が挙げられる。

30

また式(4)で表されるポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルにおいて、式中の t が 3 ～ 28 で、かつ R^4 のアルキル基の炭素数が 8 ～ 10 であるのが好ましいのは、 t が前記範囲を外れる化合物や、 R^4 のアルキル基の炭素数が前記範囲を外れる化合物はいずれも、有機酸塩のエチレンオキシド付加物の機能を補助する効果が不十分になるおそれがあるためである。

【 0 0 5 0 】

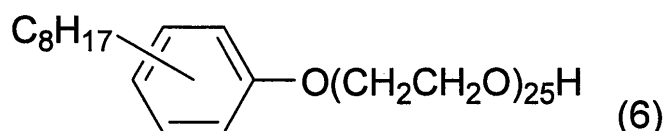
また、特に t が 28 を超える化合物や、 R^4 のアルキル基の炭素数が 10 を超える化合物は水性のインクジェットインクの粘度を上昇させるとともに流動性を低下させたり、水溶性が低下してインクジェットインク中に析出したりして、前記インクジェットインクの吐出の安定性を低下させるおそれもある。

40

前記式(4)のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの具体例としては、 t が 25 で R^4 のアルキル基の炭素数が 8 である式(6)：

【 0 0 5 1 】

【 化 7 】



【 0 0 5 2 】

50

で表される化合物が挙げられる。

なお式(4)の化合物には、 R^4 のアルキル基が、フェニル基上の、ポリオキシエチレン基からみてo位、m位およびp位に結合した3種の化合物があるが、本発明ではいずれの化合物を用いることもできる。また前記3種の化合物のうち2種以上の混合物を用いることもできる。

【0053】

式(3)のポリオキシエチレンフェニルエーテルおよび/または式(4)のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの含有割合は、水性のインクジェットインクの総量の0.02質量%以上、特に0.1質量%以上であるのが好ましく、7質量%以下、特に5質量%以下であるのが好ましい。

10

含有割合が前記範囲未満では、これらの化合物を含有させたことによる、先に説明したインクジェットインクの吐出を安定させる効果を補助する補助効果が不十分になるおそれがある。

【0054】

また前記範囲を超える場合には、ヘッド内で目詰まりを生じるおそれがある。

なお含有割合は、式(3)(4)の化合物をいずれか単独で使用する場合は前記化合物単独での含有割合であり、2種以上を併用する場合は、併用する化合物の合計の含有割合である。

式(3)(4)の化合物は、それぞれ補助効果のメカニズムが異なっていると考えられるため、両者を併用するのが好ましい。

20

【0055】

特に式(5)の化合物と式(6)の化合物との併用系が、補助効果の点で好ましい。

アセチレングリコール類、グリコールエーテル類

水性のインクジェットインクにアセチレングリコール類および/またはグリコールエーテル類を含有させると、これらの化合物は式(3)のポリオキシエチレンフェニルエーテルおよび/または式(4)のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの補助効果をさらに補完する補完効果を有するため、前記インクジェットインクの吐出の安定性をさらに向上できる。

【0056】

前記アセチレングリコール類としては、日信化学工業(株)製のサーフィノール(登録商標)104およびそのシリーズ品、同サーフィノール61、420、440、465、485、同ダイノール604、同オルフィン(登録商標)E4001、4036、4051などの1種または2種以上が挙げられる。

30

アセチレングリコール類の含有割合は、水性のインクジェットインクの総量の0.01質量%以上、特に0.05質量%以上であるのが好ましく、5質量%以下、特に3質量%以下であるのが好ましい。

【0057】

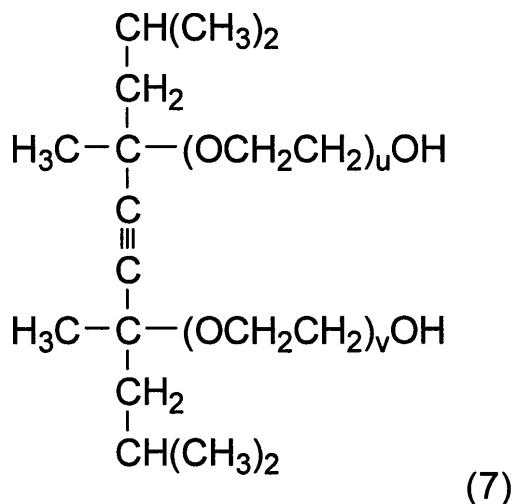
含有割合が前記範囲未満では、前記化合物を含有させることによる、先に説明した補完効果が不十分になるおそれがある。また前記範囲を超える場合には、印刷の耐水性が低下するおそれがある。

40

また水性のインクジェットインクに、式(7)：

【0058】

【化 8】



10

【 0 0 5 9 】

〔式中、 u および v は、それぞれ別個に0～40の数を示す。ただし u 、 v は同時に0でなく、 $u+v$ は1～40の数を示す。〕

で表されるアセチレングリコール類を含有させると、先に説明した補完効果に加えて、前記水性のインクジェットインクの、特にオフセットコート媒体の中でも疎水性の高いグロス調のUV媒体に対する濡れ性を改善する効果を得ることもできる。

20

【 0 0 6 0 】

UVコート媒体とは、基材の表面を紫外線（UV）硬化型樹脂の硬化物からなるコーティング膜（UVコーティング膜）でコートしたオフセットコート媒体を指す。

前記式(7)で表されるアセチレングリコール類としては、前記例示の各種化合物のうちサーフィノール420〔式(7)中の u 、 v の数が異なる複数成分の混合物からなり、 $u+v$ の平均値が1.3〕、440〔式(7)中の u 、 v の数が異なる複数成分の混合物からなり、 $u+v$ の平均値が3.5〕、465〔式(7)中の u 、 v の数が異なる複数成分の混合物からなり、 $u+v$ の平均値が1.0〕、485〔式(7)中の u 、 v の数が異なる複数成分の混合物からなり、 $u+v$ の平均値が3.0〕等が挙げられる。

30

【 0 0 6 1 】

一方、グリコールエーテル類としては、例えば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、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル等の1種または2種以上が挙げられる。

【 0 0 6 2 】

グリコールエーテル類の含有割合は、水性のインクジェットインクの総量の0.5質量%以上、特に1質量%以上であるのが好ましく、10質量%以下、特に7質量%以下であるのが好ましい。

40

含有割合が前記範囲未満では、前記化合物を含有させたことによる、先に説明した補完効果が不十分になるおそれがある。また前記範囲を超える場合には、前記化合物が不揮発性の液体であるため前記水性のインクジェットインクが乾燥しにくくなるおそれがある。また前記インクジェットインクの保存安定性が低下するおそれもある。

【 0 0 6 3 】

その他の添加剤等

水性のインクジェットインクには、従来公知の種々の添加剤を含有させてもよい。前記添加剤としては、例えば防かび剤、殺生剤等が挙げられる。前記各成分に水を加えることで水性のインクジェットインクが調製される。

50

前記各成分を含む本発明のインクジェットインクは、例えばサーマル方式、ピエゾ方式等の、いわゆるオンデマンド型のインクジェットプリンタに特に好適に使用できる他、インクを循環させながらインクの液滴を形成して印刷を行う、いわゆるコンティニユアス型のインクジェットプリンタにも使用可能である。

【実施例】

【0064】

以下の実施例、比較例におけるインクジェットインクの調製、および試験を、特記した以外は、温度23、相対湿度55%の環境下で実施した。

実施例1

(エポキシ基反応型造塩染料の合成)

かく拌機、温度計、および冷却器を接続した四つ口フラスコに水150質量部、およびエポキシ基含有化合物としてのグリセリンジグリシジルエーテル10.2質量部(0.05モル)を加え、次いで分子中に活性水素を含む水溶性染料としてのC.I.アシッドブルー979.2質量部(0.1モル)を加えて室温で30分間かく拌し、次いでかく拌を続けながら50%水酸化カリウム水溶液10質量部を加えて徐々に昇温した後、95~100に維持して反応完結までかく拌した。

【0065】

次いで室温まで冷却し、ろ過して得たる液を、硫酸15質量部を含む水500質量部に注入し、かく拌して沈殿を析出させた後、前記沈殿をろ別し、50質量部の1%硫酸水溶液、および50質量部の水で洗浄し、乾燥させて、前記エポキシ基含有化合物と水溶性染料との反応生成物を得た。

次いで前記反応生成物89.4質量部(0.05モル)を、水酸化ナトリウム5質量部を含む水200質量部に加え、70~80に加熱して溶解させた後、40まで冷却して溶液を調製した。

【0066】

また、塩酸5質量部を含む水100質量部に、アミン化合物としてのジエチル尿素4.4質量部(0.05モル)を加え、溶解させて溶液を調製した。そして先の反応生成物の溶液をかく拌しながら、前記アミン化合物の溶液を滴下し、滴下後もかく拌を続けながら液のpHを3に調整し、40まで昇温して沈殿を析出させた。

次いで前記沈殿をろ別し、100質量部の水で洗浄し、乾燥させて、エポキシ基反応型造塩染料を合成した後、前記エポキシ基反応型造塩染料を超純水に分散し、10%水酸化リチウム水溶液を加えてpHを8~9に調整して、前記エポキシ基反応型造塩染料の20%水溶液を調製した。

【0067】

(インクジェットインクの調製)

他の造塩染料としては、C.I.ソルベントレッド81〔保土谷化学工業(株)製の登録商標AIZEN SPILON Fiery Red BH〕を用いた。

乳化分散剤としては、式(1)中の $m+n=2$ であるポリオキシエチレンラウリルアミン型の乳化分散剤〔青木油脂工業(株)製の商品名BLAUNON L-202、HLB=6.2〕を用いた。

【0068】

水としては超純水を用い、水溶性有機溶剤としてはN-エチル-2-ピロリドンとジエチレングリコールモノブチルエーテルとを用いた。

有機酸のエチレンオキシド付加物としては式(2)中の M^1 、 M^2 、および M^3 がいずれもナトリウム、 r が6であるクエン酸ナトリウムのエチレンオキシド付加物を用い、ポリオキシエチレンフェニルエーテルとしては式(5)で表される化合物を用い、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルとしては式(6)で表される化合物を用いた。

【0069】

前記各成分のうち、まずN-エチル-2-ピロリドンとジエチレングリコールモノブチルエーテルに乳化分散剤を加えてかく拌し、次いでクエン酸ナトリウムのエチレンオキシ

10

20

30

40

50

ド付加物、式(5)で表される化合物、および式(6)で表される化合物を添加してかく拌した後、C. I. ソルベントレッド 81 を加えてさらにかく拌した。

次いで前記混合液に超純水を加えてかく拌し、次いでエポキシ基反応型造塩染料の 20 % 水溶液を加えてさらにかく拌した後、5 μm のメンブランフィルタを用いてろ過してインクジェットインクを調製した。

【0070】

各成分は、表 1 に示す割合で配合した。

【0071】

【表 1】

表 1

成 分	質量部
エポキシ基反応型造塩染料の 20% 水溶液	25
C. I. ソルベントレッド 81	1
乳化分散剤	1
N-エチル-2-ピロリドン	3
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	3
クエン酸ナトリウムのエチレンオキシド付加物	2
式(5)で表される化合物	2
式(6)で表される化合物	2
超純水	61

【0072】

実施例 2

乳化分散剤として、式(1)中の $m + n$ が 7 であるポリオキシエチレンラウリルアミン型の乳化分散剤〔青木油脂工業(株)製の商品名 BLAUNON L-207、HLB = 12.1〕を同量配合したこと以外は実施例 1 と同様にしてインクジェットインクを調製した。

【0073】

比較例 1

乳化分散剤として、式(1)中の $m + n$ が 10 であるポリオキシエチレンラウリルアミン型の乳化分散剤〔青木油脂工業(株)製の商品名 BLAUNON L-210、HLB = 13.6〕を同量配合したこと以外は実施例 1 と同様にしてインクジェットインクを調製した。

【0074】

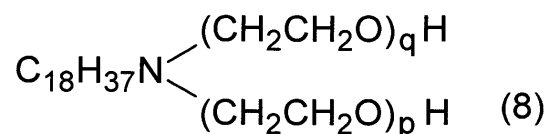
比較例 2

乳化分散剤として、式(8)：

【0075】

【化 9】

化 9



【0076】

で表され、式中の $p + q = 2$ であるポリオキシエチレンステアリルアミン型の乳化分散剤〔青木油脂工業(株)製の商品名 BLAUNON S-202、HLB = 5.1〕を同量配合したこと以外は実施例 1 と同様にしてインクジェットインクを調製した。

比較例 3

他の造塩染料としての C . I . ソルベントレッド 8 1 と乳化分散剤とを配合せず、かつ超純水の量を 6 3 質量部としたこと以外は実施例 1 と同様にしてインクジェットインクを調製した。

【 0 0 7 7 】

比較例 4

染料として、造塩染料以外の他の油溶性染料を用いた特許文献 1 のインクジェットインクを再現した。

すなわち他の油溶性染料である C . I . ソルベントブルー 1 4 4 質量部を、界面活性剤としてのポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル (H L B = 1 2) 6 質量部に溶解して染料溶液を調製し、さらにジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 3 0 質量部、ジエチレングリコール 2 0 質量部、および超純水 4 0 質量部を加えてかく拌した後、5 μ m のメンブランフィルタを用いてろ過してインクジェットインクを調製した。

【 0 0 7 8 】

比較例 5

C . I . ソルベントブルー 1 4 に代えて、いずれも他の造塩染料である C . I . ソルベントレッド 8 1 [保土谷化学工業 (株) 製の登録商標 A I Z E N S P I L O N F i e r y R e d B H] 2 質量部と、同じく保土谷化学工業 (株) 製の A I Z E N S P I L O N B l u e C - R H 2 質量部とを配合したこと以外は比較例 2 と同様にしてインクジェットインクを調製した。

【 0 0 7 9 】

耐水性試験

実施例、比較例で調製したインクジェットインクを、オンデマンド型のインクジェットプリンタ [ヒューレットパッカード社製の D e s k J e t (登録商標) 9 7 0 C x i] に使用して、クラフトペーパーの表面に印字した後、印字直後の印字の濃度 (O D 値) を、濃度測定器 (色差計) [日本電色工業 (株) 製の P r o d u c t N F 9 9 9 S P E C T R O P H O T O M E T E R] を用いて測定した。

【 0 0 8 0 】

次いで前記印字直後のクラフトペーパーを水道水に 2 4 時間浸漬し、引き上げて乾燥させたのち再び印字の濃度 (O D 値) を測定し、式 (i) :

【 0 0 8 1 】

【 数 1 】

$$\text{濃度残存率(\%)} = \frac{\text{浸漬後の OD 値}}{\text{浸漬前の OD 値}} \times 100 \quad (i)$$

【 0 0 8 2 】

によって印字の濃度残存率 (%) を求めて、下記の基準でインクジェットインクの耐水性を評価した。

：濃度残存率 9 0 % 以上。耐水性良好。

×：濃度残存率 9 0 % 未満。耐水性不良。

保存安定性試験

実施例、比較例で調製したインクジェットインク約 5 0 g を容器に入れ、6 0 ℃ に設定した恒温槽中で保存した。そして保存開始から 1 週間後、および 2 週間後に状態を観察して、下記の基準で保存安定性を評価した。

【 0 0 8 3 】

：2 週間経過後もインクジェットインクに沈殿析出等の変化は見られなかった。保存安定性極めて良好。

：1 週間経過後には変化は見られなかったが、2 週間経過後に、ごく僅かに沈殿が析出しているのが見られた。保存安定性良好。

×：1週間経過後に、ごく僅かでも沈殿が析出しているのが見られたものは保存安定性不良と評価した。

【0084】

以上の結果を表2、表3に示す。

【0085】

【表2】

表2

					実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	
質量部	エポキシ基反応型造塩染料の 20%水溶液				25	25	25	25	
	他の 造塩染料	C.I. ソルベントレッド 81				1	1	1	1
		AIZEN SPILON Blue C-RH				—	—	—	—
		C.I. ソルベントブルー-14				—	—	—	—
	油溶性染料	BLAUNON L-202				1	—	—	—
		BLAUNON L-207				—	1	—	—
		BLAUNON L-210				—	—	1	—
		BLAUNON S-202				—	—	—	1
	水溶性 有機溶剤	N-エチル-2-ピロリドン				3	3	3	3
		ジエチレングリコールモノブチルエーテル				3	3	3	3
		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				—	—	—	—
	界面活性剤	ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル				—	—	—	—
		クエン酸ナトリウムのエチレンオキシド付加物				2	2	2	2
	その他	式(5)で表される化合物				2	2	2	2
		式(6)で表される化合物				2	2	2	2
		超純水				61	61	61	61
評価	耐水性				○	○	○	○	
	保存安定性				◎	○	×	×	

【0086】

10

20

30

40

50

【表 3】

表3		比較例 3	比較例 4	比較例 5
評価部	エポキシ基反応型造塩染料の 20%水溶液	25	—	—
	他の 造塩染料	—	—	2
	油溶性染料	—	—	2
	C.I. ソルベントレッド 81	—	—	—
	AIZEN SPILON Blue C-RH	—	—	—
	C.I. ソルベントブルー 14	—	4	—
	BLAUNON L-202	—	—	—
	BLAUNON L-207	—	—	—
	BLAUNON L-210	—	—	—
	BLAUNON S-202	—	—	—
	N-エチル-2-ピロリドン	3	—	—
	ジエチレングリコールモノブチルエーテル	3	—	—
	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	30
	ジエチレングリコール	—	20	20
	ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル	—	6	6
	クエン酸ナトリウムのエチレンオキシド付加物	2	—	—
その他	式(5)で表される化合物	2	—	—
	式(6)で表される化合物	2	—	—
	超純水	63	40	40
	耐水性	×	×	×
	保存安定性	◎	×	×

【0087】

表3の比較例4の結果より、特許文献1に記載された従来の油溶性染料を用いたインクジェットインクは耐水性、保存安定性ともに不良であること、比較例5の結果より、前記油溶性染料を2種の他の造塩染料に置き換えても前記耐水性、保存安定性は改善されないことが判った。

また表2、表3の実施例1、2、比較例1～3の結果より、エポキシ基反応型造塩染料を単独で用いた場合には耐水性が不良であり、前記エポキシ基反応型造塩染料と他の造塩染料とを併用することで耐水性を向上できることが判った。

【0088】

10

20

30

40

50

さらに表 2 の実施例 1、2、比較例 1、2の結果より、前記 2 種の造塩染料の併用系では、保存安定性を向上するために乳化分散剤が必要であること、前記乳化分散剤としては、式(1)で表されるポリオキシエチレンラウリルアミン型の乳化分散剤であって、なおかつ式(1)中の $m + n$ が 2 ~ 7 である乳化分散剤を用いる必要があります、特に前記 $m + n$ が 2 である乳化分散剤が好ましいことが判った。

フロントページの続き

審査官 仁科 努

(56)参考文献 特開昭61-203182(JP,A)
特開昭61-014270(JP,A)
特開昭62-256882(JP,A)
特開昭63-075068(JP,A)
特開平05-311084(JP,A)
特開平04-103676(JP,A)
特開2007-177249(JP,A)
特開2009-155568(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D 11/00-54