

(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2005-290064

(P2005-290064A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C09D 11/00</b>	C09D 11/00	2C056
<b>B41J 2/01</b>	B41M 5/00	2H086
<b>B41M 5/00</b>	B41J 3/04	4J039
		E
		1O1Y

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2004-103255 (P2004-103255)	(71) 出願人	000250502 理想科学工業株式会社 東京都港区芝5丁目34番7号
(22) 出願日	平成16年3月31日(2004.3.31)	(74) 代理人	100091502 弁理士 井出 正威
		(74) 代理人	100125933 弁理士 野上 晃
		(72) 発明者	林 暁子 東京都港区新橋2丁目20番15号 理想 科学工業株式会社内
		(72) 発明者	野村 浩二 東京都港区新橋2丁目20番15号 理想 科学工業株式会社内
		Fターム(参考)	2C056 EA13 FC01 2H086 BA54 BA55 BA59 BA60
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 油性インクジェットインク

## (57) 【要約】

【課題】 温湿度等の環境変化や酸素に長期間晒されても調製直後の顔料の良好な分散状態を維持する保存安定性、機上安定性に優れ、環境変化によっても水の吐き出しを生じない環境適応性に富んだ油性インクジェットインクを提供する。

【解決手段】 主としてエステル系溶剤及びアルコール系溶剤を含有する溶剤と顔料分散剤と顔料とを含有する油性インクジェットインクであって、そのエステル価が20～80であり、かつ水酸基価が30以上であることを特徴とする油性インクジェットインク。

上記溶剤の沸点は、240以上である。また、上記顔料分散剤は、エステル基を有するのが好ましい。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

溶剤と顔料分散剤と顔料とを含有する油性インクジェットインクであって、そのエステル価が 20 ~ 80 であり、かつ水酸基価が 30 以上であることを特徴とする油性インクジェットインク。

## 【請求項 2】

前記溶剤は、主として、エステル系溶剤及びアルコール系溶剤を含む請求項 1 に記載の油性インクジェットインク。

## 【請求項 3】

前記顔料分散剤は、エステル基を有する請求項 1 に記載の油性インクジェットインク。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、周囲環境の変化によっても水分の析出がなく、顔料の分散安定性に優れた油性インクジェットインクに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

インクジェット記録方式は、流動性の高いインクジェットインクを微細なノズルからインク粒子として噴射し、上記ノズルに対向して置かれた被印刷体に画像を記録するものであり、低騒音で高速印字が可能であることから、近年急速に普及している。

20

## 【0003】

このようなインクジェットインクとしては、その組成の点から水系タイプと非水系タイプとに大別される。この非水系タイプは、更に揮発性溶剤を主剤とする溶剤系インクと、不揮発性溶剤を主剤とする油性（オイル系）インクに分類される。特に、油性インクは、ノズルにおける目詰まりが生じにくく、印刷中のクリーニング回数が少なくすむことから、高速インクジェットプリンター用のインクとして適しており、その将来性が注目されている。

## 【0004】

また、インクジェットインクは、使用される色材の点から、顔料タイプ、染料タイプ及び高分子色素タイプに分類されるが、このうち顔料タイプのインクは、本質的に耐光性、耐水性に優れるという特徴を有する反面、インク自体の保存安定性を確保しにくいという問題がある。特にインクジェットヘッドノズル付近のインクは大気に接触するため、溶剤の揮発はもちろん大気環境の影響をも考慮した上でのインクの安定性確保が求められる。即ち、気温や湿度の急激な変化にも対応できる油性インクである必要がある。しかし、これまで提案されてきた油性インクジェットインクには、これらの性能を満足するものがなく、高温多湿環境から低温環境に変化した場合、高温多湿環境において吸収された水分が油性インク内で析出し、インクジェットヘッドノズルから当該水分が吐出されるという問題があった。特に、この吐出される水分がピエゾ素子に付着した場合、インクジェットヘッドの機能を低下させ、結果として吐出不良を引き起こす場合があった。

30

40

## 【0005】

また、この顔料タイプの油性インクをインクジェットに使用した場合、インクジェットヘッドにおいて微細なノズルを通してこのインクを吐出させるため、ノズル表面で顔料が凝集し、それが異物となり、インクが吐出しなくなるという問題が生じることがあった。そのため、ノズル表面で顔料が凝集しないようにすることが必要であり、顔料の分散安定性確保が前提となる。顔料の分散安定性を確保するためには、溶剤、顔料、顔料分散剤の組み合わせが重要であり、例えば、小林敏勝、色材、第 74 巻、第 3 号、2001 年によれば、「顔料表面に樹脂分子を吸着させるためには、樹脂と顔料の間に親和性が必要であるが、多くの分散系では第三の主要成分である溶剤との関係でこれを考える必要がある」としている。即ち、良好な分散系を得るためには、主要 3 成分とされる顔料、樹脂（顔料

50

分散剤)、溶剤の間で、適度な親和性をもつことが必要である。

【0006】

【非特許文献1】小林敏勝、色材、第74巻、第3号、2001年

【特許文献1】特開2003-261808号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って、本発明の目的は、温湿度等の環境変化に晒されても調製直後の顔料の良好な分散状態を維持する保存安定性、機上安定性に優れ、環境変化によっても水の吐き出しを生じない環境適応性に富んだ油性インクジェットインクを提案することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記目的の下に油性インク中の顔料の分散安定性ととも当該インクからの水分析出に関して鋭意研究を重ねた結果、主としてエステル基及び水酸基を含有する極性有機溶剤を有機溶剤に用い、得られる油性インクのエステル価及び水酸基価を調整することにより、顔料の分散安定性及びインクからの水分析出を抑制できる油性インクジェットインクが得られるとの知見を得、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明によれば、溶剤と顔料分散剤と顔料とを含有する油性インクジェットインクであって、そのエステル価が20~80であり、かつ水酸基価が30以上であることを特徴とする油性インクジェットインクが提供される。

20

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、主として極性有機溶剤、特にエステル基及び水酸基を有する極性有機溶剤を有機溶剤に用いることにより、得られる油性インクのエステル価を20以上としたので、顔料の分散安定性の優れた油性インクが得られる。また、油性インクのエステル価を80以下とし、かつ水酸基価を30以上としたので、インクからの水分の析出を抑え、インクジェットヘッドからの水の吐き出しを抑制できる油性インクが得られる。従って、油性インクのエステル価を20~80とし、水酸基価を30以上とすることで、上記の2つの性能を十分に発揮する油性インクジェットインクが得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

30

【0010】

本発明の油性インクジェットインクは、溶剤と顔料分散剤と顔料とを含有するものである。以下、これらについて説明する。

本発明の油性インクに使用される溶剤は、上記インクを大気中に放置した場合でも揮発しにくいことが必要であることから、その沸点が240以上、好ましくは250以上のものであることが好ましい。

【0011】

また、本発明の溶剤は、主として極性有機溶剤からなり、具体的には溶剤全量に対して50重量%以上の極性有機溶剤を含むことが好ましく、溶剤の全量が極性有機溶剤であってもよい。この極性有機溶剤としては特に限定されず、エステル基を有するエステル系溶剤、水酸基を有するアルコール系溶剤、高級脂肪酸系溶剤、エーテル系溶剤等又はこれらの混合溶剤を使用できる。

40

【0012】

エステル系溶剤としては、油溶性が必要とされるので、1分子中の炭素数が14以上のものが好ましく、具体的にはオレイン酸メチル、オレイン酸エチル、オレイン酸イソプロピル、オレイン酸ブチル、リノール酸メチル、リノール酸イソブチル、リノール酸エチル、大豆油メチル、大豆油イソブチル、イソステアリン酸イソプロピル等が挙げられる。これらは、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

エステル系溶剤の添加量は、その残留未反応物量や種類、特に1分子中に含まれるエステル基の数によって異なるが、インク全量に対して通常5~50重量%が好ましく、10

50

～40重量%がより好ましい。

【0013】

アルコール系溶剤としては、上記エステル系溶剤と同様に油溶性が必要とされるので、1分子中の炭素数が12以上であるものが好ましく、具体的にはイソミリスチルアルコール、イソバルミチルアルコール、イソステアリルアルコール、イソアイコシルアルコール、イソヘキサコサノール、ヒマシ油等が挙げられる。これらは、単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

アルコール系溶剤の添加量は、その種類等、特に1分子中に含まれる水酸基数等によって異なるが、インク全量に対して通常10～70重量%が好ましく、15～60重量%がより好ましい。

10

【0014】

溶剤中に含まれる極性有機溶剤以外の溶剤としては、脂肪族炭化水素系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤等の非極性有機溶剤が使用できる。脂肪族炭化水素系溶剤の具体例としては、市販のテクリーンN-16、テクリーンN-20、テクリーンN-22、日石ナフテゾールL、日石ナフテゾールM、日石ナフテゾールH、0号ソルベントL、0号ソルベントM、0号ソルベントH、日石アイソゾール300、日石アイソゾール400、AF-4、AF-5、AF-6、AF-7（いずれも商品名、新日本石油社製）；Isopar G、Isopar H、Isopar L、Isopar M、Exxol D40、Exxol D80、Exxol D100、Exxol D130、Exxol D140（いずれも商品名、Exxon社製）等を好ましく挙げる事ができる。

20

また、芳香族炭化水素系溶剤の具体例としては、日石クリーンソルG（アルキルベンゼン）（商品名、新日本石油社製）等を挙げる事ができる。

【0015】

本発明で使用される顔料分散剤としては、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、高分子共重合体、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、ポリエステルポリアミン、ステアリルアミンアセテート等を使用できるが、好ましくはエステル基を有する顔料分散剤を用いるのがよい。

30

【0016】

具体的には、ソルスパース17000、ソルスパース18000、ソルスパース13940、ソルスパース28000（いずれも商品名、ルーブリゾール社製）；フローレンDOPA-15B（商品名、共栄社化学社製）；DA-703-50、DA-7300、DA234（いずれも商品名、楠本化成社製）；Disperbyk-101（商品名、Byk Chemie社製）、ヒノアクト（商品名、川研ファインケミカル社製）等が挙げられる。これらのうち、ポリエステルアミン構造を有する顔料分散剤が特に好ましく使用でき、具体的には上記ソルスパース18000、ソルスパース13940、ソルスパース28000（いずれも商品名、ルーブリゾール社製）等が挙げられる。このようなエステル基を有する顔料分散剤を上記エステル系溶剤と組み合わせて用いることにより、顔料分散剤と溶剤とがエステル構造という同じ構造を有するため両者の間で適度な溶解性が得られ、これにより顔料の分散安定性に優れた油性インクが得られる。即ち、顔料が微細な粒径を有し、かつ高温環境下に放置した場合でも、粒径変化や粘度変化が少ない安定な分散体

40

【0017】

顔料としては、有機顔料、無機顔料を問わず、印刷の技術分野で一般に用いられているものを使用でき、特に限定されない。具体的には、例えば、カーボンブラック、カドミウムレッド、クロムイエロー、カドミウムイエロー、チタンイエロー、酸化クロム、ピリジアン、チタンコバルトグリーン、ウルトラマリンブルー、プルシアンブルー、コバルトブ

50

ルー、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、ジオキサジン系顔料、スレン系顔料、ペリレン系顔料、チオインジゴ系顔料、キノフタロン系顔料、金属錯体顔料等の従来公知の顔料が挙げられる。これらのうち、特に表面特性が酸性のもの、具体的には、MA-7、MA-8、MA-11、MA-100（いずれも商品名、三菱化学社製）、AP22（商品名、大日精化社製）、AXL、B3L（いずれも商品名、チバスペシャルティケミカルズ社製）、Symuler Fast Yellow 4407、Symuler Fast Yellow 4413、Symuler Fast Yellow 4410（いずれも商品名、大日本インキ化学工業社製）等を使用するのが好ましい。

これらの顔料は、単独で使用してもよいし、組み合わせて使用することも可能であるが、インク全体に対して0.01～20重量%の範囲で含有されることが好ましい。 10

#### 【0018】

本発明においては、有機溶剤として上記のエステル系溶剤とアルコール系溶剤を併用することが好ましい。両者を併用することにより、エステル価及び水酸基価が所定の範囲にあるインクを調製できる。ここで、インクのエステル価は、インク1gに含まれるエステルを完全にケン化するために必要な水酸化カリウム量(mg)で与えられ、JIS K0070に基づく電位差滴定法により測定される。また別の方法として、上記の1種又は2種以上のエステル系溶剤及びエステル構造を有する顔料分散剤のエステル価を上記方法により求め、得られた各エステル価に上記溶剤及び顔料分散剤の添加量を乗じたものをそれぞれ加えることにより求めることもできる。 20

本発明の油性インクでは、このエステル価は20～80が好ましく、22～75がより好ましい。エステル価が20未満の場合、インク中の顔料の分散安定性が低下し、エステル価が80を超えた場合、エステル系溶剤の保水力は低く、高温多湿で水を吸収しやすいが低温環境では水を吸収しにくいいため、高温多湿環境から低温環境へ変化した場合に吸収した水分を析出しやすくなり、その結果インクジェットヘッドからの水分の吐き出しが生じやすくなる。

#### 【0019】

また、インクの水酸基価とは、インク1gから得られるアセチル化物に結合している酢酸を中和するのに必要な水酸化カリウム量(mg)で与えられ、上記エステル価と同様にJIS K0070に基づく電位差滴定法により測定される。また別の方法として、インク中に添加される上記の1種又は2種以上のアルコール系溶剤の水酸基価を上記方法により求め、得られた水酸基価に上記溶剤の配合比をそれぞれ乗じたものを加えることにより求めることもできる。 30

本発明の油性インクでは、この水酸基価は30以上、好ましくは60以上とするのがよい。アルコール系溶剤の保水力が上記エステル系溶剤のそれよりも高く、高温多湿で吸収可能な水分量と、低温でのそれとの差が小さいため、この水酸基価を高くするほど、環境変化によっても吸収した水分を多量に保持することができ、水分の析出が抑えられるのに対して、水酸基価が30未満の場合、アルコール系溶剤の添加量が少なく、環境変化によって吸収した水分を保持できず、インクジェットヘッドからの水分の吐き出しを生じやすくなる。 40

#### 【0020】

尚、本発明の油性インクジェットインクには、上記の通り溶剤と顔料分散剤と顔料とからなるが、顔料の分散安定性及びインク中の水分の析出に影響を与えない限り、これらの成分に加えて、例えば、酸化防止剤、粘度調整剤、表面張力調整剤等を添加できる。本発明の油性インクジェットインクは、例えばビーズミル等の公知の分散機に上記各成分を投入して分散させることにより調製することが可能である。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0021】

上記のように、本発明によれば、油性インクのエステル価及び水酸基価を所定の範囲に調整することにより、インク中の顔料の分散安定性を維持しつつ、環境が変化した場合で 50

もインクからの水分の析出を抑え、従って、インクジェットヘッドから吐出した場合に水分の吐き出しを抑制することができる油性インクジェットインクが得られる。その結果、本発明の油性インクは、長期間の輸送中に高温多湿環境から低温環境に変化した場合でも、環境適応性に優れたものとなる。

【実施例】

【0022】

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0023】

実施例 1

表 1 に示すように、オレイン酸メチル 12.4 重量部、イソステアリルアルコール 36.8 重量部、炭化水素系溶剤 43.3 重量部、これに顔料分散剤としてソルスパース 28000 (ルーブリゾール社製) を 2 重量部、分散助剤としてソルスパース 5000 (ルーブリゾール社製) を 0.5 重量部、フタロシアニンプルーを 5 部、添加してプレミックスした。その後、ビーズミルにて約 10 分間分散させ、油性インクを調製した。

【0024】

実施例 2 ~ 6 及び比較例 1 ~ 6

表 1 に示す配合比で各成分を実施例 1 と同様の方法により混合、分散させて実施例 2 ~ 6 および比較例 1 ~ 6 のインクを調製した。

【0025】

上記実施例及び比較例で得られた油性インクについて、以下の方法により水分の析出の有無及び顔料の分散安定性の評価を行った。これらの評価結果を表 1 に示した。

(1) 水分の析出の有無

上記各インクを温度 32、相対湿度 100% RH の環境下に大気開放の状態にて 1 週間放置した。その後、各インクを温度 10、相対湿度 20% RH の環境下に移し、目視により水分の析出の有無を観察した。

○ : 水の析出なし

× : 水の析出あり

(2) 顔料の分散安定性

上記実施例及び比較例で得られた各インクについてインク中の顔料の平均粒径を測定した後、それぞれ別個のガラス瓶に入れて密封し、温度 70 の環境下に 2 ヶ月放置した。その後、それぞれのインク中に含まれる顔料について上記と同様に平均粒径を求め、放置前後の平均粒径の変化を求め、以下の評価基準に従い評価を行った。インク中の顔料の平均粒径の測定には、(株)堀場製作所の動的光散乱式粒径分布装置 LB-500 を用いた。

○ : 平均粒径変化 20% 未満

× : 平均粒径変化 20% 以上

【0026】

10

20

30

【表 1】

	実 施 例						比 較 例					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
顔料												
顔料分散剤	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
顔料分散助剤	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
エステル系溶剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
アルコール系溶剤	12.4	27.2	36.8	18.4	18.4	33.8	6.7	44.0	36.0	73.6	33.6	
アルコール系溶剤		34.8		55.2		58.2	18.4		9.2	18.4		
	36.8							20.0	20.0			
			18.4		36.8							
炭化水素系溶剤	43.3	30.5	37.3	18.9	37.3	0.5	74.1	65.8	28.5	47.3	0.5	58.9
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
水酸基価	75	90	38	144	75	151	48	41	41	24	48	0
エステル価	24	53	72	36	36	66	0	13	86	70	144	66
水分の析出の有無	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
分散安定性	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	○	○

注) 表上段の配合比は、重量%表示。

表 1 の結果から、本発明に属する実施例 1 ~ 6 の場合、インクの水酸基価及びエステル価が所定の範囲内であるので、水分の析出性や顔料の分散安定性において優れたインクが得られることがわかる。これに対し、比較例 1 及び 2 の場合、インクのエステル価が所定の範囲未満であるため、顔料の分散安定性に劣る。比較例 3 及び 5 の場合、インクのエステル価が 80 を越えるため、インク中に水分の析出が認められる。比較例 4 及び 6 の場合、インクの水酸基価が 30 未満であるため、インク中に水分の析出が認められる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J039 BC07 BC20 BE01 BE22 BE24 CA04 CA07 GA24