

(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2008-13714

(P2008-13714A)

(43) 公開日 平成20年1月24日(2008.1.24)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>C09D 11/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C09D 11/00		2C056
<b>B41M 5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B41M 5/00	E	2H186
<b>B41J 2/01</b>	<b>(2006.01)</b>	B41J 3/04	1O1Y	4J039

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2006-188298 (P2006-188298)	(71) 出願人	505091905
(22) 出願日	平成18年7月7日(2006.7.7)		ゼネラルテクノロジー株式会社
			大阪府大阪市城東区中央2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	長江 賢吾
			大阪府大阪市城東区中央2丁目15番20号
			ゼネラルテクノロジー株式会社内
		(72) 発明者	坂井 一郎
			大阪府大阪市城東区中央2丁目15番20号
			ゼネラルテクノロジー株式会社内
		Fターム(参考)	2C056 EA13 FC01
			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】 バインダ樹脂として塩化ビニル系樹脂を含有するため、ポリ塩化ビニルシート等の樹脂の表面に、耐水性、耐光性、耐摩擦性等に優れた、画質の良好な画像や文字を印刷できる上、前記塩化ビニル系樹脂が脱塩酸反応を生じて、pHが酸性側に移行するのを抑制できるため、インクジェットヘッドの腐食や劣化、顔料の凝集や沈降等を生じにくい、安定性に優れた油性インクジェットインクを提供する。

【解決手段】 顔料、有機溶媒、およびバインダ樹脂としての塩化ビニル系樹脂を含む油性インクジェットインクに、前記塩化ビニル系樹脂から脱塩酸反応によって生じる塩酸を吸収して、pHが酸性側に移行するのを抑制する働きをするエポキシ化物を添加した。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

顔料と、有機溶媒と、バインダ樹脂としての塩化ビニル系樹脂と、エポキシ化物とを含むことを特徴とする油性インクジェットインク。

**【請求項 2】**

エポキシ化物が、エポキシグリセリド、エポキシ脂肪酸モノエステル、およびエポキシヘキサヒドロフタレートからなる群より選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 記載の油性インクジェットインク。

**【請求項 3】**

エポキシ化物が、エポキシグリセリドとしてのエポキシ化大豆油、およびエポキシ化亜麻仁油からなる群より選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 2 記載の油性インクジェットインク。 10

**【請求項 4】**

エポキシ化物の添加量が、塩化ビニル系樹脂の添加量の 3 ~ 100 重量 % であることを特徴とする請求項 1 記載の油性インクジェットインク。

**【請求項 5】**

有機溶媒が、

(A) ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、1, 1, 2, 2 - テトラメトキシエタン、および 1, 1, 3, 3 - テトラメトキシプロパンからなる群より選ばれた少なくとも 1 種の有機溶媒と、 20

(B) 非プロトン性極性有機溶媒と、

の混合溶媒であることを特徴とする請求項 1 記載の油性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、ポリ塩化ビニルシート等の樹脂の表面に、耐水性、耐光性、耐摩擦性等に優れた画像や文字を印刷することができる油性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、インクジェットヘッドのノズルから吐出させた微小なインク滴によって、画像や文字を印刷する、いわゆるインクジェット印刷は、主に、紙等の、吸水性の表面への印刷に利用されており、前記印刷に使用するインクジェットインクとしては、水に、水溶性染料等の着色剤を加えた水性のインクジェットインクが、広く一般的に用いられてきた。 30

**【0003】**

しかし、近時、様々な分野において、様々な表面への印刷に、インクジェット印刷が利用されるようになってきており、前記表面に、それに見合う良好な耐水性、耐光性、耐摩擦性等を有する上、画質の良好な画像や文字を印刷するために、先に説明した水性のインクジェットインクに代えて、溶媒として水を使用せず、有機溶媒のみを使用した、いわゆる油性インクジェットインクについて、実用化のための検討が行われている。 40

**【0004】**

例えば、屋外の広告等の媒体として多用されている、ポリ塩化ビニルシート等の樹脂の表面に、前記各特性に優れた、画質の良好な画像や文字を印刷するための、油性インクジェットインクとしては、耐光性に優れた顔料と、前記顔料を、前記樹脂の表面に強固に定着させる機能を有するバインダ樹脂と、前記バインダ樹脂を溶解しうる有機溶媒とを含むものが、好適であると考えられている。

**【0005】**

また、バインダ樹脂としては、例えば、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ニトロセルロース系樹脂等の、ポリ塩化ビニルシート等の樹脂の表面に対する定着性に優れた樹脂が好適に使用される。前記ポリ塩化ビニルシ 50

ート等の樹脂の表面に対して、最も定着性のよいバインダ樹脂は、塩化ビニル系樹脂である。また、塩化ビニルに酢酸ビニルを共重合させると、バインダ樹脂の、溶媒に対する溶解性を向上したり、前記ポリ塩化ビニルシート等の樹脂の表面に印刷された画像や文字の可撓性を高めて、印刷の耐擦過性を向上したりすることができる。そのため、特に、ポリ塩化ビニルシート等の樹脂の表面に印刷する場合は、バインダ樹脂として、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体が好ましい（例えば特許文献 1 ～ 3 参照）。

【特許文献 1】特開 2 0 0 4 - 2 3 1 8 7 0 号公報（請求項 2、段落[0 0 1 2]、段落[0 0 3 4]～[0 0 3 6]）

【特許文献 2】特開 2 0 0 5 - 2 3 2 9 8 号公報（請求項 1 0、段落[0 0 1 1]、段落[0 0 3 7]、段落[0 0 4 2]～[0 0 4 4]、段落[0 0 8 2]～[0 0 8 7]）

【特許文献 3】特開 2 0 0 5 - 2 0 0 4 6 9 号公報（請求項 7、8、段落[0 0 1 8]～[0 0 2 1]、段落[0 0 2 4]、段落[0 0 3 1]～[0 0 3 6]）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 6】

ところが、バインダ樹脂として、前記塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体等の、塩化ビニル系樹脂を含有する油性インクジェットインクは、保存している間に、前記塩化ビニル系樹脂が脱塩酸反応を生じて、p H が酸性側に移行する傾向がある。そして、p H が酸性側に移行した油性インクジェットインクを、印刷に使用した場合には、インクジェットヘッドの金属部分を腐食させたり、樹脂部分やゴム部分、あるいは接着剤等を劣化させたりするおそれがある。また、顔料の分散安定性が低下して、凝集や沈降等を生じるおそれもある。

【0 0 0 7】

本発明の目的は、バインダ樹脂として塩化ビニル系樹脂を含有するため、ポリ塩化ビニルシート等の樹脂の表面に、耐水性、耐光性、耐摩擦性等に優れた、画質の良好な画像や文字を印刷できる上、前記塩化ビニル系樹脂が脱塩酸反応を生じて、p H が酸性側に移行するのを抑制できるため、インクジェットヘッドの腐食や劣化、顔料の凝集や沈降等を生じにくい、安定性に優れた油性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】

【0 0 0 8】

請求項 1 記載の発明は、顔料と、有機溶媒と、バインダ樹脂としての塩化ビニル系樹脂と、エポキシ化物とを含むことを特徴とする油性インクジェットインクである。請求項 1 記載の発明では、油性インクジェットインクに含有させたエポキシ化物が、その分子中のエポキシ基と、塩化ビニル系樹脂の脱塩酸反応によって発生した塩酸との反応によって、前記塩酸を、分子中に取り込む働きをする。そのため、請求項 1 記載の発明によれば、前記エポキシ化物の機能によって、油性インクジェットインクの p H が酸性側に移行するのを抑制して、油性インクジェットインクを、インクジェットヘッドの腐食や劣化、顔料の凝集や沈降等を生じにくい、安定性に優れたものとすることができる。

【0 0 0 9】

エポキシ化物は、請求項 2 に記載したように、エポキシグリセリド、エポキシ脂肪酸モノエステル、およびエポキシヘキサヒドロフタレートからなる群より選ばれた少なくとも 1 種、特に、請求項 3 に記載したように、エポキシグリセリドとしてのエポキシ化大豆油、およびエポキシ化亜麻仁油からなる群より選ばれた少なくとも 1 種であるのが好ましい。

【0 0 1 0】

前記各種のエポキシ化物は、バインダ樹脂としての塩化ビニル系樹脂や、エポキシ化物の、一方の代表例であるエポキシ樹脂に比べて、分子量が小さいにも拘らず、多数のエポキシ基を含有しているため、前記塩化ビニル系樹脂の、ポリ塩化ビニルシート等の樹脂の表面への定着を妨げて、顔料の定着性を低下させたり、油性インクジェットインクの粘度を上昇させて、良好な吐出安定性を阻害したりすることなしに、塩化ビニル系樹脂から発

10

20

30

40

50

生した塩酸を、より確実に、分子中に取り込むことができる。

【0011】

エポキシ化物の添加量は、請求項4に記載したように、塩化ビニル系樹脂の添加量の3～100重量%であるのが好ましい。添加量が、前記範囲未満では、エポキシ化物を含有させたことによる、塩化ビニル系樹脂の脱塩酸反応によって発生した塩酸を分子中に取り込んで、油性インクジェットインクのpHが酸性側に移行するのを抑制する効果が十分に得られないおそれがある。

【0012】

また、前記範囲を超える場合には、過剰のエポキシ化物が、塩化ビニル系樹脂の、ポリ塩化ビニルシート等の樹脂の表面への定着を妨げて、顔料の定着性を低下させたり、油性インクジェットインクの粘度を上昇させて、良好な吐出安定性を阻害したりするおそれがある。

【0013】

有機溶媒は、請求項5に記載したように、

(A) ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、1,1,2,2-テトラメトキシエタン、および1,1,3,3-テトラメトキシプロパンからなる群より選ばれた少なくとも1種の有機溶媒と、

(B) 非プロトン性極性有機溶媒と、  
の混合溶媒であるのが好ましい。

【0014】

前記2種の有機溶媒は、いずれも、臭気が低い上、混合した状態での臭気も低いため、油性インクジェットインクの臭気を、気にならない程度に抑制することができる。また、(B)の非プロトン性極性有機溶媒は、ポリ塩化ビニルシート等の樹脂の表面を溶解することで、バインダ樹脂と共に、顔料を、前記樹脂の表面に、強固に定着させて、耐水性、耐光性、耐摩擦性等に優れた画像や文字を印刷する機能に優れている。

【0015】

一方、(A)の有機溶媒は、いずれも、油性インクジェットインクの蒸気圧や粘度、表面張力等を調整して、インクの、良好な吐出安定性を維持する機能に優れていると共に、前記油性インクジェットインクを乾燥しやすくする機能を有するため、画質の良好な画像や文字を、効率よく印刷することができる。

【0016】

また、前記両有機溶媒は、互いに相溶性に優れている上、いずれも、特に、ポリ塩化ビニルシート等の樹脂の表面に顔料を定着させるためのバインダ樹脂として好適に使用される、塩化ビニル-酢酸ビニル系樹脂等を良好に溶解できることから、油性インクジェットインクにおいて、前記バインダ樹脂や、あるいは顔料を、凝集等を生じさせることなく、均一に分散させて、インクジェットヘッドのノズルでの目詰まり等を防止することができる上、前記油性インクジェットインクの保存安定性を向上することもできる。

【0017】

しかも、(A)の有機溶媒を併用することで、様々な樹脂やゴム等に対して強い溶解性を有する、(B)の非プロトン性極性有機溶媒の割合を少なくできるため、前記非プロトン性極性有機溶媒と併用することで、油性インクジェットインクの、良好な保存安定性を維持しながら、例えば、インクジェットヘッドを構成する、エポキシ樹脂等の樹脂からなる接着剤の層や、NBR等のゴムからなるゴムリング等が、早期に劣化するのを抑制することもできる。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、バインダ樹脂として塩化ビニル系樹脂を含有するため、ポリ塩化ビニルシート等の樹脂の表面に、耐水性、耐光性、耐摩擦性等に優れた、画質の良好な画像や文字を印刷できる上、前記塩化ビニル系樹脂が脱塩酸反応を生じて、pHが酸性側に移行するのを抑制できるため、インクジェットヘッドの腐食や劣化、顔料の凝集や沈降等を生

じにくい、安定性に優れた油性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最良の形態】

【0019】

本発明の油性インクジェットインクは、顔料と、有機溶媒と、バインダ樹脂としての塩化ビニル系樹脂と、エポキシ化物とを含むことを特徴とするものである。エポキシ化物としては、分子中にエポキシ基を有し、かつ、有機溶媒に溶解することができる、種々の化合物が使用可能であり、その具体例としては、エポキシグリセリド、エポキシ脂肪酸モノエステル、エポキシヘキサヒドロフタレート、エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0020】

中でも、エポキシグリセリド、エポキシ脂肪酸モノエステル、およびエポキシヘキサヒドロフタレートからなる群より選ばれた少なくとも1種が好ましい。前記各種のエポキシ化物は、バインダ樹脂としての塩化ビニル系樹脂や、エポキシ化物の、一方の代表例であるエポキシ樹脂に比べて、分子量が小さいにも拘らず、多数のエポキシ基を含有している。

10

【0021】

そのため、塩化ビニル系樹脂の、ポリ塩化ビニルシート等の樹脂の表面への定着を妨げて、顔料の定着性を低下させたり、油性インクジェットインクの粘度を上昇させて、良好な吐出安定性を阻害したりすることなしに、塩化ビニル系樹脂から発生した塩酸を、より確実に、分子中に取り込むことができる。

【0022】

前記のうちエポキシ脂肪酸モノエステルとしては、例えばエポキシ化オレイン酸ブチル、エポキシ化オレイン酸オクチル、エポキシ化大豆脂肪酸ブチル、エポキシ化大豆脂肪酸オクチル、エポキシ化亜麻仁油脂肪酸ブチル、エポキシ化亜麻仁油脂肪酸オクチル等が挙げられる。

20

【0023】

また、エポキシグリセリドとしては、例えば大豆油、亜麻仁油、綿実油、紅花油、サフラワー油、ひまわり油、桐油、ひまし油、とうもろこし油、なたね油、ごま油、オリーブ油、パーム油、グレープシード油、魚油等の油類のエポキシ化物が挙げられる。中でも、エポキシグリセリドとしてのエポキシ化大豆油、および/またはエポキシ化亜麻仁油は、前記各種エポキシ化物の中でも、より多数のエポキシ基を、分子中に含有しており、先に説明した効果に、特に優れることから、エポキシ化物として特に好適に使用される。

30

【0024】

エポキシ化物の添加量は、塩化ビニル系樹脂の添加量の3～100重量%、特に10～40重量%であるのが好ましい。添加量が、前記範囲未満では、エポキシ化物を含有させたことによる、塩化ビニル系樹脂の脱塩酸反応によって発生した塩酸を分子中に取り込んで、油性インクジェットインクのpHが酸性側に移行するのを抑制する効果が十分に得られないおそれがある。

【0025】

また、前記範囲を超える場合には、過剰のエポキシ化物が、塩化ビニル系樹脂の、ポリ塩化ビニルシート等の樹脂の表面への定着を妨げて、顔料の定着性を低下させたり、油性インクジェットインクの粘度を上昇させて、良好な吐出安定性を阻害したりするおそれがある。

40

【0026】

有機溶媒は、

(A) ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、1,1,2,2-テトラメトキシエタン、および1,1,3,3-テトラメトキシプロパンからなる群より選ばれた少なくとも1種の有機溶媒と、

(B) 非プロトン性極性有機溶媒と、  
の混合溶媒であるのが好ましい。

【0027】

50

前記２種の有機溶媒は、いずれも、臭気が低い上、混合した状態での臭気も低いため、油性インクジェットインクの臭気を、気にならない程度に抑制することができる。また、(B)の非プロトン性極性有機溶媒は、ポリ塩化ビニルシート等の樹脂の表面を溶解することで、バインダ樹脂と共に、顔料を、前記樹脂の表面に、強固に定着させて、耐水性、耐光性、耐摩擦性等に優れた画像や文字を印刷する機能に優れている。

#### 【００２８】

一方、(A)の有機溶媒は、いずれも、油性インクジェットインクの蒸気圧や粘度、表面張力等を調整して、インクの、良好な吐出安定性を維持する機能に優れていると共に、前記油性インクジェットインクを乾燥しやすくする機能を有するため、画質の良好な画像や文字を、効率よく印刷することができる。

10

#### 【００２９】

また、前記両有機溶媒は、互いに相溶性に優れている上、いずれも、特に、ポリ塩化ビニルシート等の樹脂の表面に顔料を定着させるためのバインダ樹脂として好適に使用される、塩化ビニル-酢酸ビニル系樹脂等を良好に溶解できることから、油性インクジェットインクにおいて、前記バインダ樹脂や、あるいは顔料を、凝集等を生じさせることなく、均一に分散させて、インクジェットヘッドのノズルでの目詰まり等を防止することができる上、前記油性インクジェットインクの保存安定性を向上することもできる。

#### 【００３０】

しかも、(A)の有機溶媒を併用することで、様々な樹脂やゴム等に対して強い溶解性を有する、(B)の非プロトン性極性有機溶媒の割合を少なくできるため、前記非プロトン性極性有機溶媒と併用することで、油性インクジェットインクの、良好な保存安定性を維持しながら、例えば、インクジェットヘッドを構成する、エポキシ樹脂等の樹脂からなる接着剤の層や、NBR等のゴムからなるゴムリング等が、早期に劣化するのを抑制することもできる。

20

#### 【００３１】

(B)の非プロトン性極性溶媒としては、水素イオンを生じたり受け取ったりしない種々の非プロトン性極性有機溶媒が、いずれも使用可能である。好適な非プロトン性極性有機溶媒としては、例えば、１，３-ジメチル-２-イミダゾリジノン、N-メチル-２-ピロリドン、N-エチル-２-ピロリドン、N-プロピル-２-ピロリドン、２-ピロリドン、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、N，N-ジエチルプロピオンアミド、および -ブチロラクトンからなる群より選ばれた少なくとも１種があげられ、特に、１，３-ジメチル-２-イミダゾリジノン、N-エチル-２-ピロリドン、または -ブチロラクトンが好ましい。

30

#### 【００３２】

油性インクジェットインクは、(A)の有機溶媒Aと、(B)の非プロトン性極性有機溶媒Bとを、重量比 $B/A = 4/96 \sim 70/30$ 、特に $10/90 \sim 60/40$ の割合で含有するのが好ましい。重量比 $B/A$ が前記範囲未満では、(B)の非プロトン性極性有機溶媒の割合が少なくなるため、前記非プロトン性極性有機溶媒による、ポリ塩化ビニルシート等の樹脂の表面を溶解することで、バインダ樹脂と共に、顔料を、前記樹脂の表面に、強固に定着させて、耐水性、耐光性、耐摩擦性等に優れた画像や文字を印刷する機能が、十分に得られないおそれがある。

40

#### 【００３３】

また、前記範囲を超える場合には、(A)の有機溶媒の割合が少なくなるため、前記有機溶媒を加えることによる、油性インクジェットインクの蒸気圧や粘度、表面張力等を調整して、インクの、良好な吐出安定性を維持する機能や、前記油性インクジェットインクを乾燥しやすくする機能が、十分に得られないおそれがある。

#### 【００３４】

##### 顔料

顔料としては、油性インクジェットインク中に、良好に、分散させることができる、任意の、無機顔料および/または有機顔料が挙げられる。無機顔料としては、例えば、酸化

50

チタン、酸化鉄等の金属化合物や、あるいはコンタクト法、ファーンスト法、サーマル法等の公知の方法によって製造された、中性、酸性、塩基性等の、種々のカーボンブラックの１種または２種以上が挙げられる。

#### 【 0 0 3 5 】

また、有機顔料としては、例えば、アゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、またはキレートアゾ顔料等を含む）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ベリレン顔料、ベリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、またはキノフタロン顔料等）、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレート等）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック等の１種または２種以上が挙げられる。

10

#### 【 0 0 3 6 】

顔料は、油性インクジェットインクの色目に応じて、１種または２種以上を用いることができる。また、顔料は、油性インクジェットインク中での分散安定性を向上するために、表面を処理してもよい。顔料の含有割合は、油性インクジェットインクの総量中の 0 . 1 ~ 1 0 重量 %、特に 0 . 5 ~ 8 重量 % であるのが好ましい。顔料の具体例としては、下記の各種顔料が挙げられる。

#### 【 0 0 3 7 】

（イエロー顔料）

C . I . ピグメントイエロー 1、2、3、12、13、14、14 C、16、17、20、24、73、74、75、83、86、93、94、95、97、98、109、110、114、117、120、125、128、129、130、137、138、139、147、148、150、151、154、155、166、168、180、185、213、214

20

#### 【 0 0 3 8 】

（マゼンタ顔料）

C . I . ピグメントレッド 5、7、9、12、48 (Ca)、48 (Mn)、49、52、53、57 (Ca)、57 : 1、97、112、122、123、149、168、177、178、179、184、202、206、207、209、242、254、255

#### 【 0 0 3 9 】

（シアン顔料）

C . I . ピグメントブルー 1、2、3、15、15 : 1、15 : 3、15 : 4、15 : 6、15 : 34、16、22、60

30

（ブラック顔料）

C . I . ピグメントブラック 7

#### 【 0 0 4 0 】

（オレンジ顔料）

C . I . ピグメントオレンジ 36、43、51、55、59、61、71、74

（グリーン顔料）

C . I . ピグメントグリーン 7、36

40

（バイオレット顔料）

C . I . ピグメントバイオレット 19、23、29、30、37、40、50

#### 【 0 0 4 1 】

バインダ樹脂

バインダ樹脂としては、先に説明したように、屋外の広告等の媒体として多用されているポリ塩化ビニルシート等の樹脂の表面に対して最も定着性のよい、塩化ビニル系樹脂が使用される。また、塩化ビニルに酢酸ビニルを共重合させると、バインダ樹脂の、溶媒に対する溶解性を向上したり、前記ポリ塩化ビニルシート等の樹脂の表面に印刷された画像や文字の可撓性を高めて、印刷の耐擦過性を向上したりすることができる。そのため、バインダ樹脂としては、塩化ビニル - 酢酸ビニル系樹脂が好ましい。

50

## 【 0 0 4 2 】

油性インクジェットインクには、前記各成分に加えて、さらに、高分子分散剤、界面活性剤、可塑剤、帯電防止剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、レベリング剤、消泡剤、酸化防止剤、pH調整剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、防かび剤、殺生剤等の種々の添加剤を、必要に応じて、任意の含有割合で含有させてもよい。

## 【 実施例 】

## 【 0 0 4 3 】

## 実施例 1

(A)の有機溶媒としてのジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート ( D E G M E E A ) 5 6 重量部に、塩化ビニル系樹脂としての塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体 ( 米国ダウ・ケミカル社製の V Y H H ) 3 . 2 重量部を溶解させた後、(B)の非プロトン性極性溶媒としての N - エチル - 2 - ピロリドン 2 0 重量部、およびエポキシ化物としてのエポキシ化大豆油 ( 花王 ( 株 ) 製のカボックス ( 登録商標 ) S - 6 ) 0 . 8 重量部を加えた。

10

## 【 0 0 4 4 】

次に、前記混合物 8 0 重量部をかく拌しながら、顔料としてのカーボンブラックを、1 5 重量 % の濃度で、前記 (A) の有機溶媒としての D E G M E E A に分散させた分散液 2 0 重量部を加えた後、均一相を形成するように、さらに混合して、油性のインクジェットインクを製造した。エポキシ化物の添加量は、塩化ビニル系樹脂の添加量の 2 5 重量 % であった。

20

## 【 0 0 4 5 】

## 実施例 2

エポキシ化物として、エポキシ化大豆油に代えて、同量のエポキシ化亜麻仁油 ( ( 株 ) A D E K A 製の アデカサイザー ( 登録商標 ) O - 1 8 0 A ) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして油性のインクジェットインクを製造した。エポキシ化物の添加量は、塩化ビニル系樹脂の添加量の 2 5 重量 % であった。

## 【 0 0 4 6 】

## 実施例 3

エポキシ化物として、エポキシ化大豆油に代えて、同量のエポキシ化ひまし油を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして油性のインクジェットインクを製造した。エポキシ化物の添加量は、塩化ビニル系樹脂の添加量の 2 5 重量 % であった。

30

## 【 0 0 4 7 】

## 実施例 4

エポキシ化物として、エポキシ化大豆油に代えて、同量のエポキシ化大豆脂肪酸オクチルエステルを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして油性のインクジェットインクを製造した。エポキシ化物の添加量は、塩化ビニル系樹脂の添加量の 2 5 重量 % であった。

## 【 0 0 4 8 】

## 実施例 5

エポキシ化物として、エポキシ化大豆油に代えて、同量のエポキシ樹脂 ( ジャパンエポキシレジン ( 株 ) 製の エピコート ( 登録商標 ) 1 0 0 4 ) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして油性のインクジェットインクを製造した。エポキシ化物の添加量は、塩化ビニル系樹脂の添加量の 2 5 重量 % であった。

40

## 【 0 0 4 9 】

## 実施例 6

(B) の非プロトン性極性溶媒として、N - エチル - 2 - ピロリドンに代えて、同量の 1 , 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノンを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして油性のインクジェットインクを製造した。エポキシ化物の添加量は、塩化ビニル系樹脂の添加量の 2 5 重量 % であった。

## 【 0 0 5 0 】

## 実施例 7

50

(B)の非プロトン性極性溶媒として、N - エチル - 2 - ピロリドンに代えて、同量の - ブチロラクトンを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして油性のインクジェットインクを製造した。エポキシ化物の添加量は、塩化ビニル系樹脂の添加量の 25 重量%であった。

【0051】

実施例 8

(A)の有機溶媒として、DEGMEEAに代えて、同量の 1, 1, 2, 2 - テトラメトキシエタンを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして油性のインクジェットインクを製造した。エポキシ化物の添加量は、塩化ビニル系樹脂の添加量の 25 重量%であった。

【0052】

実施例 9

(A)の有機溶媒として、DEGMEEAに代えて、同量の 1, 1, 3, 3 - テトラメトキシプロパンを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして油性のインクジェットインクを製造した。エポキシ化物の添加量は、塩化ビニル系樹脂の添加量の 25 重量%であった。

【0053】

実施例 10

エポキシ化物としてのエポキシ化大豆油の量を 3 重量部、(A)の有機溶媒としての DEGMEEA の量を 53.8 重量部としたこと以外は実施例 1 と同様にして油性のインクジェットインクを製造した。エポキシ化物の添加量は、塩化ビニル系樹脂の添加量の 94 重量%であった。

【0054】

実施例 11

エポキシ化物としてのエポキシ化大豆油の量を 0.1 重量部、(A)の有機溶媒としての DEGMEEA の量を 56.7 重量部としたこと以外は実施例 1 と同様にして油性のインクジェットインクを製造した。エポキシ化物の添加量は、塩化ビニル系樹脂の添加量の 3 重量%であった。

【0055】

実施例 12

エポキシ化物としてのエポキシ化大豆油の量を 4 重量部、(A)の有機溶媒としての DEGMEEA の量を 52.8 重量部としたこと以外は実施例 1 と同様にして油性のインクジェットインクを製造した。エポキシ化物の添加量は、塩化ビニル系樹脂の添加量の 125 重量%であった。

【0056】

実施例 13

エポキシ化物としてのエポキシ化大豆油の量を 0.06 重量部、(A)の有機溶媒としての DEGMEEA の量を 56.74 重量部としたこと以外は実施例 1 と同様にして油性のインクジェットインクを製造した。エポキシ化物の添加量は、塩化ビニル系樹脂の添加量の 2 重量%であった。

【0057】

比較例 1

エポキシ化物としてのエポキシ化大豆油を添加せず、(A)の有機溶媒としての DEGMEEA の量を 56.8 重量部としたこと以外は実施例 1 と同様にして油性のインクジェットインクを製造した。エポキシ化物の添加量は、塩化ビニル系樹脂の添加量の 0 重量%であった。

【0058】

比較例 2

塩化ビニル系樹脂としての塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体に代えて、同量のアクリル系樹脂〔ジョンソンポリマー(株)製のジョングリル(登録商標)611〕を用いたこと以外は比較例 1 と同様にして油性のインクジェットインクを製造した。エポキシ化物の添加量は、アクリル系樹脂の添加量の 0 重量%であった。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 9 】

## 比較例 3

塩化ビニル系樹脂としての塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体に代えて、同量のポリエステル系樹脂〔東洋紡績(株)製のパイロン(登録商標)296〕を用いたこと以外は比較例1と同様にして油性のインクジェットインクを製造した。エポキシ化物の添加量は、ポリエステル系樹脂の添加量の0重量%であった。

## 【 0 0 6 0 】

## 比較例 4

エポキシ化物としてのエポキシ化大豆油、(A)の有機溶媒としてのD E G M E E A、および(B)の非プロトン性極性溶媒としてのN - エチル - 2 - ピロリドンを用いたこと以外は実施例1と同様にして油性のインクジェットインクを製造した。

10

## 【 0 0 6 1 】

## 定着性試験

実施例、比較例の油性のインクジェットインクを、ポリ塩化ビニル製ターポリンの表面に、ワイヤーバー(ドクター0.25、直径0.25mmのピアノ線を、金属の棒に巻きつけたもの)を用いて塗布し、1.2kWのドライヤーを用いて1分間、熱風乾燥させた後、前記コーティングを、綿棒を用いて、50gの荷重で擦って、下記の基準で、油性インクジェットインクの乾燥性を評価した。

：変化なし。定着性良好。

20

：コーティングに擦過痕が残ったが、実用可能なレベル。

×：コーティングが擦り取られてしまった。定着性不良。

## 【 0 0 6 2 】

## 乾燥性試験

実施例、比較例の油性インクジェットインクを、ポリ塩化ビニル製ターポリンの表面に、ワイヤーバー(ドクター0.25、直径0.25mmのピアノ線を、金属の棒に巻きつけたもの)を用いて塗布し、25で10分間、静置して乾燥させた後、指で触れた際の状態を観察して、下記の基準で、油性インクジェットインクの乾燥性を評価した。

：指にインクがつかなかった。乾燥性良好。

×：指にインクがついてしまった。乾燥性不良。

30

## 【 0 0 6 3 】

## 保存安定性試験

実施例、比較例の油性インクジェットインクを60で2週間、保存する前と、保存した後の、それぞれの点でのpHを、pH測定器〔東亜ディーケーケー(株)製のHM-40V〕を用いて測定して、下記の基準で保存安定性を評価した。

：保存前後でpHの低下が1未満であった。保存安定性良好。

：pHの低下が1以上、2未満であった。実用可能なレベル。

×：pHの低下が2以上であった。保存安定性不良。

## 【 0 0 6 4 】

## 吐出安定性試験

ピエゾ方式のインクジェットプリンタを使用して、実施例、比較例の油性インクジェットインクにより、5m×5mのベタ印字を行った際の、ドットの抜けを観察して、下記の基準で、吐出安定性を評価した。

：ドット抜けなし。吐出安定性良好。

：若干のドット抜けが見られたが、実用可能なレベル。

×：ドット抜けが多数発生した。吐出安定性不良。

以上の結果を表1～表3に示す。

40

## 【 0 0 6 5 】

【表 1】

成分		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
I <sup>h</sup> キン化物	I <sup>h</sup> キン化大豆油	0.8	—	—	—	—	0.8	0.8
	I <sup>h</sup> キン化亜麻仁油	—	0.8	—	—	—	—	—
	I <sup>h</sup> キン化ひまし油	—	—	0.8	—	—	—	—
	I <sup>h</sup> キン化大豆脂脂肪酸カチルエステル	—	—	—	0.8	—	—	—
	I <sup>h</sup> キン樹脂脂	—	—	—	—	0.8	—	—
バインダ樹脂	添加量(重量%、対樹脂)	25	25	25	25	25	25	25
	塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
	アクリル系樹脂	—	—	—	—	—	—	—
有機溶媒(A)	ポリエステル系樹脂	—	—	—	—	—	—	—
	DEGMEEA	56	56	56	56	56	56	56
	1,1,2,2-テトラメチエタン	—	—	—	—	—	—	—
	1,1,3,3-テトラメチプロパン	—	—	—	—	—	—	—
	3-メチル-3-メチル-2-ヒドロキシブタン-2-オール	—	—	—	—	—	—	—
非プロトン性極性溶媒(B)	N-エチル-2-ピロリドン	20	20	20	20	20	—	—
	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジン	—	—	—	—	—	20	—
	γ-ブチロラクトン	—	—	—	—	—	—	20
評価	定着性	○	○	○	○	△	○	○
	乾燥性	○	○	○	○	○	○	○
	保存安定性	○	○	△	△	△	○	○
	吐出安定性	○	○	○	○	△	○	○

10

20

30

40

【 0 0 6 6 】

【表 2】

		実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	
成分	I <sup>o</sup> 抄化物	I <sup>o</sup> 抄化大豆油	0.8	0.8	3	0.1	4	0.06
		I <sup>o</sup> 抄化亜麻仁油	—	—	—	—	—	—
		I <sup>o</sup> 抄化ひまし油	—	—	—	—	—	—
		I <sup>o</sup> 抄化大豆脂脂肪酸カチルエステル	—	—	—	—	—	—
		I <sup>o</sup> 抄樹脂脂	—	—	—	—	—	—
	バインダ樹脂	添加量(重量%、対樹脂)	25	25	94	3	125	2
		塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
		アクリル系樹脂	—	—	—	—	—	—
	有機溶媒(A)	ポリエステル系樹脂	—	—	—	—	—	—
		DEGMEEA	—	—	53.8	56.7	52.8	56.74
		1,1,2,2-テトラメチリタリ	56	—	—	—	—	—
		1,1,3,3-テトラメチリタリ	—	56	—	—	—	—
		3-メチル-3-メチル-3-フェニルプロピレート	—	—	—	—	—	—
非プロトン性 極性溶媒(B)	N-エチル-2-ピリドン	20	20	20	20	20	20	
	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジン	—	—	—	—	—	—	
	γ-ブチラクトン	—	—	—	—	—	—	
評価	定着性	○	○	○	○	○	○	
	乾燥性	○	○	○	○	○	○	
	保存安定性	○	○	○	○	○	△	
	吐出安定性	○	○	○	○	△	○	

【 0 0 6 7 】

【表 3】

【表3】

成分		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
エポキシ化物	エポキシ化大豆油	—	—	—	—
	エポキシ化亜麻仁油	—	—	—	—
	エポキシ化ひまし油	—	—	—	—
	エポキシ化大豆脂肪酸オクチルエステル	—	—	—	—
	エポキシ樹脂	—	—	—	—
バインダ樹脂	添加量(重量%、対樹脂)	0	0	0	0
	塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体	3.2	—	—	3.2
	アクリル系樹脂	—	3.2	—	—
	ポリエステル系樹脂	—	—	3.2	—
有機溶媒(A)	DEGMEA	56.8	56.8	56.8	—
	1,1,2,2-テトラヒドロキシタン	—	—	—	—
	1,1,3,3-テトラヒドロキシプロパン	—	—	—	—
	3-メチル-3-メチル-ブチルアセテート	—	—	—	76.8
非フロン性 極性溶媒(B)	N-イソプロピル-2-ピリドン	20	20	20	—
	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジン	—	—	—	—
	γ-ブチラクトン	—	—	—	—
	定着性	○	×	×	×
評価	乾燥性	○	○	○	×
	保存安定性	×	○	○	×
	吐出安定性	○	○	○	○

10

20

30

## 【0068】

表1～表3より、塩化ビニル系樹脂を使用してエポキシ化物を添加しない比較例1では、保存安定性が不良になること、塩化ビニル系樹脂に代えてアクリル系樹脂、またはポリエステル系樹脂を使用した比較例2、3では、エポキシ化物を添加しなくても、保存安定性の不良は生じないものの、定着性が不良になること、エポキシ化物を添加せず、かつ2種の有機溶媒を併用しない比較例4では、吐出安定性以外の特性が全て不良になることが判った。

40

## 【0069】

これに対し、塩化ビニル系樹脂と、エポキシ化物と、2種の有機溶媒とを併用した実施例1～13は、いずれも、定着性、乾燥性、保存安定性および吐出安定性の各特性が～であって、実用可能なレベル以上の良好な特性を有することが判った。また、各実施例を比較すると、エポキシ化物としては、定着性、吐出安定性の点で、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油、エポキシ化ひまし油、エポキシ化大豆脂肪酸オクチルエステル等が好ましいこと、また、前記の中でも、保存安定性の点で、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油が好ましいことが判った。

50

## 【 0 0 7 0 】

また、(A)の有機溶媒としては、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、1, 1, 2, 2 - テトラメトキシエタン、1, 1, 3, 3 - テトラメトキシプロパンが好ましいこと、(B)の非プロトン性極性溶媒としては、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、N - エチル - 2 - ピロリドン、  
- ブチロラクトンが好ましいことが判った。さらに、エポキシ化物の添加量は、塩化ビニル系樹脂の添加量の3 ~ 100重量%、特に10 ~ 40重量%であるのが好ましいことが判った。

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H186 BA08 DA10 FA13 FA18 FB04 FB07 FB29 FB30 FB41 FB42  
FB48 FB54 FB57  
4J039 AB04 AD05 AE05 AF05 BC12 BC20 BC36 BC50 BC51 BE01  
BE12 CA04 CA07 EA35 EA36 EA38 EA42 EA44 GA24