

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5204508号
(P5204508)

(45) 発行日 平成25年6月5日 (2013.6.5)

(24) 登録日 平成25年2月22日 (2013.2.22)

(51) Int. Cl. F I
C 0 9 D 11/00 (2006.01)
B 4 1 M 5/00 (2006.01)
B 4 1 J 2/01 (2006.01)

C 0 9 D 11/00
 B 4 1 M 5/00 E
 B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y

請求項の数 7 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2008-40491 (P2008-40491)
 (22) 出願日 平成20年2月21日 (2008.2.21)
 (65) 公開番号 特開2009-74034 (P2009-74034A)
 (43) 公開日 平成21年4月9日 (2009.4.9)
 審査請求日 平成23年1月31日 (2011.1.31)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-44012 (P2007-44012)
 (32) 優先日 平成19年2月23日 (2007.2.23)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-218571 (P2007-218571)
 (32) 優先日 平成19年8月24日 (2007.8.24)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 306029349
 ゼネラル株式会社
 東京都台東区台東2丁目19番9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

審査官 吉田 邦久

(56) 参考文献 国際公開第2007/072804 (W
 O, A1)

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) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

着色剤と、バインダ樹脂としての塩化ビニル系樹脂と、有機溶媒とを含有し、塩化ビニル系樹脂の表面に印刷するための油性インクジェットインクであって、前記有機溶媒は、

(i) 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、およびジエチレングリコールエチルメチルエーテルからなる群より選ばれた少なくとも1種のグリコールエーテルである第1の溶媒、および

(ii) 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、および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種のグリコールエーテルである第2の溶媒、

を含み、かつ25における表面張力が26mN/m以上、31mN/m以下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】

前記第1の溶媒はジエチレングリコールエチルメチルエーテル、前記第2の溶媒はジエチレングリコールジエチルエーテルとテトラエチレングリコールジメチルエーテルの2種の併用である請求項1に記載の油性インクジェットインク。

【請求項 3】

前記有機溶媒は、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種のグリコールエーテルである第３の溶媒をも含んでいる請求項１または２に記載の油性インクジェットインク。

10

【請求項４】

前記第１の溶媒はジエチレングリコールエチルメチルエーテル、前記第２の溶媒はジエチレングリコールジエチルエーテル、前記第３の溶媒はジエチレングリコールモノエチルエーテルである請求項３に記載の油性インクジェットインク。

【請求項５】

前記第１の溶媒はジエチレングリコールエチルメチルエーテル、前記第２の溶媒はジエチレングリコールジエチルエーテルとテトラエチレングリコールジメチルエーテルの２種の併用、前記第３の溶媒はジエチレングリコールモノエチルエーテルである請求項３に記載の油性インクジェットインク。

20

【請求項６】

さらにアクリルポリマーを含んでいる請求項１ないし５のいずれか１項に記載の油性インクジェットインク。

【請求項７】

さらにエポキシ化物を含んでいる請求項１ないし６のいずれか１項に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塩化ビニル系樹脂の表面に、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。

30

【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。しかし近年、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、先に説明した水性のインクジェットインクに代えて、溶媒として実質的に水を含まず有機溶媒のみを用いた、いわゆる油性インクジェットインクが実用化されつつある。

40

【０００３】

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塩化ビニル系樹脂の表面に、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、前記顔料を塩化ビニル系樹脂の表面に定着させるためのバインダ樹脂と、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に使用される。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、塩化ビニル系樹脂の表面に対する定着性に優れた各種の樹脂が挙げられ、中でも塩化ビニル系

50

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好適に使用される。また、塩化ビニルに酢酸ビニルを共重合させると、有機溶媒による溶解性を向上させたり、塩化ビニル系樹脂の表面に印刷される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できるため、前記塩化ビニル系樹脂としては、特に塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体が好ましい。

【 0 0 0 4 】

また有機溶媒としては、バインダ樹脂としての塩化ビニル系樹脂を良好に溶解させると共に、前記バインダ樹脂や顔料を、印刷対象としてのポリ塩化ビニルシート等の塩化ビニル系樹脂の表面に強固に定着させることを考慮して、前記バインダ樹脂やポリ塩化ビニルシート等のもとになる塩化ビニル系樹脂を良好に溶解させることができる、いわゆる非プロトン性極性有機溶媒（N - メチル - 2 - ピロリドン等の含窒素化合物や - ブチロラクトン等のラクトン化合物等）を使用すると共に、前記非プロトン性極性有機溶媒を、それよりも沸点の高いアルキレングリコールエーテル等のアルキレングリコール誘導体等と併用して、油性インクジェットインクの表面張力、粘度等を調整するのが一般的である（例えば特許文献 1 ないし 5 参照）。しかし、前記併用系ではインクの保存安定性が低く、バインダ樹脂や顔料が凝集したり沈降したりしやすいという問題がある。これは、非プロトン性極性有機溶媒とアルキレングリコール誘導体という、分子構造が全く異なる有機溶媒を併用しているためであると考えられる。

【 0 0 0 5 】

また特許文献 1 には、塩化ビニル系樹脂を溶解させることができる、非プロトン性極性有機溶媒以外の他の有機溶媒として、アルキレングリコール誘導体の 1 種であるジエチレングリコールジメチルエーテル（以下「2 E G - 2 M」と略記することがある。）が例示されている。前記 2 E G - 2 M を、特許文献 1 に記載されたその他のアルキレングリコール誘導体と併用した系では、両者の分子構造が近似しているため、インクの保存安定性を向上できるのではないかと考えられる。しかし前記併用系では、後述する比較例の結果からも明らかなように、依然としてインクの保存安定性が低く、バインダ樹脂や顔料が凝集したり沈降したりするのを防止することはできない。これは、2 E G - 2 M による塩化ビニル系樹脂の溶解性が非プロトン性極性有機溶媒ほど強くない上、特許文献 1 において前記 2 E G - 2 M と併用している他のアルキレングリコール誘導体が、いずれも塩化ビニル系樹脂を溶解も膨潤もさせない貧溶媒であって、この両者を併用した場合には、有機溶媒の全体での塩化ビニル系樹脂の溶解性が低くなるためと考えられる。

【 0 0 0 6 】

特許文献 6 には、前記 2 E G - 2 M 等の、蒸気圧が約 4 0 P a（0 . 3 m m H g）以上、沸点が 1 4 0 以上である有機溶媒 A と、蒸気圧が約 4 0 P a 未満、沸点が 2 5 0 未満である有機溶媒 B とを併用することが記載されている。ところが、その中で有機溶媒 B として例示されているアルキレングリコール誘導体は、いずれも特許文献 1 における他のアルキレングリコール誘導体と同じく塩化ビニル系樹脂の貧溶媒であるため、やはりインクの保存安定性が低く、バインダ樹脂や顔料が凝集したり沈降したりするのを防止することはできない。特許文献 7 についても同様であって、前記特許文献 7 には、有機溶媒として、前記 2 E G - 2 M 等のジエチレングリコール化合物と、ジプロピレングリコール化合物とを併用することが記載されているが、その中でジプロピレングリコール化合物として例示されている化合物は、いずれも特許文献 1 における他のアルキレングリコール誘導体と同じく塩化ビニル系樹脂の貧溶媒であるため、やはりインクの保存安定性が低く、バインダ樹脂や顔料が凝集したり沈降したりするのを防止することはできない。

【特許文献 1】特開 2 0 0 5 - 1 5 6 7 2 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 5 - 2 3 2 9 8 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 6 - 5 6 9 9 0 号公報

【特許文献 4】特許第 3 6 9 2 3 6 5 号公報

【特許文献 5】国際公開 W O 2 0 0 4 / 0 0 7 6 2 6 A 1

【特許文献 6】特開 2 0 0 5 - 1 5 6 7 1 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献 7】再公表特許 WO 2 0 0 2 / 0 5 5 6 1 9 A 1

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本発明の目的は、従来に比べて保存安定性に優れ、顔料等の着色剤やバインダ樹脂が凝集したり沈降したりしない上、前記バインダ樹脂や着色剤を塩化ビニル系樹脂の表面に強固に定着させて、前記表面に、耐水性、耐光性、耐摩擦性等に優れた画像や文字を印刷できる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 】

前記課題を解決するため、発明者は、塩化ビニル系樹脂の溶解性の強弱という観点で、アルキレングリコール誘導体を再分類することを試みた。その結果、前記アルキレングリコール誘導体を、下記(1)(2)の2種の試験の試験結果に基づいて3種に分類できることを見出した。すなわち、まず第1種目は、下記(1)の溶解性および(2)の膨潤性の両方を有する誘導体であり、これを第1の溶媒とした。第1の溶媒には、先に説明した2 E G - 2 M 等が含まれる。次に第2種目は、(1)の溶解性は有しないが(2)の膨潤性は有する誘導体であり、これを第2の溶媒とした。さらに第3種目は、(1)の溶解性および(2)の膨潤性の両方を有しない誘導体であり、これを第3の溶媒とした。第3の溶媒は、先に説明した塩化ビニル系樹脂の貧溶媒に相当する。

(1) 溶解性試験

塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体〔数平均分子量 $M_n = 22000$ 、酢酸ビニル含量 14 質量%〕0.2 g を、20 ml の有機溶媒に加えて 25 (常温) で 1 時間かく拌した際に、全量を溶解させることができた (溶液が透明になった) ものを溶解性あり、全量を溶解させることができなかった (溶液が濁っていたり、固形物が沈殿したりした) ものを溶解性なしとして評価した。

(2) 膨潤性試験

日本工業規格 J I S K 6 7 4 2 : 2 0 0 4 に規定された、外径の基準寸法が 32 . 0 mm、内径の呼び径が 25 mm の水道用硬質塩化ビニル管 (V P) (J I S K 6 7 4 2 7 9 2 2、エスロン パイプ スイドウ V P 2 5 R 0 0 0 7 4 2 6 1) を有機溶媒に浸漬させて、60 で 3 日間静置した後、内径の変化率を測定し、前記変化率が 1 % 以上のものを膨潤性あり、1 % 未満のものを膨潤性なしとして評価した。

【 0 0 0 9 】

そして、油性インクジェットインクの有機溶媒として分子構造が互いに近似している前記3種の溶媒を組み合わせることとして、その組み合わせについてさらに検討した。その結果、塩化ビニル系樹脂の溶解性が非プロトン性極性有機溶媒ほど強くはないものの、前記塩化ビニル系樹脂を溶解させることができる第1の溶媒を、塩化ビニル系樹脂の貧溶媒である第3の溶媒とではなく、前記塩化ビニル系樹脂を膨潤させることができる第2の成分と併用すると、前記第2の溶媒による膨潤作用によって、第1の溶媒による塩化ビニル系樹脂の溶解性を向上させることができるため、各溶媒の分子構造が互いに近似していることと相まって、従来に比べて保存安定性に優れ、顔料等の着色剤やバインダ樹脂が凝集したり沈降したりしない上、前記バインダ樹脂や着色剤を塩化ビニル系樹脂の表面に強固に定着させて、前記表面に、耐水性、耐光性、耐摩擦性等に優れた画像や文字を印刷できる油性インクジェットインクが得られることを見出し、前記組み合わせる第1および第2の溶媒についてさらに選択をした結果、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 0 】

したがって本発明は、着色剤と、バインダ樹脂としての塩化ビニル系樹脂と、有機溶媒とを含有し、塩化ビニル系樹脂の表面に印刷するための油性インクジェットインクであって、前記有機溶媒は、

(i) エチレングリコールジメチルエーテル (以下「1 E G - 2 M」と略記することがある。以下の化合物についても同様であるので、以下では、略記後の記号のみカッコ内に記

10

20

30

40

50

載することとする。)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(2EG-2M)、およびジエチレングリコールエチルメチルエーテル(2EG-EM)からなる群より選ばれた少なくとも1種のグリコールエーテルである第1の溶媒、および

(ii) ジエチレングリコールジエチルエーテル(2EG-2E)、ジエチレングリコールイソプロピルメチルエーテル(2EG-IPM)、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル(2EG-BM)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル(4EG-2M)、およびプロピレングリコールジメチルエーテル(1PG-2M)からなる群より選ばれた少なくとも1種のグリコールエーテルである第2の溶媒、
を含み、かつ25における表面張力が26mN/m以上、31mN/m以下であることを特徴とするものである。

10

【0011】

なお本発明の油性インクジェットインクにおいて、25における表面張力が26mN/m以上、31mN/m以下に限定されるのは、下記の理由による。すなわち表面張力が前記範囲未満では、油性インクジェットインクの、インクジェットヘッドのノズル等を構成する部材に対する濡れ性が高くなり過ぎて、前記油性インクジェットインクのインク滴が、前記ノズルから所定の吐出方向に向けて吐出されずにその吐出方向が偏向したり、油性インクジェットインクがノズルから垂れ落ちたりする等、吐出性が悪化する結果、塩化ビニル系樹脂の表面に形成される画像や文字の画質が低下する。また、表面張力が前記範囲を超える場合には、油性インクジェットインクの、塩化ビニル系樹脂の表面に対する濡れ性が低くなり過ぎて、前記表面においてはじかれやすくなるため、形成される画像や文字の画質が低下したり、バインダ樹脂や着色剤を前記表面に十分に定着させることができなくなったりする。

20

【0013】

本発明の油性インクジェットインクは、例えば印刷速度が高速であるプリンタに使用して、塩化ビニル系樹脂からなる長尺のシートなどの表面に連続して印刷をした後、前記シートを、例えばロール状に巻き取るまでの間に速やかに乾燥させて、印刷が乱れたり裏移りしたりするのを防止することを考慮すると、できるだけ乾燥速度が速いことが望ましい。そのためには、有機溶媒として前記第1および第2の2種の溶媒を併用するのが好ましい。これは、塩化ビニル系樹脂の良溶媒である第1の溶媒と、塩化ビニル系樹脂を膨潤させることができる第2の溶媒との併用の効果によって、油性インクジェットインクの、前記シートに対する浸透性を高めて、特に浸透乾燥により、シートの表面での見かけの乾燥速度を向上できるためである。中でも、第1の溶媒がジエチレングリコールエチルメチルエーテル(2EG-EM)、第2の溶媒がジエチレングリコールジエチルエーテル(2EG-2E)とテトラエチレングリコールジメチルエーテル(4EG-2M)の2種の併用である組み合わせが、前記効果に優れるため特に好ましい。なお、本発明の油性インクジェットインクは、表面張力や粘度等を調整するため、前記第1および第2の溶媒に加えて、さらに先に説明した(1)の溶解性および(2)の膨潤性の両方を有しない少なくとも1種の第3の溶媒を含んでいてもよい。

30

【0014】

前記第3の溶媒としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル(1EG-1M)、エチレングリコールモノブチルエーテル(1EG-1B)、ジエチレングリコールモノエチルエーテル(2EG-1E)、ジエチレングリコールモノブチルエーテル(2EG-1B)、ジエチレングリコールジブチルエーテル(2EG-2B)、トリエチレングリコールモノメチルエーテル(3EG-1M)、トリエチレングリコールモノエチルエーテル(3EG-1E)、トリエチレングリコールモノブチルエーテル(3EG-1B)、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル(3EG-BM)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(1PG-1M)、プロピレングリコールモノブチルエーテル(1PG-1B)、イソプロピレングリコールモノメチルエーテル(1IPG-1M)、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル(2PG-1M)、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル(2PG-1E)、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル(2PG-

40

50

1 B)、ジプロピレングリコールジメチルエーテル(2PG-2M)、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル(3PG-1M)、およびトリプロピレングリコールジメチルエーテル(3PG-2M)からなる群より選ばれた少なくとも1種のグリコールエーテルが好ましい。

【0015】

前記第1ないし第3の3種の溶媒の好適な組み合わせとしては、第1の溶媒がジエチレングリコールエチルメチルエーテル(2EG-EM)、第2の溶媒がジエチレングリコールジエチルエーテル(2EG-2E)、第3の溶媒がジエチレングリコールモノエチルエーテル(2EG-1E)である組み合わせ、もしくは第1の溶媒がジエチレングリコールエチルメチルエーテル(2EG-EM)、第2の溶媒がジエチレングリコールジエチルエーテル(2EG-2E)とテトラエチレングリコールジメチルエーテル(4EG-2M)の2種の併用、第3の溶媒がジエチレングリコールモノエチルエーテル(2EG-1E)である組み合わせが挙げられる。

10

【0016】

また本発明の油性インクジェットインクは、アクリルポリマーを含有してもよい。油性インクジェットインクを用いて、塩化ビニル系樹脂からなる長尺のシートなどの表面に連続して印刷をした後、前記シートをロール状に巻き取るのではなく、例えば印刷面が互いに接するように、いわゆるつづら折り状に重ねる場合には、重ねる前の印刷が見かけの上では乾燥していても、シートを重ねた状態で静置すると重ねられた印刷同士が貼り付いて、シートを上げた際に、いずれか一方または両方の印刷が剥がれてしまうおそれがある。また、シートが2層以上の積層構造を有する場合に前記貼り付きが発生すると、シートを上げようとした際に、印刷が剥がれずにシートが層間ではなく離してしまうおそれもある。この原因としては、下記のことを考えられる。

20

【0017】

すなわち、テトラエチレングリコールジメチルエーテル(4EG-2M)等の第2の溶媒は、先に説明したインクを浸透乾燥させる効果の点ではすぐれるものの、乾燥性を規定するもう一つの要素である、それ自体が揮発してインクを乾燥させる揮発乾燥性が十分でないため印刷中に残留しやすい。そして、残留した第2の溶媒が、シートを重ねた際に加えられる荷重等によって印刷の表面に染み出して、相手側の印刷を構成するバインダ樹脂を膨潤させたり部分的に溶解させたりする結果、印刷同士の貼り付けさせるのである。これに対し、前記油性インクジェットインクにアクリルポリマーを含有させると、印刷の、塩化ビニル系樹脂の表面に対する良好な定着性を維持しながら、前記膨潤や部分的な溶解等による印刷同士の貼り付きを抑制することができ、シートを上げた際に印刷が剥がれたり、前記シートが層間ではなく離したりするのを防止することが可能となる。

30

【0018】

また本発明の油性インクジェットインクは、エポキシ化物を含有してもよい。前記エポキシ化物は、その分子中のエポキシ基が、バインダ樹脂としての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反応して、前記塩酸を分子中に取り込む働きをする。そのため前記エポキシ化物の機能によって、油性インクジェットヘッドのpHが酸性側に移行するのを抑制して、前記油性インクジェットインクの保存安定性をさらに向上できる上、インクジェットヘッドを構成する樹脂部品(ナイロン、ゴム等)や金属部品等の腐食や劣化を防止することもできる。

40

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、従来に比べて保存安定性に優れ、顔料等の着色剤やバインダ樹脂が凝集したり沈降したりしない上、前記バインダ樹脂や着色剤を塩化ビニル系樹脂の表面に強固に定着させて、前記表面に、耐水性、耐光性、耐摩擦性等に優れた画像や文字を印刷できる油性インクジェットインクを提供することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

50

本発明は、着色剤と、バインダ樹脂としての塩化ビニル系樹脂と、有機溶媒とを含有し、塩化ビニル系樹脂の表面に印刷するための油性インクジェットインクであって、前記有機溶媒は、

(i) 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、およびジエチレングリコールエチルメチルエーテルからなる群より選ばれた少なくとも1種のグリコールエーテルである第1の溶媒、および

(ii) 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、および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種のグリコールエーテルである第2の溶媒、

を含み、かつ25における表面張力が26 mN/m以上、31 mN/m以下であることを特徴とするものである。

【0021】

なお、アルキレングリコール誘導体を先に説明した3種に分類する基準となる前記(1)の溶解性は、詳しくは、評価する有機溶媒20 mlを容量100 mlのビーカー中に入れ、表面がテフロン（登録商標）でコートされたかく拌子（最大径6 mm、最大長15 mm）を投入して、25に設定した恒温槽中で静置して液温を安定させた後、マグネチックスターを動作させることで前記かく拌子を回転させて、回転速度500 rpm以上、1000 rpm以下の条件でかく拌しながら粉末状の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体を加えて1時間、さらにかく拌を続けた後の溶液を目視にて観察して、先に説明したように溶液が透明になったものを溶解性あり、溶液が濁っていたり固形物が沈殿したりしたものを溶解性なしとして評価した結果で表すこととする。

【0022】

前記溶解性を評価するために、数平均分子量Mnが22000で、かつ酢酸ビニル含量が14質量%である塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体を用いているのは、前記塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体が、油性インクジェットインクに用いるバインダ樹脂としての塩化ビニル系樹脂の代表的な特性を有しているためである。また、前記塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の量を有機溶媒20 mlあたり0.2 gに設定しているのは、印刷対象としての塩化ビニル系樹脂の表面への、印刷の良好な定着性を確保するためにはこれ以上の量のバインダ樹脂を添加するのが好ましいためである。さらにかく拌の条件を25、1時間に設定しているのは、油性インクジェットインクの標準的な製造条件を再現するためである。

【0023】

また(2)の膨潤性は、詳しくは、評価する有機溶媒300 mlを容量500 mlのビーカー中に入れ、60に設定した恒温槽中で静置して液温を安定させた状態で、前記液中に、あらかじめ長さ80 mmに切断すると共に内径を実測した水道用硬質塩化ビニル管（VP）を浸漬して3日間静置した後、前記水道用硬質塩化ビニル管（VP）を液中から引き上げて直ちに内径を実測して、浸漬前後の内径の変化率が1%以上のものを膨潤性あり、1%未満のものを膨潤性なしとして評価した結果で表すこととする。

【0024】

前記膨潤性を評価するために外径の基準寸法が32.0 mm、内径の呼び径が25 mmの水道用硬質塩化ビニル管（VP）を用いているのは、前記水道用硬質塩化ビニル管が、日本工業規格において特性が規定されたものを安価かつ容易に入手でき、印刷対象としての塩化ビニル系樹脂の表面に対する溶媒の膨潤性を評価する試料として適しているためである。また測定条件を60、3日間に設定すると共に、膨潤性の評価の閾値である内径の変化率を1%に設定しているのは、できるだけ短期間で効率よく、しかも精度良く膨潤の有無を評価するためである。

【0025】

前記本発明の油性インクジェットインクは、25における表面張力が26 mN/m以上、31 mN/m以下である必要がある。表面張力が前記範囲未満では、油性インクジェ

10

20

30

40

50

ットインクの、インクジェットヘッドのノズル等を構成する部材に対する濡れ性が高くなり過ぎて、前記油性インクジェットインクのインク滴が、前記ノズルから所定の吐出方向に向けて吐出されずにその吐出方向が偏向したり、油性インクジェットインクがノズルから垂れ落ちたりする等、吐出性が悪化する結果、塩化ビニル系樹脂の表面に形成される画像や文字の画質が低下する。また、表面張力が前記範囲を超える場合には、油性インクジェットインクの、塩化ビニル系樹脂の表面に対する濡れ性が低くなり過ぎて、前記表面においてはじかれやすくなるため、形成される画像や文字の画質が低下したり、バインダ樹脂や着色剤を前記表面に十分に定着させることができなくなったりする。なお、表面張力を測定する温度を25に設定しているのは、油性インクジェットインクを用いた印刷を行う標準的な環境を再現するためである。前記表面張力は、前記範囲内でも特に27 mN / m以上、30 mN / m以下であるのが好ましい。

10

【0026】

有機溶媒

第1の溶媒は、前記基準を満たす種々のアルキレングリコール誘導体のうち、エチレングリコールジメチルエーテル(1EG-2M)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(2EG-2M)、およびジエチレングリコールエチルメチルエーテル(2EG-EM)からなる群より選ばれた少なくとも1種のグリコールエーテルに限定される。前記第1の溶媒は、先に説明したように、バインダ樹脂としての塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂を、油性インクジェットインク中において良好に溶解させた状態を維持して、前記バインダ樹脂や着色剤の凝集や沈降を防止することで、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と共に、印刷対象である塩化ビニル系樹脂の表面を溶解または膨潤させて、バインダ樹脂や着色剤を前記表面に強固に定着させる働きをする。

20

【0027】

また第2の溶媒は、前記基準を満たす種々のアルキレングリコール誘導体のうち、ジエチレングリコールジエチルエーテル(2EG-2E)、ジエチレングリコールイソプロピルメチルエーテル(2EG-IPM)、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル(2EG-BM)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル(4EG-2M)、およびプロピレングリコールジメチルエーテル(1PG-2M)からなる群より選ばれた少なくとも1種のグリコールエーテルに限定される。前記第2の溶媒は、前記第1の溶媒による、塩化ビニル系樹脂に対する溶解や膨潤を補助して向上させる働きをすると共に、油性インクジェットインクの表面張力や粘度等を調整する働きをする。

30

【0028】

本発明の油性インクジェットインクを、例えば印刷速度が高速であるプリンタに使用して長尺のシートなどの表面に連続して印刷をした後、前記シートを巻き取るまでの間に速やかに乾燥させて、印刷が乱れたり裏移りしたりするのを防止するために乾燥速度を高めることを考慮すると、前記有機溶媒としては、先に説明したように第1および第2の2種の溶媒を併用するのが好ましい。中でも、第1の溶媒がジエチレングリコールエチルメチルエーテル(2EG-EM)、第2の溶媒がジエチレングリコールジエチルエーテル(2EG-2E)とテトラエチレングリコールジメチルエーテル(4EG-2M)の2種の併用である組み合わせが、前記効果に優れるため特に好ましい。

40

【0029】

前記第1および第2の2種の溶媒の併用系において、有機溶媒の総量中の第1の溶媒の含有割合は5質量%以上、50質量%以下、中でも5質量%以上、40質量%以下、特に8質量%以上、30質量%以下であるのが好ましい。第1の溶媒の含有割合が前記範囲未満では、前記第1の溶媒を添加することによる、塩化ビニル系樹脂の溶解性を向上させて、バインダ樹脂としての塩化ビニル系樹脂や着色剤の凝集や沈降を防止することで、油性インクジェットインクの保存安定性を向上すると共に、印刷対象である塩化ビニル系樹脂の表面を溶解させて、前記表面にバインダ樹脂や着色剤を強固に定着させる働きが十分に得られないおそれがある。また逆に、第1の溶媒の含有割合が前記範囲を超える場合には、塩化ビニル系樹脂の溶解性が強くなり過ぎて、特に印刷対象である塩化ビニル系樹脂の

50

表面にベタ印刷をした際に前記表面が荒らされて、印刷の光沢性が低下するおそれがある。

【0030】

第2の溶媒の含有割合は、有機溶媒の総量から前記第1の溶媒の含有割合を減じた残量であればよい。すなわち、有機溶媒の総量中の第2の溶媒の含有割合は50質量%以上、95質量%以下、中でも60質量%以上、95質量%以下、特に70質量%以上、92質量%以下であるのが好ましい。また第2の溶媒として、ジエチレングリコールジエチルエーテル(2EG-2E)とテトラエチレングリコールジメチルエーテル(4EG-2M)の2種を併用する場合、両溶媒の比率は、質量比2EG-2E/4EG-2Mで表して1/1ないし6/1、特に2.5/1ないし5/1であるのが好ましい。比率が前記範囲を外れる場合には、前記両溶媒を併用したことによる、乾燥速度を高める効果が十分に得られないおそれがある。

10

【0031】

本発明の油性インクジェットインクは、有機溶媒として、前記第1および第2の溶媒に加えて、さらに(1)の溶解性および(2)の膨潤性の両方を有しない少なくとも1種の第3の溶媒を含んでいてもよい。前記第3の溶媒は、第2の溶媒による油性インクジェットインクの表面張力や粘度等を調整する働きを補助して、前記表面張力や粘度等を最適の範囲に微調整する働きをする。

【0032】

かかる第3の溶媒としては、前記基準を満たす種々のアルキレングリコール誘導体を使用可能であり、エチレングリコールモノメチルエーテル(1EG-1M)、エチレングリコールモノブチルエーテル(1EG-1B)、ジエチレングリコールモノエチルエーテル(2EG-1E)、ジエチレングリコールモノブチルエーテル(2EG-1B)、ジエチレングリコールジブチルエーテル(2EG-2B)、トリエチレングリコールモノメチルエーテル(3EG-1M)、トリエチレングリコールモノエチルエーテル(3EG-1E)、トリエチレングリコールモノブチルエーテル(3EG-1B)、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル(3EG-BM)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(1PG-1M)、プロピレングリコールモノブチルエーテル(1PG-1B)、イソプロピレングリコールモノメチルエーテル(1iPG-1M)、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル(2PG-1M)、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル(2PG-1E)、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル(2PG-1B)、ジプロピレングリコールジメチルエーテル(2PG-2M)、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル(3PG-1M)、およびトリプロピレングリコールジメチルエーテル(3PG-2M)からなる群より選ばれた少なくとも1種のグリコールエーテルが挙げられる。

20

30

【0033】

前記第1ないし第3の3種の溶媒を併用する場合の組み合わせの好適な例としては、先に説明した、浸透乾燥によってシートの表面での見かけの乾燥速度を向上することを考慮すると、第1の溶媒がジエチレングリコールエチルメチルエーテル(2EG-EM)、第2の溶媒がジエチレングリコールジエチルエーテル(2EG-2E)、第3の溶媒がジエチレングリコールモノエチルエーテル(2EG-1E)である組み合わせや、第1の溶媒がジエチレングリコールエチルメチルエーテル(2EG-EM)、第2の溶媒がジエチレングリコールジエチルエーテル(2EG-2E)とテトラエチレングリコールジメチルエーテル(4EG-2M)の2種の併用、第3の溶媒がジエチレングリコールモノエチルエーテル(2EG-1E)である組み合わせが挙げられる。前記第1ないし第3の3種の溶媒の併用系において、有機溶媒の総量中の第1の溶媒の含有割合は5質量%以上、50質量%以下、中でも5質量%以上、40質量%以下、特に8質量%以上、30質量%以下であるのが好ましい。この理由は先に説明したとおりである。

40

【0034】

また第3の溶媒の含有割合は1質量%以上、72質量%以下、特に2質量%以上、67質量%以下であるのが好ましい。第3の溶媒の含有割合が前記範囲未満では、前記第3の

50

溶媒を含有させることによる、表面張力や粘度等を調整する働きが十分に得られないおそれがある。また、第1および第2の溶媒の種類と含有割合によっては、塩化ビニル系樹脂の溶解性が強くなり過ぎて、特に印刷対象としての塩化ビニル系樹脂の表面にベタ印刷をした際に前記表面が荒らされて、印刷の光沢性が低下するおそれもある。一方、第3の溶媒の含有割合が前記範囲を超える場合には、相対的に第1および第2の溶媒の含有割合が少なくなり過ぎるため、第1の溶媒による、塩化ビニル系樹脂の溶解性を向上させて、バインダ樹脂としての塩化ビニル系樹脂や着色剤の凝集や沈降を防止することで、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と共に、印刷対象である塩化ビニル系樹脂の表面を溶解させて、前記バインダ樹脂や着色剤を前記表面に強固に定着させる働きや、第2の溶媒による、前記第1の溶媒の働きを補助する働きが十分に得られないおそれがある。

10

【0035】

第2の溶媒の含有割合は、有機溶媒の総量から前記第1および第3の溶媒の含有割合を減じた残量であればよい。ただし第2の溶媒の含有割合が0質量%、つまり第2の溶媒を全く含まない場合は本発明の範囲から除外される。第2の溶媒を全く含ない第1の溶媒と第3の溶媒との併用系では、先に説明したように第2の溶媒による膨潤作用によって、第1の溶媒による塩化ビニル系樹脂の溶解性を向上させて、油性インクジェットインクの保存安定性を改善する効果が得られないためである。したがって、3種の溶媒の併用系における第2の溶媒の含有割合は0質量%を超える範囲である必要があり、前記効果をより良好に発現させることを考慮すると、前記範囲内でも4質量%以上で、かつ有機溶媒の総量

20

【0036】

また第2の溶媒として、ジエチレングリコールジエチルエーテル(2EG-2E)とテトラエチレングリコールジメチルエーテル(4EG-2M)の2種を併用する場合、両溶媒の比率は、質量比2EG-2E/4EG-2Mで表して1/1ないし10/1、特に4/1ないし8/1であるのが好ましい。比率が前記範囲を外れる場合には、前記両溶媒を併用したことによる、乾燥速度を高める効果が十分に得られないおそれがある。

【0037】

アクリルポリマー

本発明の油性インクジェットインクは、アクリルポリマーを含有してもよい。前記油性インクジェットインクを用いて、塩化ビニル系樹脂からなる長尺のシートなどの表面に連続して印刷をした後、前記シートをロール状に巻き取るのではなく、例えば印刷面が互いに接するように、いわゆるつづら折り状に重ねる場合には、重ねる前の印刷が見かけの上では乾燥していても、シートを重ねた状態で静置すると重ねられた印刷同士が貼り付いて、シートを上げた際に、いずれか一方または両方の印刷が剥がれてしまうおそれがある。また、シートが2層以上の積層構造を有する場合に前記貼り付きが発生すると、シートを上げようとした際に、印刷が剥がれずにシートが層間ではなく離してしまうおそれもある。

30

【0038】

この原因としては、下記のことを考えられる。すなわち、先に説明したようにテトラエチレングリコールジメチルエーテル(4EG-2M)等は、第2の溶媒の中でもインクを浸透乾燥させる効果の点ですぐれたものであるが、乾燥性を規定するもう一つの要素である、それ自体が揮発してインクを乾燥させる揮発乾燥性が十分でないため印刷中に残留しやすい。そして、残留した第2の溶媒が、シートを重ねた際に加えられる荷重等によって印刷の表面に染み出して、相手側の印刷を構成するバインダ樹脂を膨潤させたり部分的に溶解させたりする結果、印刷同士を貼り付かせるのである。

40

【0039】

例えば第2の溶媒として、先に説明したようにジエチレングリコールジエチルエーテル(2EG-2E)とテトラエチレングリコールジメチルエーテル(4EG-2M)の2種を併用する場合には、前記テトラエチレングリコールジメチルエーテル(4EG-2M)よりも沸点が低いため揮発乾燥しやすいジエチレングリコールジエチルエーテル(2EG

50

- 2 E) の量を多くすることも考えられるが、前記ジエチレングリコールジエチルエーテル (2 E G - 2 E) は発火点も低いため、その量をあまり多くすることは望ましくない。これに対し、油性インクジェットインクにアクリルポリマーを含有させると、印刷の、塩化ビニル系樹脂の表面に対する良好な定着性を維持しながら、膨潤や部分的な溶解等による印刷同士の貼り付きを抑制することができ、シートを拡げた際に印刷が剥がれたり、前記シートが層間ではく離したりするのを防止することが可能となる。

【 0 0 4 0 】

その理由は明らかではないが、バインダ樹脂としての塩化ビニル系樹脂に対して適度な相溶性を有するアクリルポリマーが、乾燥過程において印刷の表面に集中して、前記表面にアクリルポリマーの濃度が高い領域を形成することで、印刷中に残留した第 2 の溶媒の染み出しによる膨潤や部分的な溶解等を抑制するために機能するのではないかと考えられる。アクリルポリマーとしては、前記機能を有する種々のアクリル系のポリマー、すなわちアクリル酸、メタクリル酸、これらの塩、またはアルキル、ポリエステル、ポリエーテル等とのエステル等のアクリル系モノマーのうちのいずれか 1 種からなるホモポリマーや、2 種以上からなるコポリマー、または 1 種または 2 種以上のアクリル系モノマーと他のモノマーとのコポリマー等がいずれも使用可能である。

【 0 0 4 1 】

アクリルポリマーの重量平均分子量 M_w は 8 0 0 0 ないし 4 0 0 0 0 、特に 1 0 0 0 0 ないし 2 0 0 0 0 であるのが好ましい。重量平均分子量 M_w が前記範囲未満では、膨潤や部分的な溶解等による印刷同士の貼り付きを抑制する効果が十分に得られないおそれがあり、前記範囲を超える場合には、アクリルポリマーの溶解性が低下して析出等を生じやすくなって、油性インクジェットインクを、インクジェットヘッドのノズルから安定して吐出させるための吐出安定性が低下するおそれがある。

【 0 0 4 2 】

アクリルポリマーの具体例としては、いずれもビックケミー・ジャパン (株) 製の登録商標 B Y K シリーズのアクリル系表面調整剤のうち B Y K - 3 5 5 ($M_w = 1 2 0 0 0$) 、 B Y K - 3 8 1 ($M_w = 1 4 0 0 0$) 、 B Y K - 3 5 0 ($M_w = 1 5 0 0 0$) 、 B Y K - 3 9 2 ($M_w = 1 7 0 0 0$) 、 B Y K - 3 5 2 ($M_w = 4 0 0 0 0$) 等が挙げられる。アクリルポリマーの含有割合は、油性インクジェットインクの総量中の 0 . 1 質量 % 以上、1 . 0 質量 % 以下であるのが好ましい。アクリルポリマーの含有割合が前記範囲未満では、前記アクリルポリマーによる、膨潤や部分的な溶解等による印刷同士の貼り付きを抑制する効果が十分に得られないおそれがあり、前記範囲を超える場合には過剰のアクリルポリマーが析出しやすくなって吐出安定性が低下するおそれがある。

【 0 0 4 3 】

エポキシ化物

本発明の油性インクジェットインクは、エポキシ化物を含有してもよい。前記エポキシ化物は、その分子中のエポキシ基が、バインダ樹脂としての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反応して、前記塩酸を分子中に取り込む働きをする。そのため前記エポキシ化物の機能によって、油性インクジェットヘッドの pH が酸性側に移行するのを抑制して、前記油性インクジェットインクの保存安定性をさらに向上できる上、インクジェットヘッドを構成する樹脂部品や金属部品等の腐食や劣化を防止することもできる。エポキシ化物としては、分子中にエポキシ基を有し、かつ、前記第 1 および第 2 の 2 種の溶媒、もしくは第 1 ないし第 3 の 3 種の溶媒の併用系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、エポキシ樹脂等の 1 種または 2 種以上が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

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、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。これらのエポキシ化物は、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、1分子中に多数のエポキシ基を含有しているため、バインダ樹脂や着色剤の、塩化ビニル系樹脂の表面へ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、より効率よく、かつ確実に、分子中に取り込んで、油性インクジェットヘッドのpHが酸性側に移行するのを抑制することができる。

【0045】

前記のうち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の1種または2種以上が挙げられる。また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の1種または2種以上が挙げられる。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、前記各種エポキシ樹脂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ため好適に使用される。

【0046】

エポキシ化物の含有割合は、バインダ樹脂としての塩化ビニル系樹脂100質量部あたり3質量部以上、100質量部以下、特に10質量部以上、40質量部以下であるのが好ましい。エポキシ化物の含有割合が前記範囲未満では、前記エポキシ化物による、バインダ樹脂としての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ヘッドのpHが酸性側に移行するのを抑制する働きが十分に得られないおそれがある。また前記範囲を超える場合には、過剰のエポキシ化物が、バインダ樹脂や着色剤の、塩化ビニル系樹脂の表面へ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。

【0047】

着色剤

油性インクジェットインクを任意の色に着色するための着色剤としては、例えば屋外の広告等の媒体の印刷に使用した際に、それに見合う良好な耐水性、耐光性、耐摩擦性等を付与することを考慮すると顔料が好ましい。前記顔料としては、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。

【0048】

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、ペリレン顔料、ペリノン顔料、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。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質量%以上、10質量%以下、特に0.5質量%以上、8質量%以下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。

【0049】

（イエロー顔料）

C. I. ピグメントイエロー 1、2、3、12、13、14、14C、16、17、20、24、73、74、75、83、86、93、94、95、97、98、109、1

10、114、117、120、125、128、129、130、137、138、139、147、148、150、151、154、155、166、168、180、185、213、214

(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

(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

(ブラック顔料)

C.I.ピグメントブラック7

(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

(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

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塩化ビニル系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、有機溶媒による溶解性を向上させたり、塩化ビニル系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ため、バインダ樹脂としては、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体が好ましい。前記塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体は、数平均分子量Mnが15000以上、35000以下、中でも20000以上、30000以下、特に22000以上、27000以下であるのが好ましい。数平均分子量Mnが前記範囲未満では、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の、塩化ビニル樹脂の表面に対する定着性が低下して印刷の耐擦過性が低下するおそれがあり、前記範囲を超える場合には、油性インクジェットインクの粘度が高くなりすぎて、インクジェットヘッドのノズルから液滴として良好に吐出できないおそれがある。

【0050】

また、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体における酢酸ビニル含量は10質量%以上、18質量%以下、中でも12質量%以上、16質量%以下、特に14質量%前後であるのが好ましい。酢酸ビニル含量が前記範囲未満では、前記塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の、特に第1の溶媒に対する溶解性が低下して油性インクジェットインク中に析出しやすくなるため、前記油性インクジェットインクの安定性が低下するおそれがあり、前記範囲を超える場合には、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の、塩化ビニル樹脂の表面に対する定着性が低下して印刷の耐擦過性が低下するおそれがある。好適な塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体としては、例えば米国ダウ・ケミカル社製のVYHH〔数平均分子量Mn=27000、酢酸ビニル含量14質量%〕、VYHD〔数平均分子量Mn=22000、酢酸ビニル含量14質量%〕等が挙げられる。

【0051】

さらに、前記塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の、油性インクジェットインクにおける濃度は、前記油性インクジェットインクを構成する有機溶媒の総量20mlあたり0.20g以上、2.00g以下、中でも0.40g以上、1.80g以下、特に0.50g以上、1.50g以下であるのが好ましい。濃度が前記範囲を未満では、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の、バインダ樹脂としての機能が十分に得られないため印刷の耐擦過性が低下するおそれがあり、前記範囲を超える場合には、油性インクジェットインクの粘度が

10

20

30

40

50

高くなりすぎて、インクジェットヘッドのノズルから液滴として良好に吐出できないおそれがある。

【 0 0 5 2 】

その他

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 5 3 】

10

《第1ないし第3の溶媒の併用系》

実施例1

かく拌下、第3の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(2EG-1E)20.0質量部に、バインダ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VYHH、数平均分子量 $M_n = 27000$ 、酢酸ビニル含量14質量%〕4.0質量部を加えて分散させた後、第2の溶媒としてのジエチレングリコールジエチルエーテル(2EG-2E)23.5質量部を加えて前記バインダ樹脂を膨潤させた。次に、かく拌を続けながら、第1の溶媒としてのジエチレングリコールエチルメチルエーテル(2EG-EM)22.0質量部を加えてバインダ樹脂を完全に溶解させた後、エポキシ化物としてのエポキシ化大豆油〔(株)ADEKA(アデカ)製のアデカサイザー(登録商標)O-130P〕0.5質量部を加えた。

20

【 0 0 5 4 】

次に、顔料としてのカーボンブラック〔三菱化学(株)製のMA8〕を15.0質量%の濃度で、前記第2の溶媒としての2EG-2Eに分散させた分散液30.0質量部を、かく拌下、先の混合物70.0質量部に加えた後、均一相を形成するようにさらにかく拌して油性インクジェットインクを製造した。有機溶媒の総量中の、第1の溶媒としての2EG-EMの含有割合は24.2質量%、第2の溶媒としての2EG-2Eの含有割合は53.8質量%、第3の溶媒としての2EG-1Eの含有割合は22.0質量%であった。また、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の濃度は有機溶媒の総量20mlあたり0.9gであった。

30

【 0 0 5 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)ADEKA製のアデカサイザーO-180P〕を用いたこと以外は実施例1と同様にして油性インクジェットインクを製造した。有機溶媒の総量中の、第1の溶媒としての2EG-EMの含有割合は24.2質量%、第2の溶媒としての2EG-2Eの含有割合は53.8質量%、第3の溶媒としての2EG-1Eの含有割合は22.0質量%であった。また、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の濃度は有機溶媒の総量20mlあたり0.9gであった。

【 0 0 5 6 】

40

実施例3

第2の溶媒としての2EG-2Eの量を54.0質量部、第3の溶媒としての2EG-1Eの量を15.0質量部としたこと以外は実施例1と同様にして油性インクジェットインクを製造した。有機溶媒の総量中の、第1の溶媒としての2EG-EMの含有割合は24.2質量%、第2の溶媒としての2EG-2Eの含有割合は59.3質量%、第3の溶媒としての2EG-1Eの含有割合は16.5質量%であった。また、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の濃度は有機溶媒の総量20mlあたり0.9gであった。

【 0 0 5 7 】

実施例4

第2の溶媒としての2EG-2Eの量を9.0質量部、第3の溶媒としての2EG-1

50

Eの量を60.0質量部としたこと以外は実施例1と同様にして油性インクジェットインクを製造した。有機溶媒の総量中の、第1の溶媒としての2EG-EMの含有割合は24.2質量%、第2の溶媒としての2EG-2Eの含有割合は9.9質量%、第3の溶媒としての2EG-1Eの含有割合は65.9質量%であった。また、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の濃度は、有機溶媒の総量20mlあたり0.9gであった。

【0058】

比較例1

第1の溶媒としての2EG-EMの量を35.0質量部、第2の溶媒としての2EG-2Eの量を51.0質量部、第3の溶媒としての2EG-1Eの量を5.0質量部としたこと以外は実施例1と同様にして油性インクジェットインクを製造した。有機溶媒の総量中の、第1の溶媒としての2EG-EMの含有割合は38.5質量%、第2の溶媒としての2EG-2Eの含有割合は56.0質量%、第3の溶媒としての2EG-1Eの含有割合は5.5質量%であった。また、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の濃度は有機溶媒の総量20mlあたり0.9gであった。

10

【0059】

比較例2

第2の溶媒としての2EG-2Eの量を4.0質量部、第3の溶媒としての2EG-1Eの量を65.0質量部としたこと以外は実施例1と同様にして油性インクジェットインクを製造した。有機溶媒の総量中の、第1の溶媒としての2EG-EMの含有割合は24.2質量%、第2の溶媒としての2EG-2Eの含有割合は4.4質量%、第3の溶媒としての2EG-1Eの含有割合は71.4質量%であった。また、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の濃度は有機溶媒の総量20mlあたり0.9gであった。

20

【0060】

実施例5

第1の溶媒として、前記2EG-EMに代えてジエチレングリコールジメチルエーテル(2EG-2M)を使用すると共にその量を20.0質量部とし、第2の溶媒として、前記2EG-2Eに代えてテトラエチレングリコールジメチルエーテル(4EG-2M)を使用すると共にその量を41.0質量部とし、かつ、第3の溶媒としての2EG-1Eの量を30.0質量部としたこと以外は実施例1と同様にして油性インクジェットインクを製造した。有機溶媒の総量中の、第1の溶媒としての2EG-2Mの含有割合は22.0質量%、第2の溶媒としての4EG-2Mの含有割合は45.0質量%、第3の溶媒としての2EG-1Eの含有割合は33.0質量%であった。また、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の濃度は有機溶媒の総量20mlあたり0.9gであった。

30

【0061】

実施例6

第1の溶媒として、前記2EG-EMに代えてトリエチレングリコールジメチルエーテル(3EG-2M)を使用すると共にその量を22.0質量部とし、第2の溶媒としての2EG-2Eの量を49.0質量部とし、かつ、第3の溶媒としての2EG-1Eの量を20.0質量部としたこと以外は実施例1と同様にして油性インクジェットインクを製造した。有機溶媒の総量中の、第1の溶媒としての3EG-2Mの含有割合は24.2質量%、第2の溶媒としての2EG-2Eの含有割合は53.8質量%、第3の溶媒としての2EG-1Eの含有割合は22.0質量%であった。また、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の濃度は有機溶媒の総量20mlあたり0.9gであった。

40

【0062】

実施例7

第2の溶媒として、56.0質量部の2EG-2Eと10.0質量部の4EG-2Mとを併用すると共に、第3の溶媒としての2EG-1Eの量を3.0質量部としたこと以外は実施例1と同様にして油性インクジェットインクを製造した。有機溶媒の総量中の、第1の溶媒としての2EG-2Mの含有割合は24.2質量%、第2の溶媒としての2EG-2Eと4EG-2Mの合計の含有割合は72.5質量%、両溶媒の質量比2EG-2E

50

/ 4 E G - 2 M は 5 . 6 / 1、第 3 の溶媒としての 2 E G - 1 E の含有割合は 3 . 3 質量 % であった。また、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体の濃度は有機溶媒の総量 2 0 m l あたり 0 . 9 g であった。

【 0 0 6 3 】

実施例 8

第 2 の溶媒としての 2 E G - 2 E の量を 5 5 . 5 質量部とすると共に、アクリルポリマーとして、前出の B Y K - 3 5 0 [ビックケミー・ジャパン(株)製、M w = 1 5 0 0 0] 0 . 5 質量部を加えたこと以外は実施例 7 と同様にして油性インクジェットインクを製造した。有機溶媒の総量中の、第 1 の溶媒としての 2 E G - E M の含有割合は 2 4 . 3 質量 %、第 2 の溶媒としての 2 E G - 2 E と 4 E G - 2 M の合計の含有割合は 7 2 . 4 質量 %、両溶媒の質量比 2 E G - 2 E / 4 E G - 2 M は 5 . 5 5 / 1、第 3 の溶媒としての 2 E G - 1 E の含有割合は 3 . 3 質量 % であった。また、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体の濃度は有機溶媒の総量 2 0 m l あたり 0 . 9 g であった。

【 0 0 6 4 】

実施例 9

アクリルポリマーとして、B Y K - 3 5 0 に代えて同量の B Y K - 3 6 1 N [ビックケミー・ジャパン(株)製、M w = 5 5 0 0] を加えたこと以外は実施例 8 と同様にして油性インクジェットインクを製造した。有機溶媒の総量中の、第 1 の溶媒としての 2 E G - E M の含有割合は 2 4 . 3 質量 %、第 2 の溶媒としての 2 E G - 2 E と 4 E G - 2 M の合計の含有割合は 7 2 . 4 質量 %、両溶媒の質量比 2 E G - 2 E / 4 E G - 2 M は 5 . 5 5 / 1、第 3 の溶媒としての 2 E G - 1 E の含有割合は 3 . 3 質量 % であった。また、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体の濃度は有機溶媒の総量 2 0 m l あたり 0 . 9 g であった。

【 0 0 6 5 】

実施例 1 0

アクリルポリマーとして、B Y K - 3 5 0 に代えて同量の B Y K - 3 5 4 [ビックケミー・ジャパン(株)製、M w = 8 0 0 0 0] を加えたこと以外は実施例 8 と同様にして油性インクジェットインクを製造した。有機溶媒の総量中の、第 1 の溶媒としての 2 E G - E M の含有割合は 2 4 . 3 質量 %、第 2 の溶媒としての 2 E G - 2 E と 4 E G - 2 M の合計の含有割合は 7 2 . 4 質量 %、両溶媒の質量比 2 E G - 2 E / 4 E G - 2 M は 5 . 5 5 / 1、第 3 の溶媒としての 2 E G - 1 E の含有割合は 3 . 3 質量 % であった。また、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体の濃度は有機溶媒の総量 2 0 m l あたり 0 . 9 g であった。

【 0 0 6 6 】

《第 1 および第 2 の溶媒の併用系》

比較例 3

かく拌下、第 2 の溶媒としての、4 3 . 5 質量部の 2 E G - 2 E に、バインダ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、数平均分子量 M n = 2 7 0 0 0、酢酸ビニル含量 1 4 質量 %] 4 . 0 質量部を加えて分散させると共に膨潤させた。次に、かく拌を続けながら、第 1 の溶媒としての、2 2 . 0 質量部の 2 E G - E M を加えてバインダ樹脂を完全に溶解させた後、エポキシ化物としてのエポキシ化大豆油 [(株) A D E K A (アデカ) 製の アデカサイザー (登録商標) O - 1 3 0 P] 0 . 5 質量部を加えた。

【 0 0 6 7 】

次に、顔料としてのカーボンブラック [三菱化学(株)製の M A 8] を 1 5 . 0 質量 % の濃度で、前記第 2 の溶媒としての 2 E G - 2 E に分散させた分散液 3 0 . 0 質量部を、かく拌下、先の混合物 7 0 . 0 質量部に加えた後、均一相を形成するようにさらにかく拌して油性インクジェットインクを製造した。有機溶媒の総量中の、第 1 の溶媒としての 2 E G - E M の含有割合は 2 4 . 2 質量 %、第 2 の溶媒としての 2 E G - 2 E の含有割合は 7 5 . 8 質量 % であった。また、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体の濃度は有機溶媒の総量 2 0 m l あたり 0 . 9 g であった。

【 0 0 6 8 】

10

20

30

40

50

実施例 1 1

第 2 の溶媒として、5 1 . 0 質量部の 2 E G - 2 E と、1 8 . 0 質量部の 4 E G - 2 M とを併用したこと以外は比較例 3と同様にして油性インクジェットインクを製造した。有機溶媒の総量中の、第 1 の溶媒としての 2 E G - E M の含有割合は 2 4 . 2 質量%、第 2 の溶媒としての 2 E G - 2 E と 4 E G - 2 M の合計の含有割合は 7 5 . 8 質量%、両溶媒の質量比 2 E G - 2 E / 4 E G - 2 M は 2 . 8 / 1 であった。また、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体の濃度は有機溶媒の総量 2 0 m l あたり 0 . 9 g であった。

【 0 0 6 9 】

《 比較例 》

比較例 4

第 1 の溶媒としての 2 E G - E M に代えて、非プロトン性極性有機溶媒である N - メチル - 2 - ピロリドンを使用すると共にその量を 1 2 . 0 質量部とし、第 2 の溶媒としての 2 E G - 2 E の量を 5 9 . 0 質量部としたこと以外は実施例 1 と同様にして油性インクジェットインクを製造した。有機溶媒の総量中の、N - メチル - 2 - ピロリドンの含有割合は 1 3 . 2 質量%、第 2 の溶媒としての 2 E G - 2 E の含有割合は 6 4 . 8 質量%、第 3 の溶媒としての 2 E G - 1 E の含有割合は 2 2 . 0 質量%であった。また、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体の濃度は有機溶媒の総量 2 0 m l あたり 0 . 9 g であった。

【 0 0 7 0 】

比較例 5

第 1 の溶媒としての 2 E G - E M に代えて、非プロトン性極性有機溶媒である - ブチロラクトンを使用すると共にその量を 1 2 . 0 質量部とし、第 2 の溶媒としての 2 E G - 2 E の量を 5 9 . 0 質量部としたこと以外は実施例 1 と同様にして油性インクジェットインクを製造した。有機溶媒の総量中の、- ブチロラクトンの含有割合は 1 3 . 2 質量%、第 2 の溶媒としての 2 E G - 2 E の含有割合は 6 4 . 8 質量%、第 3 の溶媒としての 2 E G - 1 E の含有割合は 2 2 . 0 質量%であった。また、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体の濃度は有機溶媒の総量 2 0 m l あたり 0 . 9 g であった。

【 0 0 7 1 】

比較例 6

第 1 の溶媒としての 2 E G - E M の量を 2 2 . 0 質量部、第 3 の溶媒としての 2 E G - 1 E の量を 6 9 . 0 質量部として第 2 の溶媒を配合しなかったこと以外は実施例 1 と同様にして油性インクジェットインクを製造した。有機溶媒の総量中の、第 1 の溶媒としての 2 E G - E M の含有割合は 2 4 . 2 質量%、第 2 の溶媒としての 2 E G - 2 E の含有割合は 0 質量%、第 3 の溶媒としての 2 E G - 1 E の含有割合は 7 5 . 8 質量%であった。また、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体の濃度は有機溶媒の総量 2 0 m l あたり 0 . 9 g であった。

【 0 0 7 2 】

比較例 7

第 1 の溶媒としての 2 E G - E M に代えて、同量の 2 E G - 2 M を使用したこと以外は比較例 6と同様にして油性インクジェットインクを製造した。有機溶媒の総量に対する、第 1 の溶媒としての 2 E G - 2 M の含有割合は 2 4 . 2 質量%、第 2 の溶媒としての 2 E G - 2 E の含有割合は 0 質量%、第 3 の溶媒としての 2 E G - 1 E の含有割合は 7 5 . 8 質量%であった。さらに、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体の濃度は、有機溶媒の総量 2 0 m l あたり 0 . 9 g であった。

【 0 0 7 3 】

比較例 8

第 2 の溶媒としての 2 E G - 2 E の量を 8 1 . 0 質量部、第 3 の溶媒としての 2 E G - 1 E の量を 1 0 . 5 質量部として、第 1 の溶媒とエポキシ化物とを配合しなかったこと以外は実施例 1 と同様にして油性インクジェットインクを製造した。有機溶媒の総量に対する、第 1 の溶媒としての 2 E G - E M の含有割合は 0 質量%、第 2 の溶媒としての 2 E G - 2 E の含有割合は 8 8 . 5 質量%、第 3 の溶媒としての 2 E G - 1 E の含有割合は 1 1

10

20

30

40

50

、5質量%であった。なお、前記配合ではバインダ樹脂の全量を溶解できなかったため、不溶のバインダ樹脂をろ過して除去したのち下記の試験に供した。

【0074】

定着性試験

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、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、下記の基準で定着性を評価した。

【0075】

：変化なし。定着性良好と評価した。

：コーティングに擦過痕が残ったが、実用可能なレベルと評価した。

×：コーティングが擦り取られてしまった。定着性不良と評価した。

保存安定性試験（pH）

実施例、比較例の油性インクジェットインクを60で3週間、保存する前と保存した後の、それぞれの時点での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。

【0076】

：保存前後でpHの低下が1未満であった。保存安定性良好と評価した。

：pHの低下が1以上、2未満であった。実用可能なレベルと評価した。

×：pHの低下が2以上であった。保存安定性不良と評価した。

保存安定性試験（粘度）

実施例、比較例の油性インクジェットインクを60で3週間、保存する前と保存した後の、それぞれの時点での粘度を、R型粘度計〔東機産業（株）製のRE500〕を用いて測定して、下記の基準で保存安定性を評価した。

【0077】

：保存前後での粘度の変化率が±8%以内であった。保存安定性きわめて良好と評価した。

：粘度の変化率が±8%を超え、±10%以内であった。保存安定性良好と評価した。

：粘度の変化率が±10%を超え、±30%以内であった。実用可能なレベルと評価した。

【0078】

×：粘度の変化率が±30%を超えていた。保存安定性不良と評価した。

光沢度試験

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、塩化ビニル系樹脂の表面に1.5cm×1.5cmのベタ印字を行った後、前記ベタ印字面の20°光沢度を、光沢度計〔ビク・ガードナー社製のマイクロ・トリ・グロスμ〕を用いて測定して、下記の基準で印刷の光沢度を評価した。

【0079】

：光沢度は60以上であった。光沢度きわめて良好と評価した。

：光沢度は50以上、60未満であった。光沢度良好と評価した。

：光沢度は20以上、50未満であった。実用可能なレベルと評価した。

×：光沢度は20未満であった。光沢度不良と評価した。

表面張力の測定および吐出性評価

実施例、比較例の油性インクジェットインクの25における表面張力を、自動表面張力計〔クルス社製のK10ST〕を用いて測定した。また前記測定値から、下記の基準で、インクジェットヘッドのノズルから吐出されるインク滴の吐出性を評価した。

【0080】

：25における表面張力が26mN/m以上であった。インクジェットヘッドのノ

10

20

30

40

50

ズルから吐出されるインク滴に偏向が生じたり、油性インクジェットインクがノズルから垂れ落ちたりするおそれはなく、吐出性は良好と評価した。

×：25における表面張力が26 mN/m未満であった。インク滴が偏向を生じたり、油性インクジェットインクが、ノズルから垂れ落ちたりするおそれがあり、吐出性は不良と評価した。

【0081】

はじき試験

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、塩化ビニル系樹脂の表面に1.5 cm × 1.5 cmのベタ印字を行った後、前記ベタ印字面を観察して、下記の基準で、はじきの有無を評価した。

【0082】

：ベタ印字面に色むらはなく、はじきは発生していないと評価した。

：若干の色むらがあったものの、実用可能なレベルと評価した。

×：色むらが見られ、はじきが発生したと評価した。

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0.25 mmのピアノ線を、金属の棒に巻きつけたもの）を用いて塗布後、25で静置しながら、塗膜を指でこすった際に、インクが指に付着しなくなるのに要した時間を求めて、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。

【0083】

：3分以内。乾燥性きわめて良好と評価した。

：3分を超え、5分以内。乾燥性良好と評価した。

：5分を超え、8分以内。実用可能なレベルと評価した。

×：8分を超えていた。乾燥性不良と評価した。

貼り付き試験

実施例9ないし12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（直径0.60 mm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2時間静置して乾燥させ、次いで2つ折りにして塗膜同士を重ね合わせて上から1 kgの荷重をかけた状態でさらに3時間静置した後、2つ折りにしていたターポリンを広げた際の状態を観察して、下記の基準で、貼り付きの有無を評価した。

【0084】

：塗膜を、ターポリンの表面からはく離させることなく、またターポリンを層間ではく離させることなく、重ね合わされていた界面できれいに広げることができた。貼り付きは全くなしと評価した。

：塗膜を、ターポリンの表面からはく離させることなく、重ね合わされていた界面で広げることができたが、その際にターポリンの一部に層間ではく離が生じた。貼り付きは殆どなしと評価した。

【0085】

：塗膜が、ターポリンの表面から僅かにはく離した。貼り付きは僅かにあるものの、実用範囲と評価した。

×：塗膜が、ターポリンの表面から大きくはく離した。貼り付きありと評価した。

吐出性評価II

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9ないし12の油性インクジェットインクによって印刷をし、次いで2分間、停止させた後、塩化ビニル系樹脂の表面に幅1ポイントの罫線を印刷し、印刷された罫線の状態を観察して、下記の基準で、インクジェットヘッドのノズルから吐出されるインク滴の吐出性を評価した。

【0086】

：罫線にかすれは見られなかった。吐出性良好。

：印刷初期の罫線に、若干のかすれが見られたが、その後はかすれは見られなかった

10

20

30

40

50

。吐出性は実用可能なレベルと評価した。

×：印刷の全期に亘って罫線にかすれが見られた。吐出性は不良と評価した。

以上の結果を表1ないし表5に示す。

【0087】

【表1】

表1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
質 量 部	着色剤	4.5	4.5	4.5	4.5
	バインダー樹脂	4.0	4.0	4.0	4.0
	塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体				
	第1の溶媒	22.0	22.0	22.0	22.0
	第2の溶媒	49.0	49.0	54.0	9.0
	第3の溶媒	20.0	20.0	15.0	60.0
	IPGキリ化物	0.5	—	0.5	0.5
評 価	IPGキリ化物物	—	0.5	—	—
	表面張力(mN/m)	28.0	28.0	26.4	30.3
	保存安定性(粘度)	◎	◎	◎	◎
	保存安定性(pH)	○	○	○	○
	定着性	○	○	○	○
	光沢度	◎	◎	◎	◎
	吐出性	○	○	○	○
	はじき	○	○	○	○
	乾燥性	○	○	○	○

【0088】

10

20

30

【表 2】

表2

			比較例 1	比較例 2	実施例 5	実施例 6
質量部	着色剤	カーボンブラック	4.5	4.5	4.5	4.5
	バインダ樹脂	塩化ビニル酢酸ビニル共重合体	4.0	4.0	4.0	4.0
	第1の溶媒	2EG-EM	35.0	22.0	—	—
		2EG-2M	—	—	20.0	—
		3EG-2M	—	—	—	22.0
	第2の溶媒	2EG-2E	51.0	4.0	—	49.0
		4EG-2M	—	—	41.0	—
	第3の溶媒	2EG-1E	5.0	65.0	30.0	20.0
評価	珪酸化物	珪酸大豆油	0.5	0.5	0.5	0.5
	表面張力(mN/m)		25.8	31.5	30.2	29.0
	保存安定性(粘度)		◎	△	△	○
	保存安定性(pH)		○	○	○	○
	定着性		○	△	○	△
	光沢度		○	◎	◎	◎
	吐出性		×	○	○	○
	はじき		○	△	○	○
	乾燥性		○	△	○	△

【0089】

【表 3】

表3

			実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
質量部	着色剤	カーボンブラック	4.5	4.5	4.5	4.5
	バインダ樹脂	塩化ビニル酢酸ビニル共重合体	4.0	4.0	4.0	4.0
	第1の溶媒	2EG-EM	22.0	22.0	22.0	22.0
	第2の溶媒	2EG-2E	56.0	55.5	55.5	55.5
		4EG-2M	10.0	10.0	10.0	10.0
	第3の溶媒	2EG-1E	3.0	3.0	3.0	3.0
	アクリル系 その他	BYK-350 (Mw=15000)	—	0.5	—	—
		BYK-361N (Mw=5500)	—	—	0.5	—
		BYK-354 (Mw=80000)	—	—	—	0.5
評価	珪酸化物	珪酸大豆油	0.5	0.5	0.5	0.5
	表面張力(mN/m)		27.8	27.8	27.8	27.8
	保存安定性(粘度)		○	○	○	○
	保存安定性(pH)		○	○	○	○
	定着性		○	○	○	○
	光沢度		◎	◎	◎	◎
	吐出性		○	○	○	○
	はじき		○	○	○	○
	乾燥性		○	○	○	○
	貼り付き		△	◎	○	◎
	吐出性Ⅱ		○	○	○	△

【0090】

【表 4】

表4

			比較例 3	実施例 11
質量部	着色剤	カーボンブラック	4.5	4.5
	バインダ樹脂	塩化ビニル酢酸ビニル共重合体	4.0	4.0
	第1の溶媒	2EG-EM	22.0	22.0
	第2の溶媒	2EG-2E	69.0	51.0
		4EG-2M	—	18.0
	珪酸化物	珪酸大豆油	0.5	0.5
評価	表面張力(mN/m)		25.6	28.0
	保存安定性(粘度)		◎	○
	保存安定性(pH)		○	○
	定着性		○	○
	光沢度		○	○
	吐出性		×	○
	はじき		○	○
	乾燥性		○	◎

10

20

【 0 0 9 1 】

【表 5】

表5	着色剤	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
質量部	カボゾラック	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
	塩化ビニル酢酸ビニル共重合体	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	第1の溶媒	—	—	22.0	—	—
	第2の溶媒	—	—	—	22.0	—
	第3の溶媒	59.0	59.0	—	—	81.0
評価部	他の溶媒	20.0	20.0	69.0	69.0	10.5
	N-メチル-2-ピロリドン	12.0	—	—	—	—
	γ-ブチロラクトン	—	12.0	—	—	—
評価部	球状化合物	0.5	0.5	0.5	0.5	—
	表面張力(mN/m)	28.0	28.0	30.8	28.6	25.7
	保存安定性(粘度)	×	×	×	×	×
	保存安定性(pH)	○	○	○	○	×
	定着性	○	○	×	×	×
	光沢度	◎	◎	◎	◎	×
	吐出性	○	○	○	○	×
	はじき	○	○	△	△	×
	乾燥性	○	○	×	×	×

表 1 ないし表 5 より、第 1 の溶媒に代えて非プロトン性極性有機溶媒を用いた比較例 4、5 の油性インクジェットインクは、いずれも保存安定性が不良であることが判った。また、第 1 の溶媒と第 3 の溶媒とを併用したものの第 2 の溶媒を加えなかった比較例 6、および特許文献 1 を再現した比較例 7 の油性インクジェットインクは、いずれも保存安定性、定着性および乾燥性が不良であることが判った。また、第 2 の溶媒と第 3 の溶媒とを併用したものの第 1 の溶媒を加えなかった比較例 8 の油性インクジェットインクは、やはり保存安定性が不良である上、その他の特性も全て不良であることが判った。これに対し、第 1 および第 2 の溶媒、または第 1 ないし第 3 の溶媒を併用した実施例 1 ないし 11 の油性インクジェットインクは、いずれも、定着性、保存安定性、光沢度、吐出性、はじき、および乾燥性の各特性が ～ 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。

【 0 0 9 2 】

また、実施例 1 ないし 11、比較例 1 ないし 3 の油性インクジェットインクを比較すると、25 における表面張力は 26 mN/m 以上、31 mN/m 以下である必要があること、有機溶媒として第 1 ないし第 3 の溶媒を併用する系では、前記 3 種の溶媒として 2EG-EM、2EG-2E、および 2EG-1E を組み合わせるか、または 2EG-EM、

2 E G - 2 E、4 E G 2 M、および 2 E G - 1 E を組み合わせるのが好ましいこと、エポキシ化物としては、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。また、有機溶媒として第 1 および第 2 の溶媒を併用する系では、前記 2 種の溶媒として 2 E G - E M、2 E G - 2 E、および 4 E G 2 M を組み合わせるのが好ましいことが判った。さらに、印刷の良好な定着性を維持しながら、前記印刷の貼り付きを防止するためにはアクリルポリマーを添加するのが好ましいこと、前記アクリルポリマーの重量平均分子量 M_w は 8 0 0 0 以上、4 0 0 0 0 以下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

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 9 D	1 1 / 0 0
B 4 1 J	2 / 0 1
B 4 1 M	5 / 0 0