

(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2005-290035

(P2005-290035A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

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

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2004-102687 (P2004-102687)	(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	100073184 弁理士 柳田 征史
		(74) 代理人	100090468 弁理士 佐久間 剛
		(72) 発明者	石丸 慶明 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	小川 博之 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系インクジェットインク

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 非水系インクジェットインクの保存安定性を向上させるとともに、吐出性能に優れたものとする。

【解決手段】 少なくとも顔料と希釈溶剤と分散剤と酸化防止剤とからなる非水系インクジェットインクであって、該インクのヨウ素価が25～60の範囲であり、希釈溶剤が、ヨウ素価40～150の溶剤を希釈溶剤に対して10～40重量%含むことを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも顔料と希釈溶剤と分散剤と酸化防止剤とからなる非水系インクジェットインクであって、該インクのヨウ素価が25～60の範囲であることを特徴とする非水系インクジェットインク。

【請求項 2】

前記希釈溶剤が、ヨウ素価40～150の溶剤を希釈溶剤に対して10～40重量%含むものであることを特徴とする請求項1記載の非水系インクジェットインク。

【請求項 3】

前記ヨウ素価40～150の溶剤が不飽和脂肪酸エステルであることを特徴とする請求項2記載の非水系インクジェットインク

10

【請求項 4】

前記希釈溶剤が極性有機溶剤を50重量%以上含むものであることを特徴とする請求項1、2または3記載の非水系インクジェットインク。

【請求項 5】

前記酸化防止剤の含有量がインク全量に対して0.01～1重量%であることを特徴とする請求項1から4いずれか1項記載の非水系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、記録を行うプリンタに供する非水系インクジェットインクに関し、特に不揮発性溶剤を主体とする非水系インクジェットインクに関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録は、低騒音で高速印字が可能な記録方法であり、最近急速に普及しつつある記録方法である。インクジェットプリンタは、流動性の高い液体インクを微細なノズルから噴射し、記録紙に記録する方式であり、オンディマンドタイプ（随意噴射）とコンティニアスタイプ（連続噴射）の方式に大別される。

【0003】

このようなインクジェット記録方式に用いられるインクとしては、大きく水系タイプインクと非水系タイプインクに分けられる。水系タイプインクは、酸性染料、直接染料、塩基性染料等の水溶性染料をグリコール系溶剤と水に溶解したものがよく用いられているが、水系タイプインクによるインクジェット記録物は、一般的に耐水性が悪いという問題がある。

30

【0004】

これに対し、非水系タイプインクは耐水性に優れるという利点を有している。非水系タイプインクは、揮発性溶剤を主体とする溶剤系インクと、不揮発性溶剤を主体とするオイル系インクに分けられる。特に後者のオイル系インクは、ノズルの目詰まりが生じにくいという理由から、高速インクジェットプリンタ用インクとして適しており、多種類のインクが提案されている。

40

【0005】

例えば、特許文献1には、有機顔料と有機顔料の3重量倍以上の水溶性の無機塩および水溶性の溶剤の少なくとも3つの成分からなる混合物を混練して有機顔料を微小化したものを、分散剤とともに高沸点溶剤に分散した、25における粘度が5～15cpsであるインクジェットインクが記載されている。このインクジェットインクは、ノズルおよびインク供給経路での耐目詰まり性やインク吐出の安定性を改良するものであるが、インクの保存安定性において充分満足できるものとは言えず、特に経時変化によって顔料の凝集が起こって、顔料の分散性が劣化するという問題があった。

【0006】

インクの保存安定性が不十分であるとインク吐出が不安定となったり、インク中の顔料

50

粒子の濃縮不十分が生じ、形成された画像の欠落、画像のにじみとなったり、あるいは画像濃度の不足（特にベタ画像部）となる。また、保存経時したインクを用いるとフレッシュなインク使用の場合と吐出する条件（印加電圧など）が変動したり、濃縮して吐出される割合が著しく変化し、得られる画像がインクの保存状態で変化してしまう等の問題が生じる。インクの保存（貯蔵）安定性に極めて優れた非水系インク組成物として、例えば、特許文献2には分散剤にエステル構造を有する分散剤を用い、インク溶剤の60重量%以上を極性有機溶剤とし、さらにこの極性有機溶剤のうちエステル系溶剤を10重量%以上含むものが提案されている。

【特許文献1】特開平11-279467号

【特許文献2】特開2003-261808号

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献2に記載されている非水系インク組成物は、極性有機溶剤を全溶剤中の60重量%以上とすることにより、また、相溶性のよいエステル系溶剤とエステル構造を有する分散剤という特定の選択によって、インク中における分散剤の溶解性を安定させて顔料の凝集を抑制したものであるが、さらなる保存安定性の向上が期待される。また、ヘッドノズルからの吐出安定性の維持が可能なインクの要請もある。

【0008】

本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、インクの保存（貯蔵）安定性及び吐出性に優れた非水系インクジェットインクを提供することを目的とするものである。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の非水系インクジェットインクは、少なくとも顔料と希釈溶剤と分散剤と酸化防止剤とからなる非水系インクジェットインクであって、該インクのヨウ素価が25～60の範囲であることを特徴とするものである。

ここで、ヨウ素価とは非水系インクジェットインクにハロゲンを作用させた場合に吸収されるハロゲンの量をヨウ素に換算して非水系インクジェットインクに対する百分率で表した数値であって、JIS K0070に基づき電位差滴定から求めた数値である。また、希釈溶剤は非水系インクジェットインクに含有される全ての溶剤を意味する。

30

【0010】

前記希釈溶剤はヨウ素価40～150の溶剤を10～40重量%含むものであることが好ましく、さらには、前記ヨウ素価40～150の溶剤が不飽和脂肪酸エステルであることが好ましい。また、前記希釈溶剤は極性有機溶剤を50重量%以上含むものであることが好ましい。

前記酸化防止剤の含有量はインク全量に対して0.01～1重量%の範囲であることが好ましい。

【発明の効果】

【0011】

本発明の非水系インクジェットインクは、少なくとも顔料と希釈溶剤と分散剤と酸化防止剤とからなる非水系インクジェットインクであって、このインクのヨウ素価を25～60の範囲としたものであり、分散剤が付与する顔料粒子相互の安定性に必要な反発力と溶剤に対する分散剤の十分な溶解性を得ることが可能であり、良好な保存安定性を実現することができる。

40

【0012】

一般に、非水系インクジェットインクは、顔料同士が凝集しないように顔料表面に反発力を持たせ分散安定性を確保するために分散剤が使用されている。この顔料-分散剤-溶剤からなる非水系インクジェットインクにおいて分散安定性に重要なことは、顔料と分散剤の相互作用、分散剤の溶剤に対する溶解性、分散剤が付与する顔料粒子同士の反発力の大きさであり、非水系インクジェットインクのような分散媒が非水性の場合には反発力として立体障害が有効であると考えられる。

50

【0013】

二重結合を有する分子は屈曲した構造をとることから、分散剤中に二重結合が存在すると、その立体障害により顔料粒子同士の反発力をより大きくすることができると考えられる。また分散剤の溶剤に対する溶解性においては、分散剤中に二重結合が存在する場合には溶剤にも二重結合が存在し構造が屈曲している方が有利であると考えられる。

【0014】

しかし、インク中の二重結合が多すぎると酸化による影響を受けやすくなるとともに、溶剤や分散剤が酸化することによって、分散剤の溶剤に対する溶解性が落ちたり、分散剤と顔料の相互作用が変化して、保存安定性が低下するとともにインク中に異物が発生することがある。このインク中の異物はインクを吐出させる際のノズルの目詰まりの一因となる。

10

【0015】

本発明の非水系インクジェットインクは、このインクのヨウ素価を25以上とすることによって、分散剤が付与する顔料粒子相互の安定性に必要な反発力と溶剤に対する分散剤の十分な溶解性を実現するとともに、インクのヨウ素価を65以下とすることによって、溶剤や分散剤の酸化による影響を抑え、保存安定性及び吐出性能に優れたものとすることができる。

【0016】

なお、酸化防止剤をインク全量に対して0.01~1重量%添加することによって、インクの酸化を効果的に防止することができ、より保存安定性及び吐出性能に優れた非水系インクジェットインクを得ることができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明の非水系インクジェットインクは、少なくとも顔料と希釈溶剤と分散剤と酸化防止剤とからなる非水系インクジェットインクにおいて、このインクのヨウ素価が25~60の範囲であることを特徴とする。インクのヨウ素価が25よりも小さい場合には、分散剤が付与する顔料粒子相互の安定性に必要な反発力が十分に得られず、また溶剤に対する分散剤の溶解性が低下する。一方、インクのヨウ素価が65よりも大きい場合には、酸化による影響を受けやすくなるとともに、溶剤や分散剤が酸化して分散剤の溶剤に対する溶解性が落ちたり分散剤と顔料の相互作用が変化して保存安定性が低下する。

30

【0018】

非水系インクジェットインクのヨウ素価はインクの希釈溶剤や分散剤といった構成成分に左右されるが、相対量を加味するとヨウ素価を左右する因子は希釈溶剤であり、これを調整することによってインクのヨウ素価を25~60の範囲とすることが可能である。具体的には、ヨウ素価40~150の溶剤を希釈溶剤に対して10~40重量%含むものとする。この場合、ある1つの溶剤のヨウ素価が40~150の範囲にあって、この溶剤を希釈溶剤に対して10~40重量%含むものとしてもよいし、複数の溶剤のそれぞれのヨウ素価が40~150の範囲にあって、この複数の溶剤が希釈溶剤に対して10~40重量%を占めていてもよい。

【0019】

ヨウ素価 (iodine value) 40~150の溶剤としては不飽和脂肪酸エステルが好ましく、具体的にはオレイン酸メチル (IV=80-90)、オレイン酸エチル (IV=70-84)、オレイン酸イソプロピル、オレイン酸ブチル、オレイン酸イソブチル (IV=78-88)、オレイン酸デシル、オレイン酸オレシル (IV=90-120)、リノール酸メチル、リノール酸エチル (IV=125-145)、リノール酸イソプロピル (IV=120-140)、大豆油メチル (IV=125-145)、大豆油イソブチルなどのエステル系溶剤、オレイン酸 (IV=88-93)、リシノレイン酸 (IV=85-95) などの高級脂肪酸系溶剤、パーム油 (IV=44-58)、大豆油 (IV=125-140)、つばき油、オリーブ油 (IV=77-93)、ヒマシ油 (IV=83-89) 等の油脂があげられる。この中でもオレイン酸メチル、オレイン酸エチル、リノール酸エチル、リノール酸イソプロピル、大豆油メチル等のように低粘度であるほうが好ましい。

40

【0020】

50

本発明の非水系インクジェットインクに用いられるその他の溶剤としては、極性有機溶剤ではイソステアリルアルコール、イソミリスチルアルコール、イソパルミチルアルコール、オレイルアルコール等の高級アルコール系溶剤、イソステアリン酸イソプロピルなどの飽和脂肪酸エステル系溶剤、また、ラウリル酸メチル、ラウリル酸イソプロピル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソステアリル、リノール酸イソブチル、イソステアリン酸イソプロピル、トール油メチル、トール油イソブチル、アジピン酸ジイソプロピル、セバシン酸ジイソプロピル、セバシン酸ジエチル、モノカプリン酸プロピレングリコール、トリ2エチルヘキサン酸トリメチロールプロパン、トリ2エチルヘキサン酸グリセリルなどのエステル系溶剤、イソノナン酸、イソミリスチン酸、ヘキサデカン酸、イソパルミチン酸、イソステアリン酸などの高級脂肪酸系溶剤、ジエチル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ブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテルなどのエーテル系溶剤が好ましくあげられる。

【0021】

希釈溶剤中に含まれる極性有機溶剤以外の溶剤としては、脂肪族炭化水素溶剤、芳香族炭化水素溶剤等の非極性溶剤があげられる。脂肪族炭化水素溶剤としては、例えば、新日本石油社製「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」、Exxon社製「IsoparG、IsoparH、IsoparL、IsoparM、ExxolD 40、ExxolD 80、ExxolD100、Exxol D130、Exxol D140」等を好ましくあげることができる。また、芳香族炭化水素溶剤としては、新日本石油社製「クリーンソルG」（アルキルベンゼン）等を好ましくあげることができる。

【0022】

酸化防止剤としてはアルキルフェノール系化合物、フェニレンジアミン等のアミン系化合物、ヒンダードフェノール系化合物、ヒドロキノン系化合物、ヒドロキシルアミン系化合物などがある。ヒンダードフェノール系化合物は長期保存を目的とした酸化防止剤として優れ、酸化生成物がさして着色しないことからジ-n-ブチルヒドロキシルエン（BHT）やブチルヒドロキシアニソール（BHA）等が好ましい。また重合禁止剤として用いられ、急速短期の酸化防止機能に優れるフェノール系化合物のうちヒドロキノン、ガレート等のフェノール性OHを持った化合物等を用いても良い。またそれらを適宜、併用することも可能である。

酸化防止剤の添加量は使用する酸化防止剤、使用環境によって異なるが、インク全量に対して0.01～1重量%添加することが好ましい。0.01重量%未満であると酸化による異物の発生を十分に抑制することができずにインクジェットノズルからの吐出安定性が悪化する。一方、酸化防止剤を1重量%よりも多く添加しても、酸化防止のさらなる効果は期待できず、逆に吐出性が悪化する恐れがある。

分散剤としては、印刷技術分野で一般に用いられているものを使用することができるが、その中でも高分子分散剤を使用することが好ましく、ポリエステルアミン系、脂肪酸アミン系、変性ポリアクリレート、変性ポリウレタン、ポリカルボン酸型高分子、多鎖型高分子非イオン系、高分子陰イオン活性剤等を用いることができる。

【0023】

具体的には、ルーブリゾール社製「ソルスパーS13940(ポリエステルアミン系)、17000、18000(脂肪酸アミン系)、24000、28000」、Efka CHEMICALS社製「エフカ400、401、402、403、450、451、452、453(変性ポリアクリレート)、46、47、48、4008、4009、4010、4050、4055、4540、4550、4560(変性ポリウレタン)」、花王社製「デモールP、EP、ポイズ520、521、530(ポリカルボン酸型高分子界面活性剤)、ホモゲノールL-18(ポリカルボン酸型高分子)」、三洋化成社製「サンスパールPS-2、PS-8、PDN-173(ポリカルボン酸型高分子)、キャリボンB、L-400(ポリカルボン酸型高分子活性剤)」、楠本化成社製「ディスパロンKS-860、873SN、874(高分子分散剤)」、第一工業製薬社製「ディスコール202、206

、OA-202、OA-600、N-509、N-518、R-618、AN-703、AN-715、AN-720(多鎖型高分子非イオン系)日華化学社製「ディスパテックシリーズ、(高分子陰イオン活性剤)」などが挙げられる。

【0024】

顔料としては、無機顔料、有機顔料を問わず、印刷の技術分野で一般に用いられているものを使用することができる。具体的には、例えば、カーボンブラック、カドミウムレッド、モリブデンレッド、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、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、ペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キノフタロン系顔料、金属錯体顔料などの従来公知の顔料を特に限定することなく用いることができる。

10

【0025】

これらの顔料は、単独で用いてもよいし、適宜組み合わせで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望ましい。

【0026】

本発明の非水系インクジェットインクは、顔料、希釈溶剤、分散剤、酸化防止剤以外に、例えば消泡剤、ワックス等を含んでいてもよい。

以下に、本発明を実施例により具体的に説明する。

【実施例】

20

【0027】

(実施例1)

大豆油メチル(花王製 IV=133)20重量部、イソステアリルアルコール(日産化学製 IV=1)34.7重量部、ナフテン系溶剤(新日本石油社製 AF-7)30重量部混合し、これに分散剤としてソルスパーS28000(ルーブリゾール社製 IV=132.9)10重量部、酸化防止剤BHTを0.3重量部を溶解し、さらにカーミン6B(大日本インキ化学工業社製)を5重量部添加してプレミックスした。その後ビーズミルにて約20分間で分散してインクを得た。

【0028】

(実施例2~実施例8)

表1に記載した顔料、溶剤、分散剤、酸化防止剤に記載した量用いた以外は、実施例1と同様にしてインクを得た。

30

【0029】

(比較例1~比較例3)

表2に記載した顔料、溶剤、分散剤、酸化防止剤に記載した量用いた以外は、実施例1と同様にしてインクを得た。

【0030】

(評価方法)

<ヨウ素価>

ヨウ素価測定はJISK0070に基づいて電位差滴定を行い、それをもとに算出した。

【0031】

40

<保存安定性>

インクを密閉容器に入れて70℃の環境下で4週間放置し、その後インクの粘度の変化を測定し、その測定結果を以下のように評価した。なおインクの変化率は以下の式により求めた。またインクの粘度はHAAKEレオメータRS75により測定した。

$\{(4 \text{ 週間後の粘度値}) / (\text{初期粘度値}) \times 100\} - 100 (\%)$

○ : 粘度変化率が3%以内

× : 粘度変化率が3%以上

【0032】

<分散安定性>

インクを密閉容器に入れ、酸素を置換した状態で80℃の環境下で2週間または4週間、放

50

置し、その後目視による状態変化を観測した。

○：目視によるゲル化または凝集無し

×：目視によるゲル化または凝集有り

【 0 0 3 3 】

< 吐出安定性 >

インクを60℃で1週間放置後、 piezo 圧電方式のライン式インクジェットヘッドに導入し1時間連続してインクを吐出させ、この試験を10回行った。

○：不吐出ほとんどない

×：不吐出が多い

【 0 0 3 4 】

以上の評価方法により実施例1～実施例8および比較例1～比較例3のインクを評価した。結果を表1および表2に示す。

【表 1】

	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	実施例8
顔料	カーミン6B	5	5		5	5	5	5
	カーボンブラック			5				
希積溶剤	大豆油メチル(V=133)	20	28	12	20			10
	オレイン酸エステル(V=75)					20	35	10
非極性溶剤	イノステアリアルアルコール(V=1)	37.7	29.7	45.7	37.7	37.99	22.7	37.7
	AF-7(V=2)	35	35	35	35	35	35	35
分散剤	ソルスパース28000	2	2	2	2	2	2	2
	BHT	0.3	0.3	0.3	0.3		0.3	0.3
酸化防止剤	ハイドロキノン					0.01		
	計	100	100	100	100	100	100	100
非水系インク組成物のヨウ素価	41	56	28	41	41	25	36	31
希積溶剤中のヨウ素価 40-150 の溶剤割合(%)	22	30	13	22	22	22	36	22
評価	70°C4W 粘度変化	○	○	○	○	○	○	○
	80°C2W 状態観測	○	○	○	○	○	○	○
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○

10

20

30

40

50

【表 2】

		比較例1	比較例2	比較例3
顔料	カーミン6B	5	5	5
	極性溶剤	20	7	40
希釈溶剤	大豆油メチル(V=133)		13	
	イノステアリン酸イノプロピル(V=3)	38	37.7	17.7
非極性溶剤	イノステアリアルアルコール(V=1)	35	35	35
	AF-7(V=2)	2	2	2
分散剤	ソルスパース 28000		0.3	
酸化防止剤	BHT			
	ハイドロキノン			
計		100	100	100
非水系インク組成物のヨウ素価		41	17	67
希釈溶剤中のヨウ素価 40-150 の溶剤割合(%)		22	8	43
評価	70°C4W 粘度変化	○	×	○
	80°C2W 状態観測	×	○	×
	吐出性	×	×	×

10

20

30

【0036】

実施例 1 ~ 8 のインクはヨウ素価 40 ~ 150 の溶剤を希釈溶剤に対して 10 ~ 40 重量% 含むものであって、インクのヨウ素価がいずれも 25 ~ 60 の範囲にあるため、粘度変化が少なく良好な吐出安定性、保存安定性を実現することができた。

【0037】

これに対し、インクのヨウ素価が 25 ~ 60 の範囲にあっても酸化防止剤を含有していない比較例 1 では、酸化による影響を受けて、分散剤の溶剤に対する溶解性が落ち、分散剤と顔料の相互作用が変化して、保存安定性が低下するとともに吐出安定性が得られなかった。また、インクのヨウ素価が 17 と低い比較例 2 のインクは、分散剤が付与する顔料粒子相互の安定性に必要な反発力が十分に得られず、また溶剤に対する分散剤の溶解性が低下してインクの粘度が上昇するとともに吐出安定性が得られなかった。また、インクのヨウ素価が 67 である比較例 3 のインクでは、酸化による影響を受けて、分散剤の溶剤に対する溶解性が落ち、分散剤と顔料の相互作用が変化して、保存安定性が低下するとともに吐出安定性が得られなかった。

40

【0038】

以上のように、本発明の非水系インクジェットインクは、インクのヨウ素価を 25 ~ 60 の範囲としたので、分散剤が付与する顔料粒子相互の安定性に必要な反発力と溶剤に対する分散剤の十分な溶解性を得ることが可能であり、良好な保存安定性を実現することができる。

50

フロントページの続き

(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

Fターム(参考) 2C056 EA26 FC01

2H086 BA01 BA54 BA59 BA60 BA62

4J039 BA04 BA31 BA35 BA36 BA38 BC02 BC03 BC07 BC13 BC19

BC20 BC39 BC50 BC60 BE01 BE12 BE22 BE24 CA07 EA44

EA46 GA24