

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5772906号
(P5772906)

(45) 発行日 平成27年9月2日(2015.9.2)

(24) 登録日 平成27年7月10日(2015.7.10)

(51) Int.Cl.		F I			
C09D	11/326	(2014.01)	C09D	11/326	
B41J	2/01	(2006.01)	B41J	2/01	501
B41M	5/00	(2006.01)	B41M	5/00	E
			B41M	5/00	A

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2013-184413 (P2013-184413)	(73) 特許権者	000001270 コニカミノルタ株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
(22) 出願日	平成25年9月5日(2013.9.5)	(74) 代理人	100105050 弁理士 鷺田 公一
(62) 分割の表示	特願2008-211516 (P2008-211516) の分割	(74) 代理人	100155620 弁理士 木曾 孝
原出願日	平成20年8月20日(2008.8.20)	(72) 発明者	牛久 正幸 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ ニカミノルタ株式会社内
(65) 公開番号	特開2014-25067 (P2014-25067A)	(72) 発明者	大屋 秀信 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ ニカミノルタ株式会社内
(43) 公開日	平成26年2月6日(2014.2.6)	審査官	増永 淳司
審査請求日	平成25年9月5日(2013.9.5)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性インクジェットインク

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

35～60 に加熱された非吸水性記録媒体へのプリントに用いられる水性インクジェットインクであって、

前記水性インクジェットインクは、少なくとも顔料と、高分子分散剤と、前記水性インクジェットインクの全質量に対して2質量%以上、10質量%以下で含まれる水に対して10%以上の溶解度を有する水溶性アクリル樹脂と、及びグリコールエーテル類もしくは炭素数が4以上である1,2-アルカンジオール類から選ばれる少なくとも1種の水溶性有機溶剤とを有し、25 におけるインク粘度が5～20 mPa・sであり、前記記録媒体にプリントされた後に増粘するものであり、

前記水溶性アクリル樹脂が、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸エステルを少なくとも共重合成分として有し、かつ酸価が60 mg KOH / g以上、80 mg KOH / g未満であることを特徴とする水性インクジェットインク。

【請求項2】

前記グリコールエーテル類もしくは炭素数が4以上である1,2-アルカンジオール類から選ばれる少なくとも1種の水溶性有機溶剤が、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル、トリプロピレングリコールモノアルキルエーテル及び1,2-ヘキサジオールから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の水性インクジェットインク。

【請求項3】

前記顔料の少なくとも1種が、C・I・ピグメントイエロー155であることを特徴とする請求項1または2に記載の水性インクジェットインク。

【請求項4】

前記記録媒体が、塩化ビニルシートであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の水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、記録媒体を加熱してプリントするシステムに用いる新規な水性インクジェットインクに関し、更に詳しくは、Decapの抑制と速い乾燥速度の両立を果たすことにより、高品位の画像を、より高速で得ることができる水性インクジェットインクに関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

近年、インクジェット記録方式は簡便かつ安価に画像作製できるため、写真、各種印刷、マーキング、カラーフィルター等の特殊印刷など、様々な印刷分野に応用されてきている。

【0003】

この様なインクジェット記録方式で用いられるインクジェットインクとしては、水と少量の有機溶剤からなる水性インクジェットインク、有機溶剤を用い実質的に水を含まない非水系インクジェットインク、室温では固体のインクを加熱溶解して印字するホットメルトインク、印字後、光等の活性光線により硬化する活性光線硬化性インクジェットインク等、複数のインクジェットインクがあり、用途に応じて使い分けられている。

20

【0004】

一方、長期の耐候性が求められる屋外掲示物や曲面を有する物体への密着性が求められる印字物等、広い用途でポリ塩化ビニル製などの非吸水性記録媒体が使用されている。

【0005】

ポリ塩化ビニル製の記録媒体に記録可能なインクジェットインク方式の例として、シクロヘキサノン等の有機溶媒を含有した、実質的に水を含まない非水系インクジェットインクが開示されている（例えば、特許文献1参照。）。

30

【0006】

非吸水性記録媒体は、インクを吸収することがないことから、印字物の耐擦過性が課題であったが、前記インクジェットインクにより、その課題は解決された。しかしながら、このインクジェットインクには、乾燥過程で多量の有機溶剤排出を伴うという環境負荷が課題として残った。

【0007】

一方、定着樹脂を含有し、加熱乾燥により耐擦過性を向上させた水系インクジェットインクが提案されている（例えば、特許文献2、3参照。）。

【0008】

しかしながら、プリント時に加熱することは乾燥速度や耐擦過性を高める為に有効である反面、ヘッド表面でインクの乾燥を促進するため、Decapと呼ばれるインクの間欠出射不良が発生しやすい問題がある。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特表2002-526631号公報

【特許文献2】特開2005-113147号公報

【特許文献3】特開2007-297586号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0010】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、Decapによるインクの間欠出射不良の抑制と速い乾燥速度を両立すると共に、紙に代表される吸水性記録媒体に加えて非吸水性記録媒体に対しても斑などが生じない高品位な画質と擦過耐性が得られる水性の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】

【0011】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

【0012】

1. 35～60 に加熱された非吸水性記録媒体へのプリントに用いられる水性インクジェットインクであって、 10

前記水性インクジェットインクは、少なくとも顔料と、高分子分散剤と、沸点が200未満のアミン類で中和された重量平均分子量が7000～20000であり、前記水性インクジェットインクの全質量に対して3%質量以上、6%質量以下で含まれる水溶性アクリル樹脂と、及びグリコールエーテル類もしくは炭素数が4以上である1,2-アルカンジオール類から選ばれる少なくとも1種の水溶性有機溶剤とを有し、25におけるインク粘度が5～20mPa・sであり、前記記録媒体にプリントされた後に増粘するものであり、

前記高分子分散剤の重量平均分子量が、5000以上、20000以下であり、

前記水溶性アクリル樹脂が、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸エステルを少なくとも共重合成分として有し、かつ酸価が60mg KOH/g以上、80mg KOH/g未満であることを特徴とする水性インクジェットインク。 20

【0013】

2. 前記グリコールエーテル類もしくは炭素数が4以上である1,2-アルカンジオール類から選ばれる少なくとも1種の水溶性有機溶剤が、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル、トリプロピレングリコールモノアルキルエーテル及び1,2-ヘキサジオール類から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする前記1に記載の水性インクジェットインク。

【0014】

3. 前記顔料の少なくとも1種が、C.I.ピグメントイエロー155であることを特徴とする前記1または2に記載の水性インクジェットインク。 30

【0015】

4. 前記記録媒体が、塩化ビニルシートであることを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の水性インクジェットインク。

【発明の効果】

【0016】

本発明により、Decapによるインクの間欠出射不良を抑制し、かつ速い乾燥速度を両立すると共に、紙に代表される吸水性記録媒体に加えて非吸水性記録媒体に対しても斑などが生じない高品位な画質と擦過耐性が得られる水性のインクジェットインクを提供することができた。 40

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明を実施するための最良の形態について詳細に説明する。

【0018】

本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、記録媒体を加熱してプリントするシステムに用いる水性インクジェットインクにおいて、少なくとも顔料、高分子分散剤、2%質量以上、10%質量以下の水溶性アクリル樹脂、及びグリコールエーテル類もしくは炭素数が4以上である1,2-アルカンジオール類から選ばれる少なくとも1種の水溶性有機溶剤を有し、該水溶性アクリル樹脂が、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸エステルを少なくとも共重合成分として有し、かつ酸価が60mg KOH/g以上、80 50

mg KOH / g 未満であることを特徴とする水性インクジェットインクにより、Decapによるインクの間欠出射不良を抑制し、かつ速い乾燥速度を両立すると共に、紙に代表される吸水性記録媒体に加えて非吸水性記録媒体に対しても斑などが生じない高品位な画質と擦過耐性が得られる水性のインクジェットインクを実現することができることを見出し、本発明に至った次第である。

【0019】

以下、本発明の水性インクジェットインク（以下、単にインクともいう）の各構成要素の詳細について説明する。

【0020】

〔水溶性アクリル樹脂〕

本発明のインクにおいては、水溶性アクリル樹脂を、インク全質量の2%質量以上、10質量%以下含有することを特徴とする。本発明でいう水溶性とは、少なくとも水に対して10%程度以上の溶解性を有することを意味する。

【0021】

本発明に係る水溶性アクリル樹脂としては、画像の耐久性向上のため、バインダー樹脂としての機能が必要とされる為、インク中では安定に溶解しているが、記録媒体上で乾燥した後は、耐水性が付与される樹脂であることが好ましい。

【0022】

このような水溶性アクリル樹脂としては、樹脂中に疎水性成分と親水性成分をあるバランスで有するものを設計して用いる。本発明において、少なくとも親水性成分として（メタ）アクリル酸を、疎水性成分として（メタ）アクリル酸エステルを共重成分に有する水溶性アクリル樹脂を用いることを一つの特徴とする。特に、（メタ）アクリル酸は揮発可能な塩基成分で中和することで水溶性を付与したものが好ましい。更に、本発明に用いる水溶性アクリル樹脂の酸価は、60mg KOH / g 以上、80mg KOH / g 未満であることを特徴とする。本発明でいう酸価とは、樹脂1g中に含まれる酸性成分を中和するのに要する水酸化カリウムのミリグラム数（mg KOH / g）で表される。

【0023】

本発明の記録媒体を加熱してプリントするシステムにおいては、間欠出射時にインクジェット記録ヘッド表面の乾燥に起因して発生するノズル欠やインク液滴の曲がり（Decap）が発生しやすい課題があるが、本発明の構成において、60mg KOH / g 以上、80mg KOH / g 未満の範囲の酸価を有する水溶性アクリル樹脂を用いることにより、Decapを効果的に抑制できることが本発明者らの検討により明らかとなった。

【0024】

本願発明で規定する構成を採ることにより、上記効果が発現される機構に関し、明確な解釈には至っていないが、酸価が80mg KOH / g 未満の樹脂であれば、水溶性樹脂の中でも比較的水溶性が低く、疎水性成分である（メタ）アクリル酸エステルとのバランスによりインク中で擬似的なミセル構造をとっていることに起因するものと推定している。すなわち、該水溶性アクリル樹脂の分子鎖がシュリンクしているため、ヘッド表面上でインクが乾燥した場合でも粘度が上昇しにくい結果、Decapを抑制しているものと推察している。更に、酸価の下限を60mg KOH / g 以上にすることにより、ある程度の水溶性が維持され、インクジェット記録ヘッド表面が乾燥した場合にも、再溶解能が高くDecapに有効と推定している。

【0025】

本発明に係る水溶性アクリル樹脂に用いる共重成分である（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸グリシジル等が挙げられる。

【0026】

なお、本発明に係る水溶性アクリル樹脂の共重成分としては、アクリロニトリル、酢酸ビニル、ウレタン、スチレン等公知の重合可能な反応性モノマーを用いることができる

10

20

30

40

50

。ただし、スチレンなど疎水性の高い共重合成分を本発明に用いる場合、水溶性の確保が困難となるため注意が必要である。

【 0 0 2 7 】

本発明に係る水溶性アクリル樹脂の分子量としては、平均分子量で3000～30000のものを用いることができる。好ましくは7000～20000のものを用いることができる。

【 0 0 2 8 】

本発明に係る水溶性アクリル樹脂のTgは、-30 から100 程度のものを用いることができる。好ましくは-10 から80 程度のものを用いることができる。

【 0 0 2 9 】

本発明に係る水溶性アクリル樹脂の重合方法としては、溶液重合を用いることが好ましい。

【 0 0 3 0 】

本発明に係る水溶性アクリル樹脂の(メタ)アクリル酸は、部分的あるいは完全に塩基成分で中和することが好ましい。この場合の中和塩基としては、アルカリ金属含有塩基、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等や、アミン類(例えば、アンモニア、トリエチルアミン、2-ジメチルアミノエタノール、2-ジ-n-ブチルアミノエタノール、メチルジエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-メチルアミノエタノール等)を用いることができる。特に、沸点が200 未満のアミン類で中和することは、画像耐久性向上の観点から特に好ましい。

【 0 0 3 1 】

本発明に係る水溶性アクリル樹脂の水溶性アクリル樹脂の添加量としては、プリント画像の斑の抑制と耐擦性および出射安定性を得るために、2質量%以上、10質量%以下の量で用いる必要があり、更には、3質量%以上、6質量%以下の範囲で用いることが好ましい。

【 0 0 3 2 】

〔水溶性有機溶媒：グリコールエーテル類、炭素数が4以上である1,2-アルカンジオール類〕

本発明のインクには、斑が抑制された高品位な画質を得る観点から、グリコールエーテル類および炭素数が4以上の1,2-アルカンジオール類から選ばれる少なくとも1種の水溶性有機溶剤を含有することを特徴の一つとする。

【 0 0 3 3 】

具体的には、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エチルエーテル、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、トリ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プロピルエーテル、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プロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。

【 0 0 3 4 】

また、炭素数が4以上の1,2-アルカンジオール類としては、例えば、1,2-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,2-ヘキサンジオール、1,2-ヘプタンジオールなどが挙げられる。

【 0 0 3 5 】

本発明に係る上記水溶性有機溶媒の添加量としては、5質量%以上、30質量%以下の範囲で用いることが好ましく、より好ましくは7質量%以上、20質量%以下の範囲が、本発明の目的効果とインク保存安定性を両立する観点から有効である。

【 0 0 3 6 】

特に好ましい水溶性有機溶剤は、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル、トリプロピレングリコールモノアルキルエーテ

10

20

30

40

50

ル、1, 2 - ヘキサンジオールである。更に、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテルおよびトリプロピレングリコールモノアルキルエーテルにおいて、モノアルキルエーテル部分の炭素数が1 ~ 3の範囲を選択することが、本発明の目的効果とインク保存安定性を更に両立できる観点で、特に好ましい。

【0037】

本発明のインクには、本発明に係るグリコールエーテル類もしくは1, 2 - アルカンジオール類以外にも、本発明の目的効果を損なわない範囲で、従来公知の有機溶剤を添加することができる。

【0038】

具体的には、本発明に適用可能な有機溶媒としては、水性液媒体が好ましく用いられ、例としては、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノール等）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール等）、アミン類（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N - メチルジエタノールアミン、N - エチルジエタノールアミン、モルホリン、N - エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンイミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルプロピレンジアミン等）、アミド類（例えば、ホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド等）などが挙げられる。

【0039】

本発明において、ポリ塩化ビニル製の記録媒体を用いる場合には、ポリ塩化ビニルに対して膨潤または溶解性が高い有機溶剤を用いることで、顔料定着性を向上することができ好ましい。

【0040】

具体的には、複素環類（例えば、2 - ピロリドン、N - メチル - 2 - ピロリドン、シクロヘキシルピロリドン、2 - オキサゾリドン、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン等）、スルホキシド類（例えば、ジメチルスルホキシド等）、スルホラン等が挙げられる。

【0041】

なお、本発明のインクの構成要件である水は、乾燥性とインクの保存安定性を高める観点から40質量%以上含有することが好ましく、より好ましい含有量は50%以上である。

【0042】

〔顔料〕

本発明のインクに適用可能な顔料としては、従来公知のものを特に制限なく使用でき、水分散性顔料、溶剤分散性顔料等何れも使用可能であり、例えば、不溶性顔料、レーキ顔料等の有機顔料および、カーボンブラック等の無機顔料を好ましく用いることができる。この顔料は、インク中で本発明に係る高分子分散剤により分散された状態で存在させて使用する。

【0043】

不溶性顔料としては、特に限定するものではないが、例えば、アゾ、アゾメチン、メチン、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、キナクリドン、アントラキノン、ペリレン、インジゴ、キノフタロン、イソインドリノン、イソインドリン、アジン、オキサジン、チアジン、ジオキサジン、チアゾール、フタロシアニン、ジケトピロロピロール等が好ましい。

【0044】

好ましく用いることのできる具体的顔料としては、以下の顔料が挙げられる。

【0045】

マゼンタまたはレッド用の顔料としては、例えば、C.I.ピグメントレッド2、C.I.ピグメントレッド3、C.I.ピグメントレッド5、C.I.ピグメントレッド6、C.I.ピグメントレッド7、C.I.ピグメントレッド15、C.I.ピグメントレッド16、C.I.ピグメントレッド48:1、C.I.ピグメントレッド53:1、C.I.ピグメントレッド57:1、C.I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントレッド123、C.I.ピグメントレッド139、C.I.ピグメントレッド144、C.I.ピグメントレッド149、C.I.ピグメントレッド166、C.I.ピグメントレッド177、C.I.ピグメントレッド178、C.I.ピグメントレッド202、C.I.ピグメントレッド222、C.I.ピグメントバイオレット19等が挙げられる。

10

【0046】

オレンジまたはイエロー用の顔料としては、例えば、C.I.ピグメントオレンジ31、C.I.ピグメントオレンジ43、C.I.ピグメントイエロー12、C.I.ピグメントイエロー13、C.I.ピグメントイエロー14、C.I.ピグメントイエロー15、C.I.ピグメントイエロー15:3、C.I.ピグメントイエロー17、C.I.ピグメントイエロー74、C.I.ピグメントイエロー93、C.I.ピグメントイエロー128、C.I.ピグメントイエロー94、C.I.ピグメントイエロー138、C.I.ピグメントイエロー155等が挙げられる。

【0047】

20

特にイエロー顔料については、色調と耐光性のバランスにおいて、C.I.ピグメントイエロー155が好ましいが、グリコールエーテル類または炭素数が4以上の1,2-アルカンジオール類を水溶性有機溶剤として用いた場合、水溶性アクリル樹脂の選択により著しくインクの保存安定性が低下する課題があることが判明した。

【0048】

この課題に対し、本発明で規定する特性を備えた水溶性アクリル樹脂により、大幅に改善できることが可能となった。

【0049】

グリーンまたはシアン用の顔料としては、例えば、C.I.ピグメントブルー15、C.I.ピグメントブルー15:2、C.I.ピグメントブルー15:3、C.I.ピグメントブルー16、C.I.ピグメントブルー60、C.I.ピグメントグリーン7等が挙げられる。

30

【0050】

また、ブラック用の顔料としては、例えば、C.I.ピグメントブラック1、C.I.ピグメントブラック6、C.I.ピグメントブラック7等が挙げられる。

【0051】

本発明のインクが含有する顔料の分散状態の平均粒子径は、50nm以上、200nm未満であることが好ましい。

【0052】

顔料分散体の平均粒子径が50nm未満、あるいは200nm以上では顔料分散体の安定性が悪くなりやすく、インクの保存安定性が劣化しやすくなる。

40

【0053】

顔料分散体の粒子径測定は、動的光散乱法、電気泳動法等を用いた市販の粒径測定機器により求めることが出来るが、動的光散乱法による測定が簡便でこの粒子径領域の精度が良く多用される。

【0054】

本発明に係る顔料は、分散剤およびその他所望する諸目的に応じて必要な添加物と共に分散機により分散して用いることが好ましい。

【0055】

分散機としては従来公知のボールミル、サンドミル、ラインミル、高圧ホモジナイザー

50

等が使用できる。中でもサンドミルによる分散により製造されるインクの粒度分布がシャープであり好ましい。

【0056】

また、サンドミル分散に使用するビーズの材質はビーズ破片やイオン成分のコンタミネーションの点から、ジルコニアまたはジルコンが好ましい。さらに、このビーズ径としては0.3mm～3mmが好ましい。

【0057】

〔高分子分散剤〕

本発明という高分子分散剤とは、分子量が5000以上、20000以下の高分子成分を有する。高分子分散剤の種類としては、スチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン誘導体、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体から選ばれた2種以上の単量体からなるブロック共重合体、ランダム共重合体およびこれらの塩、ポリオキシアルキレン、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル等を挙げることができる。

【0058】

酸性の高分子分散剤の場合、中和塩基で中和して添加することが好ましい。ここで中和塩基は特に限定されないが、アンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン等の有機塩基であることが好ましい。

【0059】

また、本発明において、高分子分散剤の添加量としては、顔料に対し10～100質量%であることが好ましく、10～40質量%の範囲がより好ましい。

【0060】

本発明のインクで用いる顔料分散物は、顔料を樹脂で被覆した、いわゆるカプセル顔料が特に好ましい。顔料を樹脂で被覆する方法としては公知の種々の方法を用いることができるが、好ましくは、転相乳化法や酸析法の他に、顔料を重合性界面活性剤により分散し、そこへモノマーを供給し、重合しながら被覆する方法から選択することがよい。

【0061】

より好ましい方法としては、水不溶性樹脂をメチルエチルケトンなどの有機溶剤に溶解し、さらに塩基にて樹脂中の酸性基を部分的、もしくは完全に中和後、顔料およびイオン交換水を添加し、分散したのち、有機溶剤を除去、必要に応じて加水して調製する製造方法が好ましい。

【0062】

〔界面活性剤ほか各種添加剤〕

本発明のインクにおいて、記録媒体として特に非吸水性記録媒体を用いる場合、より高い濡れ性を付与する観点から界面活性剤を用いることが好ましい。濡れ性を付与する為のインクの表面張力は、30mN/m以下が好ましく、28mN/m以下に調整することがより好ましい。

【0063】

本発明のインクで用いることができる界面活性剤は、インクの表面張力を30mN/m以下に調整できるものであれば、特に制限なく用いることができるが、インクの他の構成成分にアニオン性の化合物を含有することから、界面活性剤のイオン性はアニオン、ノニオンまたはベタイン型が好ましい。

【0064】

本発明において、好ましくは静的な表面張力の低下能が高いフッ素系またはシリコン系界面活性剤や、動的な表面張力の低下能が高い、ジオクチルスルホサクシネートなどのアニオン活性剤、比較的分子量のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、アセチレングリコール類、プルロニック型界面活性剤、ソルビタン誘導体などのノニオン界面活性剤が好ましく用いられる。フッ素系またはシリコン系活性剤と、前記動的な表面張力の低下能が高い界面活性剤を併用して用いることも好ましい。

10

20

30

40

50

【0065】

本発明のインクでは、上記説明した以外に、必要に応じて、出射安定性、プリントヘッドやインクカートリッジ適合性、保存安定性、画像保存性、その他の諸性能向上の目的に応じて、公知の各種添加剤、例えば、多糖類、粘度調整剤、比抵抗調整剤、皮膜形成剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤、防ばい剤、防錆剤等を適宜選択して用いることができ、例えば、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等の油滴微粒子、特開昭57-74193号、同57-87988号および同62-261476号に記載の紫外線吸収剤、特開昭57-74192号、同57-87989号、同60-72785号、同61-146591号、特開平1-95091号および同3-13376号等に記載されている退色防止剤、特開昭59-42993号、同59-52689号、同62-280069号、同61-242871号および特開平4-219266号等に記載されている蛍光増白剤等を挙げることができる。

10

【0066】

上記構成からなる本発明のインクは、インクの粘度としては、25 で1~40 mPa・sであることが好ましく、より好ましくは5~40 mPa・sであり、さらに好ましくは5~20 mPa・sである。

【0067】

〔非吸水性記録媒体〕

次に、本発明に係る非吸水性記録媒体について説明する。

【0068】

本発明のインクは、本発明の目的であるポリ塩化ビニルシートなどの非吸水性記録媒体へのプリントに特に適している。

20

【0069】

非吸水性記録媒体としては、高分子シート、ボード（軟質塩ビ、硬質塩ビ、アクリル板、ポリオレフィン系など）、ガラス、タイル、ゴムなどが挙げられる。

【0070】

特に、良好な画像と高い画像堅牢性が得られる好ましい非吸水性記録媒体は、記録面側に少なくともポリ塩化ビニルを有する記録媒体である。

【0071】

ポリ塩化ビニルからなる記録媒体の具体例としては、SOL-371G、SOL-373M、SOL-4701（以上、ビッグテクノ株式会社製）、光沢塩ビ（株式会社システムグラフィ社製）、KSM-VS、KSM-VST、KSM-VT（以上、株式会社きもと製）、J-CAL-HGX、J-CAL-YHG、J-CAL-WWWG（以上、株式会社共ショウ大阪製）、BUS MARK V400 F vinyl、LITE call V-600F vinyl（以上、Flexcon社製）、FR2（Hanwha社製）LLBAU13713、LLSP20133（以上、桜井株式会社製）、P-370B、P-400M（以上、カンボウプラス株式会社製）、S02P、S12P、S13P、S14P、S22P、S24P、S34P、S27P（以上、Grafityp社製）、P-223RW、P-224RW、P-249ZW、P-284ZC（以上、リンテック株式会社製）、LKG-19、LPA-70、LPE-248、LPM-45、LTG-11、LTG-21（以上、株式会社新星社製）、MPI3023（株式会社トーヨーコーポレーション社製）、ナポレオングロス 光沢塩ビ（株式会社二樹エレクトロニクス社製）、JV-610、Y-114（以上、アイケーシー株式会社製）、NIJ-CAPVC、NIJ-SPVCGT（以上、ニチエ株式会社製）、3101/H12/P4、3104/H12/P4、3104/H12/P4S、9800/H12/P4、3100/H12/R2、3101/H12/R2、3104/H12/R2、1445/H14/P3、1438/One Way Vision（以上、Intercoat社製）、JT5129PM、JT5728P、JT5822P、JT5829P、JT5829R、JT5829PM、JT5829RM、JT5929PM（以上、Mactac社製）、MPI1005、MPI1900、MPI2000、MPI2001、MPI2002

30

40

50

、MPI3000、MPI3021、MPI3500、MPI3501（以上、Avery社製）、AM-101G、AM-501G（以上、銀一株式会社製）、FR2（ハンファ・ジャパン株式会社製）、AY-15P、AY-60P、AY-80P、DBSP137GGH、DBSP137GGL（以上、株式会社インサイト社製）、SJT-V200F、SJT-V400F-1（以上、平岡織染株式会社製）、SPS-98、SPSM-98、SPSH-98、SVGL-137、SVGS-137、MD3-200、MD3-301M、MD5-100、MD5-101M、MD5-105（以上、Metamark社製）、640M、641G、641M、3105M、3105SG、3162G、3164G、3164M、3164XG、3164XM、3165G、3165SG、3165M、3169M、3451SG、3551G、3551M、3631、3641M、3651G、3651M、3651SG、3951G、3641M（以上、Orafol社製）、SVTL-HQ130（株式会社ラミーコーポレーション製）、SP300GWF、SPCLEARAD vinyl（以上、Catalina社製）、RM-SJR（菱洋商事株式会社製）、Hi Lucky、New Lucky PVC（以上、LG社製）、SIY-110、SIY-310、SIY-320（以上、積水化学工業株式会社製）、PRINT MI Frontlit、PRINT XL Light weight banner（以上、Endutex社製）、RIJET 100、RIJET 145、RIJET 165（以上、Ritrama社製）、NM-SG、NM-SM（日栄化工株式会社製）、LTO3GS（株式会社ルキオ社製）、イーjeeプリント80、パフォーマンスプリント80（以上、ジェットグラフ株式会社製）、DSE 550、DSB 550、DSE 800G、DSE 802/137、V250WG、V300WG、V350WG（以上、Hexis社製）、Digital White 6005PE、6010PE（以上、Multifix社製）等が挙げられる。

10

20

【0072】

〔記録方法〕

本発明のインクを用いたインクジェット記録方法において、本発明のインクを用いて記録媒体上に画像記録する際に、記録媒体の記録面側の表面温度を加熱して記録することを特徴とする。記録媒体を加熱することにより、インクの乾燥および増粘速度が著しく向上し、高画質が得られ、加えて、形成した画像の耐久性も向上する観点から好ましい。

【0073】

記録媒体の加熱温度として、35 以上に加熱することにより、特に非吸収性記録媒体で発生しやすい斑を有効に抑制でき、十分な画像耐久性を得やすいことに加え、乾燥時間も短縮でき好ましく、80 以下であれば、インク射出に大きな影響が与えずに、安定に画像形成することができる。

30

【0074】

より好ましくは、記録媒体の記録表面温度を、35 以上、60 以下に加熱することである。

【0075】

記録媒体の加熱方法としては、インクジェット記録装置の記録媒体搬送系もしくはプラテン部材に発熱ヒーターを組み込み、非吸水性記録媒体背面より接触式で加熱する方法や、ランプ等により下方、もしくは上方から非接触で加熱方法を選択することができる。

40

【0076】

本発明のインクを吐出して画像形成を行う際に、使用するインクジェットヘッドはオンデマンド方式でもコンティニュアス方式でも構わない。又吐出方式としては、電気-機械変換方式（例えば、シングルキャピティー型、ダブルキャピティー型、ペンダー型、ピストン型、シェアモード型、シェアードウォール型等）、電気-熱変換方式（例えば、サーマルインクジェット型、バブルジェット（登録商標）型等）等など何れの吐出方式を用いても構わない。

【実施例】

【0077】

50

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」あるいは「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」あるいは「質量%」を表す。

【0078】

実施例1

《顔料分散体の調製》

高分子分散剤としてスチレン-アクリル酸共重合体(ジヨンクリル678、分子量8500、酸価215)3.0%、顔料(ピグメントイエロー155)15%、残部としてイオン交換水を加えた混合液をプレミックスした後、0.5mmのジルコニアビーズを体積率で50%充填したサンドグラインダーを用いて分散し、顔料の含有量が15%の顔料分散液を調製した。この顔料分散体に含まれる顔料粒子の平均粒子径は、122nmであった。なお、粒径測定はマルバーン社製ゼータサイザ1000HSにより行った。

10

【0079】

《水溶性アクリル樹脂の合成》

滴下ロート、窒素導入官、還流冷却官、温度計および攪拌装置を備えたフラスコにメチルエチルケトン50gを加え、窒素バブリングしながら、75℃に加熱した。そこへ、メタクリル酸メチルを87.2g、アクリル酸を7.8g、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を5g、メチルエチルケトン50g、開始剤(AIBN)500mgの混合物を滴下ロートより3時間かけ滴下した。滴下後さらに6時間、加熱還流した。放冷後、減圧下加熱しメチルエチルケトンを留去した。

20

【0080】

イオン交換水100mlに対して、モノマーとして添加したアクリル酸の1.05倍モル相当のジメチルアミノエタノールを溶解した液に上記重合体残渣を溶解した。イオン交換水で調整し、固形分30%の水溶性アクリル樹脂水溶液A-1を得た。次に、モノマー組成と量を表1に示すように変更した以外は、上記水溶性アクリル樹脂水溶液A-1の調製と同様にして、固形分30%の水溶性アクリル樹脂水溶液A-2~A-4を調製した。

【0081】

【表1】

水溶性アクリル樹脂 番号	モノマー組成(g)				重量平均 分子量	酸化 (mgKOH/g)
	メタクリル酸メチル	アクリル酸	メタクリル酸*1			
A-1	87.2	7.8	—	5.0	10000	61
A-2	86.0	—	14.0	—	10000	78
A-3	80.0	—	15.0	5.0	10000	84
A-4	66.0	—	34.0	—	10000	190

30

*1:2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸

【0082】

《水性インクジェットインクの調製》

(インク1の調製)

上記調製した顔料分散体の26.7部を攪拌しながら、上記作製した固形分30%の水溶性アクリル樹脂水溶液A-1の13.3部を添加し、次いで、下記に示す各添加剤を順次添加して、インク組成物を調製した後、0.8μmのフィルターによりろ過してインク1を得た。なお、調製したインク1の25℃における粘度は、9.2mPa・sであった。

40

【0083】

顔料分散体	26.7部
水溶性樹脂水溶液A-1(固形分30%)	13.3部
1,2-ヘキサンジオール	8.0部
トリプロピレングリコールモノメチルエーテル	12.0部
プロピレングリコール	10.0部

50

シリコン系界面活性剤（信越化学工業製、KF-351A） 0.3部
 イオン交換水 全量が100部となる量
 （インク2～16の調製）

上記インク1の調製において、水溶性アクリル樹脂の種類及び添加量、有機溶剤の種類及び添加量、顔料の種類を、表2に記載の構成に変更した以外は同様にして、インク2～16を調製した。なお、各インクにおける有機溶剤の添加量は、インク1に対する粘度の値が、±10%の範囲になるように調整した。

【0084】

なお、表2に略称にて記載した各添加剤の詳細は、以下の通りである。

【0085】

水溶性有機溶剤

1, 2-HDO：1, 2-ヘキサジオール
 TP GME：トリプロピレングリコールモノメチルエーテル
 DP GME：ジプロピレングリコールモノメチルエーテル
 PG PE：プロピレングリコールモノプロピルエーテル
 DE GBE：ジエチレングリコールモノブチルエーテル
 PG：プロピレングリコール
 Gly：グリセリン

顔料

PY 155；C.I.ピグメントイエロー155
 PB 15：4；C.I.ピグメントブルー15：4

《インクの評価》

上記調製した各インクについて、下記の方法に従って各評価を行った。なお、インク1～16について、プレート法で測定した表面張力は26～28mN/mの範囲であり、動的光散乱法により測定した顔料の平均分散粒子径は95～150nmの範囲であった。

【0086】

（Decapの評価）

ドロップオンデマンドピエゾ方式のインクジェットヘッド（ノズル数512（256×2列）、ノズル口径39μm、ノズル間隔70.5μm（141μm×2列））を搭載したインクジェットプリンタに各インクを装填した。次いで、ヘッド走査速度200mm/秒、インク液滴体積42pl、記録密度360×360dpiの条件で、記録媒体上に35×35mmの正方形画像を1走査で記録した。画像から5mm間隔をあけた位置にインクジェットヘッドを20秒間停止した後、同様に正方形画像を隣接して記録した。同様にして、ヘッドの停止時間を1分および3分に変更して5mm間隔で隣接する正方形画像を記録した（合計5つの5mm間隔で隣接する正方形画像）。なお、本発明でいうdpiとは、2.54cmあたりのドット数を表す。

【0087】

なお、プリント開始から画像形成した後の3分間は、記録媒体を裏面からヒーター加熱して、記録媒体の表面温度を50±2℃に制御した。記録媒体の表面温度は、非接触温度計（IT-530N形、（株）堀場製作所社製）を用いて測定した。

【0088】

記録媒体としては、ポリ塩化ビニル製の記録媒体であるJT5929PM（Mactac社製）を用いた。

【0089】

以上のようにして形成した正方形画像を用いて、インクの異常出射による画像の端部の乱れが生じ始めるヘッド停止時間を求め、下記基準に従ってDecapを評価した。

【0090】

：ヘッド停止時間3分後でも画像の端部に乱れが観察されず、良好なプリント画像が得られる

：ヘッド停止時間1分後では画像の端部に乱れが観察されないが、3分後では若干の

10

20

30

40

50

乱れが観察される程度で実用上許容範囲である

×：ヘッド停止時間20秒後で画像の端部に乱れが観察され、実用上許容範囲外である
上記評価ランクにおいて、～が実用上好ましい範囲である。

【0091】

(画像乾燥性の評価)

上記と同様のインクジェットプリンタを用いて、ヘッド走査速度200mm/秒、インク液滴体積42pl、記録密度360×360dpiの条件で、ポリ塩化ビニル製の記録媒体であるJT5929PM(Mactac社製)に35×100mmの画像を1走査で記録した。なお、Decapの評価同様に記録媒体を裏面からヒーター加熱した。

【0092】

ヒーター加熱時間を1分、3分、10分とした各画像表面に普通紙(リコー社製フルカラーPPC用紙タイプ6000)を重ね、約3Nの荷重で指で擦り、下記基準に従って画像乾燥性を評価した。

【0093】

：ヒーター加熱時間3分で普通紙への色移りなし
：ヒーター加熱時間10分で普通紙への色移りなし
×：ヒーター加熱時間10分でも普通紙への色移りが認められる
上記評価ランクにおいて、～が実用上好ましい範囲である。

【0094】

(耐擦性の評価)

画像乾燥性の評価において作成した各記録画像について、23、55%相対湿度条件で12時間放置後、画像を乾いた木綿(カナキン3号)で擦り、下記基準に従って耐擦性を評価した。

【0095】

：50回以上擦っても画像はほとんど変化しない
：20～50回擦る間に、画像濃度が低下する
×：20回未満擦る間に、画像濃度が低下する
上記評価ランクにおいて、～が実用上好ましい範囲である。

【0096】

(斑耐性の評価)

画像乾燥性の評価において作成した各記録画像について、形成画像における斑の発生状態を目視評価し、下記の基準に従って斑耐性の評価を行った。

【0097】

：斑の発生が全く認めらず、良好な品質である
：部分的に斑が見られるが、実用上可能な範囲である
×：全面に斑が発生し、実用上許容範囲外の品質である
上記評価ランクにおいて、～が実用上好ましい範囲である。

【0098】

(インク保存性の評価)

調製した各インクを、ガラス瓶に密封した状態で、70℃で2週間保存した後、特開2002-363469号公報の図2に記載のストロボ発光方式のインク飛翔観察装置を用いて、吐出周期と発光周期を同期させCCDカメラにより、上記インクジェットプリンタより各インクの飛翔状態をモニターして、下記の基準に従って、インク保存性を評価とした。

【0099】

：2週間保存したインクにおいて、全ノズルで出射異常なし
：2週間保存したインクにおいて、飛翔方向の曲がりが見られるノズルが見られるが、実用上許容できる範囲である
×：2週間保存したインクにおいて、1個以上のノズルで目詰まりが発生し、実用上許容範囲外である。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2010-047660(JP,A)
特開2002-052804(JP,A)
特開2005-154549(JP,A)
特開平11-315485(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/326
B41J 2/01
B41M 5/00