

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5928027号
(P5928027)

(45) 発行日 平成28年6月1日 (2016.6.1)

(24) 登録日 平成28年5月13日 (2016.5.13)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 D 11/38 (2014.01)

C O 9 D 11/38

C O 9 D 11/322 (2014.01)

C O 9 D 11/322

C O 9 D 11/40 (2014.01)

C O 9 D 11/40

B 4 1 J 2/01 (2006.01)

B 4 1 J 2/01 5 O 1

B 4 1 M 5/00 (2006.01)

B 4 1 M 5/00 E

請求項の数 6 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2012-58510 (P2012-58510)
 (22) 出願日 平成24年3月15日 (2012.3.15)
 (65) 公開番号 特開2013-189597 (P2013-189597A)
 (43) 公開日 平成25年9月26日 (2013.9.26)
 審査請求日 平成26年11月5日 (2014.11.5)

(73) 特許権者 000222118
 東洋インキ S C ホールディングス株式会社
 東京都中央区京橋三丁目7番1号
 (73) 特許権者 711004436
 東洋インキ株式会社
 東京都中央区京橋二丁目7番19号
 (72) 発明者 杉原 真広
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
 インキ株式会社内
 (72) 発明者 高橋 征寿
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
 インキ株式会社内
 (72) 発明者 依田 純
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
 インキ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用水性インキ

(57) 【特許請求の範囲】

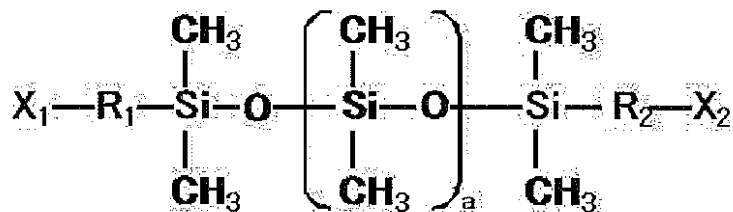
【請求項1】

少なくとも水、顔料、水溶性有機溶剤、バインダー樹脂及びシリコン系界面活性剤を2種以上含むインクジェット記録用水性インキにおいて、前記シリコン系界面活性剤のうち、少なくとも1種類は一般式(1)で表されるシリコン系界面活性剤であり、少なくとも1種類は一般式(3)で表されるシリコン系界面活性剤であり、前記一般式(1)及び(3)で表されるシリコン系界面活性剤の含有量の合計が一般式(5)の関係を満たすことを特徴とするインクジェット記録用水性インキ。

(ただし、インクジェット記録用水性インキが、紫外線硬化型インクジェット記録用である場合を除く。)

一般式(1)

【化 1】



10

(式中 R_1 、 R_2 は炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基であり、 X_1 、 X_2 は一般式 (2) で表されるポリエーテル (ポリオキシアルキレン) 基である。)

一般式 (2)

【化 2】

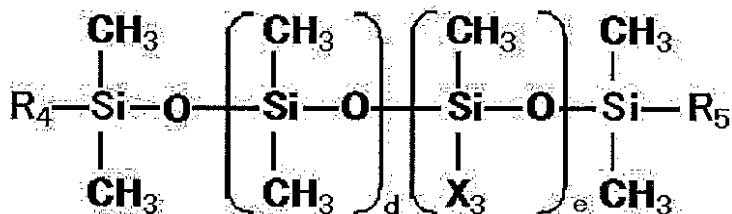


20

(式中、 R_3 は水素原子または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基または (メタ) アクリル基であり、EO はエチレンオキシド基であり、PO はプロピレンオキシド基であり、 b が 1 以上の整数であり、 c が 0 以上の整数であり、さらに $b + c$ が 1 以上の整数である。EO、PO の順序についてはランダムであってよい。式中 a は 10 以上 80 以下の整数を表す。)

一般式 (3)

【化 3】



30

(式中 R_4 、 R_5 は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、 X_3 は一般式 (4) で表されるポリエーテル (ポリオキシアルキレン) 基である。)

一般式 (4)

【化 4】



40

(式中、 R_6 は炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基であり、 R_7 は水素原子または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、EO はエチレンオキシド基であり、PO はプロピレンオキシド基であり、 f が 1 以上の整数であり、 g が 0 以上の整数であり、さらに $f + g$ が 1 以上の整数である。EO、PO の順序についてはランダムであってよい。式中 d 及び e は 1 以上の整数

50

であり、 $d + e$ は 3 以上 50 以下の整数を表す。)

一般式 (5)

$$5 < (A / B) \times 100$$

(A = 前記一般式 (1) 及び (3) で表されるシリコン系界面活性剤の含有量の合計、 B = 前記シリコン系界面活性剤を除く不溶性物質の含有量の合計)

【請求項 2】

前記水溶性有機溶剤としてアルカンジオール類、グリコールエーテル類から選ばれる少なくとも一種以上を含むことを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット記録用水性インキ。

10

【請求項 3】

前記アルカンジオール類が炭素数 3 ~ 6 の 1, 2 - アルカンジオールである請求項 2 記載のインクジェット記録用水性インキ。

【請求項 4】

前記グリコールエーテル類が(ポリ)アルキレングリコールモノ(またはジ)アルキルエーテルである請求項 2 または 3 記載のインクジェット記録用水性インキ。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 いずれか記載のインクジェット記録用水性インキからなるインキセットであって、
かつ、シアンインキ、マゼンタインキ、イエローインキ、ブラックインキを含む 4 色以上のインキセット。

20

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 いずれか記載のインクジェット記録用水性インキで印刷してなる印刷物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、疎水性の高い難吸収基材に対する印刷適性に優れ、長期間保管した後もインキの表面張力の変化が少なく濡れ性などの印刷適性が経時劣化することのないインクジェット記録用水性インキに関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

従来、インクジェットインクプリンターを用いて難吸収基材上に画像形成するためには、乾燥性の良好なインキが求められていた。特に産業用途として使用されているポリ塩化ビニルシートはインキが吸収し難く、高生産性が求められることから溶剤インキや UV 硬化型インキなどの速乾性を有するインキが使用されていることが多かった。しかしながら、溶剤インキは乾燥時に揮発する溶剤の臭気や有害性が環境に影響することが懸念され、UV インキは使用するモノマーによっては皮膚に対して強い刺激性を与えるものや臭気を有するものが多く、インキを扱う作業者に対しての問題があった。近年、環境に対する影響が少なく、作業者に対して安全なインキが求められており、家庭やオフィスなどの屋内用途のみならず、屋外広告看板などの産業用途向けインクジェットインクプリンターにも水性インキの開発が進められてきている。

40

【0003】

水性インキの乾燥機構は、インキが基材へ着弾後、基材への浸透と蒸発に分類されるが、浸透の寄与が非常に大きく、産業用途として使用されているポリ塩化ビニルシートなどの疎水性が高い難吸収基材は浸透が遅いため、多色印刷の場合はインキが混色して鮮明な画像を形成できない、印刷速度を上げられない等の問題があった。

【0004】

インクジェット用の水性インキとしては特許文献 1、2 のように普通紙や写真用紙のような専用紙用途へのインクの開発が古くからなされている。しかし、産業用途などに使用

50

されるような難吸収性の印刷基材に対しては、十分な印刷品質をもった印刷物を得ることはできず、実用上使用することができなかった。これは難吸収性の基材に対して水性インキは濡れ広がり難いことと、基材へのインキの浸透が起こりづらくドット同士が滲んでしまうことが原因である。

【 0 0 0 5 】

難吸収性の基材に対して画像形成させる水性インキとして、特定の水溶性有機溶剤や共重合樹脂を用いることでポリ塩化ビニルシートのような難吸収基材に対してインキが着弾後、乾燥時のインキの増粘効果により滲みを抑えた優れた画像が得られることが特許文献3に挙げられている。しかしながら、基材に対する濡れ性が不十分なため、印字部において白抜け等が生じる問題があった。また、使用しているシリコン系界面活性剤の安定性が悪く、長期間保管した後に、インキの表面張力が変化し、濡れ性などの印刷適性が経時劣化する問題があった。

10

【 0 0 0 6 】

特許文献4には、HLB値が異なる2種以上のポリシロキサン系界面活性剤を使用することで光沢性や鮮映性などの印刷品質を向上できることが記載されている。しかしながら、写真用紙などのインキ受容層を有する吸収性基材に対して優れた印刷品質が得られても、難吸収基材に対しては濡れ性が乏しく、優れた印刷品質を達成できなかった。また、特許文献3と同様に、使用しているシリコン系界面活性剤の安定性が悪く、インキの表面張力が経時変化する問題があった。

【 0 0 0 7 】

20

さらに、特許文献5には、特定構造を有する界面活性剤を使用することで長期保管した後の表面張力の経時変化や印刷品質の劣化を抑制できることが記載されている。しかしながら、インキの表面張力が高いため、普通紙などの紙系吸収基材に対して優れた印刷品質を維持できても、ポリ塩化ビニルシートのような疎水性の高い難吸収基材に対しては、濡れ性が不十分なため、優れた印刷品質が得られなかった。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 特許第 4 7 6 4 5 6 2 号

【 特許文献 2 】 特許第 3 9 9 4 7 3 4 号

30

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 9 - 2 3 5 3 2 2 号

【 特許文献 4 】 特許第 4 1 3 8 5 9 3 号

【 特許文献 5 】 特許第 3 8 5 8 7 9 3 号

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

本発明の目的は、疎水性の高い難吸収基材に対する印刷適性に優れ、長期間保管した後もインキの表面張力の変化が少なく濡れ性などの印刷適性が経時劣化することのないインクジェット記録用水性インキを提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

40

【 0 0 1 0 】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

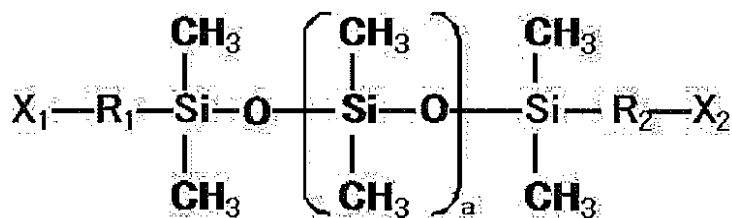
即ち、本発明は、少なくとも水、顔料、水溶性有機溶剤、バインダー樹脂及びシリコン系界面活性剤を2種以上含むインクジェット記録用水性インキにおいて、前記シリコン系界面活性剤のうち、少なくとも1種類は一般式(1)で表されるシリコン系界面活性剤であり、少なくとも1種類は一般式(3)で表されるシリコン系界面活性剤であり、前記一般式(1)及び(3)で表されるシリコン系界面活性剤の含有量の合計が一般式(5)の関係を満たすことを特徴とするインクジェット記録用水性インキに関する。

(ただし、インクジェット記録用水性インキが、紫外線硬化型インクジェット記録用である場合を除く。)

50

一般式 (1)

【化 1】

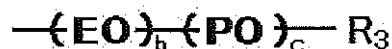


10

(式中 R_1 、 R_2 は炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基であり、 X_1 、 X_2 は一般式 (2) で表されるポリエーテル (ポリオキシアルキレン) 基である。)

一般式 (2)

【化 2】

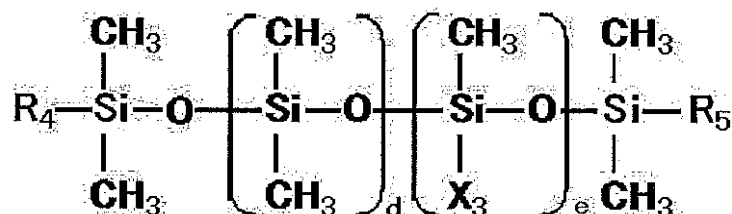


20

(式中、 R_3 は水素原子または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基または (メタ) アクリル基であり、 EO はエチレンオキシド基であり、 PO はプロピレンオキシド基であり、 b が 1 以上の整数であり、 c が 0 以上の整数であり、さらに $b + c$ が 1 以上の整数である。 EO 、 PO の順序についてはランダムであってよい。式中 a は 10 以上 80 以下の整数を表す。)

一般式 (3)

【化 3】



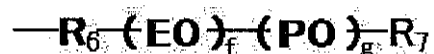
30

(式中 R_4 、 R_5 は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、 X_3 は一般式 (4) で表されるポリエーテル (ポリオキシアルキレン) 基である。)

40

一般式 (4)

【化 4】



【 0 0 1 1 】

(式中、 R_6 は炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基であり、 R_7 は水素原子または炭素数 1 ~ 6 の

50

アルキル基であり、E Oはエチレンオキシド基であり、P Oはプロピレンオキシド基であり、f が1以上の整数であり、g が0以上の整数であり、さらにf + g が1以上の整数である。E O、P Oの順序についてはランダムであってよい。式中d 及びe は1以上の整数であり、d + e は3以上50以下の整数を表す。)

【0012】

一般式(5)

$$5 < (A/B) \times 100$$

(A = 前記一般式(1)及び(3)で表されるシリコン系界面活性剤の含有量の合計、B = 前記シリコン系界面活性剤を除く不溶性物質の含有量の合計)

10

【0013】

また、前記水溶性有機溶剤としてアルカンジオール類、グリコールエーテル類から選ばれる少なくとも1種以上を含むことを特徴とするインクジェット記録用水性インキに関する。

【0014】

また、前記アルカンジオール類が炭素数3~6のアルカンジオールであるインクジェット記録用水性インキに関する。

また、前記グリコールエーテル類が(ポリ)アルキレングリコールモノ(またはジ)アルキルエーテルであるインクジェット記録用水性インキに関する。

20

【0015】

また、上記発明のインクジェット記録用水性インキからなるインキセットであって、かつ、シアンインキ、マゼンタインキ、イエローインキ、ブラックインキを含む4色以上のインキセットに関する。

さらに、上記発明のインクジェット記録用水性インキで印刷してなる印刷物に関する。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、疎水性の高い難吸収基材に対する印刷適性に優れ、長期間保管した後もインキの表面張力の変化が少なく濡れ性などの印刷適性が経時劣化することのないインクジェット記録用水性インキを提供することが可能となる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下に、好ましい実施の形態を挙げて、本発明のインクジェット記録用水性インキについて説明する。

本発明のインクジェット記録用水性インキは、上記構造を有するシリコン系界面活性剤を2種以上含むことを特徴とする。先ず、本発明を特徴づけるシリコン系界面活性剤について説明する。

【0018】

一般的に、疎水性の高い難吸収性基材に対して印刷を行う場合には、インキが基材上で十分な濡れ性を有することが重要である。これは、インキが基材上に着弾した後、十分に濡れ広がることで、ドットの表面積が高くなり、浸透及び蒸発による乾燥を促進させることが可能となる。十分な濡れ性を有することで、インキを十分に乾燥させ、基材上で定着させることが可能となる。

40

【0019】

印刷基材上におけるインキの濡れ広がりが不十分な場合、印字部におけるインキ埋まりが悪く、白抜け等の問題が発生する。また、広がりが不十分なためインキが十分に乾燥せず、基材上でドット同士が融着してしまい、色間の混色、滲み等の問題が生じてしまう。このような問題を解決するには、印刷基材上におけるインキの濡れ性を向上させることが必要不可欠である。

50

【 0 0 2 0 】

一般的に、印刷基材上におけるインキの濡れ性は、インキの表面張力と印刷基材の表面張力に依存する。インキの表面張力が印刷基材の表面張力よりも高い場合には、濡れ不良が起こり、印字部におけるインキ埋まりが悪く、白抜け等の問題が生じてしまう。即ち、印刷基材上で十分な広がり为确保するためには、インキの表面張力が印刷基材の表面張力よりも十分に低いことが必要である。また、ポリ塩化ビニルシートなどの疎水性の高い難吸収性基材は表面張力が低く、基材表面を濡らすことは容易ではないため、インキの表面張力を十分低く保つことが重要となる。

特に、水は水素結合により水分子同士が強く結びついているため、溶媒の中でも極めて表面張力が高いことから、疎水性の高い基材上で水性インキの濡れ性を十分確保するのは非常に難しい。

10

【 0 0 2 1 】

インキの表面張力を調整するには、界面活性剤を用いることが一般的であり、中でもシリコン系界面活性剤は、インキの表面張力を十分に下げる目的で使用されることが多く、表面張力を調整するために有効な界面活性剤である。

【 0 0 2 2 】

シリコン系界面活性剤はポリシロキサン骨格を有する界面活性剤であり、その特性はポリシロキサンの構造に由来する。一般的にシロキサンユニット(- Si - O -)で形成される主鎖の長さにより、表面張力の低下能を制御することが知られている。シロキサン主鎖が短くなる程、インキ中の相溶性が向上し、表面張力を低下させることが可能となる。また、シロキサン主鎖が長くなり、分子量が増えていくと、インキ中の相溶性が悪くなり、それほど表面張力を下げなくなる。

20

【 0 0 2 3 】

また、用途に合わせてシリコンの相溶性を制御する際に、シロキサンユニット(- Si - O -)に対し、側鎖または末端に相当する部位を有機変性させることが可能である。これらを有機変性することにより、溶媒やインキの使用原料に親和性のあるシリコン系化合物を得ることができる。有機変性にはポリエーテル、ポリエステル、ベンゼン環を有するアラルキルなど各種可能である。またエポキシ、アクリル基などの反応性基を導入することも可能である。

【 0 0 2 4 】

水性のインキに使用する場合には、シリコン系界面活性剤自体を高極性にする必要がある。一般的には、ポリエチレンオキサイドまたはポリプロピレンオキサイドを用いたポリエーテル変性が用いられる。シリコン部分は疎水性なのでポリエーテル部分が水に配向することになる。

30

【 0 0 2 5 】

しかしながら、水性のインキに使用する場合、上記したシリコン系界面活性剤の構造によっては、インキを長期保管した後に表面張力が上昇し、基材上の濡れ性が経時で低下してしまう問題がしばしば起こる。特に、溶媒やインキの使用原料に対し高い相溶性を有するシリコン系界面活性剤を使用した場合、インキの表面張力を十分に低くすることは可能であるが、インクを長期間保管した後に表面張力が著しく上昇し、濡れ性が経時で低下してしまう問題が起こる。この原因については定かではないが、相溶性の高いもの程、インキを長期保管している間に、界面活性剤自身が水中で分散している顔料や樹脂微粒子などの不溶性物質の界面に吸着し、インキと接する気液界面や基材との界面に配向していた界面活性剤の量が減少することで起きているものと考えられる。

40

【 0 0 2 6 】

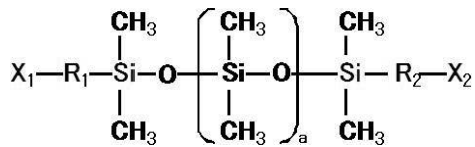
長期保管における水性インキの表面張力の安定性向上のため、本発明者らはシリコン系界面活性剤の構造と表面張力の経時変化の関係性について検討を行い、一般式(1)で表されるシリコン系界面活性剤を用いることで、水性インキの表面張力の経時変化を抑制し、経時での基材上における濡れ性の低下を抑えられることを見出した。

【 0 0 2 7 】

50

一般式 (1)

【化 1】



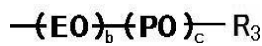
(式中 R_1 、 R_2 は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、 X_1 、 X_2 は一般式 (2) で表されるポリエーテル (ポリオキシアルキレン) 基である。)

【 0 0 2 8 】

10

一般式 (2)

【化 2】



【 0 0 2 9 】

(式中、 R_3 は水素原子または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基または (メタ) アクリル基であり、EO はエチレンオキシド基であり、PO はプロピレンオキシド基であり、 b が 1 以上の整数であり、 c が 0 以上の整数であり、さらに $b + c$ が 1 以上の整数である。EO、PO の順序についてはランダムであってよい。式中 a は 10 以上 80 以下の整数を表す。)

【 0 0 3 0 】

表面張力や濡れ性の経時変化を抑制できる原因については定かではないが、上記一般式 (1) で表されるシリコン系界面活性剤を用いることで溶媒や他の使用原料に対する相溶性が制御され、顔料や水分散性樹脂微粒子等の界面に対する界面活性剤の吸着が抑えられているものと推察される。

20

【 0 0 3 1 】

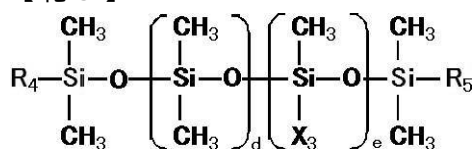
さらに、上記一般式 (1) で表されるシリコン系界面活性剤は、下記一般式 (3) で表されるシリコン系界面活性剤と併用することで、各々の界面活性剤を単独で使用した場合よりも、ポリ塩化ビニルシートなどの疎水性の高い難吸収基材に対する濡れ性が大幅に向上し、印字部において白抜けの少ない優れた印刷適性が得られることが本発明者らの検討により明らかとなった。

【 0 0 3 2 】

30

一般式 (3)

【化 3】



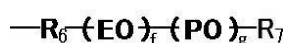
【 0 0 3 3 】

(式中 R_4 、 R_5 は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、 X_3 は一般式 (4) で表されるポリエーテル (ポリオキシアルキレン) 基である。)

一般式 (4)

40

【化 4】



【 0 0 3 4 】

(式中、 R_6 は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、 R_7 は水素原子または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、EO はエチレンオキシド基であり、PO はプロピレンオキシド基であり、 f が 1 以上の整数であり、 g が 0 以上の整数であり、さらに $f + g$ が 1 以上の整数である。EO、PO の順序についてはランダムであってよい。式中 d 及び e は 1 以上の整数であり、 $d + e$ は 3 以上 50 以下の整数を表す。)

【 0 0 3 5 】

上記一般式 (3) で表されるシリコン系界面活性剤は水系溶媒に対して、相溶性が良好

50

なため、インキの表面張力を調整する目的で使用されることが多く、表面張力を十分に下げのために有効な界面活性剤である。しかしながら、一般式(3)で表されるシリコン系界面活性剤を単独もしくは複数使用した場合、顔料や水分散性樹脂微粒子などの不溶性物質との共存下では、インキの表面張力が経時変化したり、基材に対する濡れ性が経時で低下したりする問題が起こる。

【0036】

上記一般式(3)で表されるシリコン系界面活性剤を使用した場合でも、上記一般式(1)で表されるシリコン系界面活性剤と併用することで、表面張力の変化を少なくし、疎水性の高い難吸収基材上において優れた濡れ性を維持できることが本発明者らの検討により明らかとなり、本発明に至った。

10

【0037】

また、ポリ塩化ビニルシートなどの疎水性の高い難吸収基材に対して優れた濡れ性を有し、インキの表面張力や濡れ性等の経時変化を少なくするという観点から、上記一般式(1)及び(3)で表されるシリコン系界面活性剤の含有量の合計は一般式(5)の関係を満たすことが好ましい。

【0038】

一般式(5)

$$5 < (A/B) \times 100$$

(A = 前記一般式(1)及び(3)で表されるシリコン系界面活性剤の含有量の合計、B = 前記シリコン系界面活性剤を除く不溶性物質の含有量の合計)

20

【0039】

上記一般式(5)に記載の不溶性物質とは、水性インキへの溶解度が低い固体物質のことである。例えば、顔料や水分散性樹脂微粒子などの固体物質が挙げられる。また、含有量とはインキ組成中の重量部を表す。

【0040】

上記一般式(5)の関係を満たすことでインキを長期間保管した後でも、表面張力の変化を抑え、印刷品質を維持することができる。これは、上記式を満たすことにより、界面活性剤がある程度、顔料や水分散性樹脂微粒子などの不溶性物質の界面に吸着しても、余剰の界面活性剤が存在することによりインキと接する気液界面や基材界面への配向を補い、表面張力の変化や基材に対する濡れ性の低下を抑制することが可能であるためである。上記一般式(5)の関係を満たさない場合、難吸収基材に対する濡れ性が乏しく、優れた印刷適性が得られない。また、インキの表面張力や濡れ性が経時変化するため好ましくない。

30

【0041】

さらに、難吸収基材上での濡れ性を向上し、表面張力と濡れ性の経時変化をより少なくするという観点から上記一般式(5)で示されるシリコン系界面活性剤の含有量の合計は、 $8 < (A/B) \times 100$ の関係を満たすことがより好ましい。

【0042】

上記一般式(1)及び(3)で表されるシリコン系界面活性剤の比率は特に限定されないが、インキの表面張力の変化を少なくするという観点から、上記一般式(1)で表されるシリコン系界面活性剤と上記一般式(3)で表されるシリコン系界面活性剤の含有量の重量比が1:1~10:1であることが好ましい。重量比が1:1未満になるとインキの表面張力の変化を少なくするという本発明の目的とする効果が小さくなる場合がある。

40

【0043】

また、上記一般式(1)及び(3)で表されるシリコン系界面活性剤の含有量の合計は難吸収基材上で十分な濡れ性を確保するという観点から0.5重量%以上2重量%以下であることが好ましい。含有量が2重量%を超えてしまうとインキの粘度安定性を損なう可能性がある。

【0044】

上記一般式(1)で表されるシリコン系界面活性剤は、水系溶媒に対する相溶性を低下

50

させ、表面張力や濡れ性の経時変化を小さくするという観点から、 a は 10 以上 80 以下の整数であることが好ましい。

上記一般式 (1) で表されるシリコン系界面活性剤の市販品の具体例としては、東レ・ダウコーニング社製の BY16-201、SF8427、ビックケミー社製の BYK-333、BYK-UV3500、エボニック デグサ社製の TEGO GLIDE 410、TEGO GLIDE 432、TEGO GLIDE 435、TEGO GLIDE 440、TEGO GLIDE 450 等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0045】

上記一般式 (3) で表されるシリコン系界面活性剤は、水系溶媒に対する相溶性を向上させ、インキの表面張力を十分に下げるという観点から、 $d + e$ は 3 以上 50 以下の整数であることが好ましい。

10

上記一般式 (3) で表されるシリコン系界面活性剤の市販品の具体例としては、東レ・ダウコーニング社製の SF8428、FZ-2162、8032 ADDITIVE、SH3749、FZ-77、L7001、L-7002、FZ-2104、FZ-2110、FZ-2123、SH8400、SH3773M、ビックケミー社製の BYK-345、BYK-346、BYK-347、BYK-348、エボニック デグサ社製の TEGO WET 250、TEGO WET 260、TEGO WET 270、TEGO WET 280、信越化学工業社製の KF-351A、KF-352A、KF-353、KF-354L、KF-355A、KF-615A、KF-640、KF-642、KF-643 等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

【0046】

本発明で用いられる上記のシリコン系界面活性剤を 2 種以上併用することにより、疎水性の高い難吸収基材上において優れた濡れ性を有するだけでなく、インキの表面張力の安定性を十分に確保できる。

【0047】

長期保管後に表面張力が上昇してしまうと、印刷基材に対する濡れ性が低下し、印字部における白抜け等の問題に繋がる。また、長期保管前後でインキの表面張力が異なると、表面張力の高低差によりインキが流れてしまい、色間において混色・滲み等の問題が発生してしまう。プリンターに搭載されたインキの交換時期は、各色の使用頻度によっても異なるため、新旧異なるインキにおいて各色間の表面張力は常に安定で高低差がないことが好ましい。

30

【0048】

インキの長期保管にける実使用上必要な表面張力の安定性としては、50 6 週間の経時促進試験にて下記一般式 (6) で示されるインキの表面張力変化率が 5 % 未満であることが好ましい。

【0049】

(一般式 (6))

表面張力変化率 (%) = (経時試験前後の表面張力差) / (経時試験前の表面張力)

【0050】

上記したインキの表面張力変化率が 5 % 以上である場合、長期保管後において印字部の白抜け・色間の滲みが発生し、優れた印刷品質が得られないため好ましくない。

40

【0051】

本発明のインキジェット記録用水性インキは、上記で説明したシリコン系界面活性剤の他に水、顔料、水溶性有機溶剤、バインダー樹脂を少なくとも含んでなるが、含有する各成分について説明する。

【0052】

<水>

本発明のインキジェット記録用水性インキに含まれる水としては、種々のイオンを含有する一般の水ではなく、イオン交換水 (脱イオン水) を使用するのが好ましい。

本発明で使用することができる水の含有量としては、インキの全重量の 20 ~ 80 重量

50

%、の範囲である。

【0053】

<顔料>

本発明の水性顔料インキに含まれる顔料としては、従来既知のものが使用できる。本発明で使用する事ができるシアンの顔料としては、例えば、C.I. Pigment Blue 1、2、3、15:3、15:4、16、22、C.I. Vat Blue 4、6等が挙げられる。

【0054】

本発明で使用する事ができるマゼンタの顔料としては、例えば、C.I. Pigment Red 5、7、12、22、23、31、48(Ca)、48(Mn)、49、52、53、57(Ca)、57:1、112、122;キナクリドン固溶体、146、147、150、238、269、C.I. Pigment Violet 19等が挙げられる。

【0055】

本発明で使用する事ができるイエローの顔料としては、例えば、C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 17, 20, 24, 74, 83, 86, 93, 94, 95, 109, 110, 117, 120, 125, 128, 137, 138, 139, 147, 148, 150, 151, 154, 155, 166, 168, 180, 185、213等が挙げられる。

【0056】

本発明で使用する事ができるブラックの顔料としては、ファーンズ法、チャネル法で製造されたカーボンブラック(C.I. Pigment Black 7)が挙げられる。例えば、これらのカーボンブラックであって、一次粒子径が11~40 μm (nm)、BET法による比表面積が50~400 m^2/g 、揮発分が0.5~10重量%、pH値が2乃至10等の特性を有するものが好適である。このような特性を有する市販品としては下記のもものが挙げられる。例えば、

No. 33、40、45、52、900、2200B、2300、MA7、MA8、MCF88(以上、三菱化学製)、RAVEN 1255(コロンビア製)、REGAL 330R、400R、660R、MOGUL L(以上、キャボット製)、Nipex 160IQ、Nipex 170IQ、Nipex 75、Printex 85、Printex 95、Printex 90、Printex 35、Printex U(以上、デグサ製)等があり、何れも好ましく使用することができる。

【0057】

本発明では上述した顔料に限定されるものではなく、その他の顔料を使用してオレンジ、グリーン、ホワイト等の特色や顔料を含まないクリアも組み合わせたインキセットとして使用することができる。

【0058】

本発明で使用する事ができる顔料の含有量としては、水性インキ組成中に重量比で0.1~10重量%の範囲である。

【0059】

<顔料分散樹脂>

本発明の水性顔料インキに含まれる顔料分散樹脂としては、従来既知のものが使用できるが、一般に、(メタ)アクリル酸共重合物が使用される。これは、顔料表面に吸着した(メタ)アクリル酸共重合物がイオン化した際の電荷反発により、水性溶媒中で、顔料どうしの電荷反発が起こり、安定した顔料分散状態を保つことができるためと考えられる。

【0060】

本発明では単色のインキだけではなく、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラックのインキを組み合わせた4色以上のインキセットとしても利用することができる。各色のインキについては特に組成を限定するものではないが、顔料以外の成分は全て同様の組成とすることが望ましい。同様の組成にすることで印刷時の乾燥速度や基材上での濡れ広がりを全

10

20

30

40

50

色均一にし、印刷品質を向上させることができる。

【0061】

< バインダー樹脂 >

さらに、本発明のインクジェット記録用水性インキは、印字物の塗膜耐性を高めるためにバインダー樹脂を用いることができる。バインダー樹脂としては水分散性樹脂微粒子を含有することが好ましい。水性インキのバインダー樹脂としては大別して水溶性樹脂と樹脂微粒子が知られているが、一般に樹脂微粒子は水溶性樹脂と比較して高分子量であり、高い耐性を実現することができる。また、樹脂微粒子はインキの粘度を低くすることができることから、インクジェットインキの耐性を高めるのに適していると言える。樹脂微粒子の種類としてはアクリル系、ウレタン系、スチレンブタジエン系、塩化ビニル系、ポリオレフィン系等が挙げられる。

10

【0062】

水性の樹脂微粒子のガラス転移点温度 (T_g) を高くすることで耐擦性、耐薬品性等の耐性を向上させることが可能であり、好ましくは $50 \sim 120$ 、より好ましくは $80 \sim 100$ の範囲である。 50 よりも低い場合には十分な耐性が得られず、実用にて印刷物から印刷が剥がれる場合がある。また、 120 よりも高い場合には塗膜が非常に硬くなり、印刷物を折り曲げた際に印刷面にワレ、ヒビが生じる場合がある。

【0063】

また、水性樹脂微粒子は印字物の塗膜耐性を高めるだけでなく、液滴が着弾した後に速やかに成膜し乾燥することで、ドット同士の滲みを抑制し、色間の混色や滲みが少ない優れた印刷品質を得ることができる。

20

上記したような水性の樹脂微粒子のインキ中における含有量は、固形分でインキの全重量の $3 \sim 20$ 重量% の範囲である。

【0064】

< 水溶性有機溶剤 >

【0065】

また、本発明の水性インキは、水溶性有機溶剤を含有することができる。上記構造を有するシリコン系界面活性剤と相溶性が良好なものを好適に用いることができる。優れた印刷品質を得るという観点から、水溶性有機溶剤としてアルカンジオール類、グリコールエーテル類から選ばれる少なくとも一種以上を含むことが好ましい。

30

【0066】

アルカンジオール類は、溶剤自体の浸透性は低いいため乾燥性に対する効果は少ないが、難吸収基材に対する濡れ性やインキの粘度安定性を向上させる目的で用いられる。溶剤自体の浸透性が低いため、基材上に留まりやすく、シリコン系界面活性剤が十分に基材表面に配向する時間を稼ぐことで濡れ性を向上させることが可能となる。また、溶剤自体の溶解性も低いため、顔料分散体に対しての影響も少なく、長期間保存しても十分な粘度安定性を得ることが可能である。

アルカンジオール類の具体例としては、1, 2 - プロパングジオール、1, 3 - プロパングジオール、1, 2 - ブタングジオール、1, 3 - ブタングジオール、1, 2 - ペンタングジオール、1, 5 - ペンタングジオール、1, 2 - ヘキサングジオール、1, 6 - ヘキサングジオール、2 - メチル - 2, 4 - ペンタングジオール等が挙げられる。アルカンジオール類の中でも1, 2 - プロパングジオール、1, 2 - ブタングジオール、1, 2 - ペンタングジオール、1, 2 - ヘキサングジオールといった炭素数 $3 \sim 6$ の1, 2 - アルカンジオールを使用するのが好ましい。

40

【0067】

本発明で利用できる上記アルカンジオール類のインキ組成中における含有量としては、難吸収基材上で優れた印刷適性を有するという観点から 10 重量% 以上 30 重量% 以下であることが好ましい。含有量が 10 重量% を下回るとインキの濡れ性が不十分となり、白抜け等が生じる可能性がある。また、含有量が 30 重量% を超えると難吸収基材上でインキの乾燥性が悪化し、ドットがつながりやすく優れた印刷適性が得られない可能性がある

50

。

【 0 0 6 8 】

グリコールエーテル類は、ポリ塩化ビニルシートのようなインキが吸収し難い基材に対して浸透性を有しており、インキの乾燥性を高める目的で用いられる。中でも（ポリ）アルキレングリコールモノ（またはジ）アルキルエーテルを用いることで難吸収基材上におけるドット同士の融着を抑えることが可能となる。

【 0 0 6 9 】

アルキレングリコールモノアルキルエーテルとしては、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メチルエーテル、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プロピルエーテル、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ペンチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、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プロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラ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メチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、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モノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、3 - メトキシ - 1 - ブタノール、3 - メトキシ - 3 - メチルブタノール等が挙げられる。

【 0 0 7 0 】

アルキレングリコールジアルキルエーテルとしては、例えばジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラ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メチルエチルエーテル、トリエチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリ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ブチルメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、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ジメチルエーテル等が挙げられる。

【 0 0 7 1 】

難吸収基材に対して浸透性を向上させ、ドット同士のつながりを抑えることで、色間の混色や滲みを低減するという観点から、グリコールエーテル類の中でもアルキレングリコールジアルキルエーテルを用いることがより好ましい。

本発明で利用できる上記グリコールエーテル類のインキ組成中における含有量としては15重量%以下であることが好ましい。含有量が15重量%を超えるとインキの乾燥性が高すぎてしまい、基材上におけるインキの濡れ広がりを損なう可能性がある。

【 0 0 7 2 】

また、難吸収基材上における印字部の白抜けを少なくし、ドット同士の滲みを抑制できる乾燥性を確保するために、上記グリコールエーテル類とアルカンジオール類を併用することが特に好ましい。

【 0 0 7 3 】

さらに、ポリ塩化ビニルシートなどの難吸収基材に対する浸透及び密着性を向上させる目的で、水溶性の含窒素系化合物を添加することもできる。

【 0 0 7 4 】

含窒素系化合物としては、2 - ピロリドン、N - メチルピロリドン、N - エチルピロリドン、3 - メチル - 2 - オキサゾリジノン、3 - エチル - 2 - オキサゾリジノン、N, N - ジメチル - 1 - メトキシプロピオンアミド、N, N - ジメチル - 1 - エトキシプロピオンアミド、N, N - ジメチル - 1 - ブトキシプロピオンアミド、N, N - ジメチル - 1 - ペントキシプロピオンアミド、N, N - ジメチル - 1 - ヘキソキシプロピオンアミド、N

、N - ジメチル - - ヘプトキシプロピオンアミド、N , N - ジメチル - - 2 - エチルヘキソキシプロピオンアミド、N , N - ジメチル - - オクトキシプロピオンアミド、N , N - ジエチル - - ブトキシプロピオンアミド、N , N - ジエチル - - ペントキシプロピオンアミド、N , N - ジエチル - - ヘキソキシプロピオンアミド、N , N - ジエチル - - ヘプトキシプロピオンアミド、N , N - ジエチル - - オクトキシプロピオンアミドなどが挙げられる。

【 0 0 7 5 】

本発明で用いられる水溶性有機溶剤のインキ組成中における含有量の合計は、20重量%以上40重量%以下の範囲であることが好ましい。水溶性有機溶剤の含有量の合計が20重量%よりも少ない場合、インキの乾燥性が良すぎてしまい、本発明のシリコン系界面活性剤による濡れ性を向上させる効果が小さくなる可能性がある。40重量%よりも多い場合、難吸収基材上でインキが乾燥し難くなり、ドット同士がつながってしまい、白抜けや混色しみ等が悪化する可能性がある。また、インキの保存安定性が実用に適さなくなる可能性がある。

【 0 0 7 6 】

< その他の成分 >

また、本発明のインキは、上記の成分の他に、必要に応じて所望の物性値を持つインクとするために、消泡剤、防腐剤等の添加剤を適宜に添加することができる。これらの添加剤の添加量の例としては、インキの全重量に対して、0.01～10重量%、好ましくは0.01～5重量%が好適である。

【 0 0 7 7 】

< インキの調製方法 >

上記したような成分からなる本発明のインキの調製方法としては、下記のような方法が挙げられるが、本発明は、これらに限定されるものではない。先ず初めに、顔料分散樹脂と、水とが少なくとも混合された水性媒体に顔料を添加し、混合攪拌した後、後述の分散手段を用いて分散処理を行い、必要に応じて遠心分離処理を行って所望の顔料分散液を得る。次に、必要に応じてこの顔料分散液に、水溶性溶剤、或いは、上記で挙げたような適宜に選択された添加剤成分を加え、攪拌、必要に応じて濾過して本発明のインキとする。

【 0 0 7 8 】

本発明のインキの調製方法においては、上記で述べたように、インキの調製に分散処理を行って得られる顔料分散液を使用するが、顔料分散液の調製の際に行う分散処理の前に、プレミキシングを行うのが効果的である。即ち、プレミキシングは、少なくとも顔料分散樹脂と水とが混合された水性媒体に顔料を加えて行えばよい。このようなプレミキシング操作は、顔料表面の濡れ性を改善し、顔料表面への分散剤の吸着を促進することができるため、好ましい。

【 0 0 7 9 】

上記した顔料の分散処理の際に使用される分散機は、一般に使用される分散機なら、如何なるものでもよいが、例えば、ボールミル、ロールミル、サンドミル、ビーズミル及びナノマイザー等が挙げられる。その中でも、ビーズミルが好ましく使用される。このようなものとしては、例えば、スーパーミル、サンドグラインダー、アジテータミル、グレンミル、ダイノーミル、パールミル及びコボルミル（何れも商品名）等が挙げられる。

【 0 0 8 0 】

さらに、上記した顔料のプレミキシング及び分散処理において、顔料分散樹脂は水のみ溶解もしくは分散した場合であっても、水溶性溶剤と水の混合溶媒に溶解もしくは分散した場合であっても良い。

【 0 0 8 1 】

本発明のインキは、インクジェット記録用であるので、顔料としては、最適な粒度分布を有するものを用いることが好ましい。即ち、顔料粒子を含有するインキをインクジェット記録方法に好適に使用できるようにするためには、ノズルの耐目詰り性等の要請から、最適な粒度分布を有する顔料を用いることが好ましい。所望の粒度分布を有する顔料を得

る方法としては、下記の方法が挙げられる。先に挙げたような分散機の粉碎メディアのサイズを小さくすること、粉碎メディアの充填率を大きくすること、処理時間を長くすること、粉碎後フィルタや遠心分離機等で分級すること、及びこれらの手法の組み合わせ等の手法がある。

【0082】

以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明する。なお、実施例中、「部」は、「重量部」を、「%」は、「重量%」を、それぞれ表す。

【0083】

<顔料分散樹脂の製造例>

ガス導入管、温度計、コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、トリエチレングリコールモノメチルエーテル93.4部を仕込み、窒素ガスで置換した。反応容器内を110に加熱して、ラウリルメタクリレート35.0部、スチレン35.0部、アクリル酸30.0部、およびV-601（和光純薬製）6.0部の混合物を2時間かけて滴下し、重合反応を行った。滴下終了後、さらに110で3時間反応させた後、V-601（和光純薬製）0.6部を添加し、さらに110で1時間反応を続けて、顔料分散樹脂1の溶液を得た。顔料分散樹脂1の重量平均分子量は約16000であった。

さらに、室温まで冷却した後、ジメチルアミノエタノール37.1部添加し中和した。これは、アクリル酸を100%中和する量である。さらに、水を200部添加し、水性化した。これを1gサンプリングして、18020分加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に水性化した樹脂溶液の不揮発分が20%になるように水を加えた。これより、顔料分散樹脂1の不揮発分が20%の水性化溶液を得た。

【0084】

<顔料分散液の調製>

下記顔料を20部、顔料分散樹脂1の水溶液を42.9部、水37.1部をマヨネーズ瓶に仕込み、ディスペーで予備分散した後、分散メディアとして直径0.5mmのジルコニアビーズ1800gを充填した容積0.6Lのダイノミルを用いて2時間本分散を行い、顔料分散液を得た。このとき、顔料と顔料分散樹脂1の不揮発分の比率は、顔料/分散樹脂（不揮発分）=7/3となっている。下記に顔料分散液の調製に使用した顔料種について示す。

- ・C.I. Pigment Blue 15:3（シアン顔料分散液の調製に使用）
- ・C.I. Pigment Red 122（マゼンタ顔料分散液の調製に使用）
- ・C.I. Pigment Yellow 120（イエロー顔料分散液の調製に使用）
- ・C.I. Pigment Black 7（ブラック顔料分散液の調製に使用）

【0085】

<水分散性樹脂微粒子の製造例>

攪拌器、温度計、滴下ポート、還流器を備えた反応容器に、イオン交換水40部と界面活性剤としてアクアロンKH-10（第一工業製薬製）0.2部とを仕込み、別途、2-エチルヘキシルアクリレート10部、メチルメタクリレート57部、スチレン30部、ジメチルアクリルアミド2部、メタクリル酸1部、イオン交換水53部および界面活性剤としてアクアロンKH-10（第一工業製薬製）1.8部をあらかじめ混合しておいたプレエマルジョンのうちの1%をさらに加えた。内温を60に昇温し十分に窒素置換した後、過硫酸カリウムの5%水溶液10部、および無水重亜硫酸ナトリウムの1%水溶液20部の10%を添加し重合を開始した。反応系内を60で5分間保持した後、内温を60に保ちながらプレエマルジョンの残りと過硫酸カリウムの5%水溶液、および無水重亜硫酸ナトリウムの1%水溶液の残りを1.5時間かけて滴下し、さらに2時間攪拌を継続した。不揮発分測定にて転化率が98%を超えたことを確認後、温度を30まで冷却した。ジエチルアミノエタノールを添加して、pHを8.5とし、さらにイオン交換水で不揮発分を40%に調整して樹脂微粒子水分散体を得た。得られた樹脂微粒子水分散体を水分散性樹脂微粒子1とした。水分散性樹脂微粒子1の計算上のガラス転移点温度は80である。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 6 】

実施例、比較例として使用するシリコン系界面活性剤について以下に示す。

<一般式(1)で表されるシリコン系界面活性剤>

- ・ B Y K - 3 3 3 (ビックケミー社製)
- ・ B Y K - U V 3 5 0 0 (ビックケミー社製)
- ・ T E G O G L I D E 4 4 0 (エボニック デグサ社製)

<一般式(3)で表されるシリコン系界面活性剤>

- ・ T E G O W E T 2 6 0 (エボニック デグサ社製)
- ・ T E G O W E T 2 7 0 (エボニック デグサ社製)

<非シリコン系界面活性剤>

- ・ サーフイノール 4 6 5 (エアー プロダクツ ジャパン社製)

【 0 0 8 7 】

<実施例 1 ~ 2 2 及び比較例 1 ~ 9 >

表 1 及び 2 に記載した組成に従い、インクジェットインキを調製した。具体的には、上記の方法で調製した顔料分散液、その他の原料を表 1 及び 2 に記載した組成に従いマヨネーズ瓶に仕込み、ハイスピードミキサーにて攪拌混合した。そして、1 μm および 0.45 μm のメンブランフィルターにて濾過し、インクジェットインキを得た。調製したシアアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの 4 色のインキを 1 組のインキセットとし、組成の異なる実施例 1 ~ 2 2、比較例 1 ~ 9 のインキセットを得た。これらのインキセットを用いて以下の評価を行った。

【 0 0 8 8 】

調製したインキの評価方法について下記に示す。

【 0 0 8 9 】

<評価 1 : 粘度の安定性評価>

実施例 1 ~ 2 2、比較例 1 ~ 9 で得られたインキの粘度を E 型粘度計(東機産業社製 T V E - 2 0 L)を用いて、25 において回転数 5 0 r p m という条件で測定した。このインキを 5 0 の恒温機に保存し、経時促進させた後、経時前後でのインキの粘度変化を評価した。評価基準は下記のとおりであり、A A、A、B 評価が実用可能領域である。

<評価基準>

- A A : 1 0 週間保存後の粘度変化率が ± 5 % 未満
- A : 8 週間保存後の粘度変化率が ± 5 % 未満
- B : 6 週間保存後の粘度変化率が ± 5 % 未満
- C : 6 週間保存後の粘度変化率が ± 5 % 以上

【 0 0 9 0 】

<評価 2 : 表面張力値の安定性評価>

実施例 1 ~ 2 2、比較例 1 ~ 9 で得られたインキの表面張力値を C B V P - Z (協和界面科学社製)を用いて測定した。このインキを 5 0 の恒温機に保存し、経時促進させ、経時試験前後でのインキの表面張力の変化を評価した。評価基準は下記のとおりである。

A A、A、B 評価が実用可能領域である。

<評価基準>

- A A : 1 0 週間保存後の表面張力変化率が ± 5 % 未満
- A : 8 週間保存後の表面張力変化率が ± 5 % 未満
- B : 6 週間保存後の表面張力変化率が ± 5 % 未満
- C : 6 週間保存後の表面張力変化率が ± 5 % 以上
- D : 4 週間保存後の表面張力変化率が ± 5 % 以上

【 0 0 9 1 】

<評価 3 : インキの濡れ性評価>

実施例 1 ~ 2 2、比較例 1 ~ 9 で得られたインキについて、25 の環境下でピエゾ素子を有するインクジェットヘッドを搭載したインクジェットプリンターに充填し、ポリ塩化ビニルシート(メタマーク社製 M D - 5)を 5 0 に加温しながら印字率 1 0 0 % のベタ

10

20

30

40

50

印刷を行い、印刷物の白抜け度合を目視で確認した。また、このインキを50の恒温機に保存し、6週間経時促進させ、経時前後で白抜け度合を評価した。評価基準は下記のとおりであり、AA、A、B評価が実用可能領域である。

<評価基準>

AA：インキが十分に広がり、目視で白抜けがない上に、濃度ムラがなく均一な画像が得られているもの

A：インキが程良く広がり、目視で白抜けがない上に、濃度ムラがなく良好な画像が得られているもの

B：インキが程良く広がり、目視で白抜けがないもの

C：インキの広がりが不十分であり、目視で僅かに白抜けが発生しているもの

D：インキの広がりが不十分であり、目視で明らかに白抜けが発生しているもの

【0092】

<評価4：インキの混色評価>

実施例1～22、比較例1～9で得られたインキについて、評価3と同様の基材及び印刷条件で印刷を行った。但し、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラックを隣り合うように（色の順序はランダムでよい）印刷し、色間の混色度合を評価した。

1．経時試験前のインキの混色評価

経時試験前のインキを上記の通り印刷し、色間の混色度合を評価した。

2．経時試験前後のインキの混色評価

上記のインキを50の恒温機に保存し6週間経時促進させ、経時試験前後のインキを上記の通り印刷し、色間の混色度合を評価した。但し、経時試験前のインキと経時促進させた後のインキが交互に隣り合うように印刷した。混色度合いは目視で観察し、ドットのつながりはルーペで観察し評価した。評価基準は下記のとおりであり、AA、A、B評価が実用可能領域である。

<評価基準>

AA：ドットの融着、色間の色混じりや滲みが全くなく、各色の境界が鮮明であるもの。

A：ドットの融着が僅かにあるが、目視で色間の色混じりや滲みが全くなく、各色の境界が鮮明であるもの

B：ドットの融着が僅かにあるが、目視で色間の色混じりや滲みが全くないもの

C：目視で色間の色混じりや滲みが僅かに見られるもの

D：目視で色間の色混じりや滲みが明らかに見られるもの

【0093】

上記の評価結果は、実施例1～22については表3に示す。また、比較例1～9については表4に示す。

【0094】

実施例1～22では請求項の範囲内のシリコン系界面活性剤を使用することにより、疎水性の高い難吸収基材に対する印刷適性に優れ、長期間保管した後もインキの表面張力の変化が少なく、印刷適性が経時劣化することのないインクジェット記録用水性インキが得られている。

【0095】

一方、本発明の範囲外である比較例では全ての評価項目を満足し、実用可能な品質のインキとすることができないことが示されている。一般式(5)の関係を満たさない比較例1、2は、インキの表面張力の安定性が悪く、経時で印刷適性が劣化していた。一般式(1)で表されるシリコン系界面活性剤のみを使用した比較例3、5では表面張力の安定性は良好であるが、基材に対する濡れ性が不十分なため、優れた印刷適性が得られなかった。一般式(3)で表されるシリコン系界面活性剤のみを使用した比較例4、6、7ではインキの表面張力の安定性が著しく悪く、経時で印刷適性が劣化していた。一般式(1)及び(3)で表されるシリコン系界面活性剤を1種も使用していない比較例8、9は最も濡れ性が不十分であり、白抜け、色間の混色滲みが悪かった。

【0096】

【表 1】

[illegible]

表1

【表 2】

表2

インキ原料									
原料	原料分散樹脂1 (樹脂成分=20%)	原料分散樹脂2 (樹脂成分=40%)	原料分散樹脂3 (樹脂成分=60%)	原料分散樹脂4 (樹脂成分=80%)	原料分散樹脂5 (樹脂成分=100%)	原料分散樹脂6 (樹脂成分=120%)	原料分散樹脂7 (樹脂成分=140%)	原料分散樹脂8 (樹脂成分=160%)	原料分散樹脂9 (樹脂成分=180%)
顔料分散樹脂	水分散性樹脂微粒子1	水分散性樹脂微粒子2	水分散性樹脂微粒子3	水分散性樹脂微粒子4	水分散性樹脂微粒子5	水分散性樹脂微粒子6	水分散性樹脂微粒子7	水分散性樹脂微粒子8	水分散性樹脂微粒子9
ハインダー樹脂	1,3-ブタジエン	1,3-ブタジエン	1,3-ブタジエン	1,3-ブタジエン	1,3-ブタジエン	1,3-ブタジエン	1,3-ブタジエン	1,3-ブタジエン	1,3-ブタジエン
水溶性有機溶剤	アルコール類	アルコール類	アルコール類	アルコール類	アルコール類	アルコール類	アルコール類	アルコール類	アルコール類
	エーテル類	エーテル類	エーテル類	エーテル類	エーテル類	エーテル類	エーテル類	エーテル類	エーテル類
	グリコール	グリコール	グリコール	グリコール	グリコール	グリコール	グリコール	グリコール	グリコール
	エーテル類	エーテル類	エーテル類	エーテル類	エーテル類	エーテル類	エーテル類	エーテル類	エーテル類
	2-ピロリジン	2-ピロリジン	2-ピロリジン	2-ピロリジン	2-ピロリジン	2-ピロリジン	2-ピロリジン	2-ピロリジン	2-ピロリジン
一般式(1)で表されるシリコン系界面活性剤	BYK-333	BYK-333	BYK-333	BYK-333	BYK-333	BYK-333	BYK-333	BYK-333	BYK-333
	BYK-UV3500	BYK-UV3500	BYK-UV3500	BYK-UV3500	BYK-UV3500	BYK-UV3500	BYK-UV3500	BYK-UV3500	BYK-UV3500
	TEGO GLIDE 440	TEGO GLIDE 440	TEGO GLIDE 440	TEGO GLIDE 440	TEGO GLIDE 440	TEGO GLIDE 440	TEGO GLIDE 440	TEGO GLIDE 440	TEGO GLIDE 440
	TEGO WET 260	TEGO WET 260	TEGO WET 260	TEGO WET 260	TEGO WET 260	TEGO WET 260	TEGO WET 260	TEGO WET 260	TEGO WET 260
	TEGO WET 270	TEGO WET 270	TEGO WET 270	TEGO WET 270	TEGO WET 270	TEGO WET 270	TEGO WET 270	TEGO WET 270	TEGO WET 270
一般式(3)で表されるシリコン系界面活性剤	TEGO WET 270	TEGO WET 270	TEGO WET 270	TEGO WET 270	TEGO WET 270	TEGO WET 270	TEGO WET 270	TEGO WET 270	TEGO WET 270
非シリコン系界面活性剤	サーファクタント465	サーファクタント465	サーファクタント465	サーファクタント465	サーファクタント465	サーファクタント465	サーファクタント465	サーファクタント465	サーファクタント465
防曇剤	フロキセルGXL	フロキセルGXL	フロキセルGXL	フロキセルGXL	フロキセルGXL	フロキセルGXL	フロキセルGXL	フロキセルGXL	フロキセルGXL
イオン交換水	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%
	36.8%	36.9%	36.3%	36.5%	36.7%	36.7%	56.7%	36.3%	37.3%

【表 3】

		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	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22
A(シ)ノ系界面活性剤の含有量)	一般式(1)	0.5%	0.3%	0.5%	0.5%	1.0%	0.8%	0.8%	1.0%	0.5%	0.2%	1.0%	0.8%	0.8%	1.0%	0.8%	1.0%	0.8%	0.8%	0.5%	0.2%	0.5%	0.3%
	一般式(3)	0.2%	0.5%	0.5%	0.5%	0.1%	0.5%	0.5%	0.5%	0.2%	0.1%	0.1%	0.2%	0.2%	0.5%	0.8%	1.0%	0.8%	0.8%	0.5%	0.2%	0.5%	0.3%
	合計	0.7%	0.8%	1.3%	1.3%	1.1%	1.3%	1.3%	1.5%	1.0%	1.0%	1.1%	1.0%	1.0%	1.5%	1.8%	1.5%	1.1%	1.1%	0.7%	0.7%	1.5%	0.7%
B(不溶性物質の含有量)	固相	4.0%	4.0%	4.0%	4.0%	4.0%	4.0%	4.0%	4.0%	4.0%	4.0%	4.0%	4.0%	4.0%	4.0%	4.0%	4.0%	4.0%	4.0%	4.0%	4.0%	4.0%	4.0%
	水分散性微粒粒子(樹脂成分のみ)	8.0%	8.0%	8.0%	8.0%	8.0%	8.0%	8.0%	8.0%	8.0%	8.0%	8.0%	8.0%	8.0%	8.0%	8.0%	8.0%	8.0%	8.0%	8.0%	8.0%	8.0%	8.0%
	合計	12.0%	12.0%	12.0%	12.0%	12.0%	12.0%	12.0%	12.0%	12.0%	12.0%	12.0%	12.0%	12.0%	12.0%	12.0%	12.0%	12.0%	12.0%	12.0%	12.0%	12.0%	12.0%
一般式(5)		3.8	6.7	10.8	10.8	9.2	10.8	10.8	12.5	8.3	8.3	9.2	8.3	8.3	9.4	10.0	9.4	8.8	8.8	5.6	5.6	12.5	18.3
評価面	1 界面活性剤の含有率	A	A	A	AA	AA	A	B	AA	AA	AA	AA	B	B	AA	AA	AA	AA	AA	A	AA	AA	B
	2 界面活性剤の白濁性	B	B	A	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	A	B	AA	AA	AA	AA	AA	A	A	AA	AA
	3 経時試験後の白濁性	B	B	A	A	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	A	B	AA	AA	AA	AA	AA	A	A	AA	AA
	4 経時試験後の着色度	B	B	B	B	B	B	AA	AA	AA	AA	AA	B	B	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA

【表 4】

表4

		比較例1									比較例2									比較例3									比較例4									比較例5									比較例6									比較例7									比較例8									比較例9																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
A(シリコン系界面活性剤の含有量)		一般式(1)			一般式(3)			合計			0.3%			0.2%			0.1%			1.0%			0.8%			0.6%			0.6%			0.6%			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-			-		

10

20

30

40

フロントページの続き

審査官 桜田 政美

- (56)参考文献 特開 2 0 1 2 - 1 4 9 2 2 8 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 1 1 4 3 4 6 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 2 5 6 6 0 6 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 2 2 4 6 5 8 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 9 D 1 1 / 3 8
B 4 1 J 2 / 0 1
B 4 1 M 5 / 0 0
C 0 9 D 1 1 / 3 2 2