

(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2010-37527

(P2010-37527A)

(43) 公開日 平成22年2月18日(2010.2.18)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C09D 11/00	(2006.01)	C O 9 D 11/00		2 C 0 5 6
B41M 5/00	(2006.01)	B 4 1 M 5/00	E	2 H 1 8 6
B41J 2/01	(2006.01)	B 4 1 J 3/04	1 O 1 Y	4 J O 3 9

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2008-205806 (P2008-205806)	(71) 出願人	391040870
(22) 出願日	平成20年8月8日 (2008.8.8)		紀州技研工業株式会社
			和歌山県和歌山市布引4 6 6 番地
		(74) 代理人	100076406
			弁理士 杉本 勝徳
		(72) 発明者	尾崎 智章
			和歌山県和歌山市布引4 6 6 番地 紀州技研工業株式会社内
		(72) 発明者	北田 英員
			和歌山県和歌山市布引4 6 6 番地 紀州技研工業株式会社内
		(72) 発明者	飯田 保春
			和歌山県和歌山市布引4 6 6 番地 紀州技研工業株式会社内
		F ターム (参考)	2C056 EA13 FC02

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェットインキ

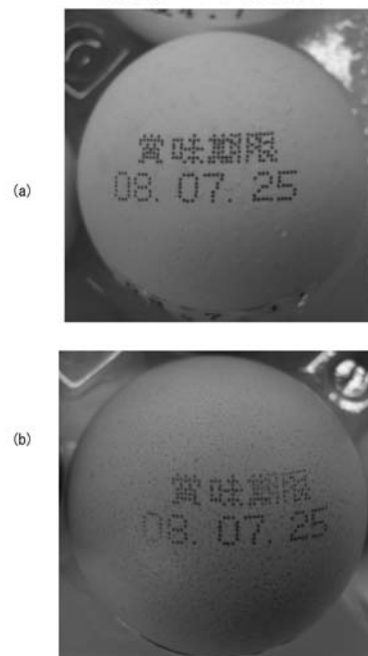
(57) 【要約】

【課題】市場に流通する卵として赤玉卵が急増しているため、従来のインクジェットプリンタで赤玉卵に印字する場合でも、白玉卵の場合と同様に十分な視認性を有するインクジェットインキが要求されている。

【解決手段】このインクジェットインキは、鉄クロロフィリンナトリウムおよび／または銅クロロフィリンナトリウムと、アルギン酸アルカリ金属塩と、プロピレングリコールと、シリコン化合物と、水とを含んでなるものである。前記のシリコン化合物は、ポリジメチルシロキサン、または、ポリジメチルシロキサンとシリカ微粒子とを加熱処理して得られたシリコンコンパウンドである。更に、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、およびショ糖脂肪酸エステルの中の少なくとも1種を含んでいる。このインクジェットインキを用いて赤玉卵に印字すると、図1 (b) のように視認性の良い印字が得られる。

【選択図】 図1

実施例1のインキを使用



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

鉄クロロフィリンナトリウムおよび／または銅クロロフィリンナトリウムと、アルギン酸アルカリ金属塩と、プロピレングリコールと、シリコン化合物と、水とを含んでなることを特徴とするインクジェットインキ。

【請求項 2】

3～6重量%の鉄クロロフィリンナトリウムおよび／または銅クロロフィリンナトリウムと、0.05～0.2重量%のアルギン酸アルカリ金属塩と、10～20重量%のプロピレングリコールと、0.0001～0.05重量%のシリコン化合物と、残量の水とを含んでなることを特徴とするインクジェットインキ。

10

【請求項 3】

シリコン化合物が、ポリジメチルシロキサン、または、ポリジメチルシロキサンとシリカ微粒子とを含んでなるシリコンコンパウンドであることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のインクジェットインキ。

【請求項 4】

ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステルおよびショ糖脂肪酸エステルのうちの少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載のインクジェットインキ。

【請求項 5】

ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステルおよびショ糖脂肪酸エステルの全てを含むとともに、シリコン化合物：ソルビタン脂肪酸エステル：グリセリン脂肪酸エステル：ショ糖脂肪酸エステルの含有重量比が 100：7～15：2～5：1～2.5であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載のインクジェットインキ。

20

【請求項 6】

3～6重量%の鉄クロロフィリンナトリウムおよび／または銅クロロフィリンナトリウムと、10～20重量%のプロピレングリコールと、含有量合計が 0.05～0.2重量%である、アルギン酸アルカリ金属塩、シリコン化合物、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステルおよびショ糖脂肪酸エステルと、残量の水とを含んでなることを特徴とするインクジェットインキ。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、卵殻をはじめとするカルシウム塩含有材料に対して好適に印刷するインクジェットプリンタ用のインキに係り、更に詳しくは、卵殻表面が赤みを帯びた、いわゆる赤玉卵でも鮮明な印刷が得られるインクジェットインキに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、表面が曲面になっているもの、表面が柔らかいもの、あるいは、不定形なものに印刷を施すために、インクジェットプリンタが使用されている。かかるインクジェットプリンタは非接触にて印刷が可能のため、また、高速にて可変情報の印刷が可能であるため、生産ロットの管理、賞味期限の表示等、種々の用途に利用されている。

40

また、食品類のトレーサビリティへの関心の強まりから、近年、卵や果物等への印字が注目されており、特に個々の卵殻表面に賞味期限や生産者関連情報等を直に印字して消費者への安全衛生に関わる情報を提供するシステムも具現化されている。

【0003】

このようなシステムに使用されるインクジェットプリンタとしては、ノズルから連続的にインキを吐出し、印字に必要なインキ滴の飛行方向を帯電偏向させて被印刷物に当て、印字に用いないインキ滴は直進させガターで回収して循環再使用する連続方式のプリンタが知られている。この連続式のインクジェットプリンタにおいては、以下のような特性の

50

インキが要求される。すなわち、インキの乾燥性が良好であること。印字を構成する印刷ドットに滲みを生じないこと。印字部分の耐水性、密着性、および耐擦過性がよいこと。プリンタでのノズルに目詰まりを生じず吐出安定性がよいこと。インキ物性の保存安定性がよいこと等である。

【0004】

そこで、上記した卵殻に印字するためのインクジェットインキについては数多くの提案がなされている。

例えば、下記の特許文献1には、水、アルコール系溶剤、モルホリン、セラック樹脂、鉄クロロフィリンナトリウム等を含むインキが開示されている。しかしながら、このインキには、食品添加物として認可されていないモルホリン等が含まれているので、食品衛生法上、食品への直接使用は認められないと考えられる。

また、下記の特許文献2には、水、アルギン酸ナトリウム、鉄クロロフィリンナトリウム等を含む卵殻用のグリーンインキが開示されている。このインキは、卵殻が白い、いわゆる白玉卵への印字用として開発されたものであり、白色卵殻の表面に茶緑色のくっきりとしたドットとして印刷される。しかしながら、卵殻が赤みを帯びている、いわゆる赤玉卵の卵殻上に、このインキを印字した場合、下地となる赤み部分が印字部分から透けて見える。これによって、印字部分で表される文字を識別できない、すなわち視認性が低い場合が多かった。そのために、白い卵に対して専ら使用されていたのである（後述する図2（a）、（b）および比較例2参照）。

【0005】

そして、このように低い視認性を補うものとして下記の特許文献3に、コーリャンやシタン等の顔料を用いたブラウン色のインキが開示されている。しかしながら、このインキは、アルコールを主体とするインキ媒体を含んでいるため、印字部分であるドットに滲みが生じやすく、水を主体とする媒体を用いたインキのようにドットのくっきりした印字部分が得られにくいという問題がある（後述する図3（a）、（b）および比較例4参照）。すなわち、そのような滲みを少なくするためには、ドライヤー等の併用を必要とする。

また、下記の特許文献4には、木炭等の顔料を使用したインキが開示されている。ところで、卵については冷蔵庫等で出し入れの機会が多いので、出し入れの際の温度変化により生じる水滴や、濡れた手による取り扱いによって、印字部分の顔料成分が手に付着して手を汚すことが懸念される。また、インキ中の顔料粒子に対するプリンタ内部の攪拌機構も必要になるという懸念もある。

【0006】

【特許文献1】特公昭60-31871号公報

【特許文献2】特許3155732号公報

【特許文献3】特開2006-291061号公報

【特許文献4】特開2007-126583号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ところで、鉄クロロフィリンナトリウムと銅クロロフィリンナトリウムは、カルシウム塩含有材料の表面に対して強固な親和性を示す水溶性色素であり、防黴性および抗菌性も認められる。したがって、これらの色素を含むインキが卵殻表面に印字されて乾燥すると、印字後の卵が水に浸漬されたり熱水にて煮沸されても、前記の色素が溶出することがなく耐水性、耐摩擦性は非常に良好である。また、連続式のインクジェットプリンタで連続運転する場合でも、インキにて黴の発生が抑制されるため、黴に起因するノズルの目詰まり等を起こしにくい。

【0008】

従来、鉄クロロフィリンナトリウムと銅クロロフィリンナトリウムは、それぞれ単独でまたは併用で、インキ全体の約1.0～2.5重量%の範囲で使用されることが好ましいとされてきた。そして、インキ全体の1.5重量%での使用が特許文献2の実施例等でも

採用されている。すなわち、これらの色素をインキ全体の 2.5 重量%も含有していれば、白玉卵に関しては卵殻表面の印字が十分な視認性をもたらすインキであった。

しかしながら、近年、市場に流通する卵として赤玉卵が急増していて、従来のインクジェットプリンタで赤玉卵に印字するにあたり、白玉卵の場合と同様の印字品位が要求されている。

【0009】

このような赤玉卵用のインキについて、色素の含有量を増加させることにより視認性の向上を図ろうとする試みは当然になされる。ところが、前記した色素は水中での発泡性が高いため、前記色素の含有量を増加させようとしても、さらに大量の泡を発生するおそれがあり、連続式のインクジェットプリンタでガターから吸引されるインキ回収系において、インキ回収不能のトラブルが避けられないことが考えられる。また、インキ循環系の配管内で管閉塞を起こすおそれもある。

以上の観点から、この色素の含有量は上限が 2.5 重量%程度に留まらざるを得ず、このため、赤玉卵への視認性を十分に有するインキとはならなかったのである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者等は、上記した従来の問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、色素として用いる鉄クロロフィリンナトリウムと銅クロロフィリンナトリウムを従来の約 2 倍量程度含有させることに成功し、これによって、いわゆる赤玉卵に対しても十分な視認性を有する印字ができるインクジェットインキを実現できたのである。

【0011】

すなわち、本発明に係るインクジェットインキは、鉄クロロフィリンナトリウムおよび／または銅クロロフィリンナトリウムと、アルギン酸アルカリ金属塩と、プロピレングリコールと、シリコン化合物と、水とを含んでなるものである。

【0012】

また、3～6 重量%の鉄クロロフィリンナトリウムおよび／または銅クロロフィリンナトリウムと、0.05～0.2 重量%のアルギン酸アルカリ金属塩と、10～20 重量%のプロピレングリコールと、0.0001～0.05 重量%のシリコン化合物と、残量の水とを含んでなることを特徴とするインクジェットインキである。

【0013】

そして、前記の各構成において、シリコン化合物が、ポリジメチルシロキサン、または、ポリジメチルシロキサンとシリカ微粒子とを含んでなるシリコンコンパウンドであることを特徴とするものである。

【0014】

更に、前記の各構成において、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、およびショ糖脂肪酸エステルのうちの少なくとも 1 種を含むことを特徴とするものである。

【0015】

また、前記の各構成において、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、およびショ糖脂肪酸エステルの全てを含むとともに、シリコン化合物：ソルビタン脂肪酸エステル：グリセリン脂肪酸エステル：ショ糖脂肪酸エステルの含有重量比が 100：7～15：2～5：1～2.5 であることを特徴とするものである。

【0016】

そして、3～6 重量%の鉄クロロフィリンナトリウムおよび／または銅クロロフィリンナトリウムと、10～20 重量%のプロピレングリコールと、含有量合計が 0.05～0.2 重量%である、アルギン酸アルカリ金属塩、シリコン化合物、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステルおよびショ糖脂肪酸エステルと、残量の水とを含んでなることを特徴とするインクジェットインキである。

【発明の効果】

【0017】

本発明のインクジェットインキは樹脂を含有せず、ごく微量の、糊料、分散剤およびシリコン化合物を含むものであるため、色素濃度増加に伴う溶解性の低下を招くことがない。また、色素濃度増加にともなうインキ流動性の低下や、インキの発泡の増加を抑えることが可能となり、プリンタでのインキ循環回収によるトラブルを解消することができる。これにより、印字の濃度アップが可能となり、赤玉卵においても視認性のすぐれた印字が可能となった。

【0018】

また、本発明のインクジェットインキは防黴性を有しているため、プリンタのノズルの目詰まりを起こすことがなく長期間連続して印字できる。本発明のインクジェットインキは卵殻に印字してもドットの滲みがなく速乾性を有する。また、本発明のインクジェットインキは卵殻表面に強固に染着するので、水または熱湯中に浸しても殆ど溶出しないうえ、印字部分が得られる。本発明のインクジェットインキは、食品に用いることのできる食品添加物のみで構成されているため、食品への印字に全く問題を生じない。また、インクジェットインキは水溶性のインキでありながら乾燥後は耐水性を有しており、赤玉卵に対しても視認性にすぐれた印字を形成することができ、この印字は光学的に読み取ることもできる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明において、色素として用いる鉄クロロフィリンナトリウムと銅クロロフィリンナトリウムはインキ全体の3.0～6.0重量%の範囲、すなわち、従来の約2倍量程度含有して使用される。この場合、視認性を確実なものとする観点から、色素の含有量はインキ全体の4.0～6.0重量%とするのが好ましい。色素の含有量が3重量%より少ないと、赤玉卵の卵殻表面での印字濃度が不十分になって視認性が不足する。一方、色素の含有量が6重量%を越えても視認性はそれ以上向上しないというえ、インキの安定性が低下する傾向にあり、色素コストに関する経済性も低下する。これらの鉄クロロフィリンナトリウムと銅クロロフィリンナトリウムは1種単独で使用してよく、あるいは双方を併用しても印字性能は変わらない。

【0020】

本発明に用いるアルギン酸アルカリ金属塩は、水に溶解してインキの粘度を上昇させる働きをするものであり、鉄クロロフィリンナトリウムおよび／または銅クロロフィリンナトリウムと併用することにより、印刷濃度の高い印字が可能となる。アルギン酸アルカリ金属塩は、セラック樹脂等の水溶性樹脂と異なり、インクジェットプリンタのノズル周辺に堆積することがなく、連続式のインクジェットプリンタで連続運転する場合にも、ノズル目詰まりの発生を抑止する。

かかるアルギン酸アルカリ金属塩は、インキ全体の0.05～0.2重量%の範囲で含まれることが好ましい。含有量が0.05重量%より少ないと、適度な粘度のインキが得られないためプリンタでの印字レンジの調整が不充分となり、更には印字のドット表面の滑らかさに欠ける。一方、含有量が0.2重量%を超えると、インキの粘度が高くなりすぎるため、ノズルからの吐出性が悪くなり印字品位が低下する。かかるアルギン酸アルカリ金属塩としては、例えばアルギン酸ナトリウム、アルギン酸カリウム等が挙げられる。

【0021】

そして、本発明のインクジェットインキには、ノズルでのインキの乾燥を防止するために、プロピレングリコールを、インキ全体の1～20重量%の範囲で含有させることが好ましい。含有量が1重量%より少ないと、乾燥防止効果が不十分でノズル部でのインキの乾燥による目詰りの原因となる。一方、含有量が20重量%を越えると印字部分の乾燥が遅くなり、卵収納用の容器等を汚染する原因となる。このプロピレングリコールも、水性のインキ中においては防腐効果が認められる材料であり、このような防腐効果も考慮すると、インキ中の含有量はインキ全体の10～15重量%程度とすることが望ましい。

【0022】

本発明のインキの媒体である水としては、金属イオン等を除去したイオン交換水または

蒸留水を用いる。水は他のインキ構成成分以外の残り成分となるが、インキ全体の80～99.85重量%の範囲で使用される。因みに、水道水は含有するカルシウムイオンなどがインキの成分と化合して沈降分離するので、インキの貯蔵安定性が悪くなりインキ媒体としては使用できない。

【0023】

本発明のインクジェットインキにおいては、鉄クロロフィリンナトリウムおよび／または銅クロロフィリンナトリウムを、視認性の向上のために従来の約2倍程度の濃度範囲で使用する。これらの色素の高濃度使用によるプリンタ内でのトラブルを防止するために、シリコン化合物を用いる。

かかるシリコン化合物としては、例えばポリジメチルシロキサン単独、このポリジメチルシロキサンとシリカ微粒子との加熱処理により得られるペースト状のシリコンコンパウンドなどが挙げられる。前記のポリジメチルシロキサンとしては、動粘度100～1100mm²/sのものが使用される。

【0024】

前記のシリコンコンパウンドに用いるシリカ微粒子としては、BET法により測定される比表面積が50m²/g以上、好ましくは300～700m²/gであり、粒子径が5～6000nmである微粒子のものが好ましい。前記の粒子径が6000nmよりも大きいと、分散安定性が悪くなって沈降分離したり、更にはプリンタ内部のフィルタで詰まりを生じやすくなる。

また、シリカ微粒子はシリコンコンパウンド全体の10～15重量%の含有量で使うことが好ましい。シリカ微粒子の含有量が10重量%よりも少なければ、消泡効果を高めるポリジメチルシロキサンとの相乗作用が働きにくくなる。一方、シリカ微粒子の含有量が15重量%を超えると、コンパウンド調製時の加熱作業や混合作業に係る作業性が低下する。これらのシリコン化合物は、元来泡を発生しやすい鉄クロロフィリンナトリウムと銅クロロフィリンナトリウムの高濃度の溶液においても、泡の発生を抑えてプリンタ内でのインキ回収に伴うトラブルを防ぐ。また、配管系内でのインキの流動性を高め、配管系の特に口径が狭くなる部分でのインキの流動性も向上させる。これらのポリジメチルシロキサンとシリカ微粒子は食品に対して使用できる材料として食品衛生法に規定されている。

【0025】

そして、上記のように添加したシリコン化合物に対する分散性を向上させるため、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどの分散剤を使用することができる。これらの分散剤は、シリコン化合物の分散性の向上と、インキの配管系での流動性の改善を図り、表面張力調整、シリコン分散安定性、および消泡効果の持続性を維持する。これにより、色素の高濃度化を図ることができ、本来、色素高濃度化によりさらに発泡性が増加するはずであったインキでありながら、インクジェットプリンタ内での安定したインキ回収、インキ配管内流動性を維持することができる。

【0026】

前記したソルビタン脂肪酸エステルを構成する脂肪酸としては、炭素数12～18のものがシリコン化合物の乳化特性を向上する上で好ましい。また、ソルビタン脂肪酸エステルのHLBは3～10が好ましい。このようなソルビタン脂肪酸エステルとしては、例えばソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンジパルミテート、ソルビタンジラウレート、ソルビタンジステアレート、ソルビタンジオレエート、ソルビタントリパルミテート、ソルビタントリラウレート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等が挙げられる。

【0027】

また、前記のグリセリン脂肪酸エステルを構成する脂肪酸としては、炭素原子数12～18のものがシリコン化合物の乳化特性を向上する上で好ましい。グリセリン脂肪酸エステルの具体例としては、例えばモノステアリン酸グリセリンエステル、モノオレイン酸グ

リセリンエステル、モノラウリン酸グリセリンエステル等が挙げられる。なお、グリセリン脂肪酸エステルのH L Bは5～20であることが好ましく、特に10～20であることが分散の安定性からより好ましい。

【0028】

一方で、ソルビタン脂肪酸エステルとグリセリン脂肪酸エステルは親油性であるため、水を主体とするインキ媒体中で分離する可能性がある。そこで、このような分離を親水性コロイドとして安定化させるショ糖脂肪酸エステルを使用することにより、シリコン化合物の消泡性の向上と、消泡性向上効果の永続性が高められる。このショ糖脂肪酸エステルはショ糖が有する1個以上の水酸基を脂肪酸でエステル化して得られるが、このショ糖脂肪酸エステルを構成する脂肪酸としては炭素数8～20のものが優れた可溶性、乳化性、分散性をもたらすことから好ましい。本発明ではインキの特性を損なわない限り、公知の全てのショ糖脂肪酸エステルを使用可能であり、1種単独に限らず、異なる2種以上を組み合わせて配合することも可能である。

10

【0029】

上記した、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルは、これらの組み合わせにおいて格別な安定性、長期の効果永続性を担保するため、それぞれの添加量を、インキ全体の0.00001～0.05重量%という少量に限定して用いることが望ましい。

また、上記のシリコン化合物：ソルビタン脂肪酸エステル：グリセリン脂肪酸エステル：ショ糖脂肪酸エステルは、それぞれの重量比を100：7～15：2～5：1～2.5とする混合系にして用いると、流動性、消泡性の効果が十分発揮される。また、シリコン化合物の安定した分散と、長期にわたり良好な流動性、消泡性が維持されて、プリンタでの安定した印字特性が保持される。

20

なお、印字濃度を増加させるためにインキ中の色素固形分の増量があり、この色素固形分の増量に伴い、他の成分のインキ中での溶解分の減量を必要とするため、他の溶解性成分の添加量を極力少なくする必要がある。このため、アルギン酸ナトリウム、シリコン化合物、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、およびショ糖脂肪酸エステルの合計含有量は、インキ全体の0.05～0.2重量%となるようにすることが望ましい。

また、インキ中の含有量を前記のように微量に限定することにより、インキからの水分の揮散によるインキ粘度の上昇が非常に起こりにくい組成となる。従って、連続式インクジェットプリンタ内での希釈液による希釈調整の回数が少なくて済む。

30

【0030】

また、本発明のインクジェットインキは、色素濃度を増加させたものであり、本質的に十分な色と濃度を有しているが、さらに色の調整を行うために、卵殻表面に対して強固な親和性を示す他の食用色素を加えることもできる。これらは、インキ全体の0.01～1重量%の範囲で含有させることが望ましい。かかる食用色素としては、例えばノルビルキシナリウム、ノルビルキシナトリウム、水溶性アナトー、クロロフィル、コウリャン、ベニコウジ、コチニール、クチナシ色素等が挙げられる。

【0031】

本発明のインクジェットインキは、鉄クロロフィリンナトリウムおよび／または銅クロロフィリンナトリウム、アルギン酸アルカリ金属塩、プロピレングリコール、水、およびシリコン化合物を混合攪拌して製造される。原料の混合攪拌は、通常の羽根を具備した攪拌機のほか、高速の分散機、乳化機により行うことも可能である。全原料の混合攪拌後は、開目0.2～3.0μmのフィルタで濾過することにより、本発明のインクジェットインキが出来上がる。

40

【0032】

このインキの製造において、アルギン酸アルカリ金属については、予め1重量%程度の水溶液を調製しておいて、この水溶液をインキの調製時に用いる方法が好ましい。また、シリコン化合物、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸

50

エステルについても、好ましくは、予め水とともに混合乳化分散させてエマルション化し、さらに水で希釈して用いることが好ましい。

このようなシリコン化合物のエマルション化においては、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステルの併用に加え、ショ糖脂肪酸エステルを添加することが乳化の安定化、これら脂肪酸エステルの分離防止に著しい効果を発揮し、長期的な消泡効果の持続をもたらす。これらの脂肪酸エステルとシリコン化合物は、必要量を少量とするため、希釈品にして用いるほうが精密な量管理が可能であり、過剰の添加を避けることができる。

【0033】

本発明のインクジェットインキの20℃における粘度は、プリンタでの適切な印字可能領域を広げるため、1.3～4.5 mPa・sの範囲に調整することが好ましい。粘度が1.3 mPa・sよりも低いと、卵殻表面でのインクのドットの形成が不良となり、印字濃度が薄くなる。一方、粘度が4.5 mPa・sよりも高いと、インキ滴の吐出不良や印字後の乾燥不良の問題が生じる。本発明のインクジェットインキの20℃における表面張力は、プリンタとの適性もあるが、30～50 mN/cmの範囲に調整することが好ましい。

【0034】

本発明のインクジェットインキが使用されるインクジェットプリンタのノズル孔径は、インキの印字濃度を高くする観点からは50 μmφ以上が好ましいが、印字文字数が卵の大きさにて制限されるため、40～80 μmφであることが望ましい。

【0035】

このように、本発明に係るインクジェットインキは、白玉卵に対しては更なる印刷濃度の向上が認められ使用になんら差し支えが発生するものではないが、赤玉卵に対しては、いままで考えられなかったような黒味の良好な視認性のある印字が実現できる。また、耐水、耐熱水性の特性は色素濃度が薄いときにも得られていたが、色素濃度の増加があっても維持される。そして、このような本発明のインキにて、いわゆる下地の赤茶（肌色様）と、インキの深い緑色とにより、ほぼ黒色に視認させるドットでくっきりとした印字が形成された赤玉卵が得られる。

【実施例】

【0036】

以下、本発明を実施例によってより詳細に説明する。

〔実施例1〕

本実施例のインクジェットインキを調製するにあたり、アルギン酸ナトリウム溶液の調製、シリコンコンパウンドの調製、並びに、シリコンコンパウンドおよび分散剤の乳化処理を行なった。

まず、「アルギン酸ナトリウム溶液の調製」として、アルギン酸ナトリウム1重量部と精製水99重量部を攪拌機付き容器中で1時間混合し溶解させて1重量%のアルギン酸ナトリウム溶液を得た。

【0037】

次に、「シリコンコンパウンドの調製」として、動粘度500 mm²/sのポリジメチルシロキサン85重量部と、BET法比表面積600 m²/gのシリカ微粒子15重量部とを混合し、150℃で1時間加熱攪拌し分散させてペースト状のシリコンコンパウンドを得た。

【0038】

続いて、「シリコンコンパウンドおよび分散剤の乳化処理」として、上記シリコンコンパウンド240重量部に、ソルビタン脂肪酸エステルとしてのソルビタンモノオレート24重量部、グリセリン脂肪酸エステルとしてのモノオレイン酸グリセリンエステル8重量部、並びに、モノステアリン酸エステル、ジステアリン酸エステルおよびトリステアリン酸エステルの混合系であるショ糖脂肪酸エステル4重量部を、精製水724重量部とともに混合した後、ホモキサーにより3000 rpmで30分乳化させて乳濁色の分散物と

した。さらにこの分散物を水で10倍希釈して乳化液を得た。

【0039】

そして、「インキの調製」は、ステンレス容器に、精製水72重量部、プロピレングリコール13.9重量部、および鉄クロロフィリンナトリウム5.1重量部を仕込み、プロペラ攪拌機にて混合溶解させた後、1重量%アルギン酸ナトリウム溶液8重量部を加えて混合した。さらに、上記のシリコンコンパウンドなどを含む乳化液1重量部を添加して攪拌し黒緑色の液を得た。この黒緑色の液を開目1.0 μ mのフィルタで濾過してインクジェットインキを得た。

尚、後述する実施例2, 3, 4, 8, 10, 11の濾過処理についても開目1.0 μ mのフィルタを使用し、実施例5, 6, 7, 9については開目3.0 μ mのフィルタを使用した。

【0040】

[実施例2]

シリコンコンパウンドとして、動粘度700 mm^2/s のポリジメチルシロキサン88重量部と、BET法による比表面積700 m^2/g のシリカ微粒子12重量部とを加熱処理したものをインキ全体の0.003重量%用い、ソルビタン脂肪酸エステルとしてのソルビタンモノラウレートをインキ全体の0.0003重量%用い、グリセリン脂肪酸エステルとしてのモノパルミチン酸グリセリンエステルをインキ全体の0.00008重量%を用い、ショ糖脂肪酸エステルをインキ全体の0.00006重量%を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてインクジェットインキを調製した。

【0041】

[実施例3]

シリコンコンパウンドとして、動粘度700 mm^2/s のポリジメチルシロキサン87重量部と、BET法による比表面積700 m^2/g のシリカ微粒子13重量部とを加熱処理したものをインキ全体の0.004重量%用い、ソルビタン脂肪酸エステルとしてのソルビタンモノラウレートをインキ全体の0.0004重量%用い、グリセリン脂肪酸エステルとしてのモノステアリン酸グリセリンエステルをインキ全体の0.0001重量%を用い、ショ糖脂肪酸エステルとしてモノステアリン酸エステルを用いたこと以外は、実施例2と同様にしてインクジェットインキを調製した。

【0042】

[実施例4]

色素として、鉄クロロフィリンナトリウムに替えて、銅クロロフィリンナトリウムをインキ全体の5.5重量%用いたこと以外は実施例3と同様にしてインクジェットインキを調製した。

【0043】

[実施例5]

シリコンコンパウンドとして、動粘度500 mm^2/s のポリジメチルシロキサン85重量部と、平均粒子径5 μ mのシリカ微粒子15重量部とを加熱処理したものをうい、ショ糖脂肪酸エステルを使用しないこと以外は、実施例1と同様にしてインクジェットインキを調製した。尚、シリカ微粒子は粒度分布測定装置（日機装製のマイクロトラックMT3200II）を用いて粒径分布および平均粒子径を測定した。

【0044】

[実施例6]

シリコンコンパウンドとして、動粘度500 mm^2/s のポリジメチルシロキサン85重量部と、平均粒子径5 μ mのシリカ微粒子15重量部とを加熱処理したものをういたこと以外は、実施例2と同様にしてインクジェットインキを調製した。

【0045】

[実施例7]

シリコンコンパウンドとして、動粘度500 mm^2/s のポリジメチルシロキサン85重量部と、平均粒子径5 μ mのシリカ微粒子15重量部とを加熱処理したものをういたこと以

10

20

30

40

50

外は、実施例 3 と同様にしてインクジェットインキを調製した。

【0046】

〔実施例 8〕

銅クロロフィリンナトリウムに替えて、鉄クロロフィリンナトリウムをインキ全体の 5.5 重量%用い、ショ糖脂肪酸エステルを使用しなかったこと以外は、実施例 4 と同様にしてインクジェットインキを調製した。

【0047】

〔実施例 9〕

グリセリン脂肪酸エステルおよびショ糖脂肪酸エステルを使用しなかったこと以外は、実施例 7 と同様にしてインクジェットインキを調製した。

【0048】

〔実施例 10〕

ソルビタン脂肪酸エステルおよびグリセリン脂肪酸エステルを使用しなかったこと、すなわち分散剤を全く使用しなかったこと以外は、実施例 8 と同様にしてインクジェットインキを調製した。

【0049】

〔実施例 11〕

シリコンコンパウンドに替えてポリジメチルシリキサンのみをインキ全体の 5.5 重量%用い、ソルビタン脂肪酸エステルおよびグリセリン脂肪酸エステルを使用しなかったこと、すなわち分散剤を全く使用しなかったこと以外は、実施例 8 と同様にしてインクジェットインキを調製した。

【0050】

〔比較例 1〕

ステンレス容器に、精製水 84.42 重量部、プロピレングリコール 14 重量部、および鉄クロロフィリンナトリウム 1.5 重量部を仕込み、プロペラ攪拌機にて混合溶解させた後、1%アルギン酸ナトリウム溶液 8 重量部を加えて攪拌し混合液を得た。この混合液を、開目 1.0 μm のフィルタで濾過してインクジェットインキを得た。

【0051】

〔比較例 2〕

鉄クロロフィリンナトリウムの配合量を 2.5 重量部に増量し、この増量に対応して精製水の配合量を残分調整したこと以外は、比較例 1 と同様にしてインクジェットインキを調製した。

【0052】

〔比較例 3〕

鉄クロロフィリンナトリウムの配合量を 5.2 重量部に増量し、この増量に対応して、プロピレングリコールおよびアルギン酸ナトリウムを若干減量し、精製水を残分調整したこと以外は、比較例 1 と同様にしてインクジェットインキを調製した。

【0053】

〔比較例 4〕

ステンレス容器に、エタノール 77 重量部、プロピレングリコール 1 重量部、コウリヤン色素 10 重量部、セラック樹脂 6 重量部、乳酸ナトリウム 2 重量部、および精製水 4 重量部を仕込み、プロペラ攪拌機で攪拌して混合液を得た。この混合液を、開目 1.0 μm のフィルタで濾過してインクジェットインキを得た。

【0054】

上記実施例と比較例で調製したインクジェットインキの処方と各種物性を下記の各表に示す。表 1 は実施例 1～4 に関するものであり、表 2 は実施例 5～8 に関するものであり、表 3 は実施例 9～11 に関するものであり、表 4 は比較例 1～4 に関するものである。

尚、表中に示した物性項目のうち、「耐水性」は、印字した卵殻を水に浸漬したときのインキの流れ出しの有無、水の着色および印字部分を拭ったティッシュペーパーへの着色により確認した。

10

20

30

40

50

「密着性」は、卵殻の印字部分に粘着テープを貼りつけて剥がしたときの印字部分の剥離（テープ側への転移）の有無により確認した。

「耐熱水性」は、印字した卵殻を熱水中に浸してゆで卵にしたときのインキの流れ出しの有無を、熱水の着色および印字部分を拭ったティッシュペーパーへの着色により確認した。

「印字濃度」は、P P C用紙へインキを印字し、この印字部分の反射濃度をマクベス反射濃度計（GretagMacbeth社製の型式R D 9 1 8）で測定した。

「プリンタ内安定性」は、インクジェットプリンタで連続して印字テストを行なったときのトラブル（ノズルの詰り、印字不良（異常フォント）、噴出圧力異常など）の有無で判定した。

「乾燥性」は、卵殻への印字後10秒経過したときに印字部分を指で触れてインキが指に転移していなければ乾燥性良好と判定した。

「保存安定性」は、インキを常温下で3ヶ月保存したときの粘度上昇の有無と沈降物の有無により判定した。

「印字文字の視認性」は、印字された卵を観察者が30cm離れた位置から観察したときに文字を判別できるか否かで判定した。判定結果は視認性良好のほうが良好よりも良いことを示している。

また、各表中に示す部は重量部を表している。

【0055】

【表1】

	成分	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
処方 (重量%)	鉄クロロフィリンナトリウム	5.1	5.1	5.2	
	銅クロロフィリンナトリウム				5.5
	プロピレングリコール	13.9	14	13.5	13.5
	アルキン酸ナトリウム	0.08	0.08	0.07	0.07
	シリコンパウダー	0.00240	0.00300	0.00400	0.00400
	ソルビタン脂肪酸エステル	0.00024	0.00030	0.00040	0.00040
	グリセリン脂肪酸エステル	0.00008	0.00008	0.00010	0.00010
	ショ糖脂肪酸エステル	0.00004	0.00006	0.00006	0.00006
	精製水	80.91724	80.81656	81.22544	80.92544
詳細組成	シリコンパウダー	動粘度500mm ² /sのホリジメチルシロキサン85部と、BET比表面積600m ² /gのシリカ微粒子15部との加熱処理品	動粘度700mm ² /sのホリジメチルシロキサン88部と、BET比表面積700m ² /gのシリカ微粒子12部との加熱処理品	動粘度700mm ² /sのホリジメチルシロキサン87部と、BET比表面積700m ² /gのシリカ微粒子13部との加熱処理品	動粘度700mm ² /sのホリジメチルシロキサン87部と、BET比表面積700m ² /gのシリカ微粒子13部との加熱処理品
	ソルビタン脂肪酸エステル	ソルビタンモノオレート	ソルビタンモノオレート	ソルビタンモノオレート	ソルビタンモノオレート
	グリセリン脂肪酸エステル	モノオレイン酸のグリセリンエステル	モノパルミチン酸のグリセリンエステル	モノステアリン酸のグリセリンエステル	モノステアリン酸のグリセリンエステル
	ショ糖脂肪酸エステル	モノステアリン酸、ジおよびトリステアリン酸のエステル	モノステアリン酸、ジおよびトリステアリン酸のエステル	モノステアリン酸エステル	モノステアリン酸エステル
物性	粘度20℃ mPa・s	3.9	3.9	3.9	4
	電導度20℃ mS/cm	5.3	5.3	5.3	5.4
	表面張力20℃ mN/m	43.7	42.3	43.3	43.1
	耐水性（流れ出し）	なし	なし	なし	なし
	密着性（剥離）	なし	なし	なし	なし
	耐熱水性（流れ出し）	なし	なし	なし	なし
	印字濃度	0.71	0.72	0.71	0.72
	印字文字の視認性（赤玉卵目視）	視認性良好	視認性良好	視認性良好	視認性良好
	印字文字の視認性（白玉卵目視）	良好	良好	良好	良好
	プリンタ内安定性	良好	良好	良好	良好
	乾燥性	良好	良好	良好	良好
	保存安定性(3ヶ月後)	良好	良好	良好	良好

【0056】

【表 2】

	成分	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
処方 (重量%)	鉄クロロフィリンナトリウム	5.1	5.1	5.2	5.5
	銅クロロフィリンナトリウム				
	プロピレングリコール	13.9	14	13.5	13.5
	アルキン酸ナトリウム	0.08	0.08	0.07	0.07
	シリコンコンパウンド	0.00240	0.00300	0.00400	0.00400
	ソルビタン脂肪酸エステル	0.00024	0.00030	0.00040	0.00040
	グリセリン脂肪酸エステル	0.00008	0.00008	0.00010	0.00010
	ショ糖脂肪酸エステル		0.00006	0.00006	
	精製水	80.91728	80.81656	81.22544	80.9255
詳細組成	シリコンコンパウンド	動粘度500mm ² /sのポリジメチルシロキサン85部と、平均粒子径5 μ のシリカ微粒子15部との加熱処理品	動粘度500mm ² /sのポリジメチルシロキサン85部と、平均粒子径5 μ のシリカ微粒子15部との加熱処理品	動粘度500mm ² /sのポリジメチルシロキサン85部と、平均粒子径5 μ のシリカ微粒子15部との加熱処理品	動粘度700mm ² /sのポリジメチルシロキサン87部と、BET比表面積700m ² /gのシリカ微粒子13部との加熱処理品
	ソルビタン脂肪酸エステル	ソルビタンモノオレート	ソルビタンモノオレート	ソルビタンモノオレート	ソルビタンモノオレート
	グリセリン脂肪酸エステル	モノオレイン酸のグリセリンエステル	モノパルミチン酸のグリセリンエステル	モノステアリン酸のグリセリンエステル	モノステアリン酸のグリセリンエステル
	ショ糖脂肪酸エステル		モノステアリン酸、ジおよびトリステアリン酸のエステル	モノステアリン酸エステル	
物性	粘度20℃ mPa・s	3.9	3.9	3.9	4
	電導度20℃ mS/cm	5.3	5.3	5.3	5.4
	表面張力20℃ mN/m	43.6	42.4	43.2	43.4
	耐水性（流れ出し）	なし	なし	なし	なし
	密着性（剥離）	なし	なし	なし	なし
	耐熱水性（流れ出し）	なし	なし	なし	なし
	印字濃度	0.71	0.72	0.71	0.72
	印字文字の視認性（赤玉卵目視）	視認性良好	視認性良好	視認性良好	視認性良好
	印字文字の視認性（白玉卵目視）	良好	良好	良好	良好
	プリンタ内安定性	良好。ただし、長期の連続運転において、ノズルフィルタ部に残渣あり。	良好。ただし、長期の連続運転において、ノズルフィルタ部に残渣あり。	良好。ただし、長期の連続運転において、ノズルフィルタ部に残渣あり。	良好
	乾燥性	良好	良好	良好	良好
	保存安定性(3ヶ月後)	良好。ただし、初期の効果は低減。	良好。ただし、初期の効果は低減。	良好。ただし、初期の効果は低減。	良好。ただし、初期の効果は低減。

【 0 0 5 7 】

10

20

30

【表 3】

	成分	実施例 9	実施例 10	実施例 11
処方 (重量 %)	鉄クロロフィリンナトリウム	5.2	5.5	5.5
	銅クロロフィリンナトリウム			
	プロピレングリコール	13.5	13.5	13.5
	アルギン酸ナトリウム	0.07	0.07	0.07
	シリコンコンパウンド	0.00400	0.00400	
	ポリジメチルシロキサン			0.00400
	ソルビタン脂肪酸エステル	0.00040		
	グリセリン脂肪酸エステル			
	ショ糖脂肪酸エステル			
	精製水	81.2256	80.9305	80.926
詳細組成	シリコンコンパウンド	動粘度500mm ² /sのポリジメチルシロキサン85部と、平均粒子径5 μ のシリカ微粒子15部との加熱処理品	動粘度700mm ² /sのポリジメチルシロキサン87部と、BET比表面積700m ² /gのシリカ微粒子13部との加熱処理品	
	ポリジメチルシロキサン			動粘度500mm ² /sのポリジメチルシロキサン
	ソルビタン脂肪酸エステル	ソルビタンモノラウレート		
	グリセリン脂肪酸エステル			
	ショ糖脂肪酸エステル			
物性	粘度20℃ mPa・s	3.9	4	4
	電導度20℃ mS/cm	5.3	5.4	5.3
	表面張力20℃ mN/m	43.2	42.9	42.6
	耐水性（流れ出し）	なし	なし	なし
	密着性（剥離）	なし	なし	なし
	耐熱水性（流れ出し）	なし	なし	なし
	印字濃度	0.71	0.71	0.72
	印字文字の視認性（赤玉卵目視）	視認性良好	視認性良好	視認性良好
	印字文字の視認性（白玉卵目視）	良好	良好	良好
	プリンタ内安定性	良好。ただし、長期の連続運転において、ノズルフィラタ部に残渣あり。	経時にて、安定性の低下。	経時にて、安定性の低下。
	乾燥性	良好	良好	良好
	保存安定性(3ヶ月後)	良好。ただし、初期の効果は低減。	良好。ただし、初期の効果は低減。	良好。ただし、初期の効果は低減。

【 0 0 5 8 】

【表 4】

	成分	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
処方 (重量%)	鉄クロロフィリンナトリウム	1.5	2.5	5.2	
	銅クロロフィリンナトリウム				
	プロピレングリコール	14	14	13.5	1.0
	アルギン酸ナトリウム	0.08	0.08	0.07	
	精製水	84.42	83.42	81.23	4.0
	コウリヤン色素				10.0
	セラック樹脂				6.0
	乳酸ナトリウム				2.0
	エタノール				77.0
物性	粘度20℃ mPa・s	3.6	3.6	3.9	3.9
	電導度20℃ mS/cm	2.8	3.4	5.2	0.8
	表面張力20℃ mN/m	43.9	42.4	42.3	28.9
	耐水性(流れ出し)	なし	なし	印字できないため 測定不可	なし
	密着性(剥離)	なし	なし	印字できないため 測定不可	なし
	耐熱水性(流れ出し)	なし	なし	印字できないため 測定不可	なし
	印字濃度	0.32	0.47	印字できないため 測定不可	0.83
	印字文字の視認性 (赤玉卵目視)	視認性不良	視認性不良	印字できないため 測定不可	良好
	印字文字の視認性 (白玉卵目視)	やや薄い	良好	印字できないため 測定不可	ドットのにじみ
	プリンタ内安定性	良好	良好。ただし、インキ量が多い ときに泡の障害あり。	泡のため不良	良好
	乾燥性	良好	良好	印字できないため 測定不可	良好
	保存安定性(3ヶ月後)	良好	良好	印字不適	良好

【0059】

上記の表 1～4 に示されるように、鉄クロロフィリンナトリウムまたは銅クロロフィリンナトリウムの配合量を従来の約 2 倍量とし、かつ、シリコンコンパウンドまたはポリジメチルシロキサンを使用したインクジェットインキ（実施例 1～11）は、赤玉卵に印字された文字の視認性が良好であり、乾燥性も良好であった。無論、白玉卵に印字された文字の視認性も良かった。因みに、図 1（a）の写真に示すように、実施例 1 のインクジェットインキを用いてインクジェットプリンタで白玉卵の卵殻に印字すると、明瞭な文字が視認される。また、同図（b）の写真に示すように、実施例 1 のインキで赤玉卵の卵殻に印字した場合も、黒色の文字を明瞭に読み取ることができる。

また、3 種の分散剤（ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、およびショ糖脂肪酸エステル）のうち少なくとも 1 種を含み、かつ、600 m²/g 以上の BET 法比表面積を持つシリカ微粒子を含有するシリコンコンパウンドを用いたインクジェットインキ（実施例 1～4, 8）は、平均粒子径 5 μm のシリカ微粒子を含有するシリコンコンパウンドを用いたインクジェットインキ（実施例 5, 6, 7, 9）と比べてプリンタ内安定性が良好で、長期の連続運転後もノズルフィルタ部に残渣が溜まっていなかった。

そして、3 種の分散剤を全て含み、かつ、600 m²/g 以上の BET 法比表面積を持つシリカ微粒子を含有するシリコンコンパウンドを用いたインクジェットインキ（実施例 1～4）は、プリンタ内安定性が良好で、長期の連続運転後もノズルフィルタ部に残渣が溜まらず、3 ヶ月後も初期の良好な保存安定性を保持していた。

【0060】

これに対し、比較例 1 のインクジェットインキでは、鉄クロロフィリンナトリウムの配合量が従来技術よりも低い 1.5 重量%なので、白玉卵の卵殻に印字された文字の濃度が

やや薄く、いくぶん視認性が低くなっている。無論、赤玉卵の卵殻に印字された文字は視認性不良でその内容を読み取れなかった。

比較例 2 のインクジェットインキは、従来の鉄クロロフィリンナトリウムの配合量であるので、白玉卵の卵殻に印字された文字は、図 2 (a) に示すように視認できた。しかしながら、赤玉卵の卵殻に印字された文字は、図 2 (b) に示すように内容を読み取れなかった。また、プリンタにおいて収容インキ量が多いときに泡をノズルに向けて引き込むことがあった。

比較例 3 のインクジェットインキは、従来の約 2 倍量の鉄クロロフィリンナトリウムの配合量であるので発泡が甚だしく、ノズルの導入管路に泡が流入して印字することができ

10

なかった。比較例 4 のインクジェットインキは、アルコールを主体とするインキ媒体を含んでいるため、図 3 (a) に示すように、白玉卵であっても印字部分のドットに滲みが生じやすい。一方で、赤玉卵の場合も、図 3 (b) に示すように、印字の内容を何とか視認することができている。

【図面の簡単な説明】

【0061】

【図 1】 (a) は本発明の実施例 1 により調製したインクジェットインキを用いてインクジェットプリンタで白玉卵の卵殻に印字した状態を写真で示す図、(b) は同じく実施例 1 により調製したインクジェットインキを用いてインクジェットプリンタで赤玉卵の卵殻に印字した状態を写真で示す図である。

20

【図 2】 (a) は比較例 2 により調製したインクジェットインキを用いてインクジェットプリンタで白玉卵の卵殻に印字した状態を写真で示す図、(b) は同じく比較例 2 により調製したインクジェットインキを用いてインクジェットプリンタで赤玉卵の卵殻に印字した状態を写真で示す図である。

【図 3】 (a) は比較例 4 により調製したインクジェットインキを用いてインクジェットプリンタで白玉卵の卵殻に印字した状態を写真で示す図、(b) は同じく比較例 4 により調製したインクジェットインキを用いてインクジェットプリンタで赤玉卵の卵殻に印字した状態を写真で示す図である。

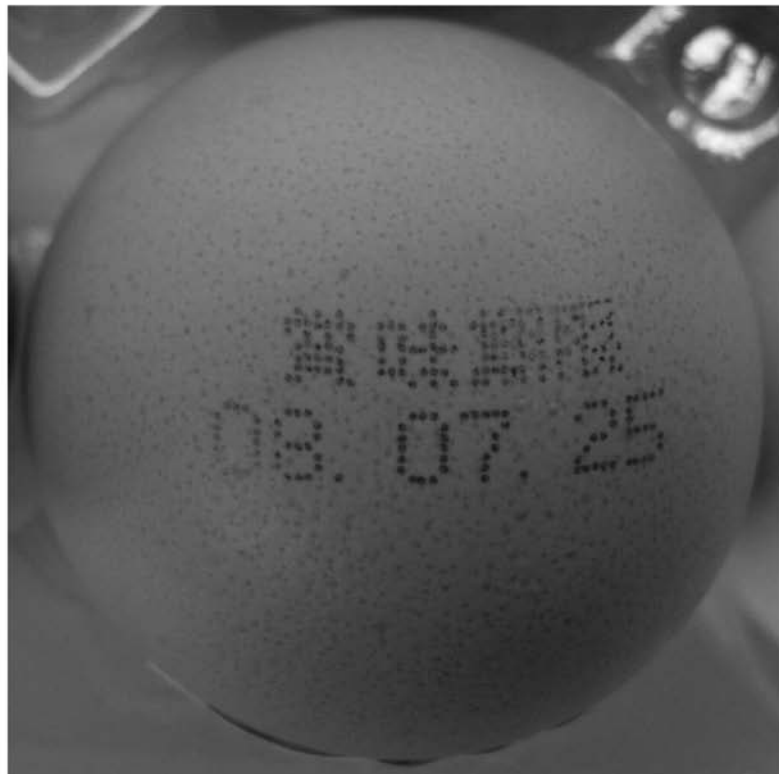
【図 1】

実施例 1 のインキを使用

(a)



(b)



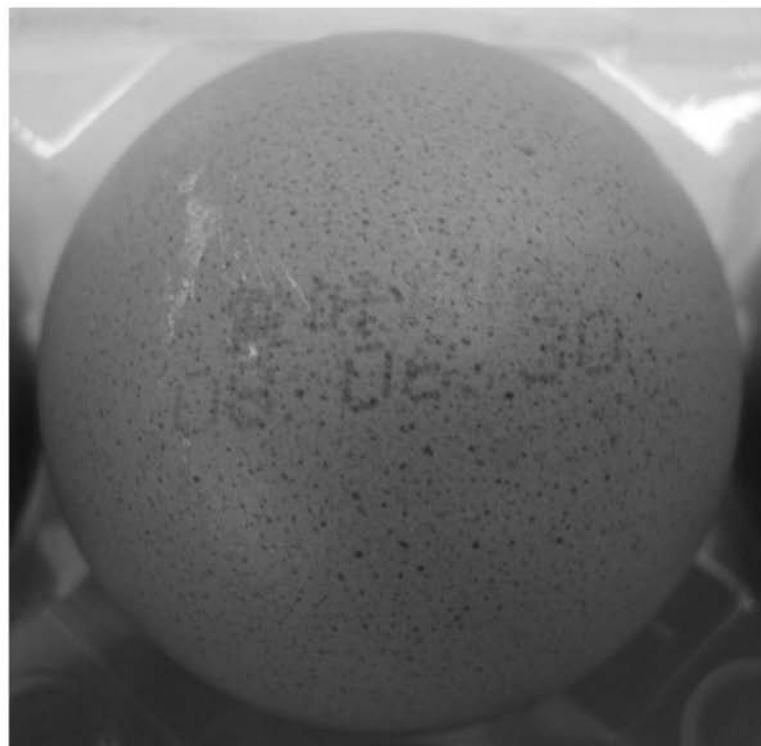
【図 2】

比較例 2 のインキを使用

(a)



(b)



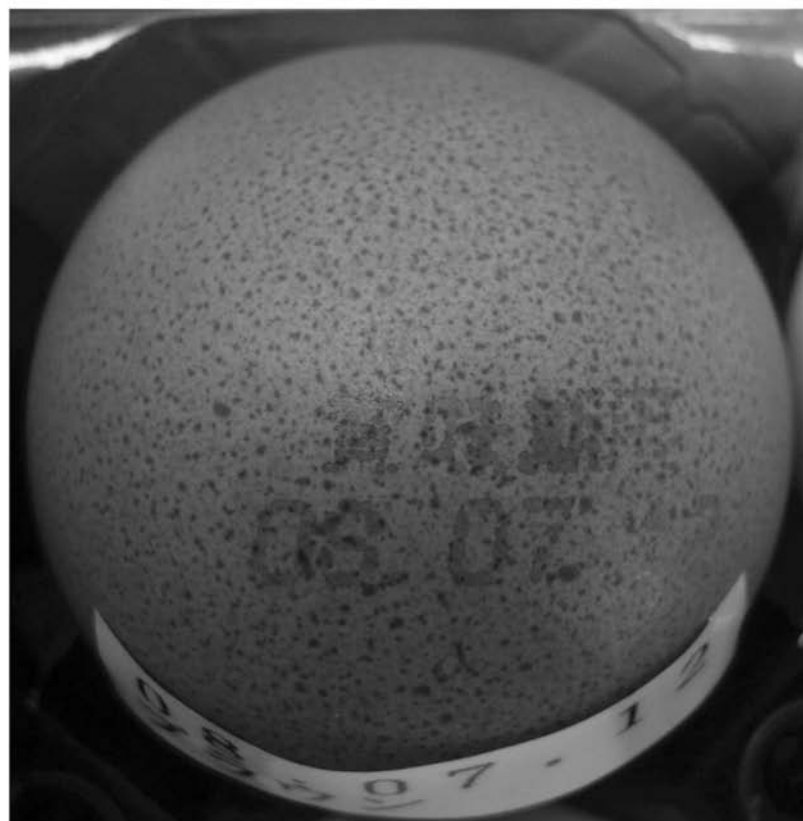
【図 3】

比較例 4 のインキを使用

(a)



(b)



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H186 BA08 DA07 FA18 FB13 FB17 FB21 FB22 FB25 FB27 FB29
4J039 AE11 BA21 BC09 BC19 BC20 BC50 BC57 BC59 CA03 CA06
EA46 FA07 GA24