

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6195503号  
(P6195503)

(45) 発行日 平成29年9月13日(2017.9.13)

(24) 登録日 平成29年8月25日(2017.8.25)

(51) Int.Cl.	F 1
C09D 11/326 (2014.01)	C09D 11/326
C09D 11/38 (2014.01)	C09D 11/38
C09D 11/34 (2014.01)	C09D 11/34
C09B 67/20 (2006.01)	C09B 67/20 L
C09B 67/46 (2006.01)	C09B 67/46 B

請求項の数 19 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-229465 (P2013-229465)
(22) 出願日	平成25年11月5日 (2013.11.5)
(65) 公開番号	特開2014-101508 (P2014-101508A)
(43) 公開日	平成26年6月5日 (2014.6.5)
審査請求日	平成28年11月7日 (2016.11.7)
(31) 優先権主張番号	13/680,716
(32) 優先日	平成24年11月19日 (2012.11.19)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者	596170170 ゼロックス コーポレイション XEROX CORPORATION アメリカ合衆国、コネチカット州 06856、ノーウォーク、ピーオーボックス 4505、グローバー・アヴェニュー 45
(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
(72) 発明者	ダリル・ダブリュ・ヴァンペシエン カナダ国 オンタリオ州 エルフエル 6 エル6 パーリントン パスフィンダー・ ドライブ 2249

最終頁に続く

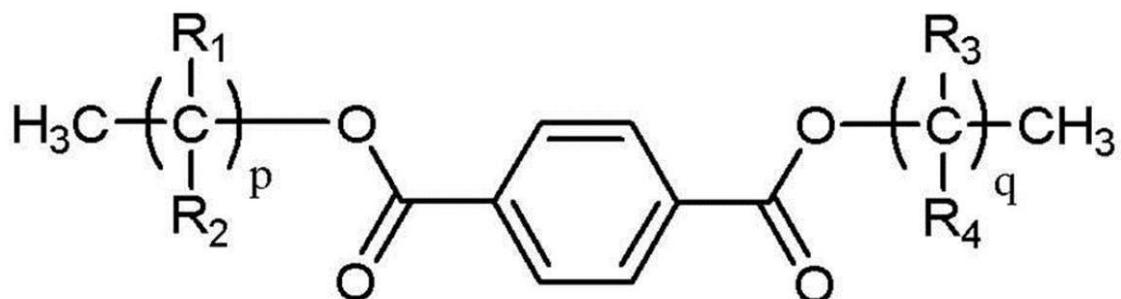
(54) 【発明の名称】顔料系のマゼンタおよびイエローの相転移インク

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

アモルファス成分と、  
結晶性成分と、  
式 I の構造を有する結晶性化合物およびアミン系分散剤を含む顔料濃縮物と、  
を含む、相転移インク。

【化1】



10

式 I

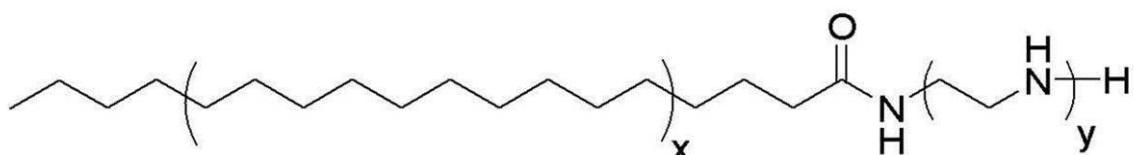
[式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は、それぞれ独立して、Hまたはアルキルであり、pは、1～40であり、qは、1～40である]

【請求項2】

20

前記アミン系分散剤が、式IIの構造を有し、

【化2】



式 II

30

式中、xは、1～10であり、yは、10～10,000である、請求項1に記載の相転移インク。

【請求項3】

前記顔料濃縮物中の結晶性化合物が、前記顔料濃縮物の合計重量を基準として、60重量%～95重量%の量で存在する、請求項1に記載の相転移インク。

【請求項4】

前記顔料濃縮物中の前記アミン系分散剤が、前記顔料濃縮物の合計重量を基準として、2重量%～40重量%の量で存在する、請求項1に記載の相転移インク。

【請求項5】

前記顔料濃縮物が、着色剤をさらに含む、請求項1に記載の相転移インク。

【請求項6】

前記着色剤が、イエロー顔料を含む、請求項5に記載の相転移インク。

【請求項7】

前記着色剤が、マゼンタ顔料を含む、請求項5に記載の相転移インク。

【請求項8】

前記顔料濃縮物が、顔料共力剤をさらに含む、請求項1に記載の相転移インク。

【請求項9】

40

50

前記顔料濃縮物が、粒径が平均直径で 50 nm ~ 400 nm である、請求項 1 に記載の相転移インク。

**【請求項 10】**

前記顔料濃縮物が、140 の粘度が 10 センチポイズ ~ 200 センチポイズである、請求項 1 に記載の相転移インク。

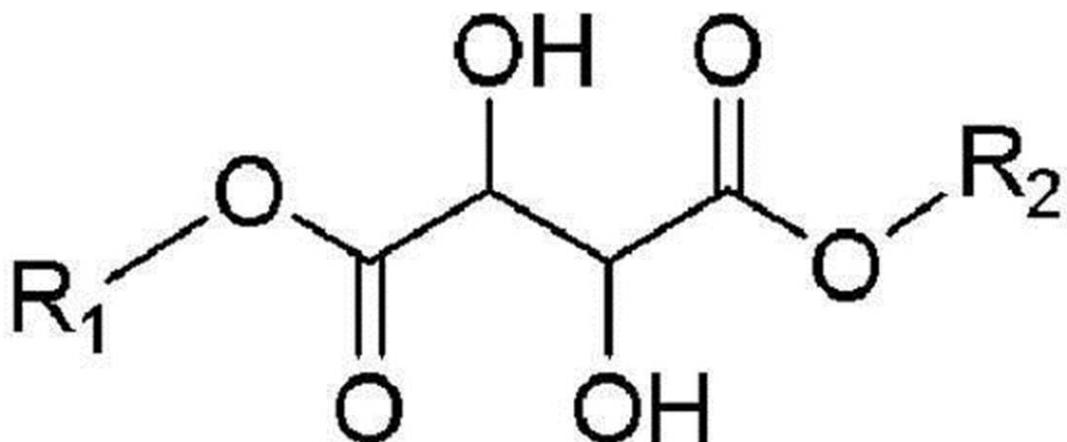
**【請求項 11】**

前記結晶性成分は、前記顔料濃縮物中に存在する前記結晶性化合物と同じである、請求項 1 に記載の相転移インク。

**【請求項 12】**

前記アモルファス成分は、式 I I I の酒石酸エステルを含む、請求項 1 に記載の相転移インク。 10

**【化 3】**



20

**式 I I I**

30

[式中、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は、それぞれ独立して、アルキル基であり、前記アルキルは、1 ~ 40 個の炭素原子を有する直鎖状、分枝鎖状または環状、飽和または不飽和、置換または非置換であってもよい。]

**【請求項 13】**

前記アモルファス成分は、酒石酸ジメンチル (DMT) または酒石酸 t - ブチルシクロヘキシリ - シクロヘキシリ (TBCt) を含む、請求項 1 に記載の相転移インク。 40

**【請求項 14】**

前記結晶性成分は、前記相転移インクの合計重量の 60 重量 % ~ 95 重量 % の量で存在する、請求項 1 に記載の相転移インク。

**【請求項 15】**

前記アモルファス成分は、前記相転移インクの合計重量の 5 重量 % ~ 50 重量 % の量で存在する、請求項 1 に記載の相転移インク。

**【請求項 16】**

100 ~ 140 の吐出範囲での粘度が 1 センチポイズ ~ 22 センチポイズである、請求項 1 に記載の相転移インク。

**【請求項 17】**

50

室温での粘度が  $10^6$  センチポイズより大きい、請求項 1 に記載の相転移インク。

【請求項 18】

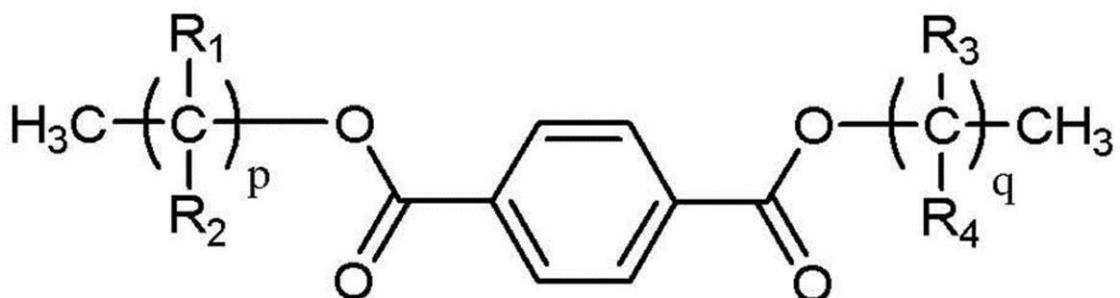
アモルファス成分と、

結晶性成分と、

式 I - 2 の構造を有する結晶性化合物、式 II の構造を有するアミン系分散剤、および  
顔料を含む顔料濃縮物と、

を含む、相転移インク。

【化 4】



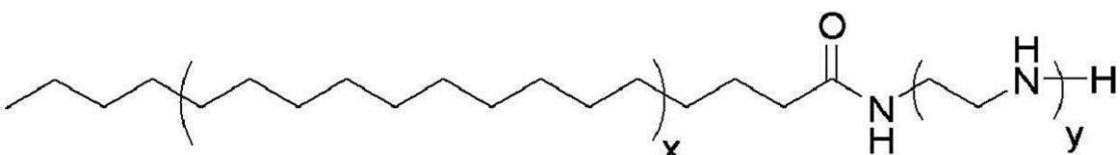
10

式 I - 2

20

[式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は、それぞれ独立して、Hまたはアルキルであり、pは  
、1～40であり、qは、1～40である]

【化 5】



30

式 II

[式中、xは、1～10であり、yは、10～10,000である]

【請求項 19】

アモルファス成分と、

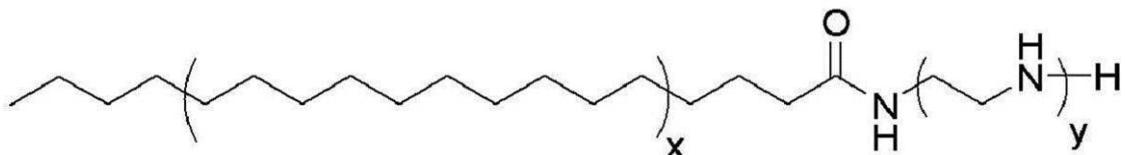
結晶性成分と、

ジステアリルテレフタレートおよび式 II の構造を有するアミン系分散剤を含む顔料濃  
縮物と、

を含む、相転移インク。

40

【化 6】



式 I I

10

[式中、 $x$ は、1～10であり、 $y$ は、10～10,000である]

### 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

[ 0 0 0 1 ]

本発明の実施形態は、室温で固体であり、高温では溶融し、溶融したインクがこの温度で基材に塗布されることを特徴とする相転移インク組成物に関する。これらの相転移インク組成物をインクジェット印刷に使用することができる。本発明の実施形態は、アモルファス化合物と、結晶性化合物と、顔料濃縮物とを含む固体インク組成物、およびこの組成物を製造する方法に関する。

20

【背景技术】

[ 0 0 0 2 ]

インクジェット印刷プロセスは、室温で固体であり、高温で液体であるインクを使用してもよい。このようなインクは、固体インク、ホットメルトインク、相転移インクなどと呼ばれてもよい。一般的に、相転移インク（時には、「ホットメルトインク」または「固体インク」と呼ばれる）は、周囲温度では固相であるが、インクジェット印刷デバイスの操作温度である高温では液相で存在する。吐出温度では、液体インクの液滴が印刷デバイスから放出され、インクの液滴が記録媒体表面と直接的に、または中間加熱転写ベルトまたはドラムを介して接触すると、液滴は迅速に固化し、インク液滴が所定の模様に固化したものを生成する。

30

[ 0 0 0 3 ]

カラー印刷のための相転移インクは、典型的には、相転移インクに相溶性の着色剤と組み合わせた相転移インク担体組成物を含む。具体的な実施形態では、インク担体組成物と、相溶性の減法混色の着色剤とを組み合わせることによって、一連のカラー相転移インクを作成することができる。減法混色によって着色した相転移インクは、4成分の染料または顔料、つまり、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラックを含んでいてもよいが、インクは、これら4種類の色に限られない。これらの減法混色によって着色したインクは、単一の染料または顔料、または染料または顔料の混合物を用いて作り出すことができる。

[ 0 0 0 4 ]

相転移インクは、運搬、長期間にわたる保存などの間、室温では固相のままであるため、インクジェットプリンターには相転移インクが望ましい。それに加え、液体インクジェットインクからインクが蒸発することによるノズルの詰まりに関連する問題は、大部分がなくなり、そのため、インクジェット印刷の信頼性を大きく向上させる。さらに、インク液滴を最終的な記録基材（例えば、紙、透明材料など）に直接塗布する相転移インクジェットプリンターでは、記録基材と接触すると液滴がすばやく固化し、その結果、印刷媒体に沿ったインクの移動が抑えられ、画質が向上する。

40

[ 0 0 0 5 ]

米国特許出願第13/095,636号に開示される結晶性-アモルファス相転移インクは、引っ搔き、折りたたみ、折りたたみ時の裏移りについて、コーティングされた基材に対して改良された堅牢性を示す。上の従来の固体インク技術は、一般的に、首尾良く鮮

明な画像を与え、吐出部を使用する際の経済性および多孔性の紙に対する基材の自由度を与えるが、このような技術は、特定の顔料系インクでは満足のいくものではなかった。例えば、イエロー顔料およびマゼンタ顔料は、インク中の結晶性ジウレタン成分（例えば、ジベンジルヘキサン-1,6-ジイルジカルバメート、本明細書ではDHDC）と同様の水素結合構造を有するため、特に分散させるのが困難である。したがって、イエロー顔料およびマゼンタ顔料を満足のいく程度に分散させる相転移インクを開発する必要性が存在し、特に、イエロー顔料およびマゼンタ顔料ともっと相溶性が高い結晶性材料を開発する必要性が存在する。

**【発明の概要】**

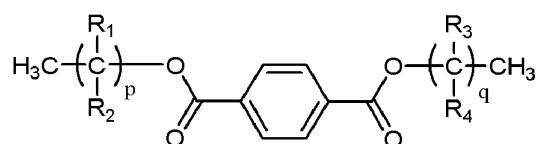
**【課題を解決するための手段】**

10

**【0006】**

本明細書に示す実施形態によれば、アモルファス成分と、結晶性成分と、式Iの構造を有する結晶性化合物

**【化1】**



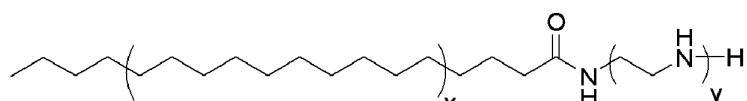
式 I

20

[式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は、それぞれ独立して、Hまたはアルキルであり、pは、約1～約40であり、qは、約1～約40である]

を含む顔料濃縮物とを含む固体インク組成物が提供される。特に、本発明の実施形態は、アモルファス成分と、結晶性成分と、上述のような式Iの構造を有する結晶性化合物を含む顔料濃縮物と、式IIの構造

**【化2】**



30

式 II

[式中、xは、約1～約10であり、yは、約10～約10,000である]  
を有するアミン系分散剤と、顔料とを含む固体インク組成物が提供される。

**【発明を実施するための形態】**

**【0007】**

さらなる実施形態では、アモルファス成分と、結晶性成分と、ジステアリルテレフタレートを含む顔料濃縮物と、上述のような式IIの構造を有するアミン系分散剤とを含む相転移インクが提供される。

**【0008】**

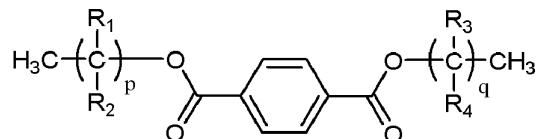
本発明の実施形態は、結晶性成分と、アモルファス成分と、顔料濃縮物とを含むインク組成物のための配合物を提供する。

**【0009】**

顔料濃縮物は、式Iの構造を有するジエステル結晶性化合物を含み、

40

## 【化3】



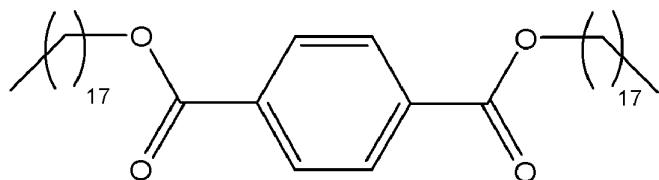
式 I

式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ は、それぞれ独立して、Hまたはアルキルであってもよく、 $p$ は、約1～約40であり、 $q$ は、約1～約40である。このような実施形態のうち特定のものでは、 $p$ は、約10～約30、約14～約20、または約16～約18である。このような実施形態のうち特定のものでは、 $q$ は、約10～約30、約14～約20、または約16～約18である。このような実施形態のうち、あるものでは、 $p$ と $q$ は、同じであってもよく、または同じでなくてもよい。ある実施形態では、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ は、それぞれ独立して、Hまたは低級アルキル、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチルまたはt-ブチルであってもよい。一実施形態では、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ は、それぞれHである。特定の実施形態では、ジエステル化合物は、以下の構造を有するジステアリルテレフタレート(DST)を含む。

## 【化4】

10

20



## 【0010】

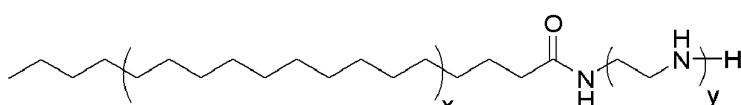
顔料濃縮物中の結晶性化合物は、顔料濃縮物の合計重量を基準として、約25重量%～約90重量%、約40重量%～約80重量%、または約50重量%～約70重量%の量で存在していてもよい。

30

## 【0011】

顔料濃縮物は、アミン系分散剤をさらに含む。特定の実施形態では、アミン系分散剤は、式IIの構造を有し、

## 【化5】

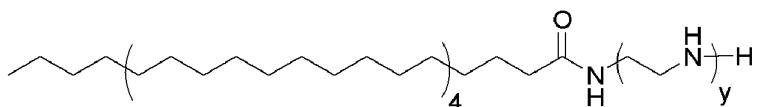


式 II

40

式中、 $x$ は、約1～約10であり、 $y$ は、約10～約10,000である。このような実施形態のうち、あるものでは、 $x$ は、約2～約8、または約3～約5である。このような実施形態のうち、あるものでは、 $y$ は、約5～約20、または約9～約14である。特定の実施形態では、アミン系分散剤は、以下の構造を有し、

## 【化6】



式中、yは、約9～約14である（化合物A）。

## 【0012】

顔料濃縮物中の分散剤は、顔料濃縮物の合計重量を基準として、約2重量%～約40重量%、約5重量%～約35重量%、または約10重量%～約30重量%の量で存在していい 10てもよい。

## 【0013】

顔料濃縮物は、染料または顔料のような着色剤をさらに含んでいてもよい。着色剤は、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラック（CMYK）のセットのいずれかであってもよく、特注のカラー染料または顔料、または顔料混合物から得られるスポットカラーであってもよい。染料系の着色剤は、インク基剤組成物と混和性であり、結晶性成分とアモルファス成分、任意の他の添加剤を含む。

## 【0014】

着色剤をインク担体に溶解または分散させることができるのであれば、染料、顔料、これらの混合物などの任意の望ましい着色剤または有効な着色剤を相転移インク組成物に利用してもよい。インク担体に分散または溶解させることができ、他のインク成分と相溶性である限り、任意の染料または顔料を選択してもよい。相転移担体組成物を従来の相転移インク着色剤材料、例えば、Color Index (C.I.) Solvent Dye、Disperse Dye、改質されたAcid and Direct Dye、Basic Dye、Sulphur Dye、Vatなどと組み合わせて使用してもよい。適切な染料の例としては、Neozapon Red 492 (BASF)、Orasol Red G (Pyram Products)、Direct Brilliant Pink B (Oriental Giant Dyes)、Direct Red 3BL (Classic Dyestuffs)、Supranol Brilliant Red 3BW (Bayer AG)、Lemon Yellow 6G (United Chemie)、Light Fast Yellow 3G (Shaanxi)、Aizen Spilon Yellow C-GNH (Hodogaya Chemical)、Bemachrome Yellow GD Sub (Classic Dyestuffs)、Cartasol Brilliant Yellow 4 GF (Clariant)、Cibanone Yellow 2G (Classic Dyestuffs)、Orasol Black RLI (BASF)、Orasol Black CN (Pyram Products)、Saviny Black RLSN (Clariant)、Pyrazol Black BG (Clariant)、Morfast Black 101 (Rohm & Haass)、Diaazol Black RN (ICI)、Thermoplast Blue 670 (BASF)、Orasol Blue GN (Pyram Products)、Saviny Blue GLS (Clariant)、Luxol Fast Blue MBS N (Pyram Products)、Sevron Blue 5GMF (Classic Dyestuffs)、Basacid Blue 750 (BASF)、Keyplast Blue (Keystone Aniline Corporation)、Neozapon Black X<sub>51</sub> (BASF)、Classic Solvent Black 7 (Classic Dyestuffs)、Sudan Blue 670 (C.I. 61554) (BASF)、Sudan Yellow 146 (C.I. 12700) (BASF)、Sudan Red 462 (C.I. 26050) (BASF)、C.I. Disperse Yellow 238、Neptune Re 50

d Base NB<sub>5</sub>43 (BASF、C.I.Solvent Red 49)、Ne open Blue FF-4012 (BASF)、Fatsol Black BR (C.I.Solvent Black 35) (Chemische Fabriek Triade BV)、Morton Morplas Magenta 36 (C.I.Solvent Red 172)、金属フタロシアニン着色剤などが挙げられる。ポリマー系染料を使用してもよく、例えば、Milliken & CompanyからMilliken Ink Yellow 869、Milliken Ink Blue 92、Milliken Ink Red 357、Milliken Ink Yellow 1800、Milliken Ink Black 8915-67、uncut Reactint Orange X-38、uncut Reactint Blue X-17、Solvent Yellow 162、Acid Red 52、Solvent Blue 44、uncut Reactint Violet X-80を使用してもよい。

## 【0015】

顔料も、相転移インクに適した着色剤である。適切な顔料の例としては、PALIOPEN Violet 5100 (BASF)、PALIOPEN Violet 5890 (BASF)、HELIOPEN Green L8730 (BASF)、LITHOL Scarlet D3700 (BASE)、SUNFAST Blue 15:4 (Sun Chemical)、Hostaperm Blue B2G-D (Clariant)、Hostaperm Blue B4G (Clariant)、Permanent Red P-F7RK、Hostaperm Violet BL (Clariant)、LITHOL Scarlet 4440 (BASF)、Bon Red C (Dominion Color Company)、ORACET Pink RF (BASF)、PALIOPEN Red 3871 K (BASF)、SUNFAST Blue 15:3 (Sun Chemical)、PALIOPEN Red 3340 (BASF)、SUNFAST Carbazole Violet 23 (Sun Chemical)、LITHOL Fast Scarlet L4300 (BASF)、SUNBRITE Yellow 17 (Sun Chemical)、HELIOPEN Blue L6900、L7020 (BASF)、SUNBRITE Yellow 74 (Sun Chemical)、SPECTRA PAC C Orange 16 (Sun Chemical)、HELIOPEN Blue K6902、K6910 (BASF)、SUNFAST Magenta 122 (Sun Chemical)、HELIOPEN Blue D6840、D7080 (BASF)、Sudan Blue OS (BASF)、NEOPEN Blue FF4012 (BASF)、PV Fast Blue B2GO1 (Clariant)、IRGALITE Blue GLO (BASF)、PALIOPEN Blue 6470 (BASF)、Sudan Orange G (Aldrich)、Sudan Orange 220 (BASF)、PALIOPEN Orange 3040 (BASF)、PALIOPEN Yellow 152、1560 (BASF)、LITHOL Fast Yellow 0991 K (BASF)、PALIOTOL Yellow 1840 (BASF)、NOVOPERM Yellow FGL (Clariant)、Ink Jet Yellow 4G VP2532 (Clariant)、Toner Yellow HG (Clariant)、Lumogen Yellow D0790 (BASF)、Suco-Yellow L1250 (BASF)、Suco-Yellow D1355 (BASF)、Suco Fast Yellow D1355、D1351 (BASF)、HOSTAPERM Pink E 02 (Clariant)、Hansa Brilliant Yellow 5GX03 (Clariant)、Permanent Yellow GRL 02 (Clariant)、Permanent Rubine L6B 05 (Clariant)、FANAL Pink D4830 (BASF)、CINQUASIA Magenta (DU PONT)、PALIOPEN 50

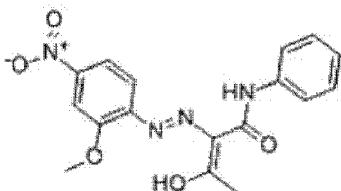
Black L 0084 (BASF)、Pigment Black K 801 (BASF)、およびカーボンブラック、例えば、REGAL 330 (商標) (Cabot)、Nipex 150 (Evonik) Carbon Black 5250、Carbon Black 5750 (Columbia Chemical)など、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0016】

ある実施形態では、顔料濃縮物は、以下に示すPY155およびPY180のようなイエロードラムー顔料を含有する。

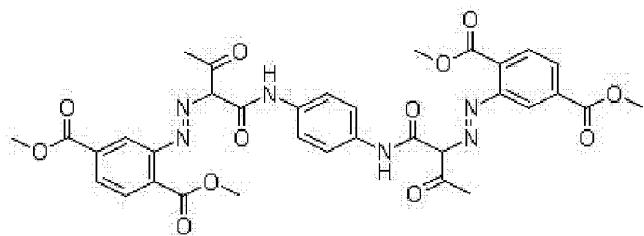
【化7】

10



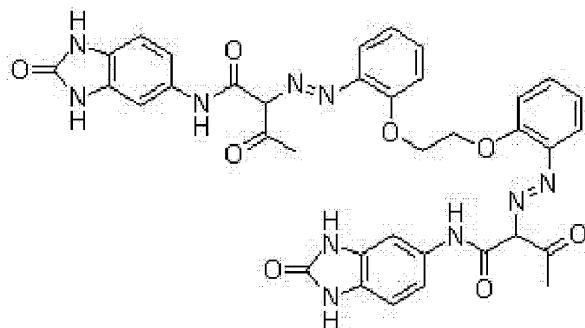
PY74

20



PY155

30



PY180

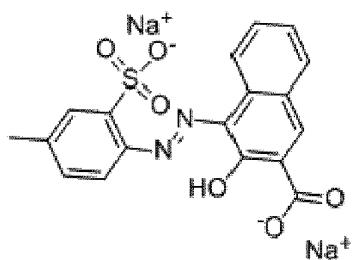
、およびこれらの混合物。

【0017】

ある実施形態では、マゼンタ / 赤色顔料を含有する顔料濃縮物、例えば、以下に示すPR57:1 (対イオンは、Ca、Srなどを含め、さまざまであってよい) を含有する。

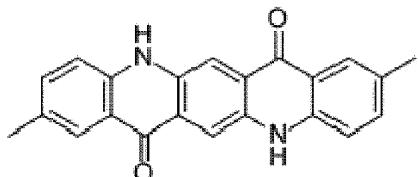
40

【化 8】

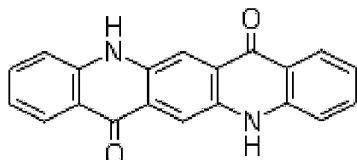


PR 5 7:1

10



PR 1 2 2



PV 1 9

20

、およびこれらの混合物。

【0018】

インク基剤中の顔料分散物を共力剤および分散剤によって安定化させてもよい。顔料共力剤は、顔料の分散性および安定性を高める目的をもつ物質である。典型的には、顔料共力剤は、顔料表面に対する分散剤の接続を強化し、インク基剤中で顔料粒子を安定化させるのに役立つ。

30

【0019】

いくつかの実施形態では、溶媒染料を使用する。本発明で使用するのに適した溶媒染料の例としては、本明細書に開示するインク担体と相溶性であるため、スピリット溶媒染料を挙げることができる。スピリット溶媒染料の例としては、Neozapon Red 492 (BASF)、Orasol Red G (Pyram Products)、Direct Brilliant Pink B (Global Colors)、Aizen Spilon Red C-BH (Hodogaya Chemical)、Kayanol Red 3BL (Nippon Kayaku)、Spirit Fast Yellow 3G、Aizen Spilon Yellow C-GNH (Hodogaya Chemical)、Cartasol Brilliant Yellow 4GF (Clariant)、Pergasol Yellow 5RA EX (Classic Dyestuffs)、Orasol Black RLI (BASF)、Orasol Blue GN (Pyram Products)、Saviny Black RLS (Clariant)、Morfast Black 101 (Rohm and Haas)、Thermoplast Blue 670 (BASF)、Saviny Blue GLS (Sandoz)、Luxol Fast Blue MBSN (Pyram)、Sevron Blue 5GMF (Classic Dyestuffs)、Basacid Blue 750 (BASF)、Keyplast Blue (Keystone Aniline Corporation)、Neo 40

40

50

z a p o n B l a c k X 5 1 ( C . I . S o l v e n t B l a c k , C . I . 1 2 1 9 5 ) ( B A S F ) 、 S u d a n B l u e 6 7 0 ( C . I . 6 1 5 5 4 ) ( B A S F ) 、 S u d a n Y e l l o w 1 4 6 ( C . I . 1 2 7 0 0 ) ( B A S F ) 、 S u d a n R e d 4 6 2 ( C . I . 2 6 0 5 0 1 ) ( B A S F ) 、 これらの混合物などが挙げられる。

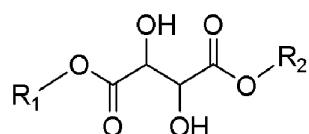
## 【 0 0 2 0 】

顔料濃縮物は、粒径が平均直径で約 5 0 n m ~ 約 4 0 0 n m 、約 9 0 n m ~ 約 3 0 0 n m 、または約 1 0 0 n m ~ 約 2 8 0 n m である。顔料濃縮物は、1 4 0 での粘度が約 1 0 センチポイズ ~ 約 1 0 0 センチポイズである。

## 【 0 0 2 1 】

ある種の適切なアモルファス材料が米国特許出願第 1 3 / 0 9 5 , 7 8 4 号に開示されている。アモルファス成分は、式 I I I の式を有する酒石酸エステルを含んでいてもよく

## 、【化 9 】



式 I I I

式中、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は、それぞれ互いに独立して、つまり、同じであってもよく、異なるあってもよいことを意味し、アルキル基からなる群から選択され、アルキル部分は、約 1 ~ 約 4 0 個の炭素原子を含む直鎖、分枝鎖または環状、飽和または不飽和、置換または非置換であってもよく、または置換または非置換の芳香族またはヘテロ芳香族基、およびその混合物であってもよい。特定の実施形態では、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は、それぞれ独立して、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチルおよび t - ブチルから選択される 1 個以上のアルキル基で場合により置換されたシクロヘキシリ基である。

## 【 0 0 2 2 】

酒石酸骨格は、L - (+) - 酒石酸、D - (-) - 酒石酸、D L - 酒石酸、またはメソ酒石酸、およびその混合物から選択される。酒石酸の R 基および立体化学に依存して、そのエステルは、結晶または安定なアモルファス化合物を生成することができる。具体的な実施形態では、アモルファス化合物は、L - 酒石酸ジ - L - メンチル、L - 酒石酸ジ - D L - メンチル ( D M T ) 、 D L - 酒石酸ジ - L - メンチル、 D L - 酒石酸ジ - D L - メンチル、およびその任意の立体異性体および混合物からなる群から選択される。

## 【 0 0 2 3 】

これらの物質は、吐出温度付近 ( 1 4 0 、または約 1 0 0 ~ 約 1 4 0 、または約 1 0 5 ~ 約 1 4 0 ) では比較的低い粘度を示す (< 1 0<sup>2</sup> センチポイズ ( c P ) 、または約 1 ~ 約 1 0 0 c P 、または約 5 ~ 約 9 5 c P ) が、室温では非常に高い粘度を示す (> 1 0<sup>5</sup> c P ) 。

## 【 0 0 2 4 】

アモルファス成分を合成するために、米国特許出願第 1 3 / 0 9 5 , 7 8 4 号に示される合成スキームに示すように、酒石酸を種々のアルコールと反応させ、ジエステルを製造した。本発明の実施形態で使用するのに適切なアルコールは、アルキルアルコールからなる群から選択されてもよく、アルコールのアルキル部分は、約 1 ~ 約 4 0 個の炭素原子を含む直鎖、分枝鎖または環状、飽和または不飽和、置換または非置換であってもよく、または置換または非置換の芳香族またはヘテロ芳香族基、およびその混合物であってもよい。種々のアルコール、例えば、メントール、イソメントール、ネオメントール、イソネオメントール、およびその任意の立体異性体および混合物をエステル化に使用してもよい。脂肪族アルコールの混合物をエステル化に使用してもよい。例えば、2 種類の脂肪族アルコールの混合物をエステル化に使用してもよい。これらの混合反応で使用可能な脂肪族ア

10

20

30

40

50

ルコールの適切な例は、シクロヘキサノールおよび置換シクロヘキサノール（例えば、2 - 、3 - または4 - t - ブチルシクロヘキサノール）である。脂肪族アルコールのモル比は、25 : 75 ~ 75 : 25、40 : 60 ~ 60 : 40、または約50 : 50であってもよい。

#### 【0025】

さらに適切ないくつかのアモルファス材料は、米国特許出願第13/680,200号に開示されている。

#### 【0026】

アモルファス成分は、印刷したインクに対し、粘着性を与え、堅牢性を付与する。本発明の実施形態では、望ましいアモルファス材料は、約140 では比較的低い粘度を示す（<10<sup>2</sup> センチポイズ（cP）、または約1 ~ 約100 cP、または約5 ~ 約95 cP）が、室温では非常に高い粘度を示す(>10<sup>6</sup> cP)。140 での低い粘度は、広範な処方の自由度を与え、一方、室温での高い粘度は、堅牢性を付与する。アモルファス成分は、Tg（ガラス転移温度）を有するが、DSC（-50 から200 、さらに-50 まで、10 /分）によって結晶化および溶融ピークを示さない。Tg 値は、インクに望ましい韌性および柔軟性を付与するために、典型的には、約10 ~ 約50 、または約10 ~ 約40 、または約10 ~ 約35 である。選択されたアモルファス材料は、分子量が小さく、例えば、1000 g/mol未満、または約100 ~ 約1000 g/mol、または約200 ~ 約1000 g/mol、または約300 ~ 約1000 g/molである。もっと分子量の大きなアモルファス材料、例えば、ポリマーは、高温では粘性があり、粘着性の液体となるが、所望の温度で圧電式印刷ヘッドを用いて吐出させるには大きすぎる粘度を有する。

10

20

30

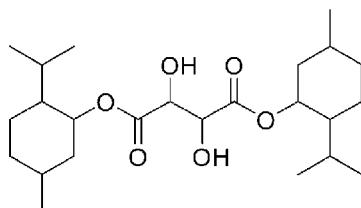
#### 【0027】

具体的な実施形態では、アモルファスバインダーは、メントールと酒石酸（DMT）のジ - エステルである。他の実施形態では、アモルファスバインダーは、シクロヘキサノールとt - ブチルシクロヘキサノールの混合物（比率50 : 50）と酒石酸のエステルである酒石酸t - ブチルシクロヘキシリル - シクロヘキシリル（TBCT）である。DMTおよびTBCTは、Morimitsuらに対する米国特許出願第13/095,784号に開示されており、参考することで本明細書に全体的に組み込まれる。

#### 【0028】

DMT（酒石酸ジメチル）は、以下のような一般構造を有する。

#### 【化10】



DMTの具体的な立体異性体としては、表1に示す化合物が挙げられる。

【表1】

化合物	構造	TG (°C) *	140°Cでの $\eta$ (cP) **	MW (g/mol)
5		19	10	426.59
6		18	10	426.59
7		13	10	426.59
目標		10~50 °C	<1000 cP	<1000 g /mol

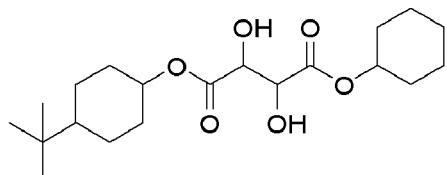
\* Q1000 Differential Scanning Calorimeter (TA Instruments) で、-50°Cから200°Cまで、次いで-50°Cまで、速度10°C/分でサンプルを測定し、中央値を引用している。

\*\* RFS3 controlled strain Rheometer (TA instruments) にPeltier加熱プレートを取り付け、25mmの平行プレートを用い、サンプルを測定した。使用した方法は、高温から低温までの5°C刻みであり、温度間のソーグ(平衡化)時間が120秒、振幅が1Hzで一定の温度掃引法であった。

## 【0029】

TBC-T(酒石酸t-ブチルシクロヘキシル-シクロヘキシル)は、以下のような一般構造を有する。

## 【化11】



## 【0030】

TBC-Tの具体的な立体異性体としては、

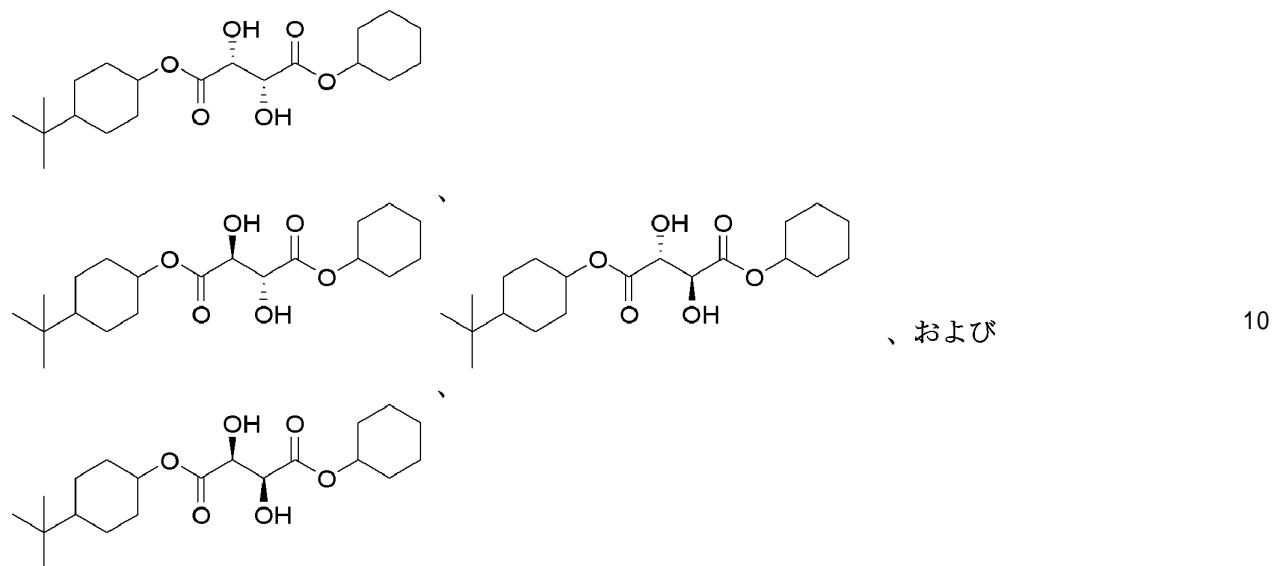
10

20

30

40

## 【化12】



が挙げられる。

## 【0031】

アモルファス化合物は、吐出温度付近(140℃)では比較的低い粘度を示す(<10<sup>2</sup>センチポイズ(cP)、または約1～約100cP、または約5～約95cP)が、室温では非常に高い粘度を示す(>10<sup>5</sup>cP)。

## 【0032】

いくつかの実施形態では、アモルファス化合物を結晶性化合物とともに配合し、固体インク組成物を作成する。結晶性成分およびバインダーは、すべてエステルである。この種の材料は、容易に分解可能であることはよく知られている。このインク組成物は、良好なレオロジープロフィールを示す。K-ブルーフによってコーティング紙の上に相転移インク組成物によって作成された印刷サンプルは、優れた堅牢性を示す。

## 【0033】

いくつかの実施形態では、アモルファス成分は、インク組成物の合計重量の約2重量%～約50重量%、または約5重量%～約40重量%、または約10重量%～約30重量%の量で存在する。

## 【0034】

いくつかの実施形態では、結晶性成分は、以下のスキーム1から作られるジエステル化合物であり、

## 【化13】



式中、Rは、飽和またはエチレン系不飽和の脂肪族基であり、一実施形態では、少なくとも約6個の炭素原子を含み、別の実施形態では、少なくとも約8個の炭素原子を含み、一実施形態では、約100個以下の炭素原子を含み、別の実施形態では、約80個以下の炭素原子を含み、さらに別の実施形態では、約60個の炭素原子を含むが、炭素原子の数は、これらの範囲からはずれてもよい。具体的な実施形態では、結晶性化合物は、天然の脂肪族アルコール(例えば、オクタノール、ステアリルアルコール、ラウリルアルコール、ベヘニルアルコール、ミリスチルアルコール、カプリンアルコール、リノレイルアルコール)

ルコールなど)から誘導される。上の反応は、スズ触媒、例えば、ジラウリン酸ジブチルスズ(Fascat 4202)、ジブチルスズオキシド(Fascat 4100)、亜鉛触媒、例えば、Bi cat Z、またはビスマス触媒、例えば、Bi cat 8124、Bi cat 8108、チタン触媒、例えば、二酸化チタンが存在する状態でテレフタル酸ジメチルヒアルコールとを溶融状態で合わせることによって行われてもよい。このプロセスは、ほんの痕跡量の触媒しか必要としない。

#### 【0035】

いくつかの実施形態では、触媒は、全生成物の約0.01重量%~約2重量%、または約0.05重量%~約1重量%の量で存在する。

#### 【0036】

この反応は、約150~約250、または約160~約210の高温で行われる。無溶媒プロセスは、環境的に持続可能であり、副生成物の問題をなくし、反応器のスループットが高くなることも意味している。

#### 【0037】

ある実施形態では、結晶性成分は、顔料濃縮物中に存在する結晶性化合物と同じである。

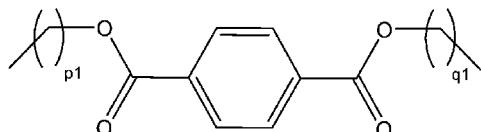
#### 【0038】

ある実施形態では、結晶性成分は、式IVの構造を有する。

#### 【0039】

ある実施形態では、結晶性成分は、以下の構造を有し、

#### 【化14】



式中、p1は、約1~約40であり、q1は、約1~約40である。特定の実施形態では、p1は、約8~約26、約14~約20、または約16~約18である。特定の実施形態では、q1は、約8~約26、約14~約20、または約16~約18である。特定の実施形態では、p1は、q1と同じである。

#### 【0040】

いくつかの実施形態では、結晶性成分は、インク組成物の合計重量の約60重量%~約95重量%、または約65重量%~約95重量%、または約70重量%~約90重量%の量で存在する。

#### 【0041】

典型的には、結晶性成分とアモルファス成分の重量比は、約65:40~約95:5、または約70:30~約90:10である。

#### 【0042】

顔料濃縮物中の結晶性ジエステル化合物は、すでに開示されている相転移インクでは相溶性ではないことがわかっているアミド基を含有する特定の顔料(例えば、種々のイエロー顔料またはマゼンタ顔料)と特に相溶性であることを注記しておくことが重要である。理論によって束縛されないが、米国特許出願第13/095,636号に開示されている相転移インクは、このような顔料と相互作用し、顕著な水素結合を生成する結晶性ジウレタン成分を含有するため、インク媒剤に分散した顔料を不安定化する。

#### 【0043】

いくつかの実施形態では、固体インクは、ある特定の物理特性を満たす。例えば、本実施形態の固体インクは、融点( $T_{melt}$ )が150未満、または約60~約140、または約70~約130である。他の実施形態では、このインクは、 $T_{cryst}$ が60より大きく、または約65~約110、または約70~約100である。他の実施形態では、本実施形態のインクは、約100~約140の吐出範囲での粘度が約1~約22cPである。特に、本実施形態のインクは、140での粘度が12cP

10

20

30

40

50

未満、または約 12 cP ~ 約 3 cP、または約 10 cP ~ 約 5 cP である。このインクは、室温での粘度が約  $10^6$  cP より大きくてよい。

#### 【0044】

実施形態のインクは、従来の添加剤に関連する既知の機能を利用するため、従来の添加剤をさらに含んでいてもよい。このような添加剤としては、例えば、少なくとも 1 つの酸化防止剤、消泡剤、すべり剤およびレベリング剤、清澄剤、粘度調整剤、接着剤、可塑剤などを挙げることができる。

#### 【0045】

インクは、場合により、画像が酸化するのを防ぐために酸化防止剤を含んでいてもよく、また、インク容器内で加熱した溶融物として存在している間にインク成分が酸化しないように保護してもよい。酸化防止剤は、相転移インク中に望ましい色または色相を得るのに望ましい任意の量または有効な量で、例えば、インクの少なくとも約 0.1 重量 % ~ 約 5.0 重量 %、インクの少なくとも約 0.2 重量 % ~ 約 2.0 重量 %、またはインクの約 0.5 重量 % ~ 約 1.0 重量 % の量で存在しててもよい。

#### 【0046】

インク組成物は、任意の望ましい方法または適切な方法によって調製することができる。

#### 【0047】

任意の適切な基材または記録シートを使用することができる。

#### 【実施例】

#### 【0048】

##### 化合物 A 分散物の調製

1 リットル樹脂ケトルに加熱マントル、機械攪拌、ディーンスタークトラップ、環流凝縮器、温度センサーを取り付け、これに 192.78 グラム (g) の Unicid (登録商標) 700 (平均炭素鎖長が 4.8 の長鎖の線状カルボン酸、Baker Petroleumite から入手可能、60.3 g の E-100 (登録商標) (テトラエチレンペンタミン (TEPA)、ペンタエチレンヘキサミン (PEHA)、ヘキサエチレンヘプタミン (HEHA)、および数平均分子量が 250 ~ 300 グラム / モルのさらに高分子量の材料の混合物、Huntsman から入手可能) を加えた。アルゴン流の下、ケトルの温度を 100 まで上げ、樹脂を溶融させた。樹脂が完全に溶融したら、攪拌しつつ、温度を徐々に 180 まで上げ、反応を 3 時間続けた。3.6 ミリリットルの水がディーンスタークトラップに集まった。反応を止め、140 まで冷却し、アルミニウム皿に取り出し、249 g のアミドをベージュ色固体として得た。分散剤の性質を表 2 に示す。

#### 【表 2】

表 2 分散物の特性決定

滴定		DSC			
酸価	アミン価	結晶化開始 (°C)	結晶化ピーク (°C)	溶融ピーク (°C)	溶融終了 (°C)
0.87	>100	97.6	94.4	102.1 (92.6)	105.2

#### 【0049】

##### テレフタル酸ジステアリル (DST) の合成

2 リットルの Buchi 反応器にダブルタービンアジテーター、蒸留装置を取り付け、テレフタル酸ジメチル (315.8 グラム)、ステアリルアルコール (879.7 グラム) を入れ、窒素を 1 時間バージしつつ 130 まで加熱し、その後、攪拌を開始した後、Tyzor 触媒 (3.0 グラム、DuPont から入手可能) を加えた。次いで、反応混合物を 145 まで加熱し、次いで、発生したメタノールが制御された様式で蒸留される

10

20

30

40

50

ように、温度を3～4時間かけて190までゆっくりと上げた。<sup>1</sup>H NMR分光法によって決定される場合、96%より多くが生成物に変換するまで、反応温度を190でさらに16時間維持した。生成物を低粘度液として取り出し、冷却すると固化し、1050グラムの白色固体が得られた(収率96.2%)。この生成物は、<sup>1</sup>H NMR分光法から純粋であることが示され、痕跡量のモノエステルを含んでいた。この化合物の物理特性を表3に示す。

【表3】

化合物	T <sub>melt</sub> (°C) (DSC)	T <sub>cryst</sub> (°C) (DSC)	140°Cでの粘度 (cP)
DST	88	79	4.5

## 【0050】

## イエロー顔料濃縮物の調製

ビーカーに、26.8gの表4に示すような粉碎基剤(すなわち、アモルファス成分-DMT、または結晶性成分-DST、6gの表4に示すような分散剤、1.2gのSolperse 22000共力剤を加えた。この溶液を130で30分間攪拌し、6グラムの表4に示されるような顔料を加え、130でさらに1時間攪拌した。これを濡れた状態の顔料と呼ぶ。得られた混合物を、325gの1/8インチステンレス鋼ショットを含む100mLアトライター容器に移した。この混合物を130、350RPMで24時間攪拌した。次いで、得られた顔料濃縮物をステンレス鋼ショットから分離し、粒径を測定した。

【表4】

顔料濃縮物	イエロー顔料	分散剤	粉碎基剤	Z-平均径 (nm)	PDI
A	PY155	Solperse 32000	DMT	141	0.114
B	PY180	Solperse 32000	DMT	214	0.129
C	PY155	Solperse 32000	DMT	150	0.151
D	PY155	化合物A	DST	152	0.18
E	PY180	化合物A	DST	261	0.072

## 【0051】

表4に示されるように、Pigment Yellow 155または180をDMT/Solperse 32000またはDST/化合物A中で用い、望ましいZ平均粒径が300nm未満であり、PDIが低い(<0.200)イエロー顔料濃縮物を調製した。

## 【0052】

## イエローインクの調製

50mLビーカーに1.33gの顔料濃縮物、約7.6gの結晶性樹脂、約1gのアモルファス樹脂を加えた。次いで、混合物を130で2時間攪拌し、皿に注いで凍結(固化)させた。その後、粒径およびレオロジーを測定した。次いで、5グラムのインクをバイアルに入れ、140に設定したオープンに1週間入れて熟成させた。次いで、粒径およびレオロジーを再び測定した。望ましいインクは、熟成させた後に粒径の顕著な増加を

10

20

30

40

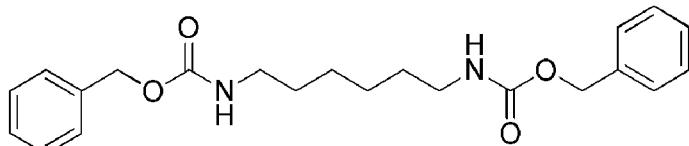
50

示さず、レオロジーの変化も示さないはずである。表5は、インク配合物中で使用する成分を示し、「そのままの状態」で「7D 140」の条件で測定したインクの粒径および粘度を示す。「7D 140」は、140で7日間インクを熟成することを指す。インクの熟成とは、バイアル中に少量のインクサンプルを入れ、このバイアルを140のオープンで1週間保存することを指す。「そのままの状態」で「7D 140」の条件での許容し得るインクの粒径は、300nm未満であるべきである。「そのままの状態」で「7D 140」の条件でのインクの許容し得る140での粘度は、10センチポイズ(cP)未満であるべきである。

## 【0053】

DHDCの構造を以下に示す。

## 【化15】



DHDC

## 【表5】

実施例	顔料濃縮物 (分散剤／粉碎)	アモル フアス	結晶性	そのまま		7D	140°C
				粒径 (nm)	140 °Cでの 粘度 (cP)	粒径 (nm)	140 °Cでの 粘度 (cP)
1 (比較)	(Solperse se 32000 A / DMT)	DMT	DHD C	302	20. 67	263	21. 22
2 (比較)	(Solperse se 32000 B / DMT)	DMT	DHD C	294	12. 52	2um	—
3 (比較)	(Solperse se 32000 C / DMT)	DMT	DST	685	—	1um	—
4	(化合物A/DS D T)	DMT	DST	160	5.5	165	6.0 5
5	(化合物A/DS E T)	TBC T	DST	182	5.9 1	186	6.0 1
6	(化合物A/DS F T)	TBC T	DST	224	5.8 9	267	6.0 9

10

20

30

40

## 【0054】

比較例1および2において、顔料濃縮物（すなわち、Solperse 32000を含むDMT中に分散させたイエロー顔料）を、アモルファスDMTと結晶性DHDCの混合物に入れ、得られたインクの粒径およびレオロジーは、許容できないものであった。

## 【0055】

同様に、比較例3において、顔料濃縮物（すなわち、Solperse 32000を含むDMT中に分散させたイエロー顔料）を、アモルファスDMTと結晶性DSTの混合物に入れ、得られたインクの粒径およびレオロジーは、許容できないものであった。

## 【0056】

50

実施例4、5、6において、顔料濃縮物（すなわち、化合物Aを含むDST中に分散させたイエロー顔料）を、アモルファスTBC-Tと結晶性DSTの混合物に入れ、得られたインクは、「そのままの状態」で「7D 140」の条件で許容され得る粒径とレオロジーを生成した。

#### 【0057】

##### マゼンタ顔料濃縮物の調製

ビーカーに26.8gの表6に示されるような粉碎基剤、6gの表6に示されるような分散剤、1.2gのSolisperse 22000共力剤を加えた。この溶液を130で30分間攪拌し、6グラムの表6に示されるような顔料を加え、130でさらに1時間攪拌した。これを濡れた状態の顔料と呼ぶ。次いで、この混合物を、325gの1/8インチステンレス鋼ショットを含む100mLアトライター容器に移した。この混合物を130、350RPMで24時間攪拌した。次いで、得られた顔料濃縮物をステンレス鋼ショットからふるいによって分離し、粒径を測定した。

#### 【表6】

顔料濃縮物	マゼンタ 顔料	分散剤	粉碎基剤	Z平均粒径 (nm)	PDI
F	PR 57:1	BYK2155	DMT	187	0.2
	CPC-4BGL				0.2
G	PR 57:1	Solisperse 3200 0	DMT	126	0.2
	L5B01				41
H	PR 57:1 CPC-4BGL	BYK2155	DMT : DHDC (50:50)	238	0.2 12
I	PR 57:1 L5B01 (20 %の顔料を保持)	化合物A	DST	128	0.0 93
J	PR 57:1 L5B01 (20 %の顔料を保持)	化合物A	DST	150	0.1 34

10

20

30

#### 【0058】

表6に示されるように、Pigment Red 155またはMagenta 180をDMT / Solisperse 32000またはDST / 化合物A中で用い、望ましいZ平均粒径が300nm未満であり、PDIが低い(<0.200)イエロー顔料濃縮物を調製した。

#### 【0059】

##### 赤色 / マゼンタインクの調製

50mLのビーカーに1.33gの顔料濃縮物、約7.6gの結晶性樹脂、約1gのアモルファス樹脂を加えた。次いで、混合物を130で2時間攪拌し、皿に注いで凍結(固化)させた。その後、粒径およびレオロジーを測定した。次いで、5グラムのインクをバイアルに入れ、140に設定したオープンに1週間入れて熟成させた。次いで、粒径およびレオロジーを再び測定した。すべての結果を以下の表7に示す。

40

【表7】

実施例		顔料濃縮物 (分散剤／粉碎)	アモル ファス	結晶性	そのまま		7 D	1 4 0 ℃
					粒径 (n m)	1 4 0 ℃での 粘度 (c P)	粒径 (n m)	1 4 0 ℃での 粘度 (c P)
比較例 7	F	(BYK 2155 /DMT)	DMT	DHD C	> 1 u m	—	—	—
比較例 8	G	(Solisper se ¥3200 0 /DMT)	DMT	DHD C	500	—	—	—
比較例 9	H	(BYK 2155 /DMT : DHD C 50 : 50)	DMT	DHD C	> 1 u m	—	—	—
実施例 10	I	(化合物 A / DS T)	DMT	D S T	159	4. 6	161	4. 6
実施例 11	J	(化合物 A / DS T)	DMT	D S T	160	6. 2	163	6. 8

10

20

## 【0060】

比較例 7、8、9において、マゼンタ顔料濃縮物を、アモルファス D M T と結晶性 D H D C の混合物に入れ、得られたインクの粒径およびレオロジーは、許容できないものであった。

## 【0061】

実施例 10 および 11において、顔料濃縮物（すなわち、化合物 A を含む D S T 中に分散させたマゼンタ顔料）を、アモルファス D M T と結晶性 D S T の混合物に入れ、得られたインクは、「そのままの状態」で「7 D 1 4 0」の条件で許容され得る粒径を生成した。

30

---

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 C	69/82	(2006.01)	C 0 7 C 69/82 A
C 0 7 C	233/05	(2006.01)	C 0 7 C 233/05
B 4 1 J	2/01	(2006.01)	B 4 1 J 2/01 1 1 1
B 4 1 M	5/00	(2006.01)	B 4 1 J 2/01 5 0 1
C 0 9 B	29/15	(2006.01)	B 4 1 M 5/00 1 2 0
C 0 9 B	35/033	(2006.01)	C 0 9 B 29/15 C 0 9 B 35/033

(72)発明者 バーケフ・ケシュケリアン

カナダ国 オンタリオ州 エル4ジェイ 7イー8 ソーンヒル マウントフィールド・クレセン  
ト 4 0

(72)発明者 ジェームズ・ダニエル・マヨ

カナダ国 オンタリオ州 エル4ワイ 1ヴィ1 ミシサガ コートランド・クレセント 2 0 3  
3

(72)発明者 アデラ・ゴレデマ

カナダ国 オンタリオ州 エル5エイチ 3ヴィ1 ミシサガ ショウンマー・ロード 1 3 0 -  
1 0 5 0

(72)発明者 ジェニファー・エル・ベレリー

カナダ国 オンタリオ州 エル6エム 4エイ5 オークビル リッジバンク・ドライブ 1 3 2  
0

審査官 佐藤 貴浩

(56)参考文献 特開平05-339528(JP, A)

特開2011-126881(JP, A)

特開2011-127114(JP, A)

米国特許出願公開第2012/0272865(US, A1)

特開2014-101505(JP, A)

特開2013-227576(JP, A)

特開2014-101509(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 D 1 1 / 0 0 - 1 3 / 0 0

B 4 1 J 2 / 0 1

B 4 1 M 5 / 0 0

C 0 7 C 6 9 / 8 2

C 0 7 C 2 3 3 / 0 5

C 0 9 B 6 7 / 2 0

C 0 9 B 6 7 / 4 6

C 0 9 B 2 9 / 1 5

C 0 9 B 3 5 / 0 3 3

C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )