

(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 I

C O 9 D 11/326 (2014.01)

C O 9 D 11/326

C O 9 D 11/38 (2014.01)

C O 9 D 11/38

C O 9 D 11/34 (2014.01)

C O 9 D 11/34

C O 9 B 67/20 (2006.01)

C O 9 B 67/20

L

C O 9 B 67/46 (2006.01)

C O 9 B 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 068
56、ノーウォーク、ビーオーボックス
4505、グローバー・アヴェニュー 4
5
(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・ヴァンベンエン
カナダ国 オンタリオ州 エル7エル 6
エル6 バーリントン 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】

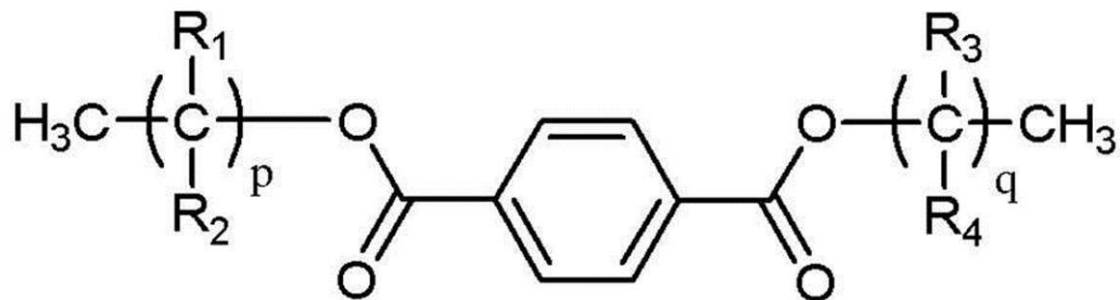
アモルファス成分と、

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

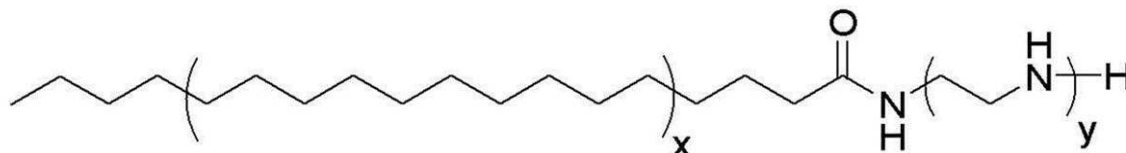
〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、それぞれ独立して、Hまたはアルキルであり、 p は、1～40であり、 q は、1～40である〕

【請求項 2】

20

前記アミン系分散剤が、式 I I の構造を有し、

【化 2】



式 I I

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。

40

【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】

50

前記顔料濃縮物が、粒径が平均直径で50nm～400nm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 での粘度が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。

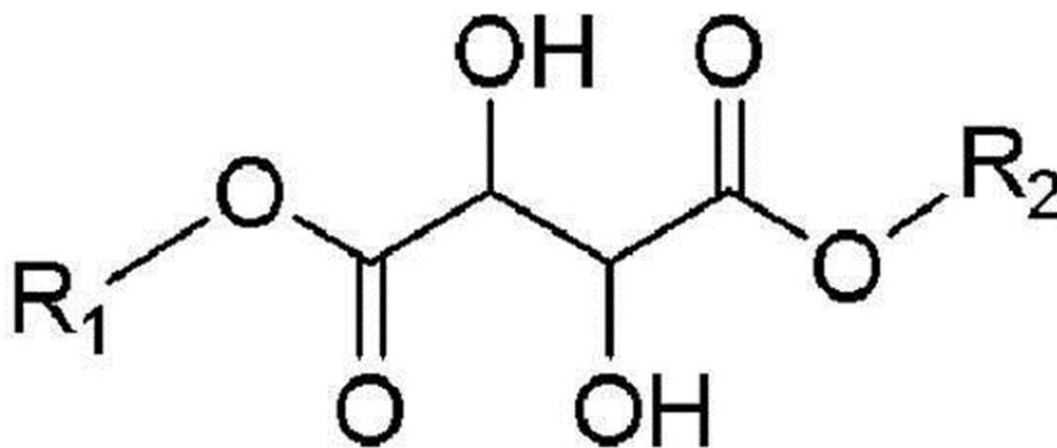
【請求項11】

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III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。

【化3】



式 III

〔式中、R₁ および R₂ 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ル-シクロヘキシル(TBCT)を含む、請求項1に記載の相転移インク。

【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】

10

20

30

40

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、

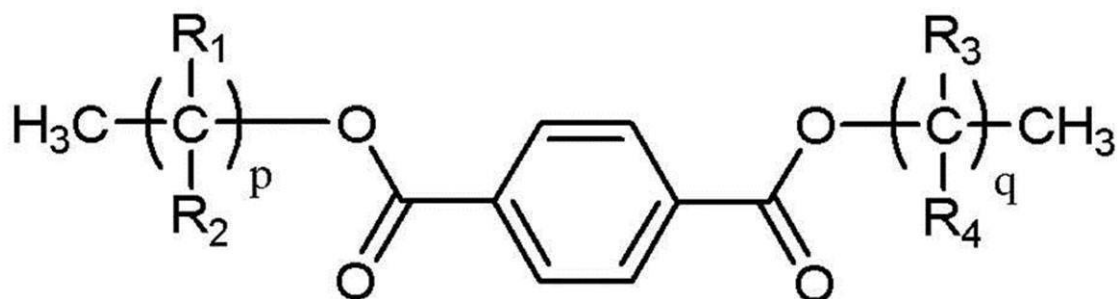
結晶性成分と、

式 I - 2 の構造を有する結晶性化合物、式 I I 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。

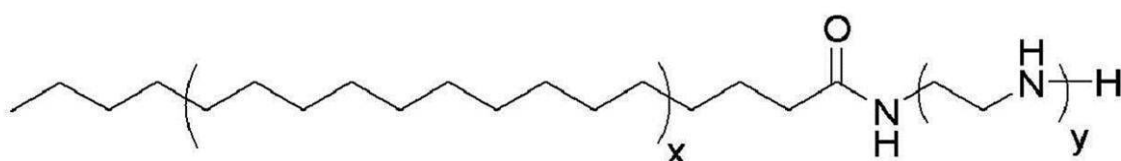
【化 4】



式 I - 2

〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、それぞれ独立して、Hまたはアルキルであり、 p は、 $1 \sim 40$ であり、 q は、 $1 \sim 40$ である〕

【化 5】



式 I I

〔式中、 x は、 $1 \sim 10$ であり、 y は、 $10 \sim 10,000$ 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 I I 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。

CCCC(CCC(=O)NCCNC)CCCCC

式 I I

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、引っ掻き、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、ジベンジルヘキサノール - 1, 6 - ジイソカルバメート、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の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】

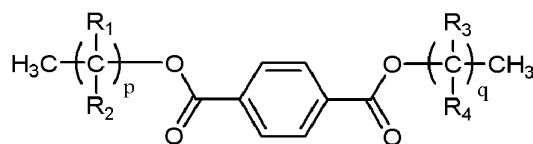
【課題を解決するための手段】

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】



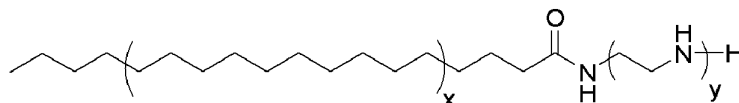
式 I

20

〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 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】



式 II

30

〔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。

40

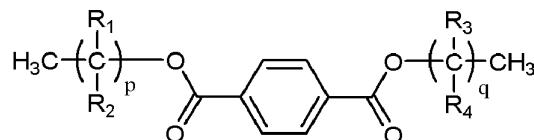
【0008】

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、

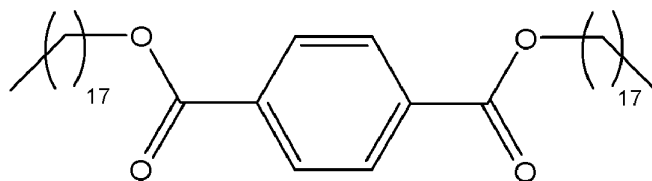
【化 3】



式 I

式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 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、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 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、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 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】



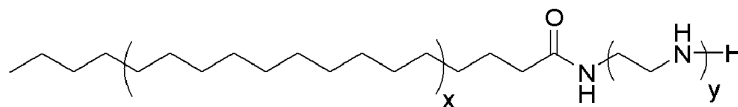
【0010】

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。

【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

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、

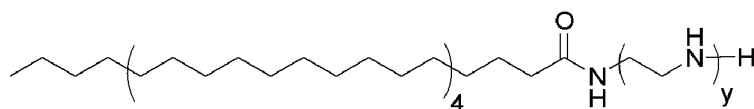
10

20

30

40

【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%の量で存在しているてもよい。

10

【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 4GF (Clariant)、Cibanone Yellow 2G (Classic Dyestuffs)、Orasol Black RLI (BASF)、Orasol Black CN (Pyram Products)、Savinyl Black RLSN (Clariant)、Pyrazol Black BG (Clariant)、Morfast Black 101 (Rohm & Haas)、Diaazol Black RN (ICI)、Thermoplast Blue 670 (BASF)、Orasol Blue GN (Pyram Products)、Savinyl Blue GLS (Clariant)、Luxol Fast Blue MBSN (Pyram Products)、Sevron Blue 5GMF (Classic Dyestuffs)、Basacid Blue 750 (BASF)、Keyplast Blue (Keystone Aniline Corporation)、Neozapon Black X₅₁ (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

20

30

40

50

d Base NB₅₄₃ (BASF、C.I. Solvent Red 49)、Neopen 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。

10

【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、PALIOGEN Violet 5100 (BASF)、PALIOGEN Violet 5890 (BASF)、HELIOGEN 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)、PALIOGEN Red 3871 K (BASF)、SUNFAST Blue 15:3 (Sun Chemical)、PALIOGEN Red 3340 (BASF)、SUNFAST Carbazole Violet 23 (Sun Chemical)、LITHOL Fast Scarlet L4300 (BASF)、SUNBRITE Yellow 17 (Sun Chemical)、HELIOGEN Blue L6900、L7020 (BASF)、SUNBRITE Yellow 74 (Sun Chemical)、SPECTRA PAC C Orange 16 (Sun Chemical)、HELIOGEN Blue K6902、K6910 (BASF)、SUNFAST Magenta 122 (Sun Chemical)、HELIOGEN Blue D6840、D7080 (BASF)、Sudan Blue OS (BASF)、NEOPEN Blue FF4012 (BASF)、PV Fast Blue B2G01 (Clariant)、IRGALITE Blue GLO (BASF)、PALIOGEN Blue 6470 (BASF)、Sudan Orange G (Aldrich)、Sudan Orange 220 (BASF)、PALIOGEN Orange 3040 (BASF)、PALIOGEN Yellow 152、1560 (BASF)、LITHOL Fast Yellow 0991 K (BASF)、PALIOTOL Yellow 1840 (BASF)、NOVO PERM 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)、PALIOGEN

20

30

40

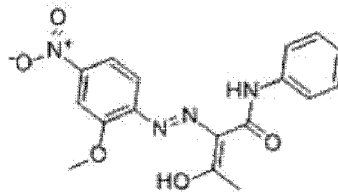
50

Black L0084 (BASF)、Pigment Black K801 (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。

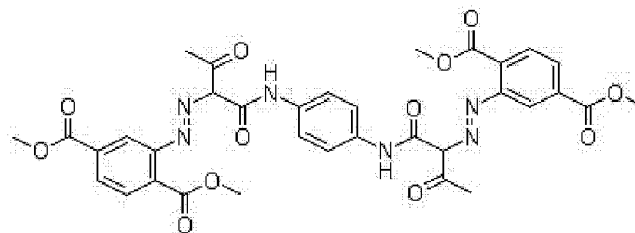
【0016】

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

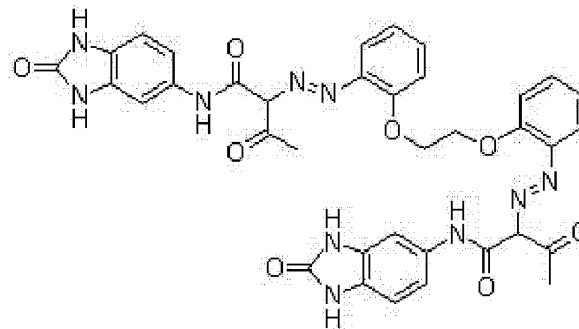
【化7】



PY74



PY155



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。

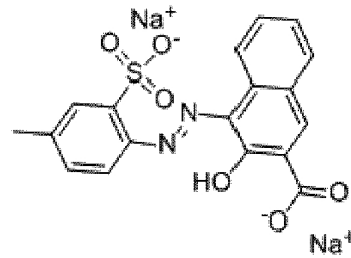
10

20

30

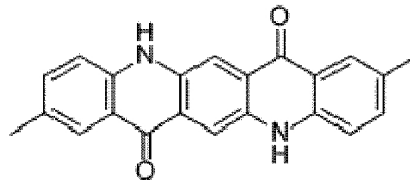
40

【化 8】

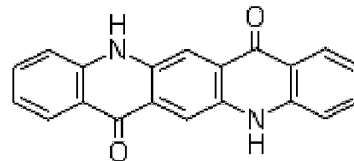


PR 57:1

10



PR 122



PV 19

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 (Pylam 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 (Pylam Products)、Savinyl Black RLS (Clariant)、Morfast Black 101 (Rohm and Haas)、Thermoplast Blue 670 (BASF)、Savinyl Blue GLS (Sandoz)、Luxol Fast Blue MBSN (Pylam)、Sevron Blue 5GMF (Classic Dyestuffs)、Basacid Blue 750 (BASF)、Keyplast Blue (Keystone Aniline Corporation)、Neo

40

50

zapon Black X51 (C.I. Solvent Black、C.I. 12195) (BASF)、Sudan Blue 670 (C.I. 61554) (BASF)、Sudan Yellow 146 (C.I. 12700) (BASF)、Sudan Red 462 (C.I. 260501) (BASF)、これらの混合物などが挙げられる。

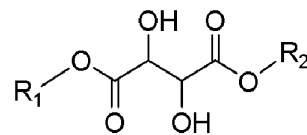
【0020】

顔料濃縮物は、粒径が平均直径で約50nm～約400nm、約90nm～約300nm、または約100nm～約280nmである。顔料濃縮物は、140 での粘度が約10センチポイズ～約100センチポイズである。

【0021】

ある種の適切なアモルファス材料が米国特許出願第13/095,784号に開示されている。アモルファス成分は、式III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III

式中、 R_1 および R_2 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40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_1 および R_2 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ル基である。

【0022】

酒石酸骨格は、L-(+)-酒石酸、D-(-)-酒石酸、DL-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-DL-メンチル(DMT)、DL-酒石酸ジ-L-メンチル、DL-酒石酸ジ-DL-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。

【0023】

これらの物質は、吐出温度付近(140、または約100～約140、または約105～約140)では比較的低い粘度を示す(<10²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(>10⁵cP)。

【0024】

アモルファス成分を合成するために、米国特許出願第13/095,784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40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（ $< 10^2$ 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（ $> 10^6$ cP）。140 の低い粘度は、広範な処方自由度を与え、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、インクに望ましい靱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。

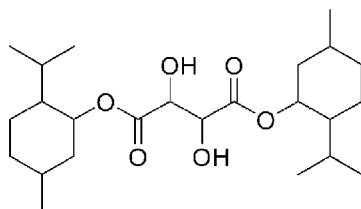
【0027】

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ル - シクロヘキシル（TBCT）である。DMTおよびTBCTは、Morimitzuらに対する米国特許出願第13 / 095 , 784号に開示されており、参照することで本明細書に全体的に組み込まれる。

【0028】

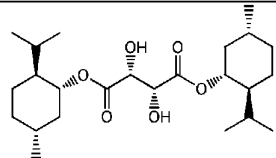
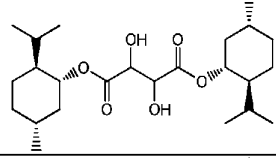
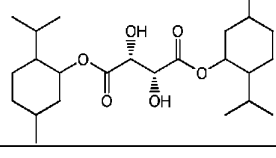
DMT（酒石酸ジメチル）は、以下のような一般構造を有する。

【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 η (cP) **	MW (g/mol)
5		19	10	426.59
6		18	10	426.59
7		13	10	426.59
目標		10~50 °C	<100cP	<1000g /mol

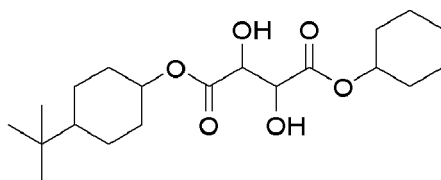
* Q1000 Differential Scanning Calorimeter (TA Instruments) で、-50°Cから200°Cまで、次いで-50°Cまで、速度10°C/分でサンプルを測定し、中央値を引用している。

** 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、温度間のソーク（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】

TBCT（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。

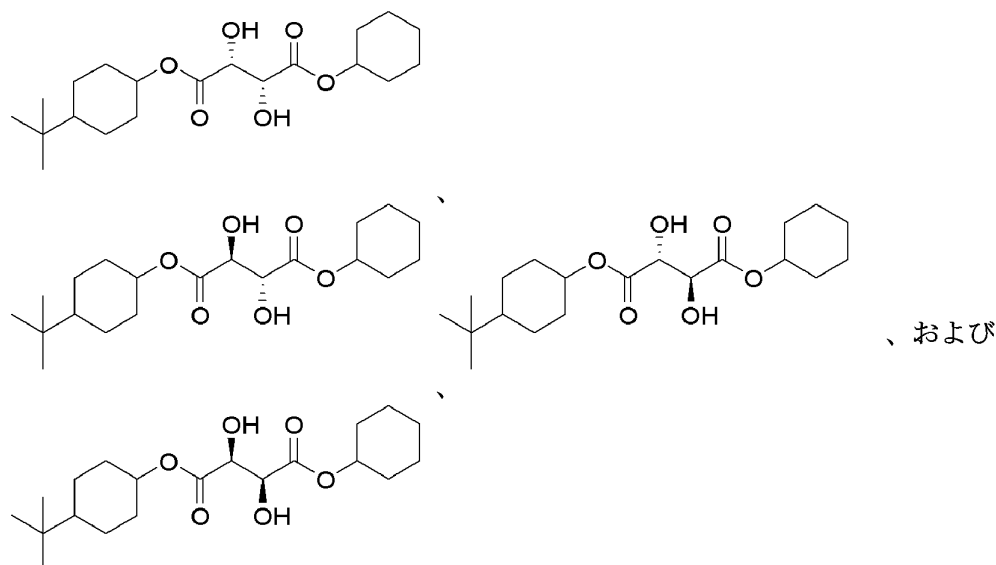
【化11】



【0030】

TBCTの具体的な立体異性体としては、

【化 1 2】



10

が挙げられる。

【 0 0 3 1】

20

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（ < 10² センチポイズ（ c P ））、または約 1 ～ 約 100 c P、または約 5 ～ 約 95 c P ）が、室温では非常に高い粘度を示す（ > 10⁵ c P ）。

【 0 0 3 2】

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、容易に生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 - プ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。

【 0 0 3 3】

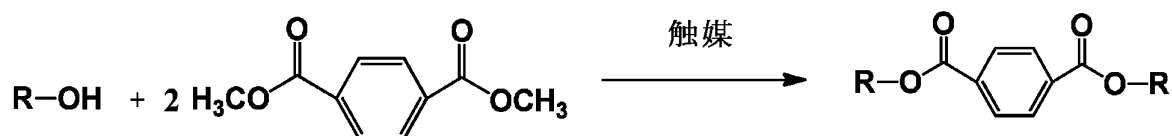
30

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。

【 0 0 3 4】

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 1 3】



40

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いてもよい。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

50

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 (F a s c a t 4 2 0 2)、ジブチルスズオキシド (F a s c a t 4 1 0 0)、亜鉛触媒、例えば、B i c a t Z、またはビスマス触媒、例えば、B i c a t 8 1 2 4、B i c a t 8 1 0 8、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と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。

【 0 0 3 5 】

いくつかの実施形態では、触媒は、全生成物の約 0 . 0 1 重量% ~ 約 2 重量%、または約 0 . 0 5 重量% ~ 約 1 重量%の量で存在する。

【 0 0 3 6 】

この反応は、約 1 5 0 ~ 約 2 5 0、または約 1 6 0 ~ 約 2 1 0 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。

【 0 0 3 7 】

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。

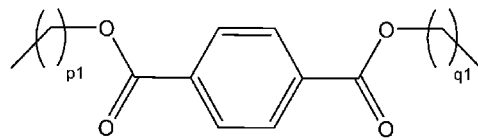
【 0 0 3 8 】

ある実施形態では、結晶性成分は、式 I V の構造を有する。

【 0 0 3 9 】

ある実施形態では、結晶性成分は、以下の構造を有し、

【 化 1 4 】



式中、p 1 は、約 1 ~ 約 4 0 であり、q 1 は、約 1 ~ 約 4 0 である。特定の実施形態では、p 1 は、約 8 ~ 約 2 6、約 1 4 ~ 約 2 0、または約 1 6 ~ 約 1 8 である。特定の実施形態では、q 1 は、約 8 ~ 約 2 6、約 1 4 ~ 約 2 0、または約 1 6 ~ 約 1 8 である。特定の実施形態では、p 1 は、q 1 と同じである。

【 0 0 4 0 】

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 6 0 重量% ~ 約 9 5 重量%、または約 6 5 重量% ~ 約 9 5 重量%、または約 7 0 重量% ~ 約 9 0 重量%の量で存在する。

【 0 0 4 1 】

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 6 5 : 4 0 ~ 約 9 5 : 5、または約 7 0 : 3 0 ~ 約 9 0 : 1 0 である。

【 0 0 4 2 】

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 1 3 / 0 9 5 , 6 3 6 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。

【 0 0 4 3 】

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 m e l t) が 1 5 0 未満、または約 6 0 ~ 約 1 4 0、または約 7 0 ~ 約 1 3 0 である。他の実施形態では、このインクは、T c r y s が 6 0 より大きく、または約 6 5 ~ 約 1 1 0、または約 7 0 ~ 約 1 0 0 である。他の実施形態では、本実施形態のインクは、約 1 0 0 ~ 約 1 4 0 の吐出範囲での粘度が約 1 ~ 約 2 2 c P である。特に、本実施形態のインクは、1 4 0 での粘度が 1 2 c P

10

20

30

40

50

未満、または約 1 2 c P ~ 約 3 c P、または約 1 0 c P ~ 約 5 c P である。このインクは、室温での粘度が約 1 0⁶ c P より大きくてもよい。

【 0 0 4 4 】

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に、従来の添加剤をさらに含んでもよい。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。

【 0 0 4 5 】

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%の量で存在していてもよい。

【 0 0 4 6 】

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。

【 0 0 4 7 】

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 】

【 0 0 4 8 】

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 1 9 2 . 7 8 グラム (g) の U n i c i d (登録商標) 7 0 0 (平均炭素鎖長が 4 8 の長鎖の線状カルボン酸、B a k e r P e t r o l i t e から入手可能、6 0 . 3 g の E - 1 0 0 (登録商標) (テトラエチレンペンタミン (T E P A) 、ペンタエチレンヘキサミン (P E H A) 、ヘキサエチレンヘプタミン (H E H A) 、および数平均分子量が 2 5 0 ~ 3 0 0 グラム / モルのさらに高分子量の材料の混合物、H u n t s m a n から入手可能) を加えた。アルゴン流の下、ケトルの温度を 1 0 0 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 1 8 0 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、1 4 0 まで冷却し、アルミニウム皿に取り出し、2 4 9 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		D S C			
酸価	アミン価	結晶化開始 (℃)	結晶化ピーク (℃)	溶融ピーク (℃)	溶融終了 (℃)
0 . 8 7	> 1 0 0	9 7 . 6	9 4 . 4	1 0 2 . 1 (9 2 . 6)	1 0 5 . 2

【 0 0 4 9 】

テレフタル酸ジステアリル (D S T) の合成

2 リットルの B u c h i 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 (3 1 5 . 8 グラム) 、ステアリルアルコール (8 7 9 . 7 グラム) を入れ、窒素を 1 時間パージしつつ 1 3 0 まで加熱し、その後、攪拌を開始した後、T y z o r 触媒 (3 . 0 グラム、D u p o n t から入手可能) を加えた。次いで、反応混合物を 1 4 5 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

ように、温度を3～4時間かけて190℃までゆっくりと上げた。¹H 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、¹H 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 _{melt} (°C) (DSC)	T _{cryst} (°C) (DSC)	140℃での粘度 (cP)
DST	88	79	4.5

10

【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Solspers 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。

20

【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	Solspers e 32000	DMT	141	0.114
B	PY180	Solspers e 32000	DMT	214	0.129
C	PY155	Solspers e 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

30

【0051】

表4に示されるように、Pigment Yellow 155または180をDMT/Solspers 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。

40

【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℃に設定したオーブンに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

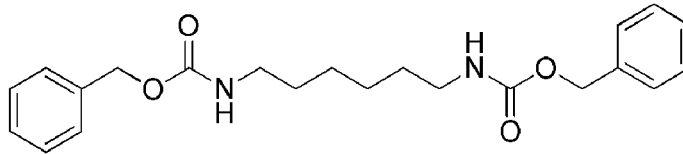
50

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「7 D 140」の条件で測定したインクの粒径および粘度を示す。「7 D 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のオーブンで1週間保存することを指す。「そのままの状態」で「7 D 140」の条件での許容し得るインクの粒径は、300 nm未満であるべきである。「そのままの状態」で「7 D 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 ファス	結晶性	そのまま		7 D	140℃
				粒径 (nm)	140℃での 粘度(cP)	粒径 (nm)	140℃での 粘度(cP)
1 (比較)	(Solspers e 32000 /DMT)	DMT	DHD C	302	20. 67	263	21. 22
2 (比較)	(Solspers e 32000 /DMT)	DMT	DHD C	294	12. 52	2um	—
3 (比較)	(Solspers e 32000 /DMT)	DMT	DST	685	—	1um	—
4	(化合物A/DS T)	DMT	DST	160	5.5 5	165	6.0 5
5	(化合物A/DS T)	TBC T	DST	182	5.9 1	186	6.0 1
6	(化合物A/DS T)	TBC T	DST	224	5.8 9	267	6.0 9

【0054】

比較例1および2において、顔料濃縮物(すなわち、Solspers e 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、Solspers e 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】

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 D S T 中に分散させたイエロー顔料）を、アモルファス T B C 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 26.8 g の表 6 に示されるような粉碎基剤、6 g の表 6 に示されるような分散剤、1.2 g の S o l s p e r s e 2 2 0 0 0 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、325 g の 1 / 8 インチステンレス鋼ショットを含む 100 mL アトライター容器に移した。この混合物を 130、350 R P M 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)	P D I
F	PR 57 : 1 C P C - 4 B G L	B Y K 2 1 5 5	DMT	187	0.202
G	PR 57 : 1 L 5 B 0 1	S o l s p e r s e 3 2 0 0 0	DMT	126	0.241
H	PR 57 : 1 C P C - 4 B G L	B Y K 2 1 5 5	DMT : D H D C (50 : 50)	238	0.212
I	PR 57 : 1 L 5 B 0 1 (20 %の顔料を保持)	化合物 A	D S T	128	0.093
J	PR 57 : 1 L 5 B 0 1 (20 %の顔料を保持)	化合物 A	D S T	150	0.134

【0058】

表 6 に示されるように、P i g m e n t R e d 155 または M a g e n t a 180 を D M T / S o l s p e r s e 3 2 0 0 0 または D S T / 化合物 A 中で用い、望ましい Z 平均粒径が 300 nm 未満であり、P D I 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

50 mL のビーカーに 1.33 g の顔料濃縮物、約 7.6 g の結晶性樹脂、約 1 g 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。

【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 (nm)	1 4 0℃での 粘度 (cP)	粒径 (nm)	1 4 0℃での 粘度 (cP)
比較例 7	F	(BYK 2 1 5 5 ／DMT)	DMT	DHD C	> 1 μm	—	—	—
比較例 8	G	(Solisperse ¥ 3 2 0 0 0／DMT)	DMT	DHD C	5 0 0	—	—	—
比較例 9	H	(BYK 2 1 5 5 ／DMT : DHD C 5 0 : 5 0)	DMT	DHD C	> 1 μm	—	—	—
実施例 1 0	I	(化合物 A／D S T)	DMT	D S T	1 5 9	4 . 6	1 6 1	4 . 6
実施例 1 1	J	(化合物 A／D S T)	DMT	D S T	1 6 0	6 . 2	1 6 3	6 . 8

10

20

【 0 0 6 0 】

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 DMT と結晶性 DHD 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。

【 0 0 6 1 】

実施例 1 0 および 1 1 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 DMT 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 パークフ・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 40
- (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 2033
- (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 130-1050
- (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 1320

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
CAplus/REGISTRY(STN)