

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-503239

(P2009-503239A)

(43) 公表日 平成21年1月29日 (2009.1.29)

(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 O 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 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2008-525121 (P2008-525121)	(71) 出願人	590000846
(86) (22) 出願日	平成18年7月31日 (2006.7.31)		イーストマン コダック カンパニー
(85) 翻訳文提出日	平成20年3月5日 (2008.3.5)		アメリカ合衆国, ニューヨーク14650
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/029940		, ロチェスター, ステイト ストリート3
(87) 国際公開番号	W02007/019143		43
(87) 国際公開日	平成19年2月15日 (2007.2.15)	(74) 代理人	100099759
(31) 優先権主張番号	11/198,764		弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成17年8月5日 (2005.8.5)	(74) 代理人	100077517
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100102990
			弁理士 小林 良博
		(74) 代理人	100128495
			弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 優れた画像及び保存性を有する顔料インク

(57) 【要約】

本発明は、水と、少なくとも 0.5 meq/g の電荷当量を有することを特徴とする電荷を帯びた自己分散顔料と、 $0.01 \sim 0.5$ 質量%の揮発性対イオン分と、界面活性な紙浸透剤とを含んで成るインクジェットインクに関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水と、少なくとも 0.5 meq/g の電荷当量を有することを特徴とする電荷を帯びた自己分散顔料と、 $0.01 \sim 0.5$ 質量%の揮発性対イオン分と、界面活性紙浸透剤とを含んで成るインクジェットインク。

【請求項 2】

電荷を帯びた自己分散顔料が少なくとも 0.5 meq/g の酸当量を有することを特徴とする陰イオン性自己分散顔料であり、揮発性対イオン分がアンモニウムイオンである、請求項 1 に記載のインクジェットインク。

【請求項 3】

陰イオン性自己分散顔料が $0.5 \sim 3 \text{ meq/g}$ の酸当量を有する、請求項 2 に記載のインクジェットインク。

【請求項 4】

陰イオン性自己分散顔料の第 50 百分位数の粒度が $15 \sim 200 \text{ nm}$ である、請求項 2 に記載のインクジェットインク。

【請求項 5】

陰イオン性自己分散顔料の第 50 百分位数の粒度が $50 \sim 150 \text{ nm}$ である、請求項 2 に記載のインクジェットインク。

【請求項 6】

アンモニウムイオンの含有量が $0.005 \sim 0.2$ 質量%である、請求項 2 に記載のインクジェットインク。

【請求項 7】

アンモニウムイオンの含有量が $0.01 \sim 0.1$ 質量%である、請求項 2 に記載のインクジェットインク。

【請求項 8】

前記界面活性紙浸透剤が $1 \sim 3.5$ 質量%で存在する、請求項 2 に記載のインクジェットインク。

【請求項 9】

前記界面活性紙浸透剤が、 0.01 秒の表面寿命で $30 \text{ mN/m} \sim 55 \text{ mN/m}$ のインク表面張力を可能にする、請求項 2 に記載のインクジェットインク。

【請求項 10】

前記界面活性浸透剤が、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、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、 $1,2$ -ブタンジオール、 $1,2$ -ペンタンジオール、 $1,2$ -ヘキサンジオール、 $1,5$ -ペンタンジオール、 $1,6$ -ヘキサンジオール、及び 1 -フェニル- $1,2$ -エタンジオールから成る群から選ばれる、請求項 2 に記載のインクジェットインク。

【請求項 11】

顔料がシアン色顔料、マゼンタ色顔料、イエロー色顔料又は黒色顔料である、請求項 2 に記載のインクジェットインク。

【請求項 12】

顔料がカーボンブラックである、請求項 2 に記載のインクジェットインク。

【請求項 13】

2 質量%以下の有機酸を更に含む請求項 2 に記載のインクジェットインク。

【請求項 14】

有機酸が 140 g/mol 未満の分子量を有するカルボン酸である、請求項 13 に記載のインクジェットインク。

【請求項 15】

10

20

30

40

50

有機酸が揮発性有機酸である、請求項 13 に記載のインクジェットインク。

【請求項 16】

有機酸がギ酸、酢酸及びプロピオン酸から成る群から選ばれる、請求項 13 に記載のインクジェットインク。

【請求項 17】

1 ~ 1.2 g / cc の溶液密度及び 1.5 ~ 3 cP の粘度を有する、請求項 2 に記載のインクジェットインク。

【請求項 18】

陰イオン性自己分散顔料の酸当量が 0.5 ~ 3 meq / g 及び第 50 百分位数の粒度が 15 ~ 200 nm であり；

10

アンモニウムイオンの含有量が 0.005 ~ 0.2 質量%であり；及び

界面活性な紙浸透剤が 1 ~ 3.5 質量%で存在し、0.01 秒の表面寿命で 30 mN/m ~ 55 mN/m のインク表面張力を可能にする；

ことを特徴とする請求項 2 に記載のインクジェットインク。

【請求項 19】

顔料がカーボンブラックである、請求項 18 に記載のインクジェットインク。

【請求項 20】

2 質量%以下の分子量 140 g / mol 未満の揮発性カルボン酸をさらに含む、請求項 18 に記載のインクジェットインク。

【請求項 21】

20

陰イオン性自己分散顔料の第 50 百分位数の粒度が 50 ~ 150 nm である、請求項 18 に記載のインクジェットインク。

【請求項 22】

アンモニウムイオンの含有量が 0.01 ~ 0.1 質量%である、請求項 1 に記載のインクジェットインク。

【請求項 23】

水と、少なくとも 0.5 meq / g の電荷当量を有することを特徴とする電荷を帯びた自己分散顔料と、前記電荷当量を基準として 20 mol% ~ 200 mol% の揮発性対イオン分と、界面活性な紙浸透剤とを含んで成るインクジェットインク。

【請求項 24】

30

個別のシアンインク、マゼンタインク、イエローインク及びブラックインクを含んで成るインクジェットインクセットであって、それらインクのうちの少なくとも 1 つが請求項 1 に記載のインクジェットインクであるインクジェットインクセット。

【請求項 25】

個別のシアンインク、マゼンタインク、イエローインク及びブラックインクを含んで成るインクジェットインクセットであって、それらインクのうちの少なくとも 1 つが請求項 2 に記載のインクジェットインクであるインクジェットインクセット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、インクジェットインクに関し、特に、個別に及びインクジェットインクセットの一部として使用された場合に優れた保存性及び優れた画像形成性の両方を示す自己分散顔料を基にしたインクに関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット印刷は、デジタルデータ信号に応答して画像記録要素に画素毎にインク滴を付着させることによる印刷画像を生成させるためのノンインパクト法である。所望の印刷画像が得られるように画像記録要素へのインク滴の付着を制御するために使用できる様々な方法がある。ドロップオンデマンド式インクジェットとして知られている 1 つの方法において、個々のインク滴を必要に応じて画像記録要素に噴射させて所望の印刷画像を

50

形成する。ドロップオンデマンド印刷においてインク滴の噴射を制御する一般的な方法は、圧電変換器と熱バブル形成を伴う。連続式インクジェットとして知られている別の方法において、滴の連続ストリームを帯電させ、そして画像記録要素の表面に向けて像様方式で偏向させ、その一方で、非画像形成滴を捕獲し、インク溜めに戻す。インクジェットプリンターは、事務文書及び写真品質画像形成から少量印刷ないしは工業用ラベリングにわたるマーケットで広範な用途が見いだされている。

【0003】

様々なインクジェットプリンターで使用されるインクは、染料系又は顔料系に分類することができる。染料は、キャリアー媒体中に溶解される着色剤である。顔料は、キャリアー媒体に不溶性であるが、小さな粒子の形態で分散又は懸濁される着色剤である。これらの小さな粒子を、界面活性剤、オリゴマーもしくはポリマーなどの分散剤の使用により凝集及び沈降に対して安定化することができ、又は、自己分散特性を付与するためにそれらを直接官能化することができる。いずれの場合でも、キャリアー媒体は、室温で液体又は固体であることができる。一般的に使用されているキャリアー媒体としては、水、水と有機補助溶剤と高沸点有機溶剤（例えば炭化水素類、エステル類、ケトン類、アルコール類及びエーテル類等）の混合物などが挙げられる。

【0004】

顔料系インクジェットインクは、顔料系インクで一般的に観察される優れた画像安定性のために、しばしば、染料系インクジェットインクよりも好まれる。自己分散顔料についても、様々なインク配合物及び保存環境条件に対するそれらのより高い安定性のために、界面活性剤分散（surfactant-dispersed）顔料、オリゴマー分散（oligomer-dispersed）顔料又はポリマー分散（polymer-dispersed）顔料よりもしばしば好まれる。

【0005】

幾人かの研究者によりインクジェット印刷に適する共有結合的に官能化された自己分散顔料の調製法が報告された。Bergemannらは米国特許第6,758,891号（B2）明細書において、有機トリアゾール類との反応による顔料の共有結合的官能化を述べている。Bergemannらは、さらに、米国特許第6,660,075号（B2）明細書において、不飽和有機化合物との反応による顔料の共有結合的官能化を述べている。Belmontは米国特許第5,554,739号明細書において、Adams及びBelmontは米国特許第5,707,432号明細書において、Johnson及びBelmontは米国特許第5,803,959号及び第5,922,118号明細書並びに国際公開第96/18695号、国際公開第96/18696号、国際公開第96/18689号、国際公開第99/51690号、国際公開第00/05313号及び国際公開第01/51566号において、ジアゾニウム化合物による顔料の共有結合的官能化を述べている。共有結合的に官能化された自己分散顔料の同様な調製法が、さらに、Osumiらにより米国特許第6,280,513号（B1）明細書及び米国特許第6,506,239号（B1）明細書に述べられている。これらの文献には、さらに、記載されている自己分散顔料を使用してのインクジェットインクの調製及び使用が記載されている。陰イオン性及び陽イオン性の自己分散顔料の両方が記載されている。Karlsruheは米国特許第6,503,311号（B1）明細書において、及び、Yehらは米国特許第6,852,156号（B2）明細書において、オゾン酸化により調製された陰イオン性自己分散顔料を述べている。Itoらは米国特許第6,488,753号明細書において、及び、Momoseらは欧州特許出願公開第1,479,732号（A1）明細書において、次亜塩素酸塩酸化により調製された陰イオン性自己分散顔料を述べている。

【0006】

これらの自己分散顔料は、他の周知の着色剤と比較して着色剤としての多くの利点を提供するが、これらの自己分散顔料には、多色画像又はグラフィックを形成するために媒体上に互いに密接して適用された場合に、色間ブリード（inter-color bleed）と呼ばれている色間混合（inter-color mixing）という問題が

ある。この問題は、選択された媒体が安価な消費者向けの普通紙である場合に特に深刻である。

【0007】

インクジェットインク印刷及び画像形成では、色間ブリード問題について多くの解決法が提案されている。Rehmanは、米国特許出願公開第2003/9979651号明細書において、多色インクセットのインクが画像形成媒体上に近接して適用された場合に、多色インクセットの幾つかの染料系インクへの塩の添加が当該セットの別の染料系インク中の着色剤を不安定化させることを述べている。特定の色間ブリード問題は、このように低減できる。興味深いことに、Osumiらは米国特許第6,280,513号(B1)明細書において、普通紙上の濃度及び繊維カバーレッジ(fiber coverage)の改善をもたらすために有効レベルの塩を直接組み込んだ自己分散カーボンを使用したインクジェットインクを述べている。しかしながら、顔料系インクに塩を直接組み込むことは、本質的には、ブリードの調節をもたらさず、また、自己分散顔料を基にするインクを長期間保存に対して不安定にさせる傾向がある。Rehmanは米国特許第6,187,086号(B1)明細書において、多色インクセットの染料系インクが画像形成媒体に近接して適用された場合に、多色インクセットの顔料系インクに特定のインク溶剤を使用することにより着色剤が不安定化されることを述べている。Linは米国特許第6,475,271号(B2)明細書において、迅速な乾燥を促進して色間ブリードを低減させるために、インクジェットインクセットの特定のインクに低沸点有機溶剤を添加することを述べている。Yamazakiらは米国特許出願公開第2004/0,123,774号(A1)明細書において、所定の媒体上でのインクの局在化を促進して色間ブリードを低減するために、インクジェットインクセットの特定のインクにおける特定の炭素含有率の高い溶剤の選択について述べている。Linは米国特許第6,383,274号明細書において、及び、Maらは米国特許第6,436,180号(B1)明細書において、色間ブリードを低減するためにインクジェットインクセットにおける特定のインクの表面張力を選択的に調節するためにパーフルオロアルキル界面活性剤を使用することを述べている。Hayashiは米国特許第6,500,248号(B1)明細書において、色間ブリードを低減するために、テキストブラックインク(text black inks)に有効量の動的表面張力(dynamic surface tension; DST)低減界面活性剤を添加することを述べている。残念ながら、さらに塩を含む自己分散カーボン含有インクへのかかるDST調節剤の添加は、既存のインク安定性問題を悪化させるだけである。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上記のように、色間ブリード問題を制御するために幾つかの方策が提案されたが、これらの方策は、貯蔵及び保存の際の固有のインク不安定性問題をもたらす傾向がある。さらに、色間ブリードを制御すると同時に、様々な普通紙及びインクジェット紙上に、高い、均一でむらのない単色濃度を形成することは、これまで適切に取り組みされてこなかった。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、水と、少なくとも0.5 meq/gの電荷当量を有することを特徴とする電荷を帯びた自己分散顔料と、0.01~0.5質量%の揮発性対イオン分と、界面活性紙浸透剤とを含んで成るインクジェットインクを提供する。一実施態様において、電荷を帯びた自己分散顔料は、少なくとも0.5 meq/gの酸当量を有することを特徴とする陰イオン性自己分散顔料であり、揮発性対イオンはアンモニウムイオンである。このインクは単独で使用するができるが、個別のシアンインク、マゼンタインク、イエローインク及びブラックインクを有するインクセットの一部として使用されることが好ましい。

【0010】

驚くべきことに、他の特定のインク構成成分との組み合わせで非常に高い表面誘導体化

10

20

30

40

50

レベルを有する自己分散顔料を使用したインクが、貯蔵及び保存の際に非常に安定であると同時に、普通紙上で繊維カパレッジの改善及びブリードの低減を可能にすることを見出した。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

一般的に、本発明の着色インクジェットインク組成物は、キャリアーとして機能する水性ビヒクルと、自己分散顔料から成る。望ましい性能を達成するようにインクを調節するために添加剤及び／又は補助溶剤を組み込んでもよい。添加剤及び／又は補助溶剤は、本明細書において後で詳述する。当該インク組成物は、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、グレイ、レッド、バイオレット、ブルー、グリーン、オレンジ、ブラウンなどであることができる。

10

【0012】

自己分散顔料は、分散剤又は界面活性剤を使用せずに分散可能なものである。自己分散顔料とは、共有結合電荷 (covalently bound charge) 又は共有結合したオリゴマーもしくはポリマー基により化学的に修飾された顔料を意味する。ここで共有結合的化学修飾は、顔料が液体ビヒクル中に分散すること及び／又は顔料を液体ビヒクル中に実質的に分散したままにすることを助ける。例えば、この種の顔料は、酸化／還元、酸／塩基処理、又はカップリング剤による官能化などの表面処理にかけられたものであることができる。表面処理によって、顔料の表面に陰イオン性、陽イオン性又は非イオン性基を付与することができる。市販の自己分散型顔料の例としては、ISIS 25 K (登録商標) (Degussa AG)、Cab-O-Jet 250 (登録商標)、Cab-O-Jet 260 (登録商標)、Cab-O-Jet 270 (登録商標)、Cab-O-Jet 200 (登録商標) 及び Cab-O-Jet 300 (登録商標) (Cabot Specialty Chemicals, Inc.)、並びに Microjet Black CW-1 (登録商標) (Orient Chemical Industries, Ltd.) が挙げられる。上記の自己分散顔料は、広範囲な電荷当量を示す。本発明において有用な自己分散顔料は、少なくとも 0.5 meq/g、より好ましくは 0.5 ~ 3.0 meq/g の電荷当量を有するべきである。この電荷を帯びた自己分散顔料は、好ましくは負の電荷を有し (陰イオン性)、電荷を保持する基は好ましくは共有結合したカルボキシラート又はベンゾアートである。

20

30

【0013】

好ましくは、顔料は、白色顔料、ブラック顔料、ブルー顔料、ブラウン顔料、シアン顔料、グリーン顔料、バイオレット顔料、マゼンタ顔料、レッド顔料もしくはイエロー顔料、又はシェード (shades)、あるいはこれらの組み合わせである。ブラック顔料が特に好適である。好適な部類の顔料としては、例えば、アントラキノン類、フタロシアニンブルー類、フタロシアニングリーン類、ジアゾ類、モノアゾ類、ピランスロン類、ペリレン類、複素環式イエロー類 (heterocyclic yellows)、キナクリドン類、ジケトピロロ-ピロール類、及び (チオ) インジゴイド類が挙げられる。以下の例の顔料を、必要に応じて化学的に修飾して自己分散顔料を形成することができる。フタロシアニンブルー類の代表例としては、銅フタロシアニンブルー及びその誘導体 (ピグメントブルー 15) が挙げられる。キナクリドン類の代表例としては、ピグメントオレンジ 48、ピグメントオレンジ 49、ピグメントレッド 122、ピグメントレッド 192、ピグメントレッド 202、ピグメントレッド 206、ピグメントレッド 207、ピグメントレッド 209、ピグメントバイオレット 19 及びピグメントバイオレット 42 が挙げられる。アントラキノン類の代表例としては、ピグメントレッド 43、ピグメントレッド 194 (ペリノンレッド)、ピグメントレッド 216 (臭素化ピアンスロン)、及びピグメントレッド 226 (ピランスロンレッド) が挙げられる。ペリレン類の代表例としては、ピグメントレッド 123 (朱色)、ピグメントレッド 149 (緋色)、ピグメントレッド 179 (栗色)、ピグメントレッド 190 (赤色)、ピグメントバイオレット、ピグメントレッド 189 (黄色がかった赤色)、及びピグメントレッド 224 が挙げられる。チオイ

40

50

ンジゴイド類の代表例としては、ピグメントレッド 86、ピグメントレッド 87、ピグメントレッド 88、ピグメントレッド 181、ピグメントレッド 198、ピグメントバイオレット 36、及びピグメントバイオレット 38 が挙げられる。複素環式イエロー類の代表例としては、ピグメントイエロー 1、ピグメントイエロー 3、ピグメントイエロー 12、ピグメントイエロー 13、ピグメントイエロー 14、ピグメントイエロー 17、ピグメントイエロー 65、ピグメントイエロー 73、ピグメントイエロー 74、ピグメントイエロー 110、ピグメントイエロー 117、ピグメントイエロー 128、ピグメントイエロー 138、ピグメントイエロー 151、及びピグメントイエロー 155 が挙げられる。ジケトピロロ - ピロール類の代表例としては、ピグメントレッド 254 が挙げられる。かかる顔料は、粉末又はケーキの形態で、BASF Corporation、Engelhard Corporation 及び Sun Chemical Corporation などの多くの供給業者から市販されている。他の好適な着色顔料の例は、カラーインデックス (Colour Index) 第 3 版 (The Society of Dyers and Colourists, 1982) に記載されている。ブラック顔料の代表例としては、様々なカーボンブラック (ピグメントブラック 7)、例えばチャネルブラック、ファネスブラック及びランプブラックが挙げられ、例えば、Cabot Corporation から入手可能なリーガル (Regal) (登録商標)、ブラックパール (Black Pearls) (登録商標)、エルフテックス (Elftex) (登録商標)、モナーク (Monarch) (登録商標)、ムガル (Mogul) (登録商標) 及びバルカン (Vulcan) (登録商標) (例えば、ブラックパール (登録商標) 2000、ブラックパール (登録商標) 1400、ブラックパール (登録商標) 1300、ブラックパール (登録商標) 1100、ブラックパール (登録商標) 1000、ブラックパール (登録商標) 900、ブラックパール (登録商標) 880、ブラックパール (登録商標) 800、ブラックパール (登録商標) 700、ブラックパール (登録商標) L、エルフテックス (登録商標) 8、モナーク (登録商標) 1400、モナーク (登録商標) 1300、モナーク (登録商標) 1100、モナーク (登録商標) 1000、モナーク (登録商標) 900、モナーク (登録商標) 880、モナーク (登録商標) 800、モナーク (登録商標) 700、ムガル (登録商標) L、リーガル (登録商標) 330、リーガル (登録商標) 400、バルカン (登録商標) P など) の登録商標で市販されているカーボンブラックが挙げられる。他の好適なカーボンブラックとしては、プリンテックス (Printex) 40、プリンテックス 80、プリンテックス 300、プリンテックス L、プリンテックス U、プリンテックス V、スペシャルブラック (Special Black) 4、スペシャルブラック 5、FW200 (前述のものは Degussa Corporation から入手可能)、ラーベン (Raven) 780、ラーベン 890、ラーベン 1020、ラーベン 1040、ラーベン 1255、ラーベン 1500、ラーベン 5000、ラーベン 5250 (前述のものは Columbian Chemical Corporation から入手可能)、並びに Mitsubishi Chemical Corporation から入手可能な MA100 及び MA440 が挙げられるが、これらに限定されない。1つの好適な実施態様において、顔料はカーボンブラックである。

【0014】

本発明の範囲に含まれる他の好適な顔料としては、グラファイト、ガラス状カーボン、カーボンファイバー、活性チャコール、及び活性カーボンなどの炭素製品が挙げられる。カーบอนは、結晶質のものであっても、アモルファスのものであってもよい。前述のものの微粉状のものが好ましく、また、異なるカーボンの混合物を使用することもできる。

【0015】

本発明において有用な自己分散顔料を基にするインク組成物は、インクジェット印刷分野で知られている任意の方法で調製することができる。有用な方法は、通常、次の 2 つの工程を伴う：(a) 顔料凝集体を有用な大きさの凝集体又は一次粒子にまで細かくする物理的分散又はミリング工程 (ここで、一次粒子とは、粒子系において最小の識別可能な細分されたものとして定義される)；及び (b) 工程 (a) から得た顔料分散体を他のイン

10

20

30

40

50

ク構成成分で希釈して使用濃度のインクを生じさせる希釈工程。自己分散顔料の場合に、自己分散を助ける官能基（１又は複数）を共有結合的に結合させる化学的修飾は、物理的分散工程の前、間又は後に生じさせることができる。

【００１６】

ミリング工程（a）は、いかなるタイプのミリング機、例えば媒体ミル、ボールミル、２本ロールミル、３本ロールミル、ビードミル及びエアジェットミルなど、アトリッター、又は液体相互作用チャンバーを使用して行うことができる。このミリング工程（a）において、顔料を、必要に応じて、工程（b）において顔料分散体を希釈するために使用される媒体と典型的には同一又は類似する媒体中に懸濁させてもよい。顔料の一次粒子への細分化を促進するために、ミリング工程（a）において必要に応じて不活性なミリング媒体が存在してもよい。不活性なミリング媒体としては、例えば、米国特許第５，８９１，２３１号明細書に記載されているようなポリマービーズ、ガラス、セラミック、金属及びプラスチックなどの材料が挙げられる。ミリング媒体は、工程（a）において得られた顔料分散体から、又は工程（b）において得られたインク組成物から除去される。

10

【００１７】

顔料の有用な凝集体又は一次粒子への細分化を促進するために、ミリング工程（a）において必要に応じて分散剤が存在してもよい。工程（a）において得られる顔料分散体又は工程（b）において得られるインク組成物の場合に、粒子の安定性を保って沈降を防止するために、必要に応じて分散剤が存在してもよい。本発明で使用するのに好適な分散剤としては、インクジェット印刷分野で一般的に使用されているものが挙げられるが、それらに限定されない。水性顔料系インク組成物の場合に有用な分散剤としては、陰イオン性、陽イオン性又は非イオン性界面活性剤、例えば、米国特許第５，６７９，１３８号、米国特許第５，６５１，８１３号又は米国特許第５，９８５，９１７号明細書に記載されているようなドデシル硫酸ナトリウム、又はオレイルメチルタウリン酸カリウムもしくはナトリウムが挙げられる。

20

【００１８】

高分子分散剤（polymeric dispersants）も公知であり、水性顔料系インク組成物において有用である。高分子分散剤は、ミリング工程（a）の前又は間に顔料分散体に加えられる。高分子分散剤としては、例えばホモポリマー及びコポリマー；陰イオン性、陽イオン性もしくは非イオン性ポリマー；又はランダム、ブロック、分岐もしくはグラフトポリマーなどのポリマーなどが挙げられる。ミリング作業において有用な高分子分散剤としては、親水性部分と疎水性部分を有するランダム及びブロックコポリマー（例えば、米国特許第４，５９７，７９４号、米国特許第５，０８５，６９８号、米国特許第５，５１９，０８５号、米国特許第５，２７２，２０１号、米国特許第５，１７２，１３３号又は米国特許第６，０４３，２９７号明細書を参照）、及びグラフトコポリマー（例えば、米国特許第５，２３１，１３１号、米国特許第６，０８７，４１６号、米国特許第５，７１９，２０４号又は米国特許第５，７１４，５３８号明細書を参照）が挙げられる。

30

【００１９】

本発明において特に有用な表面に電荷を帯びた自己分散顔料は、当該技術分野で記述されているように調製できる。幾人かの研究者により、インクジェット印刷に好適な共有結合的に官能化された自己分散顔料の調製法が報告されている。Bergemannらは、米国特許第６，７５８，８９１号（B2）明細書において、有機トリアゾール類との反応による顔料の共有結合的官能化を述べている。Bergemannらは、さらに、米国特許第６，６６０，０７５号（B2）明細書において、不飽和有機化合物との反応による顔料の共有結合的官能化を述べている。Belmontは米国特許第５，５５４，７３９号明細書において、Adams及びBelmontは米国特許第５，７０７，４３２号明細書において、Johnson及びBelmontは米国特許第５，８０３，９５９号及び第５，９２２，１１８号明細書並びに国際公開第９６／１８６９５号、国際公開第９６／１８６９６号、国際公開第９６／１８６８９号、国際公開第９９／５１６９０号、国際公

40

50

開第 00/05313 号及び国際公開第 01/51566 号において、ジアゾニウム化合物による顔料の共有結合的官能化を述べている。共有結合的に官能化された自己分散顔料の同様な調製法が、さらに、O s u m i らにより米国特許第 6, 280, 513 号 (B 1) 明細書及び米国特許第 6, 506, 239 号 (B 1) 明細書に述べられている。これらの文献には、さらに、記載されている自己分散顔料を使用してのインクジェットインクの調製及び使用が記載されている。陰イオン性及び陽イオン性の自己分散顔料の両方が記載されている。K a r l らは米国特許第 6, 503, 311 号 (B 1) 明細書において、及び、Y e h らは米国特許第 6, 852, 156 号 (B 2) 明細書において、オゾン酸化により調製された陰イオン性自己分散顔料を述べている。I t o らは米国特許第 6, 488, 753 号明細書において、及び、M o m o s e らは欧州特許出願公開第 1, 479, 732 号 (A 1) 明細書において、次亜塩素酸塩酸化により調製された陰イオン性自己分散顔料を述べている。顔料に応用された場合に、この方法は、顔料上に表面結合酸基を導入して、インクジェットインクでの使用に好適な自己分散陰イオン性顔料を形成する。上記特許文献は全て、引用により本明細書に援用する。表面修飾の程度も、反応条件の選択により影響を受けることがある。顔料の粒度は、当該技術分野で記述されているように、顔料の形成及びミリング条件の選択により調節できる。

10

20

30

40

50

【0020】

陰イオン性の電荷を帯びた自己分散顔料及び陽イオン性の電荷を帯びた自己分散顔料は両方とも公知であり、本発明の実施に使用できるが、陰イオン性、すなわち負の電荷を帯びた自己分散顔料が好ましい。各顔料試料で実際に達成される表面修飾の平均的な程度は、まず、既知の量の各分散体試料を水酸化物溶液で約 12 の pH に調節し、次に、それら pH 調節された分散体試料を 0.1 N 硝酸で約 1.5 の pH まで滴定することにより実験的に求められる。分散体試料の pH を、添加した 0.1 N 硝酸の量の関数として追跡し、滴定曲線を求める。各分散体試料の酸当量は、a) 揮発分の蒸発によりもしくは沈降により、及び各場合において都合のよさに応じてアセトニトリルの添加により求めた場合の、各試料の炭素含有量；及び b) 各試料について滴定曲線の高い pH 変曲点から低い pH 変曲点までに要した酸のモル量から計算した。陽イオン性の（すなわち、正の電荷を帯びた）顔料の場合には、上記のように 0.1 N 水酸化ナトリウムを添加して滴定により約 1.5 の pH を約 12 の pH に調節して分析することにより、帯電電荷を完全に中和するのに要した塩基の量が直接導き出される。本発明の電荷を帯びた自己分散顔料は、有用であるには、少なくとも 0.5 mEq/g の電荷密度を有する。電荷密度は好ましくは 0.5 mEq/g ~ 3 mEq/g であり、より好ましくは 0.55 mEq/g ~ 2 mEq/g である。

【0021】

マイクロトラック (Microtrak) 粒子分析器を使用しての超微粒子分析によって、個々の自己分散顔料の粒度分布を求めることができる。本発明において有用な自己分散顔料は、15 ~ 200 nm の第 50 百分位数の粒度、好ましくは 50 ~ 150 nm の第 50 百分位数の粒度を有することを特徴とする。

【0022】

顔料は、窒素吸着により求めた場合に、典型的には、広範囲な BET 表面積を有する。好ましくは、顔料は、10 m²/g 以上の表面積を有し、より好ましくは 100 m²/g 以上の表面積を有し、小さな一次粒子/凝集体粒子サイズに対応する。かかる表面積は、顔料上に処理剤がより均一な分布で有効なレベルで存在することをもたらす、後処理 (post processing) 法の後でより高い収率で修飾された顔料をもたらすことが見いだされた。好ましい高い表面積の顔料（小さな粒度に対応する）が容易に入手できない場合には、顔料を、ボールミリング又はジェットミリングなどの慣用的なサイズ粉碎又は低減法にかけて顔料を所望の粒度に小さくすることができる。

【0023】

上記インク組成物は、最小限の追加成分（添加剤及び/又は補助溶剤）及び処理工程で形成できる。上記の修飾された顔料は、インクの性能に悪影響を及ぼさずに所望の画質（

例えば光学濃度)をもたらすのに有効な量でインク組成物中に存在する。例えば、典型的には、上記の修飾された顔料は、インクの質量を基準として約1%~約20%の量で存在する。未修飾の顔料と上記の修飾された顔料の混合物を含む配合物を使用することも本発明の範囲内にある。

【0024】

本発明の実施に使用される電荷を帯びた顔料は、全体的な電荷の中性を保つために対イオンを本質的に有する。陰イオン性顔料を使用する場合には、提供されたままの対イオンは典型的にはナトリウム又はカリウムなどの低分子量無機イオンである。本発明の顔料は、そのままの状態で使用でき、あるいは、低分子量無機対イオンを、当該技術分野で知られているようにイオン交換及び透析処理を用いて揮発性の対イオンと置き換えることができる。電荷を帯びた自己分散顔料が陰イオン性である場合に、好ましい揮発性対イオンはアンモニウム又は低分子量アミンであり、0.005~0.2質量%、好ましくは0.01~0.1質量%である。アンモニアに加えて、112g/モル未満の分子量を有する単純なアルキルアミンを使用できる。好ましい実施態様において、揮発性対イオンは、自己分散顔料が有する電荷当量に対して200%未満のモル量で、好ましくは自己分散顔料が有する電荷当量に対して20%~150%のモル量で、より好ましくは自己分散顔料が有する電荷当量に対して60%~120%のモル量で存在する。

10

【0025】

揮発性の低分子量アミンが本発明のインクにおいて対イオンとして使用される場合には、インクは、さらに、pH調節剤として、約2質量%以下の任意選択の有機酸を含むことができる。この有機酸は好ましくは140g/モル未満の分子量を有する揮発性有機酸である。有機酸は、カルボン酸であることが好ましく、有機酸が、ギ酸、酢酸及びプロピオン酸から成る群から選ばれることがより好ましい。

20

【0026】

陽イオン性の電荷を帯びた自己分散顔料が使用される場合には、インク中に存在する対イオンは好ましくは低分子量の揮発性有機酸であり、任意選択の有機塩基は上掲の揮発性アミン又は有機アミンである。

【0027】

本発明の実施に有用なインクは、好ましくは1~3.5質量%で存在する界面活性紙浸透剤をさらに含む。より少量の浸透剤では、ブリードを適切に解消することはできず、より多量の浸透剤では、インクが噴出ヘッドノズルから漏れ出るほどにインクの表面張力を十分に抑制し得る。好ましくは、界面活性な紙浸透剤は、0.01秒の表面寿命で30mN/m~50mN/mのインク表面張力を可能にする。いかなる界面活性な紙浸透剤も使用できるが、以下の化合物が特に有用であることが知られている：エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、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、1,2-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,2-ヘキサンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、及び1-フェニル-1,2-エタンジオール。

30

40

【0028】

本発明のインク組成物において使用される着色剤が、いかなる有効量で存在してもよく、一般的には0.1~10質量%、好ましくは0.5~6質量%である。

【0029】

インク組成物は、光沢差、耐光性及び/又は耐オゾン性、耐水堅牢性、耐擦り性、及び印刷画像の様々な他の特性を改善するために、無機又は高分子粒子などの非着色粒子を含んでもよい(例えば、米国特許第6,598,967号(B1)明細書、米国特許第6,508,548号(B2)明細書又は米国特許第5,925,178号明細書を参照)。米国特許第6,508,548号(B2)明細書には、印刷画像の耐光性及び耐オゾン性を改善するために染料系インクに水分散性高分子ラテックスを使用することが記載されて

50

いる。かかる粒子状添加物は、光沢差も改善することができる。

【0030】

本発明において有用な無機粒子の例としては、アルミナ、ペーマイト、クレー、炭酸カルシウム、二酸化チタン、焼成クレー、アルミノシリケート、シリカ、又は硫酸バリウムが挙げられるが、これらに限定されない。

【0031】

水性インクの場合に、本発明において有用な高分子粒子としては、一般的に付加ポリマー又は縮合ポリマーのいずれかに分類される水分散性ポリマー（これらは両方ともポリマー化学分野で公知である）が挙げられる。ポリマー類の例としては、アクリル樹脂類、スチレン樹脂類、ポリエチレン類、ポリプロピレン類、ポリエステル類、ポリアミド類、ポリウレタン類、ポリウレア類、ポリエーテル類、ポリカーボネート類、ポリ（酸無水物）類、及びこれらの組み合わせから成るコポリマーが挙げられる。かかる高分子粒子は、アイオノマーであるもの、皮膜形成性のもの、非皮膜形成性のもの、可融性のもの、又は高度に架橋されたものであるか、あるいは広範囲な分子量及びガラス転移温度を有することができる。

10

【0032】

有用な高分子粒子の例としては、Joncryl（登録商標）（S. C. Johnson Co.）、Ucar（登録商標）（Dow Chemical Co.）、Jonrez（登録商標）（MeadWestvaco Corp.）及びVancryl（登録商標）（Air Products and Chemicals, Inc.）の商標で販売されているスチレン-アクリルコポリマー；Eastman AQ（登録商標）（Eastman Chemical Co.）の商標で販売されているスルホン化ポリエステル；ポリエチレン又はポリプロピレン樹脂エマルジョン及びポリウレタン（例えばWitco製のWitcobond（登録商標）類）である。これらの高分子粒子が好ましい。なぜなら、それらは水性インク組成物に相溶性であり、それらは印刷画像を物理的摩耗、光及びオゾンに対して高度に耐久性のあるものにするからである。

20

【0033】

本発明のインク組成物に使用される非着色粒子は、いかなる有効量で存在してもよく、一般的には0.01～20質量%、好ましくは0.01～6質量%である。非着色粒子の実際の選択は、個々の用途及び印刷画像の性能要求に依存する。

30

【0034】

インク組成物は、インクジェットインク組成物の技術分野において樹脂又はバインダーとしばしば呼ばれる水溶性ポリマーを含んでもよい。インク組成物において有用な水溶性ポリマーは、インクの水相又は水/水溶性溶剤複合相に可溶である点で、ポリマー粒子とは区別される。この部類のポリマーに包含されるものは、非イオン性、陰イオン性、両性及び陽イオン性のポリマーである。水溶性ポリマーの代表例としては、ポリビニルアルコール類、ポリビニルアセテート類、ポリビニルピロリドン類、カルボキシメチルセルロース、ポリエチルオキサゾリン類、ポリエチレンイミン類、ポリアミド類及びアルカリ可溶性樹脂；ポリウレタン類（例えば米国特許第6,268,101号に見出されるものなど）、ポリアクリル酸類、スチレン-アクリルメタクリル酸コポリマー（例えばS. C. Johnson Co.製のJoncryl（登録商標）70、MeadWestvaco Corp.製のTruDot（登録商標）IJ-4655、及びAir Products and Chemicals, Inc.製のVancryl（登録商標）68S）が挙げられる。

40

【0035】

本発明において有用なインク組成物は、当該インク組成物が乾燥するのを防止するため又はプリントヘッドのノズルにおけるクラスト形成（crusting）を防止するため、当該インク組成物における構成成分の溶解を助けるため、あるいは、印刷後の画像記録要素への当該インク組成物の浸透を促進するために、保湿剤及び/もしくは補助溶剤を含む。水性インク組成物において使用される保湿剤及び補助溶剤の代表例としては、（1）

50

アルコール類、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、*iso*-ブチルアルコール、フルフリルアルコール及びテトラヒドロフルフリルアルコールなど；(2)多価アルコール類、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、1,2-ヘプタンジオール、1,7-ヘキサジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、1,2-オクタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、1,8-オクタンジオール、グリセロール、1,2,6-ヘキサントリオール、2-エチル-2-ヒドロキシメチル-プロパンジオール、サッカリド類及び糖アルコール類並びにチオグリコールなど；(3)多価アルコールから誘導される低級アルキルモノ-およびジ-アルキルエーテル類、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル及びエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなど；(4)窒素含有化合物、例えば尿素、2-ピロリドン、*N*-メチル-2-ピロリドン及び1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなど；並びに(5)硫黄含有化合物、例えば2,2'-チオジエタノール、ジメチルスルホキシド及びテトラメチルスルホンなどが挙げられる。本発明において有用な典型的な水性インク組成物は、当該インク的全質量を基準として例えば次の成分を含んでよい：水20~95%、保湿剤(1又は複数)5~70%、及び補助溶剤(1又は複数)2~20%。

【0036】

インクの表面張力を適切なレベルに調節するために界面活性剤を添加することができる。界面活性剤は、陰イオン性、陽イオン性、両性又は非イオン性であることができ、インク組成物の0.01%~5%のレベルで使用される。好適な非イオン性界面活性剤の例としては、線状又は第2級アルコールエトキシレート類(例えばUnion Carbideから入手可能なTergitol(登録商標)15-S及びTergitol(登録商標)TMNシリーズ並びにUniquemaから入手可能なBrij(登録商標)シリーズなど)、エトキシ化アルキルフェノール類(例えばUnion Carbide製のTriton(登録商標)シリーズなど)、フルオロ界面活性剤(例えばDuPont製のZonyl(登録商標)類；及び3M製のFluorad(登録商標)類など)、脂肪酸エトキシレート類、脂肪アミドエトキシレート類、エトキシ化及びプロポキシ化ブロックコポリマー(例えばBASF製のPluronic(登録商標)及びTetronic(登録商標)シリーズなど)、エトキシ化及びプロポキシ化シリコン系界面活性剤(例えばCK Witco製のSilwet(登録商標)シリーズなど)、アルキルポリグルコシド類(例えばCognis製のGlucopon(登録商標)類)並びにアセチレン系ポリエチレンオキシド界面活性剤(例えばAir Products製のSurfynol類)などが挙げられる。陰イオン性界面活性剤の例としては、カルボキシ化界面活性剤(例えばエーテルカルボキシレート類及びスルホスクシネート類など)、硫酸化界面活性剤(例えばドデシル硫酸ナトリウムなど)、スルホン化界面活性剤(例えばドデシルベンゼンスルホネート、 α -オレフィンスルホネート類、アルキルジフェニルオキシドジスルホネート類、脂肪酸タウレートおよびアルキルナフタレンスルホネート類など)、リン酸化界面活性剤(例えば、Dexter Chemical製のStrode x(登録商標)シリーズなどのアルキルアルコール類及びアリールアルコール類のリン酸エステルなど)、ホスホン酸化界面活性剤及びアミノオキシド界面活性剤並びに陰イオン性フッ素系界面活性剤などが挙げられる。両性界面活性剤の例としては、ベタイン類、スルタイン類及びアミノプロピオネート類などが挙げられる。陽イオン性界面活性剤の例としては、第4級アンモニウム化合物、陽イオン性アミノオキシド類、エトキシ化脂肪ア

ミン類及びイミダゾリン界面活性剤などが挙げられる。上記界面活性剤のさらなる例は、「McCUTCHEON'S Emulsifiers and Detergents: 1995, North America Editor」に記載されている。

【0037】

水性インク中でのかび、菌類などの微生物の成長を妨げるために、インクジェットインク組成物に殺生物剤を添加してもよい。インク組成物に好ましい殺生物剤としては、0.0001～0.5質量%の最終濃度で、Proxel（商標）GXL（Zeneca Specialties Co.）及びKordex-MLXである。任意選択的にインクジェットインク組成物中に存在してもよい追加の添加剤としては、増粘剤、導電性向上剤、コゲーション防止剤（anti-kogation agents）、乾燥剤、耐水堅牢剤（waterfast agents）、染料可溶化剤、キレート化剤、バインダー、光安定剤、ビスコシファイアー（viscosifiers）、緩衝剤、防かび剤、カール防止剤、安定剤及び脱泡剤などが挙げられる。

【0038】

本発明の水性インク組成物のpHは、有機又は無機の酸又は塩基の添加により調節することができる。有用なインクは、使用される染料又は顔料のタイプに応じて、約2～10のpH、好ましくは6～9のpHを有することができる。典型的な無機酸としては、塩酸、リン酸及び硫酸が挙げられる。典型的な有機酸としては、メタンスルホン酸、酢酸及び乳酸が挙げられる。典型的な無機塩基としては、アルカリ金属水酸化物及び炭酸塩が挙げられる。典型的な有機塩基としては、アンモニア、トリエタノールアミン及びテトラメチレンジアミンが挙げられる。

【0039】

インク成分の実際の選択は、個々の用途と、当該インク成分を噴出するプリントヘッドの性能要求に依存する。サーマル及び圧電式ドロップオンデマンドプリントヘッドおよびコンティニュアスプリントヘッドは、それぞれ、インクジェット印刷の技術分野でよく知られているように、インクの信頼性のある正確な噴出（jetting）を達成するために、異なる組み合わせの物理的特性を備えたインク組成物を必要とする。許容可能な粘度は、20cP以下、好ましくは約1.0～6.0cPの範囲内であり、最も好ましくは1.5～3cPの範囲内である。許容可能な静的表面張力は60dyne/cm以下、好ましくは28dyne/cm～45dyne/cmの範囲内である。本発明において有用なインクジェットインクは、典型的には、1～1.2g/ccの溶液濃度を示す。

【0040】

本発明のインクは、少なくともマゼンタインク、シアンインク、イエローインク及びブラックインクを含むインクジェットセットで使用されることが好ましい。非着色粒子を含み、着色剤を含まない無色インク組成物が使用されてもよい。無色インク組成物は、当該技術分野において、「定着剤（fixers）」又は不溶化流体（insolubilizing fluids）として使用される。定着剤又は不溶化流体は、普通紙上での色のブリード及び耐水堅牢性を低減させるために、着色インク組成物の下方若しくは上方又は着色インク組成物とともにプリントされる（例えば米国特許第5,866,638号又は米国特許第6,450,632号（B1）明細書を参照のこと）。無色インクは、通常耐掻き性及び耐水堅牢性を改善するために、印刷画像に対してオーバーコートを与えるためにも使用される（例えば、米国特許出願公開第2003/0009547号（A1）明細書又は欧州特許出願公開第1,022,151号（A1）明細書を参照のこと）。無色インクは、印刷画像における光沢差を低減するためにも使用される（例えば米国特許第6,604,819号（B2）明細書、米国特許出願公開第2003/0085794号（A1）明細書、米国特許出願公開第2003/0193553号（A1）明細書、又は英国特許出願公開第2003/0189626号（A1）明細書を参照のこと）。

【0041】

以下の実施例は、本発明を例示することを意図するもので、本発明を限定することを意図したものではない。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0042】

自己分散顔料の調製及び特性評価

当該技術分野で記述されているように陰イオン性の誘導体化されたカーボン自己分散顔料SD-1～SD-3を調製した。各顔料試料で実際に達成された表面修飾の平均度合いは、まず、既知の量の個々の分散体試料を水酸化物溶液により約12のpHに調節し、次に、それらpH調節された分散体試料を0.1N硝酸で約1.5のpHまで滴定することにより実験的に求められる。分散体試料のpHを、添加した0.1N硝酸の量の関数として追跡し、滴定曲線を求める。各分散体試料の酸当量は、a)揮発分の蒸発によりもしくは沈降により、及び各場合において都合のよさに応じてアセトニトリルの添加により求めた場合の、各試料の炭素含有量；及びb)各試料について滴定曲線の高いpH変曲点から低いpH変曲点までに要した酸のモル量から計算した。並行する実験で、各自己分散顔料の粒度分布を、マイクロトラック粒度分析器を使用しての超微粒子分析により求めることができる。陰イオン性自己分散顔料SD-1は約130nmの50%サイズ及び炭素1g当たり約0.40meqの酸当量を示し、陰イオン性自己分散顔料SD-2は約90nmの50%サイズ及び炭素1g当たり約0.84meqの酸当量を示し、陰イオン性自己分散顔料SD-3は約160nmの50%サイズ及び炭素1g当たり約0.60meqの酸当量を示した。

10

【0043】

顔料含有インクジェットインク1～11の調製：

20

4質量%の自己分散顔料SD-1を、%のポリエチレングリコール-400、10%の2-ピロリジノン、0.03%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、0.02%のKordex抗微生物剤及び0.1%のトリエタノールアミンと、ギ酸によりpHが7.7に調節された水中で混合することによりテキストブラック(Text Black)インク1を調製した。

【0044】

1.8%の1,2-ヘキサジオールを添加したことを除いて、テキストブラックインク1と同様にテキストブラックインク2を調製した。

【0045】

トリエタノールアミンを0.05%のアンモニアに置き換えたことを除いて、テキストブラックインク1と同様にテキストブラックインク3を調製した。

30

【0046】

1.8%の1,2-ヘキサジオールを加え、さらに、トリエタノールアミンを0.05%のアンモニアと置き換えたことを除いて、テキストブラックインク1と同様にテキストブラックインク4を調製した。

【0047】

4.3質量%の自己分散顔料SD-2を、6.9%のグリセロール、5%のジエチレングリコール、7%の2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパジオール、0.14%のアンモニア及び3%の1,2-ヘキサジオールと、安息香酸によりpHを7.7に調節して混合することによりテキストブラックインク5を調製した。

40

【0048】

4質量%の自己分散顔料SD-3を、1.8%のジエチレングリコール、0.03%のStrode PK-90、0.02%のKordex抗微生物剤、0.05%のアンモニア及び3%の1,2-ヘキサジオールと、ギ酸によりpHを7.7に調節して混合することによりテキストブラックインク6を調製した。

【0049】

陰イオン性界面活性剤により安定化されたシアン顔料(Bishop及びCzekaiの米国特許第5,679,138号に従ってマイクロミリングされたOMT(N-メチル-N-オレオイルタウリン酸カリウム)により分散されたシアン顔料PB15:3の約10%分散体から得た)約2.2%を、5%のエチレングリコール、10%のグリセロール

50

、１％のSurfynol-465、１．１％のTrudot IJ4655、その他として水と、pH約８．３で混合することによりシアン色のインクジェットインク３１（陰イオン性の従来法で分散された顔料）を調製した。

【００５０】

陰イオン性界面活性剤により安定化されたイエロー顔料（Bishop及びCzekaiの米国特許第５，６７９，１３８号に従ってマイクロミリングされたOMT（N-メチル-N-オレオイルタウリン酸カリウム）により分散されたイエロー顔料PY155の約１０％分散体から得た）約３％を、５％のエチレングリコール、１０％のグリセロール、１．２％のTrudot IJ4655、０．１３％のトリエタノールアミン及び０．２５％のSurfynol-465、その他として水と、pH約８．３で混合することによりシアン色のインクジェットインク３２（陰イオン性の従来法で分散された顔料）を調製した。

10

【００５１】

陰イオン性界面活性剤により安定化されたマゼンタ顔料（Bishop及びCzekaiの米国特許第５，６７９，１３８号に従ってマイクロミリングされたOMT（N-メチル-N-オレオイルタウリン酸カリウム）により分散されたマゼンタ顔料PR122の約１０％分散体から得た）約３％を、５％のエチレングリコール、１８％のグリセロール、１．２％のTrudot、０．１３％のトリエタノールアミン及び０．５％のSurfynol-465、その他として水と、pH約８．３で混合することによりマゼンタ色のインクジェットインク３３（陰イオン性の従来法で分散された顔料）を調製した。

20

【００５２】

インクの評価：

スポンジ、アパーチャ及び位置合わせ用の付属物（全て当該技術分野で知られているようなもの）を有するインクジェットインクカートリッジに上記インクを装填した。インク１～１０をインク３１、３２及び３３と個別に組み合わせて６組の４色インクジェットインクセットを形成した。大面積の均一さ及び繊維カバレッジ並びに色間ブリードを評価するのに好適な画像を形成するためにデジタルドライバーを使用して、サーマルインクジェット装置（Canon i960）を使用して、様々な市販の汎用及びインクジェット仕様の普通紙にインクを１つずつ又は組み合わせて適用した。使用した普通紙には、ジョージア・パシフィック・インクジェット・ペーパー（Georgia Pacific Inkjet Paper）、ハンマーミル・フォア・マルチパーパス・ペーパー（Hammermill Fore Multipurpose Paper）及びヒューレット・パカード・マルチパーパス・ペーパー（Hewlett Packard Multipurpose Paper）が含まれる。形成された濃度及び形成された濃度の付着物の均一さの両方を、色間ブリードとして視覚的に調べた。形成された付着物の均一さは、適用されたインク又はインクの組み合わせにより着色されていない紙繊維の出現によって影響を受けることがある。別の実験で、インクを６０℃で２週間及び４週間保存し、マイクロトラック超微粒子分析器を使用して第５０百分位数及び第９５百分位数の粒度を追跡した。４週間のインキュベーション後の５０％未満の第９５百分位数粒子成長は、適切なインク安定性をもたらすことが認められた。

30

40

【００５３】

【表 1】

インク	繊維カバレッジ	色間ブリード	インク安定性
1	良好	不十分	許容できる
2	まあまあ	まあまあ	許容できる
3	非常に良好	不十分	許容できる
4	非常に良好	良好	許容できない
5 (本発明)	非常に良好	非常に良好	許容できる
6 (本発明)	良好	非常に良好	許容できる

10

【0054】

さらなるインク評価：

テキストブラックインク 11 は、1, 2 - ヘキサンジオールを 1, 6 - ヘキサンジオールに置き換えたことを除いて、インク 6 と同じであった。画質及び保存安定性は両方とも許容可能であった。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2006/029940

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 321 495 A1 (SEIKO EPSON CORP [JP]) 25 June 2003 (2003-06-25) paragraph [0011]; claims; examples	1-15
X	US 5 977 207 A (YUI TOSHITAKE [JP] ET AL) 2 November 1999 (1999-11-02) column 3, line 16 - line 65; claims; examples	1-25
X	EP 1 219 689 A1 (SEIKO EPSON CORP [JP]) 3 July 2002 (2002-07-03) paragraph [0013]; claims; examples	1-25
X	US 2004/123773 A1 (BUTLER SUSAN [US] ET AL BUTLER SUSAN H [US] ET AL) 1 July 2004 (2004-07-01) paragraph [0018]; claims; examples	1-25
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "B" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 November 2006

Date of mailing of the international search report

27/11/2006

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schmitz, Volker

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2006/029940

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/014238 A (LEXMARK INT INC [US]) 20 February 2003 (2003-02-20) page 3, line 16 - line 19; claims; examples	1-25
X	US 2005/014864 A1 (AKERS CHARLES EDWARD [US] ET AL AKERS JR CHARLES EDWARD [US] ET AL) 20 January 2005 (2005-01-20) claims; examples	1-25
X	EP 1 493 785 A (KAO CORP [JP]) 5 January 2005 (2005-01-05) claims; examples	1-25
X	JP 2005 082663 A (SEIKO EPSON CORP) 31 March 2005 (2005-03-31) abstract	1-25
X	JP 2004 143386 A (SEIKO EPSON CORP) 20 May 2004 (2004-05-20) abstract	1-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2006/029940**Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this International application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US2006 /029940

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box II.2

Claims Nos.: -

Present claims 1-3 and 18 relate to a product defined (inter alia) by reference to the following unusual parameter:

charge equivalence of at least 0.5 mEq/g for the definition of a pigment

The use of this unusual parameter in the present context is considered to lead to a lack of clarity because the claim does not clearly identify the products encompassed by it as the parameters cannot be clearly and reliably determined by indications in the description or by objective procedures which are usual in the art. This makes it impossible to compare the claims to the prior art. As a result, the application does not comply with the requirement of clarity under Article 6 PCT.

The lack of clarity is to such an extent, that the search was performed taking into consideration the non-compliance in determining the extent of the search of claim 1-3 and 18.

The search of claims 1-25 was restricted to the examples of pigments clearly defined in, and supported and disclosed by the description on page 5 line 15 to page 6 line 31.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure. If the application proceeds into the regional phase before the EPO, the applicant is reminded that a search may be carried out during examination before the EPO (see EPO Guideline C-VI, 8.5), should the problems which led to the Article 17(2) declaration be overcome.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2006/029940

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 1321495	A1	25-06-2003	CN	1396945 A	12-02-2003
			WO	0226898 A1	04-04-2002
			US	2003078320 A1	24-04-2003
US 5977207	A	02-11-1999	JP	3344212 B2	11-11-2002
			JP	9316375 A	09-12-1997
EP 1219689	A1	03-07-2002	AT	277135 T	15-10-2004
			DE	60105748 D1	28-10-2004
			DE	60105748 T2	12-05-2005
			JP	2002256193 A	11-09-2002
			US	2002130936 A1	19-09-2002
US 2004123773	A1	01-07-2004	NONE		
WO 03014238	A	20-02-2003	CN	1558935 A	29-12-2004
			EP	1417269 A1	12-05-2004
			JP	2005504134 T	10-02-2005
US 2005014864	A1	20-01-2005	BR	PI0412685 A	03-10-2006
			EP	1651729 A2	03-05-2006
			WO	2005010105 A2	03-02-2005
EP 1493785	A	05-01-2005	US	2005027036 A1	03-02-2005
JP 2005082663	A	31-03-2005	NONE		
JP 2004143386	A	20-05-2004	NONE		

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100093665

弁理士 蛸谷 厚志

(72)発明者 スザジェウスキー, リチャード ピーター

アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 6 1 0, ロチェスター, カウンシル ロック アベニュー 6
8

Fターム(参考) 2C056 EA05 FC01

2H186	BA10	BA11	DA12	DA14	FA18	FB07	FB10	FB11	FB16	FB17
	FB18	FB25	FB29	FB30	FB31	FB48	FB54	FB58		
4J039	BA04	BC07	BC19	BE01	BE22	BE28	CA06	EA15	EA16	EA17
	EA19	EA47	GA24							