

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)公開特許公報(A)

(11)公開番号  
特開2023-18649  
(P2023-18649A)

(43)公開日 令和5年2月8日(2023.2.8)

(51)国際特許分類		F I	テーマコード(参考)		
C 0 9 D	11/30 (2014.01)	C 0 9 D	11/30		2 C 0 5 6
B 4 1 M	5/00 (2006.01)	B 4 1 M	5/00	1 2 0	2 H 1 8 6
B 4 1 J	2/01 (2006.01)	B 4 1 J	2/01	5 0 1	4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全26頁)

(21)出願番号	特願2022-101367(P2022-101367)	(71)出願人	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 06851-1056 ノーウォーク メリット 7201
(22)出願日	令和4年6月23日(2022.6.23)	(74)代理人	100094569 弁理士 田中 伸一郎
(31)優先権主張番号	17/386,039	(74)代理人	100109070 弁理士 須田 洋之
(32)優先日	令和3年7月27日(2021.7.27)	(74)代理人	100119013 弁理士 山崎 一夫
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(74)代理人	100123777 弁理士 市川 さつき
(特許庁注:以下のものは登録商標) 1. パイレックス		(74)代理人	100111796

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 P H 応答性樹脂粒子を含むインク組成物

(57)【要約】 (修正有)

【課題】樹脂粒子の凝結及び凝集による静電気安定性の阻害、及び印刷された画像の水堅牢度の低減を防止する、インク組成物を提供する。

【解決手段】水と、樹脂粒子と、着色剤と、任意選択的にワックスとを含み得るインク組成物であって、樹脂粒子が、ジオキサン/ジオキソランモノマーと追加のモノマーとを含む反応物の重合生成物を含み、ジオキサン/ジオキソランモノマーが、(メタ)アクリル酸とジオキサン部分を含むアルコールとのエステル、(メタ)アクリル酸とジオキソラン部分を含むアルコールとのエステル、又はそれらの両方である、インク組成物が提供される。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

水と、樹脂粒子と、着色剤と、任意選択的にワックスとを含むインク組成物であって、前記樹脂粒子が、ジオキサン／ジオキサランモノマーと追加のモノマーとを含む反応物の重合生成物を含み、前記ジオキサン／ジオキサランモノマーが、(メタ)アクリル酸とジオキサン部分を含むアルコールとのエステル、(メタ)アクリル酸とジオキサラン部分を含むアルコールとのエステル、又はそれらの両方である、インク組成物。

## 【請求項 2】

前記ジオキサン部分を含む前記アルコール又は前記ジオキサラン部分を含む前記アルコールが、トリオールのアセタール、トリオールのケタール、又はトリオールのカーボネットである、請求項 1 に記載のインク組成物。 10

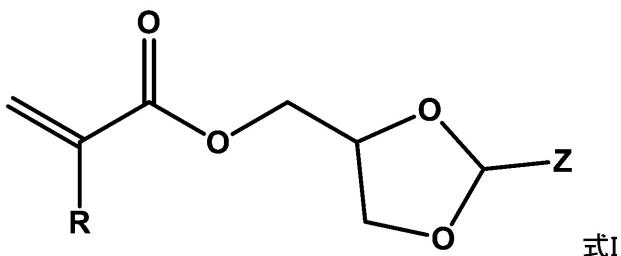
## 【請求項 3】

前記トリオールが、グリセロール又はトリメチロールプロパンである、請求項 2 に記載のインク組成物。

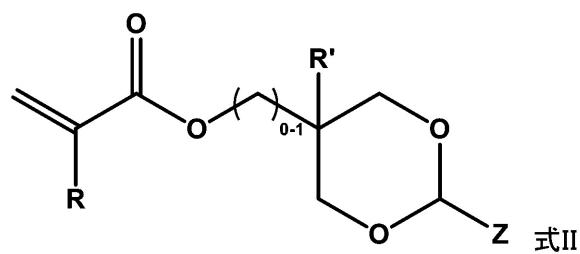
## 【請求項 4】

前記ジオキサン／ジオキサランモノマーが、式 I 又は式 II を有し、

## 【化 1】



20



30

式中、R は、水素及びメチルからなる群から選択され、R' は、水素及びエチルからなる群から選択され、Z は、水素、カルボニル基の酸素、アルキル基、アリール基、及びアルコキシ基からなる群から選択される、請求項 1 に記載のインク組成物。

## 【請求項 5】

前記ジオキサン／ジオキサランモノマーが、グリセロールホルマール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンホルマール(メタ)アクリレート、イソプロピリデングリセロール(メタ)アクリレート、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 に記載のインク組成物。 40

## 【請求項 6】

前記ジオキサン／ジオキサランモノマーが、グリセロールホルマール(メタ)アクリレートである、請求項 1 に記載のインク組成物。

## 【請求項 7】

前記樹脂粒子が、水と前記樹脂粒子とを含むラテックスの pH に依存する  $D_{50}$  粒子サイズを有する、請求項 1 に記載のインク組成物。

## 【請求項 8】

pH が約 8 での前記  $D_{50}$  粒子サイズが、pH が約 3 での前記  $D_{50}$  粒子サイズより

50

も大きい、請求項 7 に記載のインク組成物。

【請求項 9】

pH が約 8 での前記 D<sub>50</sub> 粒子サイズが、少なくとも約 15 % 大きい、請求項 8 に記載のインク組成物。

【請求項 10】

前記樹脂粒子が、約 90 nm 以下の、pH が約 3 での D<sub>50</sub> 粒子サイズを有する、請求項 1 に記載のインク組成物。

【請求項 11】

前記水が、少なくとも約 50 重量 % の量で存在する、請求項 1 に記載のインク組成物。

【請求項 12】

前記インク組成物が、シリカ粒子、水溶性樹脂又はそのエマルション、水性結合剤、ポリマー分散剤、及びこれらの組み合わせを有さない、請求項 1 に記載のインク組成物。

【請求項 13】

約 5 単位未満の光沢差、約 4.5 ng の前記インク組成物の液滴を使用して測定された場合、少なくとも約 10 の耐湿潤摩擦性、又はそれらの両方を示す、請求項 1 に記載のインク組成物。

【請求項 14】

少なくとも約 2 時間の、空気への曝露時のゲル化するまでの時間を示す、請求項 1 に記載のインク組成物。

【請求項 15】

前記インク組成物が、水性インクジェットインク組成物である、請求項 1 に記載のインク組成物。

【請求項 16】

前記追加のモノマーが、少なくとも約 15 重量 % の量で前記樹脂粒子中に存在するアルキル(メタ)アクリレートである、請求項 1 に記載のインク組成物。

【請求項 17】

前記追加のモノマーが、ブチル(メタ)アクリレートである、請求項 16 に記載のインク組成物。

【請求項 18】

前記追加のモノマーが、酸性モノマーである、請求項 1 に記載のインク組成物。

【請求項 19】

前記反応物が、2 つの異なる種類の前記酸性モノマーを含む、請求項 18 に記載のインク組成物。

【請求項 20】

前記反応物が、スチレン、アルキル(メタ)アクリレート、酸性モノマー、及び反応物界面活性剤を更に含み、これらのうちの 1 つが、前記追加のモノマーである、請求項 1 に記載のインク組成物。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

水性インクジェットインク組成物のラテックスは、しばしば、水中の疎水性モノマーのエマルション重合又はマイクロエマルション重合によって合成される。ラテックスは、水、水分散性着色剤、及び親水性溶媒と共に水性インクジェットインク組成物に添加される。ラテックスの樹脂粒子は、印刷された画像を保護する水透過性ポリマーフィルムを形成するのを助ける結合剤として作用する。水性インクジェットインク組成物の粘度を調整するために、水溶性樹脂が、多くの場合インク組成物に添加される。しかしながら、水溶性樹脂は、樹脂粒子の凝結及び凝集を誘導し、並びにそれらの静電気安定性を阻害し得る。水溶性樹脂はまた、水性インクジェットインク組成物から印刷された画像の水堅牢度を低減する。

10

20

30

40

50

## 【発明の概要】

## 【0002】

本開示は、インク組成物及び接着剤などの様々な組成物のための樹脂粒子を提供するために使用され得るラテックスを提供する。樹脂粒子は、ジオキサン/ジオキソランモノマーから重合される。本樹脂粒子の実施形態は、改善されたラテックス及び関連する組成物を提供するために活用されるpH応答性を示す。例えば、樹脂粒子の実施形態は、より高いpH値でより大きいサイズを示すことを含む、pH依存性であるサイズを有する。そのような樹脂粒子を含むラテックスの粘度もまた、より高いpH値でより高い粘度を示すことを含むpH依存性である。この特徴によって、樹脂粒子を低pH値及び低粘度で合成することが可能になる。次いで、インク組成物は、比較的少量の樹脂粒子を使用して、より高いpH値で所望の粘度で作製され得る。更に、それらは使用され得るが、粘度調整には水溶性樹脂又はシリカ添加剤は必要ではない。この独自のpH応答性を考慮して、本開示において、樹脂粒子、ラテックス、及び関連する組成物の実施形態は、「pH応答性」であると称され得る。樹脂粒子の実施形態を含むインク組成物はまた、延長された開放空気安定性を示し、水性インクジェットシステムの開放空気廃液トレイからの廃液インクの収集を容易にする。最後に、樹脂粒子の実施形態はまた、比較的高いガラス転移温度( $T_g$ )を示す。安定性、耐傷性、低減された粘着性、及びオフセット転写のために、高 $T_g$ 値が望ましいが、この特性はまた、光沢差及び接着性に悪影響を及ぼすことでも知られている。驚くべきことに、高 $T_g$ 樹脂粒子の実施形態を含むインク組成物は、優れた耐水性を含む、低い光沢差値及び高い接着性を示す。

## 【0003】

実施形態では、水と、樹脂粒子と、着色剤と、任意選択的にワックスとを含み、樹脂粒子が、ジオキサン/ジオキソランモノマーと追加のモノマーとを含む反応物の重合生成物を含み、ジオキサン/ジオキソランモノマーが、(メタ)アクリル酸とジオキサン部分を含むアルコールとのエステル、(メタ)アクリル酸とジオキソラン部分を含むアルコールとのエステル、又はそれらの両方である、インク組成物が提供される。

## 【0004】

本開示の他の主要な特徴及び利点は、以下の図面、発明を実施するための形態、及び添付の特許請求の範囲を検討すると当業者には明らかとなるであろう。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0005】

ラテックス

## 【0006】

一態様では、ラテックスが提供される。そのようなラテックスは、様々なモノマーから合成され、ポリマー材料を形成し、このポリマー材料から樹脂粒子が構成される、樹脂粒子を含む。(メタ)アクリル酸と、ジオキサン部分を含むアルコール又はジオキソラン部分を含むアルコールとのエステルである、少なくとも1つの種類のモノマーが使用される。(例えば、「(メタ)アクリル酸」のような「(メタ)」の使用は、アクリル酸及びメタクリル酸の両方を指す。)本開示において、この種のモノマーは、「ジオキサン/ジオキソランモノマー」と称され得る。ジオキサン/ジオキソランモノマーという句は、(メタ)アクリル酸とジオキサン部分を含むアルコールとのエステルであるモノマー、(メタ)アクリル酸とジオキソラン部分を含むアルコールとのエステルであるモノマー、及びそのようなモノマーの両方を包含する。ジオキサン部分は、1,3-ジオキサン部分であり得、ジオキソラン部分は、1,3-ジオキソラン部分であり得る。ジオキサン/ジオキソラン部分を含むアルコールは、トリオールのアセタール、トリオールのケタール、又はトリオールのカーボネートであり得る。例示的なトリオールとしては、グリセロール及びトリメチロールプロパンが挙げられる。トリオールは、非置換又は置換であり得る。「置換される」とは、炭素又は水素への1つ以上の結合が、非水素及び非炭素原子への結合によって置換されることを意味する。ジオキサン/ジオキソランモノマーは、以下に示されるような式I(ジオキサン)又はII(ジオキソラン)を有し得、式中、Rは、水素及び

10

20

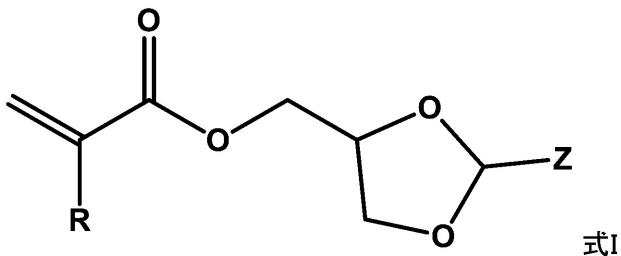
30

40

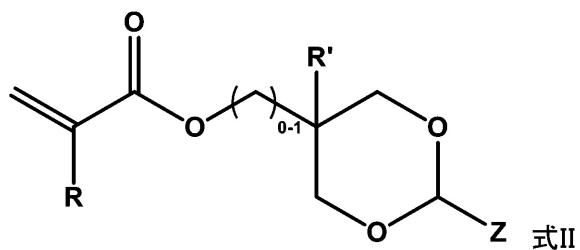
50

メチルから選択され、R'は、水素及びエチルから選択され、Zは、水素、カルボニル基の酸素、アルキル基、アリール基、及びアルコキシ基から選択される。いずれか又は両方の種類のモノマーが、樹脂粒子に使用され得る。

【化1】



10



20

【0007】

カルボニル基は、C = O 基を指し、すなわち、Z が二重結合を介して炭素に共有結合しているOであり、それによって5又は6員環の2つの酸素間にカルボニル基を形成する。アルキル基は、直鎖状又は分岐状であり得る。アルキル基は、1~20個の炭素を有し得る。これは、1~18個の炭素及び1~10個の炭素、例えば、1、2、3、4、5、6、7、8、9、又は10個の炭素を有することを含む。アルキル基は、置換又は非置換であり得る。アリール基は、1つの芳香環、例えば、ベンゼンを有する単環式、又は1つ以上の縮合環を有する多環式であり得る。アリール基は、アルキル基に関して上に記載されるように、非置換又は置換であり得るが、置換アリール基はまた、水素への結合が上に記載されるような非置換又は置換アルキル基への結合によって置換されたアリール基を包含する。アルコキシ基は、-O-アルキル基を指す。

30

【0008】

例示的なジオキサン/ジオキソランモノマーとしては、グリセロールホルマール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンホルマール(メタ)アクリレート、及びイソプロピリデングリセロール(メタ)アクリレートが挙げられる。ジオキサン/ジオキソランモノマーの単一の種類又は異なる種類の組み合わせが使用され得る。しかしながら、実施形態では、ジオキサン/ジオキソランモノマーは、グリセロールホルマール(メタ)アクリレートである。グリセロールホルマール(メタ)アクリレートは、比較的高いT<sub>g</sub>(約85~90)を有する。本開示では、「グリセロールホルマール(メタ)アクリレート」という名称(並びにこの段落に記載される他のジオキサン/ジオキソランモノマーの名称)は、ジオキサン異性体、ジオキソラン異性体のいずれか、又は両方を指す。すなわち、すべての可能性は、名称によって包含される。

40

【0009】

ジオキサン/ジオキソランモノマーの少なくとも実施形態は、両親媒性である。これは、水などの極性溶媒に対して高い親和性を有するが、炭化水素、エーテル、及びエステルなどの非極性溶媒に対して限定された親和性を有する親水性モノマーとは対照的である。

【0010】

一般に、追加のモノマーは、樹脂粒子を形成するために使用される。以下の様々な種

50

類のモノマーが使用され得る、例えば、スチレン；メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ドデシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、2-クロロエチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、及びブチルメタアクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレート；-カルボキシエチルアクリレート( $\text{--carboxy ethyl acrylate}$ 、-CEA)、フェニルアクリレート、メチルアルファクロロアクリレート；ブタジエン；イソブレン；メタアクリロニトリル；アクリロニトリル；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、及びビニルエチルエーテルなどのビニルエーテル；ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルベンゾエート、及びビニルブチレートなどのビニルエステル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、及びメチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン；塩化ビニリデン及びクロロフッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニリデン；N-ビニルインドール；N-ビニルピロリドン；メタクリレート；アクリルアミド；メタアクリルアミド；ビニルピリジン；ビニルピロリドン；ビニル-N-メチルピリジニウムクロリド；ビニルナフタレン；P-クロロスチレン；塩化ビニル；臭化ビニル；フッ化ビニル；エチレン；プロピレン；ブチレン；並びにイソブチレン。異なる種類のこれらのモノマーの組み合わせが使用され得る。実施形態では、樹脂粒子を形成するために使用されるモノマーは、スチレン、アルキル(メタ)アクリレート(例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート)、ブチル(メタ)アクリレート)、又はこれらの組み合わせを含む。したがって、アルキル(メタ)アクリレートのアルキル基は、1個以上の炭素、2個以上の炭素、4個以上の炭素、又は1~6個の炭素を有し得る。

10

20

30

40

50

## 【0011】

酸性モノマーは、(メタ)アクリル酸モノマー、スルホン酸モノマー、スルホネートモノマー、及びこれらの組み合わせなどの、樹脂粒子を形成するために使用され得る。例示的な酸性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、ジメチルアクリル酸、無水マレイン酸、マレイン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホネート、シアノアクリル酸、ビニル酢酸、アリル酢酸、エチリジン酢酸、プロピリジン酢酸、クロトン酸、フマル酸、イタコン酸、ソルビン酸、アンゲリカ酸、ケイ皮酸、スチリルアクリル酸、シトラコン酸、グルタコン酸、アコニット酸、フェニルアクリル酸、アクリルオキシプロピオン酸、アコニット酸、フェニルアクリル酸、アクリルオキシプロピオン酸、ビニル安息香酸、N-ビニルスクシンアミド酸、メサコン酸、メタクロイルアラニン、アクリロイルヒドロキシグリシン、スルホエチルメタクリル酸、スルホプロピルアクリル酸、スチレンスルホン酸、スルホエチルアクリル酸、2-メタクリロイルオキシメタン-1-スルホン酸、3-メタクリオイルオキシプロパン-1-スルホン酸、3-(ビニルオキシ)プロパン-1-スルホン酸、エチレンスルホン酸、ビニル硫酸、4-ビニルフェニル硫酸、エチレンホスホン酸、ビニルリン酸、ビニル安息香酸、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、及びこれらの組み合わせが挙げられる。これらの酸性モノマーはまた、その塩、例えば、スルホン酸の塩も包含する。

## 【0012】

実施形態では、2つの異なる酸性モノマーは、各々が異なるpK<sub>a</sub>値を有する樹脂粒子を形成するために使用される。2つの異なる酸性モノマーのpK<sub>a</sub>値は、少なくとも2単位、少なくとも3単位、少なくとも4単位、又は少なくとも5単位互いに異なっていてもよい。実施形態では、2つの異なる酸性モノマーは、0.1~10の範囲の、より高いpK<sub>a</sub>を有する酸性モノマーとより低いpK<sub>a</sub>を有する酸性モノマーとの重量比で、樹脂粒子を形成するために使用されるモノマー-エマルジョン中に存在する。これは、0.5~8及び1~6の範囲を含む。実施形態では、メタアクリル酸及びスルホン酸を含む、2つの異なる種類の酸性モノマーが、樹脂粒子を形成するために使用される。

## 【0013】

多官能性モノマーは、樹脂粒子、すなわち、2つ以上の重合性基(例えば、2つ、3つ、4つ)を含むものを形成するために使用され得る。これらは、樹脂粒子内の架橋を促進するため有用である。例示的な多官能性モノマーとしては、ポリ(エチレングリコール

ジ(メタ)アクリレート、例えば、250 g/molの分子量を有するポリ(エチレングリコール)ジアクリレートなどの二官能性モノマーが挙げられる。214 g/mol~1000 g/mol、214 g/mol~500 g/mol、及び214 g/mol~300 g/molの範囲の分子量を有するものを含む他のポリ(エチレングリコール)ジ(メタ)アクリレートが使用され得る。これらの分子量の値は、ゲル浸透クロマトグラフィを使用して決定することができる。他の二官能性モノマーとしては、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレートなどのエーテル結合を含有するアルキル鎖と結合したジアクリレート化合物、及びこれらの化合物のアクリレートをメタアクリレートと置換することによって得られる化合物、ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレートなどの芳香族基及びエーテル結合を含む鎖と結合したジアクリレート化合物、及びこれらの化合物のアクリレートをメタアクリレートと置換することによって得られる化合物が挙げられる。他の二官能性モノマーとしては、イソブレン及びブタジエンなどのジエン化合物、ジビニルベンゼン及びジビニルナフタレンなどの芳香族ジビニル化合物、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,10-ドデカンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレートなどの、アルキル鎖と結合したジアクリレート化合物、及びこれらの化合物のアクリレートをメタアクリレートと置換することによって得られる化合物が挙げられる。多官能性モノマーには、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールメタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート、及びこれらの化合物のアクリレートをメタアクリレートと置換することによって得られる化合物が挙げられる。  
 【0014】

反応性界面活性剤は、樹脂粒子を形成するために使用され得る。好適な反応性界面活性剤は、それらが樹脂粒子に組み込まれるような重合性(及びしたがって反応性)基を含む。例示的な反応性界面活性剤としては、Hiteno1 AR10-25などの市販のHiteno1シリーズのものなどの、アニオン性エーテルスルフェート反応性界面活性剤が挙げられる。他の好適な反応性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸アンモニウム、Hiteno1 BC-10、BC-20、BC10-25、BC-2020、BC-30; Hiteno1 AR-10、AR-20、AR-2020を含むポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル硫酸アンモニウム; Non-ionic RN-10、RN-20、RN-30、RN-40、RN-5065を含む非イオン性ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル; 及びE-sperse RX-201、RX-202、RX-203、RS-1596、RS-1616、RS-1617、RS-1618、RS-1684を含むEthoxから入手可能な反応性界面活性剤が挙げられる。

#### 【0015】

連鎖移動剤は、樹脂粒子を形成するために使用され得る。連鎖移動剤は、メルカプタン又はチオールであり得る。好適な連鎖移動剤としては、n-ドデシルメルカプタン(n-dodecylmercaptan、NDM)、n-ドデカンチオールド(n-dodecanethiol、DDT)、tert-ドデシルメルカプタン、1-ブタンチオール、2-ブタンチオール、オクタンチオール、及びこれらの組み合わせが挙げられる。四臭化炭素、四塩化炭素、及びこれらの組み合わせなどのハロゲン化炭素は、連鎖移動剤として使用され得る。

#### 【0016】

実施形態では、特定のモノマーは、樹脂粒子を形成する際に除外され得る。除外されるモノマーとしては、以下の、ビニル-イミダゾリウムモノマー、ウレタン(メタ)アクリレートを除く。

10

20

30

40

50

リレートモノマー、及び(メタ)アクリル酸トリイソプロイルシリルエステルなどのシリルエステルモノマーのうちの1つ以上が挙げられ得る。

【0017】

樹脂粒子を含むラテックスを形成する場合、上に記載されるモノマーの様々な組み合わせが、溶媒を含むモノマーエマルション中で使用され得る。水は、溶媒として一般に使用されるが、水溶性又は水混和性有機溶媒(例えば、エタノール)も含まれ得る。モノマーの種類及びそれらの相対量は、以下に記載される特性の値を達成することを含む、樹脂粒子/ラテックスの特性を調整するために選択され得る。例示的な量が、以下に提供される。

【0018】

ジオキサン/ジオキソランモノマーは、1重量%~40重量%、1重量%~30重量%、1重量%~20重量%、2重量%~18重量%、及び5重量%~15重量%の範囲の量でモノマーエマルション中で使用され得る。(ここで、重量%は、(ジオキサン/ジオキソランモノマーの総重量)/(反応性界面活性剤を除くモノマーエマルション中のモノマーの総重量)\*100を指す)。酸性モノマーは、2重量%~20重量%及び5重量%~15重量%の範囲の量で、モノマーエマルション中で使用され得る。(重量%は、ジオキサン/ジオキソランモノマーについて記載されるものと類似の意味を有する。)上記のように、異なるpK<sub>a</sub>値を有する2つの異なる種類の酸性モノマーを、上に記載される重量比で使用してもよい。二官能性モノマーを含む多官能性モノマーは、0.001重量%~1重量%、0.001重量%~0.8重量%、及び0.01重量%~0.6重量%の範囲で、モノマーエマルション中で使用され得る。(重量%は、ジオキサン/ジオキソランモノマーについて記載されるものと類似の意味を有する。)他のモノマー(例えば、スチレン、アルキル(メタ)アクリレート)は、70重量%~97重量%及び75重量%~90重量%の範囲の量で存在し得る。(重量%は、ジオキサン/ジオキソランモノマーについて記載されるものと類似の意味を有する。)存在する場合、アルキル(メタ)アクリレート(例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート)、ブチル(メタ)アクリレート)は、少なくとも15重量%、少なくとも20重量%、又は15重量%~30重量%の範囲の量で存在し得る。

【0019】

反応性界面活性剤は、1.5重量%~6.5重量%の範囲の量で、モノマーエマルション中で使用され得る。(ここで、重量%は、(反応性界面活性剤の総重量)/(反応性界面活性剤モノマーを含むモノマーエマルション中のモノマーの総重量)\*100を指す)。この範囲は、1.5重量%~5重量%を含む。

【0020】

連鎖移動剤は、モノマーエマルション中に存在してもよく、様々な好適な量、例えば、0.25重量%~2.5重量%で使用されてもよい。(ここで、重量%は、(連鎖移動剤の総重量)/(反応性界面活性剤を除くモノマーエマルション中のモノマーの総重量)\*100を指す。)

【0021】

実施形態では、モノマーエマルションは、溶媒、ジオキサン/ジオキソランモノマー、及び追加のモノマーを含む(又はそれらからなる)。実施形態では、追加のモノマーは、酸性モノマー(例えば、メタクリル酸、スルホン酸、又はそれらの両方)である。実施形態では、少なくとも2つの追加のモノマー、比較的高いT<sub>g</sub>のモノマー(例えば、スチレン又はメチルメタクリレート)及び比較的低いT<sub>g</sub>のモノマー(例えば、ブチルアクリレートなどのアルキルアクリレート)が含まれる。実施形態では、多官能性モノマーが含まれる。実施形態では、モノマーエマルションは、溶媒、ジオキサン/ジオキソランモノマー、スチレン、アルキルアクリレート(例えば、ブチルアクリレート)、酸性モノマー(メタクリル酸、スルホン酸、又はそれらの両方)、多官能性モノマー(例えば、ポリ(エチレンジリコール)ジアクリレートなどの二官能性モノマー)、及び反応性界面活性剤(例えば、アニオン性エーテルスルフェート)を含む(又はそれからなる)。これらの実

10

20

30

40

50

施形態のいずれかでは、連鎖移動剤が使用され得る。これらの実施形態のうちのいずれかでは、上に記載されるように、様々なモノマー、反応性界面活性剤、及び連鎖移動剤の量が使用され得る。残りは、溶媒からなついてよい。

#### 【 0 0 2 2 】

実施形態では、モノマーEマルションは、界面活性剤を有さない（すなわち、含まない）。しかしながら、他の実施形態では、界面活性剤が使用され得る。ここで、「界面活性剤」は、ドデシル硫酸ナトリウム (sodium dodecylsulfate、 SDS)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルナフタレン硫酸ナトリウム；ジアルキルベンゼンアルキルサルフェート；パルミチン酸；アルキルジフェニルオキシドジスルホン酸塩；及び分岐状ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどの非反応性非重合性アニオン性界面活性剤を指す。「界面活性剤」はまた、アルキルベンジルジメチル塩化アンモニウム、ジアルキルベンゼンアルキル塩化アンモニウム、ラウリルトリメチル塩化アンモニウム、アルキルベンジルメチル塩化アンモニウム、アルキルベンジルジメチル臭化アンモニウム、塩化ベンザルコニウム、セチル臭化ピリジニウム、トリメチル臭化アンモニウム、四級化ポリオキシエチルアルキルアミンのハロゲン化物塩、及びドデシルベンジルトリエチル塩化アンモニウムなどの非反応性非重合性カチオン性界面活性剤を指す。「界面活性剤」はまた、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ジアルキルフェノキシポリ(エチレンオキシ)エタノール、並びにポリエチレンオキシド及びポリプロピレンオキシドのブロックコポリマーなどの非反応性非重合性非イオン性界面活性剤を指す。

#### 【 0 0 2 3 】

実施形態では、モノマーEマルションは、シリカ粒子を有さない（すなわち、含まない）。シリカ粒子は、粘度を増加させるために使用されてきたが、本樹脂粒子の実施形態は、そのようなシリカ粒子を含まなくても、ラテックスを高い粘度にし得る。除外され得る市販のシリカ粒子は、以下のものである：FM、SM、HS-30、HS-40、LS、TM-40、TM-50、SM-AS、AS-30、AS-40、AM、HSA、TMA、PX-30、Pt-40、PW-50、CL、及びCL-Pなどの様々なグレードのLUDOXコロイダルシリカ、並びにSNOWTEX ST-20L、ST-30、ST-40、ST-50、ST-OS、ST-O、ST-O-40、ST-OL、ST-C、ST-C-30、ST-CM、ST-N、STN30G、ST-N40、ST-NS、ST-XS、ST-S、ST-UP、ST-O-UP、MA-ST-UP、ST-PS-S、AMT-330S、HX-305M1、及びHX-305M5などの様々なグレードの日産化学シリカ。

#### 【 0 0 2 4 】

モノマー欠乏Eマルション重合、従来のEマルション重合、懸濁重合、ミニEマルション重合、ナノEマルション重合、シードEマルション重合、及びマイクロEマルション重合などの、様々な重合技術が、樹脂粒子を形成するために使用され得る。これらの重合技術は、上に記載されるモノマーEマルションのいずれかを使用し得る。例示的なモノマー欠乏Eマルション重合プロセスが、以下に記載される。しかしながら、上記のように、他のプロセスが使用され得る。（例示的なシードEマルション重合プロセスを記載する実施例4も参照されたい。）

#### 【 0 0 2 5 】

樹脂粒子を含むラテックスを作製する例示的方法は、上に記載されるモノマーEマルションのうちのいずれかを、一定期間にわたってある供給速度で反応性界面活性剤溶液に添加することを含む。反応性界面活性剤溶液は、溶媒及び反応性界面活性剤を含む。上に記載される溶媒のうちのいずれも及び反応性界面活性剤のうちのいずれも使用され得る。反応性界面活性剤溶液中の反応性界面活性剤は、モノマーEマルション中に存在し得る反

10

20

30

40

50

応性界面活性剤と比較して、同じ種類又は異なる種類であってもよい。反応性界面活性剤溶液は、緩衝液を更に含んでもよい。重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、及び水酸化アンモニウムなどの様々な緩衝液が使用され得る。反応性界面活性剤は、1重量%～10重量%及び2重量%～5重量%の範囲の量で使用され得る。(ここで、重量%は、(反応性界面活性剤の総重量)/(反応性界面活性剤溶液の総重量) \* 100を指す。)緩衝液は、0.25重量%～2.5重量%の範囲の量で使用され得る。(重量%は、上に記載されるものと同様の意味を有する。)

#### 【0026】

反応性界面活性剤溶液中に開始剤が含まれ得る。代替的に、開始剤及び上に記載される溶媒のうちのいずれかを含む別個の開始剤溶液が形成されてもよく、別個の開始剤溶液が反応性界面活性剤溶液に添加される。別個の開始剤溶液は、モノマー-エマルションを添加する前に添加されてもよい。追加の量の別個の開始剤溶液は、モノマー-エマルションの添加後に添加されてもよい。好適な開始剤の例としては、過硫酸アンモニウム(ammonium persulfate、APS)、過硫酸ナトリウム、及び過硫酸カリウムなどの水溶性開始剤、並びに有機過酸化物、及びVAZO 64(商標)などのVAZO過酸化物、2-メチル2-2'-アゾビスプロパンニトリル、VAZO 88(商標)、2-2'-アゾビスイソブチルアミド無水物を含むアゾ化合物を含む有機可溶性開始剤、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。使用され得る他の水溶性開始剤としては、アゾアミジン化合物、例えば、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[N-(4-クロロフェニル)-2-メチルプロピオニアミジン]ジ-ヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[N-(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチル-プロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[N-(4-アミノ-フェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[2-メチル-N(フェニルメチル)プロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-2-プロペニルプロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[N-(2-ヒドロキシ-エチル)2-メチルプロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[2-(4,5,6,7-テトラヒドロ-1H-1,3-ジアゼピン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[2-(3,4,5,6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[2-(5-ヒドロキシ-3,4,5,6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]ジ-ヒドロクロリド、2,2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}ジヒドロクロリド、及びこれらの組み合わせが挙げられる。開始剤は、0.05重量%～2.5重量%の範囲の量で使用され得る。(ここで、重量%は、(開始剤の総重量)/(反応性界面活性剤溶液の総重量) \* 100を指す。)

#### 【0027】

実施形態では、反応性界面活性剤溶液は、溶媒(例えば、水)、反応性界面活性剤、並びに任意選択的に開始剤及び緩衝液のうちの1つ以上を含む(又はこれらからなる)。これらの実施形態のうちのいずれかでは、上に記載されるように、反応性界面活性剤、開始剤、及び緩衝液の量が使用され得る。残りは、溶媒からなっていてもよい。少なくともいくつかの実施形態では、反応性界面活性剤溶液は、上に記載される界面活性剤のうちのいずれも有さない(すなわち、含まない)。少なくともいくつかの実施形態では、反応性界面活性剤溶液は、上に記載されるシリカ粒子のうちのいずれも有さない(すなわち、含まない)。結果として、樹脂粒子は、上に記載される界面活性剤のうちのいずれも、及び/又はシリカ粒子のうちのいずれも有さない(すなわち、含まない)ことを特徴とし得る。少なくともいくつかの実施形態では、反応性界面活性剤溶液は、溶液中に存在する反応性界面活性剤モノマー以外のいずれのモノマーも有さない(すなわち、含まない)。

#### 【0028】

10

20

30

40

50

反応性界面活性剤溶液へのモノマーエマルションの添加は、不活性ガス（例えば、窒素）下で、及び高温（例えば、50 ~ 90 の範囲の温度などの室温よりも高い）で実施され得る。これは、モノマーエマルションを添加する前に、不活性ガスでバージし、反応性界面活性剤溶液を加熱し、モノマーエマルションの添加中に継続することによって達成され得る。

#### 【0029】

上記のように、モノマーエマルションは、一定期間にわたって供給速度で添加される。開始剤の存在下で、モノマーエマルションのモノマーは、重合反応を経て、高粘度ラテックスの樹脂粒子を形成する。供給速度は、重合が「モノマー欠乏」条件下で実施されるように十分に遅い。これは、供給速度が、重合反応の速度、例えば、スチレンとアクリレートモノマーとの間の速度以下であることを意味する。例示的な供給速度としては、1 L の総反応体積に基づいて、1 mL / 分 ~ 10 mL / 分の範囲のものが挙げられる。例示的な期間は、60分 ~ 600分の範囲のものを含む。モノマーエマルションを添加した後、更なる開始剤の添加あり又はなしで重合を更なる期間継続させることができる。例示的な追加の期間としては、1時間 ~ 18時間の範囲の時間が挙げられる。モノマーエマルションの添加及び添加後の重合はどちらも、不活性ガス下及び高温で実施され得る。任意選択的に、形成されるラテックスは、凝固、溶解、及び沈殿、濾過、洗浄、又は乾燥などの標準的な技術によって処理され得る。処理済又は未処理のラテックスが、以下に記載されるインク組成物を形成するために使用され得る。

#### 【0030】

上に記載されるモノマー欠乏エマルション重合プロセスは、樹脂粒子を形成する際の樹脂シードの使用を伴わない。しかしながら、上記のように、シードエマルション重合技術が使用され得る（実施例4を参照されたい。）

#### 【0031】

本方法は、モノマーエマルションを形成すること、反応性界面活性剤溶液を形成すること、及び/又は開始剤溶液を形成することを更に含み得る。各々は、所望の構成成分を所望の量で組み合わせて、混合することによって形成され得る。

#### 【0032】

樹脂粒子の組成は、モノマーの選択、及びそれらの相対量、並びに上に記載されるような重合生成物を生成する選択されたモノマー間の重合反応に依存する。したがって、様々なモノマーの組み合わせを含む反応物の様々な重合生成物に基づくものを含む、様々な組成が含まれる。上記のように、反応物は、ジオキサン/ジオキソランモノマーを含むが、そうでなければ他のモノマーの選択は、特に限定されない。明確にするために、樹脂粒子の組成は、重合されるモノマーを参照し、これらのモノマーの化学形態が、一般に重合反応の結果として変化していることを認識することによって特定され得る。実施形態では、樹脂粒子は、ジオキサン/ジオキソランモノマー及び追加のモノマーを含む反応物の重合生成物（例えば、コポリマー）を含む（又はそれからなる）。実施形態では、樹脂粒子は、ジオキサン/ジオキソランモノマー、スチレン、アルキルアクリレート（例えば、ブチルアクリレート）、酸性モノマー（メタクリル酸、スルホン酸、又はこれらの両方）、多官能性モノマー（例えば、ポリ（エチレングリコール）ジアクリレートなどの二官能性モノマー）、及び反応性界面活性剤（例えば、アニオン性エーテルスルフェート）を含む反応物の重合生成物（例えば、コポリマー）を含む（又はそれからなる）。これらの実施形態の各々では、開始剤（又はその一部分）は、樹脂粒子中の各ポリマー鎖の開始部及び末端部に組み込まれ得る。これらの実施形態の各々では、樹脂は、多官能性/二官能性モノマーに起因して架橋され得る。これらの実施形態の各々では、モノマーは、上に記載される量で樹脂粒子中に存在し得る。（実験は、モノマーの変換が99.9%を超えることを示している。）例えば、ジオキサン/ジオキソランモノマーの量は、樹脂粒子中1重量% ~ 40重量%の範囲であり得る。上記のように、この重量%は、（ジオ

10

20

30

40

50

キサン / ジオキソランモノマーの総重量) / (反応性界面活性剤を除く樹脂粒子中のモノマーの総重量) \* 100 を指す。

【0033】

特定の例示的な組成物を使用すると、樹脂粒子の組成物はまた、架橋ポリ [ (スチレン) - ran - (ブチルアクリレート) - ran - (メタクリル酸) - ran - (グリセロールホルマール (メタ) アクリレート) - ran - (スチレンスルホン酸) - ran - (アニオン性エーテルスルフェート) ] として同定され得る。この記載では、重合反応の結果である異なる化学部分は、括弧内の対応するモノマーを参照することによって特定され、「ran」は、異なるモノマーのコポリマーへのランダムな組み込みを指す。この記載の使用は、各コポリマーの開始部での開始剤 (又はその一部分) の存在、並びに多官能性 / 二官能性モノマーを介した架橋を包含する。

10

【0034】

特定のモノマーが樹脂粒子を形成することから除外される実施形態では、そのようなモノマーは、重合反応に関与せず、樹脂粒子のポリマーマトリックスを形成するということになる。したがって、これらの実施形態では、樹脂粒子の組成物は、ビニル - イミダゾリウムモノマー、ウレタン (メタ) アクリレートモノマー、及び (メタ) アクリル酸トリイソプロイルシリルエステルなどのシリルエステルモノマーのうちの 1 つ以上を有さない (すなわち、含まない) と記載され得る。

20

【0035】

実施形態では、ラテックスは、本樹脂粒子自体の樹脂によって提供されるもの以外の樹脂 / ポリマーを有さない (すなわち、含まない) と記載され得る。これは、ポリウレタン、ポリウレタン (メタ) アクリレート、ポリ (メタ) アクリレート (樹脂粒子自体以外)、ポリエステル、シリルエステルコポリマー、シリル (メタ) アクリレートポリマー、又はこれらの組み合わせを有さないことを含む。

30

【0036】

樹脂粒子を構成する樹脂 / ポリマーは既に重合されているため、ラテックス自体は、一般に硬化性ではなく、したがって、開始剤を有さない (すなわち、含まない)。これは、ポリマー鎖に組み込まれ得る少量の未反応開始剤又は反応済開始剤の存在を排除するものではない。同様に、ラテックスは、有さない (すなわち、モノマーを含まない) と記載され得る。

30

【0037】

実施形態では、ラテックスはまた、メデトミジンなどの殺真菌剤 / 殺生物剤を有さない (すなわち、含まない) と記載され得る。

【0038】

ラテックスの含水量は、少なくとも 40 重量 % であり得る。これは、少なくとも 50 重量 % 及び少なくとも 60 重量 % を含む。これらの重量 % は、ラテックスの総重量と比較した水の重量を指す。

40

【0039】

実施形態では、樹脂粒子は、コア / シェル形態を有する。コア / シェル樹脂粒子は、コアを形成するために 1 つのモノマーエマルション (シードモノマーエマルション) が使用され、「シェル」を形成するために異なるモノマーエマルション (フィードモノマーエマルション) が使用される、シードエマルション重合を使用して形成され得る (実施例 4 を参照されたい)。しかしながら、シードエマルション重合は、シードモノマーエマルション及びフィードモノマーエマルションが同じ組成を有する樹脂粒子を形成するために使用され得る。

【0040】

樹脂粒子は、それらのサイズを特徴とし得る。粒子のサイズは、D<sub>50</sub> 粒子サイズとして報告され得、これは、試料の 50 % (体積基準) が当該直径値未満の直径を有する粒子からなる直径を意味する。D<sub>50</sub> 粒子サイズは、Malvern Zetasizer Nano ZS を使用して測定され得る。光散乱技術及び方法の確認には、Micros

50

pheres - Nanospheres (MicrotracのCorpuscular会社)又は第三者ベンダー (Thermo Fisher Scientificなど)から入手可能な20nm~200nmの範囲内の直径を有するNISTポリスチレンナノスフィア対照試料が使用され得る。樹脂粒子の少なくとも実施形態は、pHに依存するサイズを有するため、サイズは、特定のpHに関して報告され得る。実施形態では、樹脂粒子は、pHが3でのD<sub>50</sub>粒子サイズよりも大きいpHが8でのD<sub>50</sub>粒子サイズを特徴とする。これは、少なくとも15%大きい、少なくとも18%の大きい、少なくとも20%の大きい、少なくとも22%の大きい、少なくとも25%の大きい、又は15%~30%大きいことを含む。実施形態では、pH3でのD<sub>50</sub>粒子サイズは、100nm以下、90nm以下、80nm以下、70nm以下、又は60nm~90nmの範囲である。

10

#### 【0041】

本樹脂粒子を含むラテックスは、それらの粘度を特徴とし得る。粘度値は、特定の温度及び特定の固形分を指し得、以下の実施例に記載されるように、音叉振動粘度計 (Cole - Parmer)を使用して測定され得る。重ねて、樹脂粒子の少なくとも実施形態は、ラテックスをpHに依存する粘度にするため、粘度は、特定のpHに関して報告され得る。実施形態では、樹脂粒子を含むラテックスは、室温、30%の固形分、及びpH3での粘度よりも大きい、室温、30%の固形分、及びpH8での粘度を特徴とする。これは、2倍大きい、3倍大きい、4倍大きい、5倍大きい、又は2~10倍大きいことを含む。実施形態では、室温、30%の固形分、及びpH3での粘度は、10cP~100cPの範囲にある。これは、10cP~80cP、10cP~40cP、及び15cP~40cPを含む。これらの粘度は、すべて初期粘度であり、ラテックス形成の1日以内で測定される。

20

#### 【0042】

本樹脂粒子はまた、それらのT<sub>g</sub>値を特徴とし得る。T<sub>g</sub>値は、以下の実施例に記載される示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry、DSC) TA Instruments Discovery DSC 2500を使用して測定することができる。いくつかの実施形態では、T<sub>g</sub>は、約50~約100の範囲にある。これは、50~90及び50~80の範囲を含む。

30

#### 【0043】

##### インク組成物

#### 【0044】

上に記載される樹脂粒子 / ラテックスのうちのいずれも、インク組成物を提供するために使用され得る。インク組成物の種類は、特に限定されない。しかしながら、有意な量の水、例えば、少なくとも50重量%を含むインク組成物は、特に有用である。例示的なインク組成物としては、水性インクジェットインク組成物及びペンインク組成物が挙げられる。例示的な水性インクジェットインク組成物が以下に記載される。しかしながら、本開示は、他の種類のインク組成物にも及ぶことが理解される。

#### 【0045】

樹脂粒子は、1重量%~10重量%及び5重量%~10重量%の範囲の量で、水性インクジェットインク組成物中に存在し得る。(ここで、重量%は、(樹脂粒子の総重量)/(水性インクジェットインク組成物の総重量) \* 100を指す。)この範囲は、5重量%~10重量%を含む。以下に記載される水性インクジェットインク組成物を形成するために、様々な他の構成成分を使用することができる。

40

#### 【0046】

##### 溶媒系

#### 【0047】

水性インクジェットインク組成物は、水に基づく溶媒系を含む。溶媒系は、水のみからなることができるか、若しくは水と水溶性及び/又は水混和性有機溶媒との混合物を含むことができる。水溶性及び水混和性有機溶媒は、本明細書では、共溶媒又は保湿剤と称され得る。好適なこのような有機溶媒としては、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、

50

ジオール、グリコールエーテル、ポリグリコールエーテル、長鎖アルコール、一級脂肪族アルコール、二級脂肪族アルコール、1, 2 - アルコール、1, 3 - アルコール、1, 5 - アルコール、エチレングリコールアルキルエーテル、プロピレングリコールアルキルエーテル、メトキシル化グリセロール、及びエトキシル化グリセロールが挙げられる。例示的な例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、ジプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、1, 2 - ヘキサンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - エチル - 2 - ヒドロキシメチル - 1, 3 - プロパンジオール、3 - メトキシブタノール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、及び2, 4 - ヘプタンジオールが挙げられる。他の好適な溶媒としては、アミド、エーテル、尿素、置換尿素、例えば、チオ尿素、エチレン尿素、アルキル尿素、アルキルチオ尿素、ジアルキル尿素、及びジアルキルチオ尿素など、カルボン酸及びこれらの塩、例えば、2 - メチルペンタン酸、2 - エチル - 3 - プロピルアクリル酸、2 - エチル - ヘキサン酸、3 - エトキシプロピオン酸など、エステル、有機硫化物、有機スルホキシド、スルホン（スルホランなど）、カルビトール、ブチルカルビトール、セロソルブ（cellusolve）、エーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、エーテル誘導体、ヒドロキシエーテル、アミノアルコール、ケトン、N - メチルピロリジノン、2 - ピロリジノン、シクロヘキシルピロリドン、アミド、スルホキシド、ラクトン、高分子電解質、メチルスルホニルエタノール、イミダゾール、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、ベタイン、糖、例えば、1 - デオキシ - D - ガラクトール、マンニトール、イノシトールなど、置換及び非置換ホルムアミド、並びに置換及び非置換アセトアミドが挙げられる。これらの有機溶媒の組み合わせを使用してもよい。  
10 20

#### 【0048】

好適な水溶性及び/又は水混和性有機溶媒としては、4 ~ 7の炭素数を有する炭化水素のグリコールが挙げられる。このようなグリコールの例としては、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；3 - メチル - 1, 3 - ブタンジオール；1, 2 - ブタンジオール；2, 4 - ペンタンジオール；1, 7 - ヘプタンジオール；3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール；トリメチロールプロパン；エチレン尿素；1, 2, 6 - ヘキサントリオール；1, 2, 3 - ブタントリオール；ソルビトール；ジエチレングリコール；1, 2, 4 - ブタントリオール；グリセロール；ジグリセロール；及びトリエチレングリコールが挙げられる。  
30

#### 【0049】

実施形態では、溶媒系は、水、1, 2 - アルコール（例えば、1, 2 - ヘキサンジオール）、グリコール（例えば、プロピレングリコール）、及びグリセロールを含む。

#### 【0050】

水及び有機溶媒を含む溶媒系では、水対有機溶媒の重量比、並びに異なる有機溶媒の種類及び相対量は、所望の表面張力、粘度などの水性インクジェットインク組成物のある特定の特性を達成するように選択されてもよい。実施形態では、水対有機溶媒の重量比は、90 : 10 ~ 51 : 49である。1つを超える有機溶媒が使用される場合、これらの重量比は、有機溶媒の総量を指す。水がラテックス、着色剤などに存在し得るため、これらの重量比は、水の総量を指す。  
40

#### 【0051】

同様に、様々な合計量の溶媒系が水性インクジェットインク組成物中で使用され得る。実施形態では、溶媒系は、50重量% ~ 95重量%、60重量% ~ 90重量%、又は65重量% ~ 90重量%の量で存在する。（ここで、重量%は、（溶媒系の総重量）/（水性インクジェットインク組成物の総重量）\*100を指す。）実施形態では、存在する水の総量は、少なくとも50重量%、少なくとも60重量%、少なくとも80重量%、又は50重量% ~ 95重量%の範囲である。（ここで、重量%は、（水の総重量）/（水性インクジェットインク組成物の総重量）\*100を指す。）

#### 【0052】

10

20

30

40

50

## 着色剤

## 【0053】

水性インクジェットインク組成物は着色剤を含み得る。着色剤には、顔料、染料、及びこれらの組み合わせが含まれる。好適な染料の例としては、アニオン性染料、カチオン性染料、非イオン性染料、及び双性イオン性染料が挙げられる。好適な染料の具体例としては、食用色素のブラックNo.1、食用色素のブラックNo.2、食用色素のレッドNo.40、食用色素のブルーNo.1、食用色素のイエローNo.7など食用色素、FD&C染料、アシッドブラック染料(No.1、7、9、24、26、48、52、58、60、61、63、92、107、109、118、119、131、140、155、156、172、194)、アシッドレッド染料(No.1、8、32、35、37、52、57、92、115、119、154、249、254、256)、アシッドブルー染料(No.1、7、9、25、40、45、62、78、80、92、102、104、113、117、127、158、175、183、193、209)、アシッドイエロー染料(No.3、7、17、19、23、25、29、38、42、49、59、61、72、73、114、128、151)、ダイレクトブラック染料(No.4、14、17、22、27、38、51、112、117、154、168)、ダイレクトブルー染料(No.1、6、8、14、15、25、71、76、78、80、86、90、106、108、123、163、165、199、226)、ダイレクトレッド染料(No.1、2、16、23、24、28、39、62、72、236)、ダイレクトイエロー染料(No.4、11、12、27、28、33、34、39、50、58、86、100、106、107、118、127、132、142、157)、リアクティブレッド染料(No.4、31、56、180)、リアクティブブラック染料(No.31)、リアクティブイエロー染料(No.37)などのリアクティブ染料、アントラキノン染料、モノアゾ染料、ジスアゾ染料、各種フタロシアニンスルホン酸塩を含むフタロシアニン誘導体、アザ(18)アヌレン、ホルマザン銅錯体、及びトリフェノジオキサジンが挙げられる。

## 【0054】

好適な顔料の例としては、ブラック顔料、シアン顔料、マゼンタ顔料、及びイエロー顔料が挙げられる。顔料は、有機粒子又は無機粒子であり得る。好適な無機顔料としては、カーボンブラックが挙げられる。しかしながら、コバルトブルー(cobalt blue、C<sub>0</sub>O·A<sub>1</sub>2O<sub>3</sub>)、クロムイエロー(chrome yellow、PbCrO<sub>4</sub>)、酸化鉄、及び二酸化チタン(titanium dioxide、TiO<sub>2</sub>)などの他の無機顔料が好適であり得る。好適な有機顔料としては、例えば、ジアゾ顔料及びモノアゾ顔料などアゾ顔料、多環式顔料(例えば、フタロシアニンブルー及びフタロシアニングリーンなどフタロシアニン顔料)、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、ピラントロン顔料、及びキノフタロン顔料)、不溶性染料キレート(例えば、塩基性染料型キレート及び酸性染料型キレート)、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、並びにPR168などのアントアントロン顔料が挙げられる。フタロシアニンブルー及びグリーンの代表例としては、銅フタロシアニンブルー、銅フタロシアニングリーン、及びそれらの誘導体(ピグメントブルー15、ピグメントグリーン7、及びピグメントグリーン36)が挙げられる。キナクリドンの代表例としては、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、ピグメントレッド177、ピグメントレッド216、及びピグメントレッド226が挙げられる。ペリレンの代表例としては、ピグメントレッド123、ピグメントレッド149、ピグメントレッド179、ピグメントレッド190、ピグメントレッド189、及びピグメントレッド224が挙げられる。チオインジゴイドの代表例としては、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。複素環イエローの代表例としては、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90、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120、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150、ピグメントイエロー151、ピグメントイエロー155、及びピグメントイエロー213が挙げられる。このような顔料は、BASF Corporation、Engelhard Corporation、及びSun Chemical Corporationなど多くの供給元から粉末又はプレスケーキの形態で市販されている。使用可能なブラック顔料の例としては、炭素顔料が挙げられる。炭素顔料は、許容可能な光学濃度及び印刷特性を提供する、任意の市販の炭素顔料であり得る。本系及び方法での使用に好適な炭素顔料は、カーボンブラック、グラファイト、ガラス状炭素、木炭、及びそれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。このような炭素顔料は、チャンネル法、コンタクト法、ファーネス法、アセチレン法、又はサーマル法など種々の既知の方法で製造することができ、Cabot Corporation、Columbian Chemicals Company、Evonik、及びE.I.DuPont de Nemours and Companyのようなそのような供給業者から市販されている。好適なカーボンブラック顔料としては、MONARCH (登録商標) 1400、MONARCH (登録商標) 1300、MONARCH (登録商標) 1100、MONARCH (登録商標) 1000、MONARCH (登録商標) 900、MONARCH (登録商標) 880、MONARCH (登録商標) 800、MONARCH (登録商標) 700、CAB-O-JET (登録商標) 200、CAB-O-JET (登録商標) 300、CAB-O-JET (登録商標) 450、REGAL (登録商標)、BLACK PEARLS (登録商標)、LEFT EX (登録商標)、MOGUL (登録商標)、及びVULCAN (登録商標)顔料などCabot社製の顔料、RAVEN (登録商標) 5000及びRAVEN (登録商標) 3500などColumbian社製の顔料、カラーブラックFW200、FW2、FW2V、FW1、FW18、FW5160、FW5170、スペシャルブラック6、スペシャルブラック5、スペシャルブラック4A、スペシャルブラック4、PRINTEX (登録商標) U、PRINTEX (登録商標) 140U、PRINTEX (登録商標) V、及びPRINTEX (登録商標) 140VなどEvonik社製の顔料が挙げられるが、これらに限定されない。他の顔料としては、CAB-O-JET 352K、CAB-O-JET 250C、CAB-O-JET 260M、CAB-O-JET 270Y、CAB-O-JET 465M、CAB-O-JET 470Y、及びCAB-O-JET 480V (Cabot Corporationから入手可能) が挙げられる。

#### 【0055】

上記の顔料リストとしては、未変性顔料微粒子、小分子付着顔料微粒子、自己分散顔料微粒子、及びポリマー分散顔料微粒子が挙げられる。

#### 【0056】

水性インクジェットインク組成物を形成する際、着色剤は、着色剤及び溶媒（例えば、水）を含む着色剤分散液として提供されてもよい。着色剤は、粒子の形態であってもよく、20nm～500nm、20nm～400nm、又は30nm～300nmの平均粒子サイズを有し得る。

#### 【0057】

様々な量の着色剤が水性インクジェットインク組成物中で使用され得る。しかしながら、一般に、水性インクジェットインク組成物の総固形分（一般に樹脂粒子、着色剤、及び存在する場合ワックスによって提供される）が、5重量%～15重量%、6重量%～12重量%、又は7重量%～10重量%であるように、量が選択される。（ここで、重量%は、（固形分の総重量）/（水性インクジェットインク組成物の総重量）\*100を指す

10

20

30

40

50

。 )

【 0 0 5 8 】

ワックス

【 0 0 5 9 】

水性インクジェットインク組成物はワックスを含み得る。例示的なワックスとしては、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、微結晶ワックス、ポリオレフィンワックス、モンタン系エステルワックス、及びカルナバワックスが挙げられる。50 ~ 150 の範囲の融点を有するワックスが使用され得る。カルナバワックス及びパラフィンワックスに基づくナノスケール（例えば、1000 nm以下、500 nm以下、又は100 nm以下の直径）のワックスエマルションが使用され得る。Michelmanのワックスが使用され得る（例えば、Michem Lube 103 DI、124、124P135、156、180、182、190、270R、368、511、693、723、743、743P、及び985、並びにMichem Emulsion 24414、34935、36840、41740、43040、43240、44730、47950、48040M2、61355、62330、66035、67235、70750、71150、71152、91735、93235、93335、93935、及び94340）。Aquacer 2500、Aquacer 507、Aquacer 513、Aquacer 530、Aquacer 531、Aquacer 532、Aquacer 535、Aquacer 537、Aquacer 539、及びAquacer 593を含む、Bykからのワックスも使用され得る。実施形態では、ワックスは、Michem Lube 190などのアニオン性ナノスケールワックスエマルションである。

【 0 0 6 0 】

様々な量のワックスが水性インクジェットインク組成物中で使用され得る。しかしながら、一般に、水性インクジェットインク組成物の総固形分含有量が5重量% ~ 15重量%、6重量% ~ 12重量%、又は7重量% ~ 10重量%であるように量が選択される。（ここで、重量%は、（固形分の総重量）/（水性インクジェットインク組成物の総重量）\*100を指す。）

【 0 0 6 1 】

界面活性剤

【 0 0 6 2 】

水性インクジェットインク組成物は、1つ以上の界面活性剤を含み得る。好適な界面活性剤の例としては、アニオン性界面活性剤（ラウリル硫酸ナトリウム（sodium lauryl sulfate、SLS）、Dextrol OC-40、Strodex PK 90、ラウリル硫酸アンモニウム、ラウリル硫酸カリウム、ミレス硫酸ナトリウム、及びジオクチルスルホコハク酸ナトリウムシリーズなど）、非イオン性界面活性剤（Surfynol（登録商標）104シリーズ、Surfynol（登録商標）400シリーズ、Dynol（商標）604、Dynol（商標）607、Dynol（商標）810、EnviroGem（登録商標）360、二級アルコールエトキシレートシリーズ、例えば、Tergitol（商標）15-S-7、Tergitol（商標）15-S-9、TMN-6、TMN-100x、及びTergitol（商標）NP-9、Triton（商標）X-100など）、及びカチオン性界面活性剤（Chemguard S-106A、Chemguard S-208M、Chemguard S-216M）が挙げられる。PolyFox（商標）TMPF-136A、156A, 151N, Chemguard S-761p、S-764p、Silsurf（登録商標）A008、Siltec（登録商標）C-408、BYK 345、346、347、348、及び349、ポリエーテルシロキサンコポリマー-TEGO（登録商標）Wet-260、270 500などのいくつかのフッ素化又はシリコーン界面活性剤を使用することができる。Chemguard S-500及びChemguard S-111などのアルキルベタインフルオロ界面活性剤又はアルキルアミンオキシドフルオロ界面活性剤などのいくつかの両性フッ素

10

20

30

40

50

化界面活性剤も使用することができる。使用され得る他の界面活性剤としては、Surfynol PSA 336、Surfynol SE-F、及びSurfynol 107Lが挙げられる。

【0063】

様々な量の界面活性剤が水性インクジェットインク組成物中で使用され得る。実施形態では、界面活性剤は、0.01重量%～2重量%の範囲の量で存在する。（ここで、重量%は、（界面活性剤の総重量）/（水性インクジェットインク組成物の総重量）\*100を指す。）2種類以上の界面活性剤が使用される場合、これらの量は、界面活性剤の総量を指す。

【0064】

添加剤

【0065】

様々な添加剤を水性インクジェットインク組成物中で使用して、その特性を調整することができる。好適な添加剤としては、殺生物剤；殺真菌剤；安定剤；酸又は塩基、リン酸塩、カルボン酸塩、亜硫酸塩、アミン塩、緩衝液などのpH調整剤；EDTA（ethylene diamine tetra acetic acid、エチレンジアミン四酢酸）などの金属イオン封鎖剤；発泡防止剤；消泡剤、及び湿潤剤などの添加剤を含む。

【0066】

様々な量の添加剤が水性インクジェットインク組成物中で使用され得る。実施形態では、添加剤は、0.01重量%～5重量%の範囲の量で存在する。（ここで、重量%は、（添加剤の総重量）/（水性インクジェットインク組成物の総重量）\*100を指す。）2種類以上の添加剤が使用される場合、これらの量は、添加剤の総量を指す。

【0067】

少なくとも実施形態では、水性インクジェットインク組成物は、凝固剤を有さず（すなわち、含まず）、凝集剤を有さず（すなわち、含まず）、可塑剤を有さない（すなわち、含まない）。実施形態では、水性インクジェットインク組成物は、N-メチルピロリドンなどの任意のピロリドン系溶媒を有さず（すなわち、含まず）、Texanol及びTexanolイソブチレートを有さない（すなわち、含まない）。実施形態では、水性インクジェットインク組成物は、シリカ粒子を有さない（すなわち、含まない）。

【0068】

上記のように、本樹脂粒子に基づく水性インクジェットインク組成物は、粘度を更に調整するための添加剤の添加を必要としない。これは、水性インクジェットインク組成物が、水溶性樹脂又はエマルション、水性結合剤、ポリマー分散剤、及びこれらの組み合わせを有さない場合がある（すなわち、含まない）。これは、以下に記載される水溶性樹脂又はエマルション、水性結合剤、ポリマー分散剤のいずれかの除外の可能性を含む。しかしながら、いくつかの実施形態では、そのような化合物が含まれ得ることが理解される。最後に、水溶性樹脂、水溶性エマルション、水性結合剤、及びポリマー分散剤という用語はいずれも、本樹脂粒子自体を包含しないことに留意されたい。例示的な水溶性樹脂／エマルションは、ポリエチレングリコール及びポリビニルピロリドンである。

【0069】

例示的な水性結合剤は、Rhohm & Haasから入手可能なRhoplex I-1955、Rhoplex I-2426D、Rhoplex I-62、Rhoplex I-98、Rhoplex E-1691である。他には、DSM Corporationから入手可能なLucidene 190、Lucidene 400、及びLucidene 243；Neocryl A-1110、Neocryl A-2092、Neocryl A-639、Neorad R-440、Neorad R-441、Neorez N-55、972、PVP K-15、PVP K-30、PVP K-60、PVP K-85という名称で、ISPから入手可能な、Ganex P-904LC、PVP/VAW-63である。除去され得る他の例示的な水性結合剤としては、Joncryl 537、Joncryl H538、Joncryl H538な

10

20

30

40

50

どの、Johnson Polymers (BASF) から入手可能なものが挙げられる。  
【0070】

例示的なポリマー分散剤は、ステレン-アクリルコポリマーなどのアクリルポリマー、及びビニルピロリドンコポリマー、ウレタン又はポリウレタン分散液、及びアクリル-ウレタンハイブリッド分散液である。除外され得るより特定のポリマー分散剤としては、Joncryl (登録商標) 671、Joncryl (登録商標) 683、Joncryl (登録商標) 296、Joncryl (登録商標) 690、Joncryl HPD 296、Joncryl HPD 96-E、Joncryl LMV 7085、Joncryl 8082などの、Johnson Polymers (BASF) から入手可能なものが挙げられる。除外され得る他の分散剤としては、分散剤の目的のために参照により組み込まれるEP特許第2097265号に記載されているもの、及び分散剤の目的のために参照により組み込まれる米国特許出願第2019284414号に記載されているものが挙げられる。

【0071】

同様に、水性インクジェットインク組成物は、本樹脂粒子の樹脂によって提供されるもの以外の樹脂を有さない場合がある（すなわち、含まない）。これは、ポリウレタン、ポリ（メタ）アクリレート（樹脂粒子自体以外）、ポリエステル、又はこれらの組み合わせを有さないことを含む。単一の種類の樹脂が使用され得る。同様に、水性インクジェットインク組成物自体は、一般に硬化性ではなく、したがって、開始剤を有さない（すなわち、含まない）。樹脂粒子及びラテックスに関して上記で参照された任意の他の除外は、水性インクジェットインク組成物の実施形態に適用され得ることに留意されたい。

【0072】

実施形態では、インク組成物（例えば、水性インクジェットインク組成物）は、溶媒系と、樹脂粒子と、着色剤と、任意選択的に、ワックス及び添加剤のうちの1つ以上と、を含む（又はこれらからなる）。実施形態では、インク組成物は、溶媒系と、樹脂粒子と、着色剤、ワックス、及び任意選択的に添加剤を含む（又はこれらからなる）。これらの実施形態のうちのいずれかでは、添加剤は、安定剤、界面活性剤、発泡防止剤、消泡剤、湿潤剤、及び殺生物剤から選択され得る。これらの実施形態のうちのいずれかでは、構成成分は、本明細書に開示される溶媒系、樹脂粒子、着色剤、ワックス、及び添加剤のうちのいずれかから選択され得る。これらの実施形態のうちのいずれかでは、上に記載されるように構成成分の量が使用され得る。

【0073】

インク組成物（例えば、水性インクジェットインク組成物）は、所望の構成成分を所望の量で組み合わせて、混合することによって形成され得る。例示的な方法は、開示されるラテックス（又は樹脂粒子）のうちのいずれかを、着色剤分散液に添加して、第1の混合物を形成することと、溶媒系及び添加剤を含む第2の混合物を、第1の混合物に添加して、水性インクジェットインク組成物を形成することとを含む。ワックスを含む第3の混合物を、組み合わせた第1及び第2の混合物に添加してもよい。混合及び/又は加熱を、方法中に使用してもよい。水性インクジェットインク組成物を、使用前に濾過してもよい。例示的な詳細を、以下の実施例に提供する。

【0074】

特性

【0075】

水性インクジェットインク組成物は、それらの光沢差を特徴とし得る。光沢差は、以下の実施例に記載されるように測定され得る。実施形態では、水性インクジェットインク組成物は、5単位未満、4単位未満、又は1~5単位の範囲の光沢差を示す。以下の実施例に示されるように、これらの値は、ジオキサン/ジオキソランモノマーの代わりに親水性モノマー（ヒドロキシエチルアクリレート）から形成された樹脂粒子を含む比較の水性インクジェットインク組成物から得られる光沢差よりも有意に小さい。一般に高いT<sub>g</sub>値は、高い光沢差と関連するため、例示的な樹脂粒子の比較的高いT<sub>g</sub>値（80及び67

10

20

30

40

50

)を考慮すると、この結果は驚くべきものである。

【0076】

水性インクジェットインク組成物は、それらの耐水性を特徴とし得る。以下の実施例に記載されるように測定された耐湿潤摩擦性は、耐水性の尺度を提供する。実施形態では、水性インクジェットインク組成物は、約4.5ngのインクの液滴を使用して測定された場合、少なくとも10、15、若しくは20の耐湿潤摩擦性を示すか、又は約9ngのインクの液滴を使用して測定された場合、少なくとも20、25、若しくは30の耐湿潤摩擦性を示す。重ねて、一般に高いT<sub>g</sub>値は、不十分な耐湿潤摩擦性と関連するため、例示的な樹脂粒子の比較的高いT<sub>g</sub>値(80及び67)を考慮すると、この結果は驚くべきものである。

10

【0077】

水性インクジェットインク組成物は、それらの開放空気安定性を特徴とし得る。水性インクジェットインク組成物が空気に触れてゲル化するまでの時間を観察することによって、そのような安定性を尺度が提供される。この時間は、以下の実施例に記載されるように測定され得る。実施形態では、ゲル化するまでの時間は、2時間超、3時間超、4時間超、又は3時間~5時間の範囲である。実施例で示されるように、ジオキサン/ジオキソランモノマーの代わりに親水性モノマー(ヒドロキシエチルアクリレート)から形成された樹脂粒子を含む比較の水性インクジェットインク組成物、及び樹脂粒子の代わりに水溶性樹脂を含む比較の水性インクジェットインク組成物と比較して、例示的な水性インクジェットインク組成物において、ゲル化するまでの時間は、約100%延長された。親水性モノマー及び水溶性樹脂は、両親媒性ジオキサン/ジオキソランモノマーに基づく樹脂粒子と比較して、開放空気中でのより良好な安定性を提供することが予期されたため、これは驚くべきことである。

20

【0078】

水性インクジェットインク組成物は、印刷された画像を形成するために使用されてもよい。実施形態では、このような方法は、開示された水性インクジェットインク組成物のうちのいずれかの液滴を基材上に射出して、その上に画像を形成することを含む。このような方法は、インクジェット印刷装置にインク組成物を組み込むことを更に含み得る。印刷装置は、サーマルインクジェットプロセスを用いることができ、ノズル内のインク組成物は、画像的パターンで選択的に加熱され、それによってインク組成物の液滴が画像的パターンで射出される。代替的に、印刷装置は音響インクジェットプロセスを用いることができ、インク組成物の液滴は、音響ビームによって画像的パターンで射出される。更に別の実施形態では、印刷装置は圧電インクジェットプロセスを用いることができ、インク組成物の液滴は、圧電振動要素の振動によって画像的パターンで射出される。任意の好適な基材が用いられ得る。

30

【0079】

方法は、中間転写部材上に画像的パターンでインク液滴を射出することと、溶媒を部分的又は完全に除去するために画像を加熱することと、中間転写部材から最終記録基材に画像的パターンでインク組成物を転写することと、を含み得る。中間転写部材は、最終記録シートの温度よりも高く、印刷装置内のインク組成物の温度よりも低い温度まで加熱されてもよい。オフセット又は間接印刷プロセスはまた、例えば、米国特許第5,389,958号に開示されており、その開示は参照により本明細書に完全に組み込まれる。

40

【0080】

最終記録シートとして、任意の好適な基材又は記録シートを用いることができる。

【0081】

本ラテックス/樹脂粒子の使用は、インク組成物を提供することに限定されない。例示として、上に記載される樹脂粒子の接着特性を考慮して、ラテックスは、一般に基材の表面上の樹脂粒子の層の形態である接着剤を提供するために使用され得る。そのような層は、本明細書に記載されるラテックスのいずれかの任意の所望の量を基材に塗布し、続いて、堆積されたラテックスから水を除去して、層を形成することによって形成され得る。

50

ラテックスを塗布するために、様々な薄膜堆積技術が使用され得る。任意の所望の基材、例えば、紙、ポリマーなどが使用され得る。結合物品、すなわち、基材間での接着剤を介して互いに接着された2つの基材を形成するために、第2の基材が層上に適用され得る。インク組成物に関して上に開示された添加剤のうちの任意のものが、接着剤の所望の特性を達成するためにラテックス中に含まれ得る。有用な添加剤としては、界面活性剤、湿潤剤、粘度調整添加剤が挙げられ得る。上に記載されるこれらの添加剤のうちの任意のものが、上に記載される量で使用され得る。使用され得る他の添加剤としては、ロジンエステル、ロジン酸、及びこれらの組み合わせなどの粘着付与剤が挙げられる。ラテックス及びインク組成物に関して上に記載される任意の除外は、接着剤の実施形態にも適用され得る。水、樹脂粒子、及び任意選択的に添加剤を含み、接着剤を提供するように構成されているラテックスは、水性接着剤組成物と称され得る。

10

#### 【実施例】

##### 【0082】

以下の実施例は、本開示の様々な種類を更に定義するために提示される。これらの実施例は、例示のみを意図しており、本開示の範囲を限定することを意図するものではない。また、別途記載のない限り、割合及び百分率は重量による。本明細書で使用される場合、「室温」は、約20～約25の温度を指す。

実施例1～3

##### 【0083】

1.1グラムの(Montello製Hitenol AR 1025)と、35グラムの脱イオン水との反応性界面活性剤溶液を、ガラス反応器内で混合することによって調製した。次いで、反応物を窒素で30分間バージした。次いで、反応器を250 rpmで攪拌しながら、窒素で連続的にバージした。次いで、反応器を75まで加熱し、そこで保持した。別に、0.3グラムの過硫酸アンモニウム(APS)開始剤を、5グラムの脱イオン水中で溶解し、反応器に添加した。

20

##### 【0084】

別に、モノマーエマルションを以下の様式で調製した：スチレン、ブチルアクリレート、メタアクリル酸、4-スチレンスルホン酸ナトリウム(スチレンスルホン酸)、ジオキサン/ジオキソランモノマー、1-ドデカンチオール(DDT)、PEGDA 250、Hitenol AR 1025、及び脱イオン水を混合して、エマルションを形成した。表1に示されるように、異なる量のこれらの構成成分を、実施例1～3の各々に使用した。乳化された混合物を反応器にゆっくりと2時間供給し、反応を2時間継続した。追加の0.15gのAPS開始剤を脱イオン水に溶解し、10分間にわたって反応器に添加し、反応を追加で1.5時間継続した。得られたラテックスを室温まで冷却し、2.5M KOH溶液でpH 8.0に中和した。

30

##### 【0085】

ラテックスの配合を表1に示し、特性を表2に示す。Malvern Nano-ZSを使用して、D-(z, ave)、D(v, 50)(D<sub>50</sub>)を含む、ラテックスの樹脂粒子の寸法、及び多分散指数(polydispersity index、PDI)を分析した。T<sub>g</sub>を、10/分の速度で、加熱-冷却-加熱の3つの連続するサイクルで、TA Instruments Discovery DSC 2500を使用して測定した。T<sub>g</sub>値は、ラテックスの樹脂粒子と関連する。

40

実施例4

##### 【0086】

実施例4では、実施例2のモノマーエマルションを異なる重合プロセスで使用した。具体的には、シードエマルション重合を使用して、ラテックスを調製した。実施例2のモノマーエマルションが調製されたら、25重量%のモノマーエマルションを、0.5mL/分でガラス反応器に供給した。次いで、0.3グラムの過硫酸アンモニウム(APS)開始剤を、5グラムの脱イオン水に溶解し、10分間にわたって反応器に添加した。この工程は、重合のためのシードを作成した。この重合を30分間反応させた。その後、残り

50

のエマルションを1.5時間にわたって反応器に供給し、反応を2時間継続させた。次いで、D1水に溶解した0.15gのAPSの追加の量を、10分間かけて反応器に添加し、反応を追加の1.5時間継続させた。次いで、ラテックスを室温まで冷却させて、2.5M KOH溶液を用いてpH8.0に中和した。ラテックスの配合を表1に示し、特性を表2に示す。

#### 実施例5(比較)

##### 【0087】

実施例5では、実施例1の手順を繰り返したが、両親媒性ジオキサン/ジオキソランモノマーの代わりに親水性ヒドロキシエチルアクリレート(hydrophilic hydroxyethyl acrylate、HEA)を使用した。コロイダルシリカも使用した。ラテックスの配合を表1に示し、特性を表2に示す。

#### 実施例6(比較)

##### 【0088】

実施例6では、実施例1の手順を繰り返したが、両親媒性ジオキサン/ジオキソランモノマーの代わりに親水性ヒドロキシエチルアクリレートを使用した。加えて、スチレンとブチルアクリレートとの比を、変更した。コロイダルシリカも使用した。ラテックスの配合を表1に示し、特性を表2に示す。

#### 実施例7(比較)

##### 【0089】

実施例7では、実施例1の手順を繰り返したが、ジオキサン/ジオキソランモノマーを使用せず、ヒドロキシエチルアクリレートも使用しなかった。ラテックスの配合を表1に示し、ラテックスの特性を表2に示す。

##### 【0090】

##### 【表1】

表1. ラテックスの配合。

材料(g)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
スチレン	28	24	21	24	28	21	31
ブチルアクリレート	6	10	10	10	7	13	5
メタアクリル酸	3	3	3	3	3	3	3
反応性界面活性剤	1.9	1.9	1.9	1.9	1.8	2	2.45
ジオキサン/ジオキソランモノマー	2	2	5	2	0	0	0
HEA	0	0	0	0	1.25	1.2	0
PEGDA 250	0.3	0.3	0.3	0.3	0.25	0.25	0.15
DDT	0.35	0.35	0.35	0.35	0.5	0.3	0.6
4-スチレンスルホネート	1	1	1	1	1	1	0.5
コロイダルシリカ	0	0	0	0	0.75	0.8	0
APS	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.3
脱イオン水	57	57	57	57	56	57	57
合計	100	100	100	100	100	100	100

##### 【0091】

##### 【表2】

表2. ラテックス/樹脂粒子の特性。

	pH8でのD <sub>z-ave</sub> (nm)	PDI	pH3でのD <sub>50</sub> (nm)	pH8でのD <sub>50</sub> (nm)	D <sub>50</sub> の変化%	T <sub>g</sub> (°C)
実施例1	94	0.038	69	83	20	80
実施例2	93	0.018	67	82	22	67
実施例3	93	0.023	64	80	25	55
実施例4	103	0.027	75	90	20	67
実施例5	80	0.027	58	67	16	77
実施例6	74	0.043	61	64	5	52
実施例7	94	0.014	83	87	5	88

10

20

30

40

50

## 実施例 8 ~ 15

## 【0092】

水性インクジェットインク組成物を、実施例1、2、3、及び比較例5のラテックスを使用して形成した。別の比較の水性インクジェットインク組成物を、水溶性樹脂を使用し、樹脂粒子を使用せずに形成した。以下の工程を使用して、水性インクジェットインク組成物を形成し、配合を表3に示す。

## 【0093】

1. 顔料分散液を脱イオン水に添加し、カウレスブレードインペラを使用して約300 RPMの速度で約15分間混合した。

## 【0094】

2. ラテックスを顔料分散液にゆっくり添加し、約20分間混合した（混合物A）。

## 【0095】

3. 別個のビーカー内で、共溶媒、保湿剤、安定剤、消泡剤、界面活性剤、及び湿潤剤を混合して、均質な混合物（混合物B）を形成した。

## 【0096】

4. 混合物Bを混合物Aにゆっくりと添加した。添加が完了すると、構成成分を更に20分間混合した。

## 【0097】

5. ワックスを添加し、混合を更に約15分間継続した。

## 【0098】

6. 混合した後、水性インクジェットインク組成物を室温で約60分間置いてから、pH、伝導度、及び表面張力を確認した。

## 【0099】

## 【表3】

表3. 水性インクジェットインク組成物

構成成分	化学物質	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
溶媒	水	21.85	15.1	19.27	14.27	15.93	18.855	14.065	7.27
着色剤	CAB-O-JET(登録商標)450C(15%固形分)	25.35	0	28	0	0	28	0	0
着色剤	CAB-O-JET(登録商標)325K(15%固形分)	0	35	0	35	35	0	35	35
ラテックス	実施例1のラテックス(34.7%)	12.1	10.2	0	0	0	0	0	0
	実施例2のラテックス(34.7%)	0	0	12.85	10.85	0	0	0	0
	実施例3のラテックス(34.4%)	0	0	0	0	8.5	0	0	0
	比較例5のラテックス(32.15%)	0	0	0	0	0	13.26	11.05	0
水溶性樹脂	PEG(20%固形分)	0	0	0	0	0	0	0	18
消泡剤	BKY024	0.1	0.1	0	0	0	0	0	0.1
共溶媒1	プロピレングリコール	29.5	28.5	29	29	29.4	29	29	28.5
共溶媒2	1,2-ヘキサンジオール	7	7	7.1	7.1	7.25	7.1	7.1	7
保湿剤	グリセロール	2	2	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2
安定剤	トリエタノールアミン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
消泡剤	BYK019	0.15	0.15	0	0	0	0	0	0.18
界面活性剤	シリコーン(BYK 349)	0.5	0.5	0	0	0	0	0	0.5
湿潤剤	多官能性非イオン性界面活性剤Surfynol AD 01	0.25	0.25	0	0	0	0	0	0.25
界面活性剤	Tego Twin 4000	0	0	0.03	0.03	0.02	0.035	0.035	0
消泡剤	Surfynol MD 20	0	0	0.05	0.05	0.2	0.05	0.05	0
ワックス	Michem Lube 190(35%固形分)	1	1	1	1	1	1	1	1
合計%		100	100	100	100	100	100	100	100

## 【0100】

インクジェットインク組成物を、Dimatix DMP2800プリンタを使用して、Kodak写真用紙、McCoy(登録商標)光沢#100、及びXerox(登録商標)Boldを含む異なる紙基材上に噴射した。使用された試験キーパラメータの第1のセットは以下のとおりであった：液滴質量 = 4.5 ~ 4.8 ng (すなわち、約4.5 ng)、液滴速度 = 6 ~ 7 m/s、周波数 = 5 kHz、電圧 = 16 ~ 20 V、印刷温度は、20 ~ 40 であった。使用された試験キーパラメータの第2のセットは以下のとおりであった：液滴質量 = 8.5 ~ 9 ng (すなわち、約9 ng)、液滴速度 = 9 ~ 11 m/s、周波数 = 5 kHz、電圧 = 24 ~ 27 V、印刷温度は、20 ~ 40 であった。印刷パラメータは、600 x 600 dpi印刷であった。測定は、デジタルルーペを有するパーソナル画像分析システムであるPIAS II機器を使用して行った。ドットサイズ及び直径を測定するために、約3.2 mm x 2.4 mmの視野を有する高解像度光学モジュール、約5 μm / ピクセルを使用した。結果を表4に示す。実施例1 ~ 3のラテック

10

20

30

40

50

スを使用して作製された水性インクジェットインク組成物は、フェースプレートがきれいであり、ノズルが詰まることなく、>10~30分間の連續噴射に合格した。インク液適はまた、球形及び円形の形状を維持した。

#### 【0101】

開放空气中の水性インクジェットインク組成物の安定性を、構造形成の開始、ゲル化状態、及び完全にゲル化したインクの視覚的評価で検討した。各検討について、対照インクと共に4グラムの試験インクを、実験室空間（相対湿度32%、22°C）中の、同一のバイレックスペトリ皿（60mm直径、10mm高さ）に分注し、5時間の全試験期間にわたって30分ごとに検査した。各検査の間隔で、インク皿を穏やかに回転させて、構造形成の厳密性を評価した。

10

#### 【0102】

水性インクジェットインク組成物を、耐湿潤摩擦性（湿潤Q-tipを使用して20回の二重摩擦）（耐水性）について試験した。各インクジェットインク組成物の薄層（ワイヤ巻きロッドRDS2.5）を、McCoy光沢#100紙上にコーティングし、次いで、130°Cの対流式オーブンで2分間乾燥させた。表4の数字は、インクの任意の除去が観察される前に得られた二重摩擦の数（3回測定の平均）を示す。

#### 【0103】

光沢差の値を決定するために、水性インクジェットインク組成物について光沢測定値を得た。BYK Gardner Micro Gloss計（75°）を、コーティングされた紙基材上の光沢測定に使用した。インクが紙基材上に印刷されると、印刷は24時間保持される。75°での光沢を、デジタルマイクロ光沢計で測定する。次いで、印刷をワイプで30回擦り、光沢を再度測定する。30回のワイピング前後の光沢差を計算する。光沢差が低いほど、摩擦に対する印刷堅牢性の品質が良好である。

20

#### 【0104】

##### 【表4】

表4. 水性インクジェットインク組成物の印刷性能、耐水性、及び光沢差。

基材	4.5ngでの実施例9のインク（実施例1のラテックス）	9ngでの実施例9のインク（実施例1のラテックス）	4.5ngでの実施例11のインク（実施例2のラテックス）	9ngでの実施例11のインク（実施例2のラテックス）	4.5ngでの実施例14のインク（比較例5のラテックス）	9ngでの実施例14のインク（比較例5のラテックス）
McCoy Gloss	ドット直径=55.60μm ドット円形度=1.0 モトル=0.53 粒状性=3.73 線幅=0.045mm	ドット直径=65.33μm ドット円形度=1.0 モトル=0.53 粒状性=1.20 線幅=0.057mm	ドット直径=55.47μm ドット円形度=1.0 モトル=0.83 粒状性=4.1 線幅=0.045mm	ドット直径=62.83μm ドット円形度=1.0 モトル=0.6 粒状性=1.57 線幅=0.054mm	ドット直径=51.30μm ドット円形度=0.9 モトル=0.9 粒状性=5.03 線幅=0.044mm	ドット直径=62.73μm ドット円形度=1.0 モトル=0.63 粒状性=2.43 線幅=0.056mm
SUW Matte	ドット直径=55.67μm ドット円形度=1.0 モトル=0.8 粒状性=2.07 線幅=0.047mm	ドット直径=64.90μm ドット円形度=1.0 モトル=0.7 粒状性=2.03 線幅=0.058mm	ドット直径=55.73μm ドット円形度=1.0 モトル=0.73 粒状性=3.13 線幅=0.050mm	ドット直径=67.60μm ドット円形度=1.0 モトル=0.57 粒状性=1.23 線幅=0.060mm	ドット直径=54.60μm ドット円形度=1.0 モトル=0.7 粒状性=3.87 線幅=0.046mm	ドット直径=64.73μm ドット円形度=1.0 モトル=0.63 粒状性=2.73 線幅=0.059mm
McCoy Gloss	OD=1.053 L*=35.60 a*=1.44 b*=-0.04	OD=1.417 L*=23.10 a*=0.56 b*=-1.20	OD=1.095 L*=33.91 a*=1.66 b*=0.048	OD=1.416 L*=23.07 a*=1.06 b*=-0.86	OD=0.901 L*=41.97 a*=1.52 b*=-0.69	OD=1.276 L*=27.55 a*=0.79 b*=-1.07
SUW Matte	OD=1.139 L*=32.12 a*=1.95 b*=-2.84	OD=1.424 L*=22.88 a*=0.58 b*=-1.28	OD=1.065 L*=35.10 a*=1.33 b*=1.24	OD=1.545 L*=19.31 a*=1.54 b*=0.55	OD=0.887 L*=42.63 a*=1.08 b*=0.28	OD=1.326 L*=25.87 a*=0.89 b*=-0.18
耐水性 二重摩擦 (3回測定の平均)	16	22	15	19	10	12
光沢75° (McCoy)	光沢75°（摩擦前） 光沢75°（摩擦後） 光沢差	94.67 98.4 3.73	光沢75°（摩擦前） 光沢75°（摩擦後） 光沢差	97.47 100.67 3.2	光沢75°（摩擦前） 光沢75°（摩擦後） 光沢差	93.47 101.13 7.66

30

#### 【0105】

表3（実施例1~4）に示されるように、両親媒性ジオキサン/ジオキソランモノマーの組み込みは、マイクロエマルション重合、モノマー-エマルション化工程、及び最終変換に悪影響を及ぼさなかった。また、加速エージング試験（60°Cで3日）後の樹脂粒子のサイズ分布（PDI<0.05）及びコロイド安定性も維持された。

40

#### 【0106】

特に、実施例1~4のラテックス/樹脂粒子は、pH応答性を示した。例えば、実施例3のラテックスの樹脂粒子は、pHが3から8に増加するにつれて、D<sub>50</sub>粒子サイズが25%の増加を示した。同様に、実施例3のラテックスは、粘度がほぼ5倍の

50

増加を示した。粘度を測定するために、音叉振動粘度計（Cole - Parmer）を使用した。40%の固形分、室温、及びpH3で、粘度は、37cPであり、34.4%の固形分、室温、及びpH8で、粘度は、176cPに増加した。同時に、実施例1～4のコロイド安定性及び粒子サイズ分布は、pHが調整されると維持された。

#### 【0107】

実施例8～12の水性インクジェットインク組成物（実施例1～3のラテックス／樹脂粒子を使用して作製）は、改善された噴射（>30分間、ミス方向性及びサテライト噴射なし）、待ち時間、及びデキアップ時間を示して、優れた印刷性能を示した。より具体的には、水性インクジェットインク組成物の実施例10及び11（実施例2のラテックス／樹脂粒子を使用して作製）の印刷画像は、良好な円形度及び線を示し、固体ブロックは、比較例13～15と同様又はより良好な表面被覆を示した。

#### 【0108】

加えて、ジオキサン／ジオキソランモノマーの使用によって、耐水性（耐湿潤摩擦性）の増加及び低減された光沢差によって証明されるように、印刷インクの機械的特性が劇的に改善された。（表4を参照されたい。）これは、実施例9及び11における樹脂粒子のT<sub>g</sub>が高い（それぞれ80及び67）ので、特に驚くべきことである。高いT<sub>g</sub>値は、通常、比較例14の場合のように、不十分な耐湿潤摩擦性及び高い光沢差と関連する。

#### 【0109】

最後に、ジオキサン／ジオキソランモノマーの使用は、水性インクジェットインク組成物の開放空気安定性を大幅に改善した。水性インクジェットインク組成物の実施例8～12（実施例1～3のラテックス／樹脂粒子から作製）は、延長された流動時間、及びそれらが開放空気流に曝露された際の構造形成の開始（ゲル化）の遅延を示した。具体的には、それらは、ゲル化の開始及び進行において、少なくとも1～2時間の改善を示した。これは、比較例13～15に対して100%を超える改善である。これは、実施例13及び14の樹脂粒子が親水性ヒドロキシエチルアクリレートを含み、実施例15が水溶性樹脂（PEG4000）を含むため、特に驚くべきことである。これらの構成成分は、実施例8～12の両親媒性ジオキサン／ジオキソランモノマーと比較して、ゲル化を抑制することが期待された。

#### 【0110】

「例示的な」という語は、例、事例、又は例示としての役割を果たすことを意味するために本明細書で使用される。「例示的な」として本明細書で記載される任意の態様又は設計は、必ずしも他の態様又は設計に比べて好ましい又は有利であると解釈されない。更に、本開示の目的のために、特に指定がない限り、「a」又は「a n」は、「1つ以上」を意味する。

#### 【0111】

既に含まれていない場合、本開示におけるパラメータのすべての数値は、およそを意味する「約」という用語によって進められる。これは、当業者に理解されるような関連パラメータの測定に固有の変動を包含する。これはまた、開示された数値及び開示された数値を四捨五入した値の正確な値も包含する。

#### 【0112】

本開示の例示的な実施形態の前述の説明は、例示及び説明の目的のために提示される。網羅的であること、又は本開示を開示される正確な形態に限定することを意図するものではなく、上記の教示に照らして修正及び変形が可能であるか、又は本開示の実施から取得されてもよい。本開示の原理を説明するために、及び本開示の実用的な用途として、当業者が様々な実施形態において本開示を利用することを可能にするために、かつ企図される特定の用途に適した様々な修正を用いて、実施形態が選択及び記載される。本開示の範囲は、本明細書に添付の特許請求の範囲及びそれらの等価物によって定義されることが意図される。

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

弁理士 服部 博信  
(74)代理人 100123766  
弁理士 松田 七重  
(74)代理人 100162422  
弁理士 志村 将  
(72)発明者 セペール・エム・・テフラニ  
カナダ オンタリオ州 M 2 N 7 L 7 ノース ヨーク, パールズ アヴェニュー 1 2 0 7 - 3 5  
(72)発明者 カルロス・ドンドン  
カナダ オンタリオ州 L 5 L 3 V 4 ミシサガ, サウス ミルウェイ 3 4 2 0 , ユニット 1 2  
(72)発明者 シド・モシン・アリ  
カナダ オンタリオ州 L 9 T 6 Y 1 ミルトン, クラーク ブールバード 1 0 6 3  
(72)発明者 ビビー・エスター・アブラハム  
カナダ オンタリオ州 L 5 M 7 E 2 ミシサガ, ファウンテン パーク アヴェニュー 3 3 7 7  
(72)発明者 シー・・ジェフリー・アレン  
カナダ オンタリオ州 L 8 B 0 P 1 ウォーターダウン, ヒースフィールド クレセント 8  
(72)発明者 ミハエラ・マリア・ビロウ  
カナダ オンタリオ州 L 9 C 5 J 6 ハミルトン, ウエスト 3 3 番ストリート 2 3 2  
(72)発明者 アトゥーサ・アブドラヒ  
カナダ オンタリオ州 M 8 V 0 C 4 エトビコ, アニー クレイグ ドライブ 3 4 0 2 - 5 9  
(72)発明者 カレン・エー・・モファット  
カナダ オンタリオ州 N 3 R 7 P 8 ブランフォード, ロイヤル オーク ドライブ 8 5  
F ターム(参考) 2C056 EA13 FC01  
2H186 BA08 BA10 BA11 DA12 DA14 FB11 FB15 FB16 FB17 FB22  
FB25 FB29 FB48 FB55  
4J039 AD10 BA21 BB01 BE22 CA06 EA33 EA38 EA46 GA24