(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2017-509717
(P2017-509717A)
(43)公表日　平成29年4月6日(2017.4.6)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C09C 3/10	***(2006.01)***	C09C	3/10		4J037
C09B 29/20	***(2006.01)***	C09B	29/20	C	4J039
C09B 47/24	***(2006.01)***	C09B	47/24		
C09B 47/26	***(2006.01)***	C09B	47/26		
C09D 11/322	***(2014.01)***	C09D	11/322		

審査請求 有　予備審査請求 未請求　（全 32 頁）

(21)出願番号　特願2016-539914 (P2016-539914)
(86)(22)出願日　平成26年12月16日 (2014.12.16)
(85)翻訳文提出日　平成28年8月9日 (2016.8.9)
(86)国際出願番号　PCT/US2014/070457
(87)国際公開番号　WO2015/095105
(87)国際公開日　平成27年6月25日 (2015.6.25)
(31)優先権主張番号　61/916,859
(32)優先日　平成25年12月17日 (2013.12.17)
(33)優先権主張国　米国 (US)
(31)優先権主張番号　62/005,149
(32)優先日　平成26年5月30日 (2014.5.30)
(33)優先権主張国　米国 (US)
(31)優先権主張番号　62/012,541
(32)優先日　平成26年6月16日 (2014.6.16)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(71)出願人　391010758
キャボット　コーポレイション
ＣＡＢＯＴ　ＣＯＲＰＯＲＡＴＩＯＮ
アメリカ合衆国，マサチューセッツ　０２２１０－２０１９，ボストン，トゥー　シーポート　レーン，スイート　１３００
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100093665
弁理士　蛯谷　厚志

最終頁に続く

(54)【発明の名称】シナジスト及びポリマー被覆を含む顔料複合体

(57)【要約】
本明細書で開示するのは、顔料と、顔料の表面に吸着した少なくとも１種のイオン性シナジストと、少なくとも１種のシナジストを含む顔料の表面を被覆した少なくとも１種のイオン性ポリマーとを含む複合体粒子であって、少なくとも１種のシナジスト及び少なくとも１種のポリマーが反対の電荷を有し、複合体において、少なくとも１種のポリマーの総電荷が、少なくとも１種のシナジストの総電荷より大きい複合体粒子である。また、開示するのは、複合体粒子を含む分散体及びインクジェットインク組成物である。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
顔料と、
前記顔料の表面に吸着した少なくとも１種のイオン性シナジストと、
前記少なくとも１種のシナジストを含む前記顔料の表面を被覆した、少なくとも１種のイオン性ポリマーと
を含む複合体粒子であって、
前記少なくとも１種のシナジスト及び前記少なくとも１種のポリマーが反対の電荷を有し、
前記複合体において、前記少なくとも１種のポリマーの総電荷が、前記少なくとも１種のシナジストの総電荷より大きい、複合体粒子。
【請求項２】
前記被覆が、前記顔料を部分的に被覆した前記少なくとも１種のポリマーを含む、請求項１に記載の複合体粒子。
【請求項３】
前記被覆が、前記顔料を内包した前記少なくとも１種のポリマーを含む、請求項１に記載の複合体粒子。
【請求項４】
前記少なくとも１種のシナジストがアニオン性であり、前記少なくとも１種のポリマーがカチオン性である、請求項１～３のいずれか１項に記載の複合体粒子。
【請求項５】
前記少なくとも１種のシナジストがカチオン性であり、前記少なくとも１種のポリマーがアニオン性である、請求項１～３のいずれか１項に記載の複合体粒子。
【請求項６】
前記少なくとも１種のイオン性シナジストが、カルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、ヒドロキシル、及びアミンの塩から選択される、請求項１～５のいずれか１項に記載の複合体粒子。
【請求項７】
前記粒子が、５０～６００ｎｍの平均粒子サイズを有する、請求項１～６のいずれか１項に記載の複合体粒子。
【請求項８】
前記粒子が、５０～４００ｎｍの平均粒子サイズを有する、請求項１～６のいずれか１項に記載の複合体粒子。
【請求項９】
前記粒子が、５０～２００ｎｍの平均粒子サイズを有する、請求項１～６のいずれか１項に記載の複合体粒子。
【請求項１０】
前記顔料が有機顔料である、請求項１～９のいずれか１項に記載の複合体粒子。
【請求項１１】
前記少なくとも１種のイオン性ポリマーが、カルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、ヒドロキシル、及びアミンの塩から選択される、請求項１～１０のいずれか１項に記載の複合体粒子。
【請求項１２】
前記少なくとも１種のポリマーがアニオン性であり、アクリル酸系ポリマー、ポリウレタン、及びポリエステルから選択される、請求項１～１１のいずれか１項に記載の複合体粒子。
【請求項１３】
前記少なくとも１種のポリマーが少なくとも２０の酸価を有する、請求項１～１２のいずれか１項に記載の複合体粒子。
【請求項１４】

前記少なくとも１種のポリマーがポリウレタンから選択される、請求項１３に記載の複合体粒子。
【請求項１５】
前記少なくとも１種のポリマーが少なくとも５０の酸価を有する、請求項１～１２のいずれか１項に記載の複合体粒子。
【請求項１６】
前記少なくとも１種のポリマーがアクリル酸系ポリマーから選択される、請求項１５に記載の複合体粒子。
【請求項１７】
前記顔料に対する前記シナジストの質量比が０．０１～０．５の範囲である、請求項１～１６のいずれか１項に記載の複合体粒子。
【請求項１８】
前記顔料に対する前記シナジストの質量比が０．０１～３の範囲である、請求項１～１７のいずれか１項に記載の複合体粒子。
【請求項１９】
前記顔料及び前記少なくとも１種のシナジストが、少なくとも１種のイオン性基と結合している、請求項１～１８のいずれか１項に記載の複合体粒子。
【請求項２０】
前記少なくとも１種のシナジストが顔料の誘導体である、請求項１～１９のいずれか１項に記載の複合体粒子。
【請求項２１】
前記顔料及び前記少なくとも１種のシナジストが同一の発色団の誘導体である、請求項１～２０のいずれか１項に記載の複合体粒子。
【請求項２２】
請求項１～２１のいずれか１項に記載の複合体粒子を含む、分散体。
【請求項２３】
６０℃での７日間のエージングで、前記複合体粒子の平均粒子サイズが、初期の平均粒子サイズの２００％を超えて増加しない、請求項２２に記載の分散体。
【請求項２４】
６０℃での７日間のエージングで、前記複合体粒子の平均粒子サイズが、初期の平均粒子サイズの１００％を超えて増加しない、請求項２２に記載の分散体。
【請求項２５】
６０℃での７日間のエージングで、前記複合体粒子の平均粒子サイズが、初期の平均粒子サイズの５０％を超えて増加しない、請求項２２に記載の分散体。
【請求項２６】
６０℃での７日間のエージングで、前記分散体の粘度が、初期の粘度の１００％を超えて増加しない、請求項２２に記載の分散体。
【請求項２７】
６０℃での７日間のエージングで、前記分散体の粘度が、初期の粘度の５０％を超えて増加しない、請求項２２に記載の分散体。
【請求項２８】
前記顔料が、前記分散体の中に１～３０％の量で存在する、請求項２２～２７のいずれか１項に記載の分散体。
【請求項２９】
液体ビヒクルの中に、請求項１～２１のいずれか１項に記載の複合体粒子を含む、インクジェットインク組成物。
【請求項３０】
前記液体ビヒクルが水性ビヒクルである、請求項２９に記載のインクジェットインク組成物。
【請求項３１】

請求項２２～２８のいずれか１項に記載の分散体を含むインクジェットインク組成物。
【請求項３２】
顔料を、前記顔料の表面に吸着した少なくとも１種のイオン性シナジストと組み合わせる工程と、
前記少なくとも１種のシナジストを含む前記顔料の表面を、少なくとも１種のイオン性ポリマーで被覆する工程と
を含む複合体粒子の製造方法であって、
前記少なくとも１種のシナジスト及び少なくとも１種のポリマーが反対の電荷を有し、
前記複合体において、前記少なくとも１種のポリマーの総電荷が、前記少なくとも１種のシナジストの総電荷より大きい、複合体粒子の製造方法。
【請求項３３】
銅フタロシアニン顔料と、
前記顔料の総質量に対して少なくとも３質量％の量で存在して、水性溶液中で前記顔料を分散させることができる、改質銅フタロシアニン添加剤と
を含む分散体であって、
前記改質銅フタロシアニン添加剤が、－［SO_3］$^-X^+$、－［CO_2］$^-X^+$、－［$CH_2NR^1R^2R^3$］$^+Y^-$、－［$CH_2NH(CH_2)_nNR^1R^2R^3$］$^+Y^-$、及び－［$SO_2NH(CH_2)_nNR^1R^2R^3$］$^+Y^-$から選択される少なくとも１種の置換基を含み、
X^+が、水素、アルカリ金属、アンモニウム、及びアルキルアンモニウムから選択され、ｎ＝１～６であり、R^1、R^2、及びR^3が、独立に、水素、アルキル基、及びC_5～C_6シクロアルキル基から選択され、Y^-が、独立して、塩化物、臭化物、硫酸塩、硫酸水素塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、及びC_1～C_6アルキルスルホン酸塩から選択される、分散体。
【請求項３４】
前記改質銅フタロシアニン添加剤が、前記顔料の総質量に対して３～８質量％の量で存在する、請求項３３に記載の分散体。
【請求項３５】
前記改質銅フタロシアニン添加剤が、前記顔料の総質量に対して３～５質量％の量で存在する、請求項３３に記載の分散体。
【請求項３６】
R^1、R^2、及びR^3が、独立して、水素、C_1～C_{12}アルキル基、及びC_5～C_6シクロアルキル基から選択される、請求項３３～３５のいずれか１項に記載の分散体。
【請求項３７】
前記改質銅フタロシアニン添加剤が１～４つの置換基を有する、請求項３３～３６のいずれか１項に記載の分散体。
【請求項３８】
請求項３３～３７のいずれか１項に記載の分散体から得られる、インクジェットインク組成物。
【請求項３９】
銅フタロシアニン顔料と、前記顔料の総質量に対して少なくとも３質量％の量で存在する、改質銅フタロシアニン添加剤を組み合わせる工程であって、
前記改質銅フタロシアニン添加剤が、－［SO_3］$^-X^+$、－［CO_2］$^-X^+$、－［$CH_2NR^1R^2R^3$］$^+Y^-$、－［$CH_2NH(CH_2)_nNR^1R^2R^3$］$^+Y^-$、及び－［$SO_2NH(CH_2)_nNR^1R^2R^3$］$^+Y^-$から選択される少なくとも１種の置換基を含み、
X^+が、水素、アルカリ金属、アンモニウム、及びアルキルアンモニウムから選択され、ｎ＝１～６であり、R^1、R^2、及びR^3が、独立に、水素、アルキル基、及びC_5～C_6シクロアルキル基から選択され、Y^-が、独立して、塩化物、臭化物、硫酸塩、硫酸水素塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、及びC_1～C_6アルキルスルホン酸塩から選択される工程と、
前記銅フタロシアニン顔料を水性溶液中に分散させる工程と

を含む、分散体の製造方法。
【請求項４０】
前記改質銅フタロシアニン添加剤が、前記顔料の総質量に対して３～８質量％の量で存在する、請求項３９に記載の方法。
【請求項４１】
６０℃での６週間の熱エージングで、前記分散体の粘度又は粒子サイズが、前記分散させる工程の時点における前記分散体の粘度と比較して２０％を超えて変化しない、請求項３９又は請求項４０に記載の方法。
【請求項４２】
６０℃での６週間の熱エージングで、前記分散体の粘度又は粒子サイズが、前記分散させる工程の時点における前記分散体の粘度と比較して１０％を超えて変化しない、請求項３９又は請求項４０に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
［関連出願］
本出願は、米国特許法１１９条（ｅ）項の下で、２０１３年１２月１７日に出願された米国仮特許出願第６１／９１６８５９号、２０１４年５月３０日に出願された米国仮特許出願第６２／００５１４９号、及び２０１４年６月１６日に出願された米国仮特許出願第６２／０１２５４１号の優先権を主張し、これらの開示は参照することにより本明細書に組み込まれる。
【０００２】
［発明の分野］
本明細書で開示するのは、自己分散性顔料複合体、並びにそのような複合体を含む分散体及びインクジェットインク組成物である。
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００３】
［背景］
一般的に、顔料は水及びほとんどの溶媒に容易に分散しない。顔料をインクジェット印刷のような用途で役立つようにするための、安定した顔料分散体を提供する分散剤システムを開発するために多くの努力がなされており、それは外部分散剤の追加又は顔料を自己分散性にするような顔料の改質を含む。しかしながら、そのような顔料を要求する用途、例えば、高速印刷、様々な基材への印刷がますます使用され変化していくために、安定した顔料分散体に対する新たな組成物を開発するニーズが残っている。
【課題を解決するための手段】
【０００４】
１つの実施形態では、
顔料と、
前記顔料の表面に吸着した少なくとも１種のイオン性シナジストと、
前記少なくとも１種のシナジストを含む前記顔料の表面を被覆した、少なくとも１種のイオン性ポリマーと
を含む複合体粒子であって、
前記少なくとも１種のシナジスト及び前記少なくとも１種のポリマーが反対の電荷を有し、
前記複合体において、前記少なくとも１種のポリマーの総電荷が、前記少なくとも１種のシナジストの総電荷より大きい、複合体粒子を提供する。
【０００５】
別の実施形態では、
顔料を、前記顔料の表面に吸着した少なくとも１種のイオン性シナジストと組み合わせ

る工程と、
前記少なくとも１種のシナジストを含む前記顔料の表面を、少なくとも１種のイオン性ポリマーで被覆する工程と
を含む複合体粒子の製造方法であって、
前記少なくとも１種のシナジスト及び少なくとも１種のポリマーが反対の電荷を有し、
前記複合体において、前記少なくとも１種のポリマーの総電荷が、前記少なくとも１種のシナジストの総電荷より大きい、複合体粒子の製造方法を提供する。
【０００６】
別の実施形態では、
銅フタロシアニン顔料と、
前記顔料の総質量に対して少なくとも３質量％の量で存在して、前記顔料を分散させることができる、改質銅フタロシアニン添加剤と
を含む分散体であって、
前記改質銅フタロシアニン添加剤が、－［SO_3］$^-X^+$、－［CO_2］$^-X^+$、－［$CH_2NR^1R^2R^3$］$^+Y^-$、－［$CH_2NH(CH_2)_nNR^1R^2R^3$］$^+Y^-$、及び－［$SO_2NH(CH_2)_nNR^1R^2R^3$］$^+Y^-$から選択される少なくとも１種の置換基を含み、
X^+が、水素、アルカリ金属、アンモニウム、及びアルキルアンモニウムから選択され、ｎ＝１～６であり、R^1、R^2、及びR^3が、独立に、水素、アルキル基、及びC_5～C_6シクロアルキル基から選択され、Y^-が、独立して、塩化物、臭化物、硫酸塩、硫酸水素塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、及びC_1～C_6アルキルスルホン酸塩から選択される、分散体を提供する。
【発明を実施するための形態】
【０００７】
本明細書で説明するのは顔料複合体であって、顔料はその表面に少なくとも１種のシナジストを吸着し、ポリマーでさらに被覆される。したがって、１つの実施形態では、
顔料と、
顔料の表面に吸着した少なくとも１種のイオン性シナジストと、
少なくとも１種のシナジストを含む顔料の表面を被覆した、少なくとも１種のイオン性ポリマーと
を含む複合体粒子であって、
少なくとも１種のシナジスト及び少なくとも１種のポリマーが反対の電荷を有し、
複合体において、少なくとも１種のポリマーの総電荷が、少なくとも１種のシナジストの総電荷より大きい、複合体粒子を提供する。
【０００８】
１つの実施形態では、顔料は有機顔料、例えば、有機着色顔料である。典型的に、有機着色顔料は、１つ又は複数の置換基でさらに置換されることがある有機発色団基を含む。一般的に、有機着色顔料は顔料の本質的な色を与える。１つの実施形態では、発色団と結合した１つ又は複数の置換基（例えば、官能基）は、顔料の具体的な色及び色相をさらに規定して、顔料を、同じ顔料の組の中の他の顔料と区別する。１つの実施形態では、有機発色団基は、置換基が結合した着色剤構造の一部であり、顔料の主鎖又は骨格構造と考えることができる。
【０００９】
１つの実施形態では、シナジストは顔料と構造的に類似する。１つの実施形態では、「構造的に類似する」シナジストは、同一の構造部及び異なる構造部を含有する。１つの実施形態では、同一の構造部は、顔料の総分子量の少なくとも５０％、例えば、顔料の総分子量の少なくとも６０％、少なくとも７０％、少なくとも７５％、少なくとも８０％、少なくとも８５％、少なくとも９０％、少なくとも９５％、又は少なくとも９９％を含む。１つの実施形態では、顔料と構造的に類似する少なくとも１種又は複数種の成分を有するシナジストを提供することで、改善した分散安定性がもたらされる。１つの実施形態では、シナジストは顔料の誘導体である。１つの実施形態では、シナジストは顔料の発色団、

例えば、発色団の誘導体と構造的に類似する。例えば、シナジストは染料であることができる。１つの実施形態では、顔料及びシナジストの両方が発色団の誘導体である。

【００１０】

１つの実施形態では、シナジストは分散剤、例えば、液体媒体中で顔料の安定した分散体を提供することができる顔料とは別の材料である。したがって、シナジストは、例えば、公知の混合カップリング技術を使用した顔料の調製の間に作り出される材料ではない。１つの実施形態では、シナジストは液体媒体、例えば、水性溶液に可溶である。

【００１１】

インクジェットインク組成物はまた、２種以上の顔料及び２種以上のシナジストを含むことができる。しかしながら、上で議論した構造的な関係はまた、これらの配合物に当てはまらなければならない。例えば、インクジェットインク組成物が２種の顔料を含む場合、インクジェットインク組成物はまた少なくとも２種のシナジスト、第１顔料の成分と同一（又は構造的に類似）である成分を有する少なくとも１種のシナジストと、第２顔料の成分と同一（又は構造的に類似）である成分を有する少なくとも１種のシナジストとを含む。同じ成分を有する２種の顔料の組み合わせを使用した場合、１種のみのシナジストが必要になり、それはまた同じ成分を有するべきである。また、２種以上のシナジストは、各シナジストの成分が顔料の成分と同じ場合に限り、１種のシナジストとして使用することができる。上で規定した構造的な関係を満たす場合、その他の顔料及びシナジストの組み合わせ及び配合も可能である。

【００１２】

１つの実施形態では、シナジストは、エージング、例えば、少なくとも７日間でさえ吸着したままである程度で、顔料の表面に吸着する。１つの実施形態では、分散体は、６０℃で少なくとも７日間の分散体のエージングで、顔料の表面に吸着したシナジストを維持する。

【００１３】

いかなる理論にも拘束されることを望むものではないが、顔料とシナジスト間の構造的類似性は、顔料に対して高い親和性を有するシナジストを生み出す。１つの実施形態では、高い親和性は、顔料の表面にシナジストが吸着するのを助ける。１つの実施形態では、この高い親和性は、ファンデルワールス相互作用（例えば、双極子－双極子相互作用）の形をとることができる。１つの実施形態では、シナジストは少なくとも１種のイオン性基をさらに含むことで、顔料とシナジスト間のさらなる相互作用が可能となり、その相互作用としては、１つ又は複数のイオン相互作用／結合、水素結合、及び酸／塩基相互作用／反応が挙げられる。１つの実施形態では、顔料及びシナジストの両方が少なくとも１種のイオン性基を有し、それによって、本明細書で説明するような相互作用（例えば、ファンデルワールス相互作用、イオン相互作用／結合、酸／塩基相互作用／結合、及び水素結合）を提供する。

【００１４】

シナジスト及びポリマーの両方は、それらはイオン性基を含有するため、イオン性である。「イオン性」は、アニオン性又はカチオン性のいずれかであることができ、無機又は有機の対イオン、例えば、Na^+、K^+、Li^+、NH_4^+、NR'_4^+、酢酸塩、NO_3^-、SO_4^{2-}、$R'SO_3^-$、$R'OSO_3^-$、OH^-、又はCl^-を含む反対電荷の対イオンと関連付けることができ、Ｒ’は、水素又は有機基、例えば、置換又は無置換アリール基又はアルキル基を表す。１つの実施形態では、「イオン性基」はまた、イオン化可能基と言い表すことができ、それは、使用する媒体中で、例えば、液体ビヒクル中でイオン性基（例えば、塩）を形成することができるものである。イオン性基は、それぞれのイオン化可能基を混合したイオン性基（例えば、アニオン性又はカチオン性）を含むことができる。アニオン性基は、アニオン（アニオン化可能基）を形成することができるイオン化可能置換基、例えば、酸性置換基を有する基から作り出すことができる、負に帯電したイオン性基である。カチオン性基は、カチオン（カチオン化可能基）を形成することができるイオン化可能置換基、例えば、プロトン化したアミンから作り出すことができる、正に帯電した有

機イオン性基である。

【００１５】

１つの実施形態では、顔料の表面がポリマーで被覆される少なくともその間に及びその後に、シナジスト及びポリマーの両方のイオン性基は塩形態で存在する。１つの実施形態では、イオン性シナジスト及びイオン性ポリマーのイオン性基は反対電荷を有し、ポリマー及びイオン性シナジストが、イオン相互作用／結合、ファンデルワールス相互作用、酸／塩基相互作用／結合、及び水素結合を含む、１つ又は複数の方法で相互作用することを可能とする。１つの実施形態では、イオン性シナジスト及びイオン性ポリマーは、カルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、ヒドロキシル、及びアミンの塩から選択される少なくとも１種のイオン性基を含むが、これはその選択が、複合体において反対電荷を有するようなシナジスト及びポリマーである場合に限られる。

【００１６】

アニオン性基の具体例としては、－ＣＯＯ$^-$、－ＳＯ$_3^-$、－ＯＳＯ$_3^-$、－ＨＰＯ$_3^-$、－ＯＰＯ$_3^{2-}$、又は－ＰＯ$_3^{2-}$が挙げられ、アニオン化可能基の具体例としては、－ＣＯＯＨ，－ＳＯ$_3$Ｈ，－ＰＯ$_3$Ｈ$_2$，－Ｒ’ＳＨ、又は－Ｒ’ＯＨが挙げられ、Ｒ’は、水素又は有機基、例えば、置換又は無置換アリール基又はアルキル基を表す。また、カチオン性基又はカチオン化可能基の具体例としては、アルキル基又はアリールアミン基（一級、二級、及び／又は三級）が挙げられ、それらは酸性媒体中でプロトン化してアンモニウム基－ＮＲ’$_3^+$を形成することができ、Ｒ’は、Ｈ及び有機基、例えば、置換又は無置換アリール基（例えば、フェニル、ナフチルのようなＣ$_5$～Ｃ$_{20}$アリール基）又はアルキル基（例えば、Ｃ$_1$～Ｃ$_{12}$アルキル基）から選択される。その他のカチオン性基としては、ピリジニウム基、第四級アンモニウム基、スルホニウム基（－ＳＲ’$_2^+$）、ホスホニウム基（－ＰＲ’$_3^+$）、及び対応するカチオン化可能基が挙げられる。第四級環状アミン基、第四級芳香族アミン基、及びＮ－置換ピリジウム化合物、例えば、Ｎ－メチル－ピリジルはまた、カチオン性基として使用することができる。

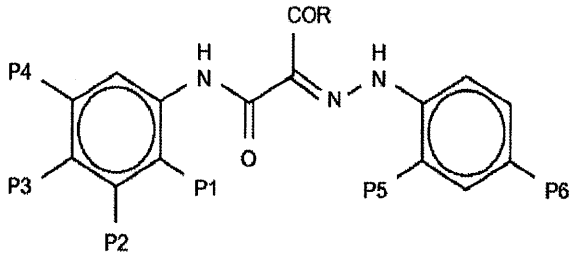
【００１７】

カチオン性基に対する例示的な対イオンは、米国特許第６２２１１４３号明細書で開示されており、この開示は参照することにより本明細書に組み込まれる。その他の有機イオン性基は、米国特許第５６９８０１６号明細書に記載される有機イオン性基を含み、この開示は参照することにより本明細書に組み込まれる。

【００１８】

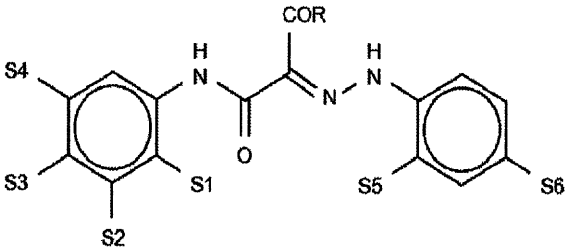
例示的な顔料／シナジストの組み合わせは、米国特許第７２２３３０２号明細書、同８０４８２１３号明細書、及び同８１３３３１１号明細書に記載された顔料／シナジストの組み合わせを含み、これらの開示は参照することにより本明細書に組み込まれる。１つの実施形態では、顔料及びシナジストの両方がアゾ化合物（例えば、モノアゾ、ジアゾ）である。１つの実施形態では、アゾ化合物は、アセトアセタミド基、ヒドロキシピリドン基、ピラゾロン基、ヒドロキシナフタレン基から選択される少なくとも１種の基をさらに含む。１つの実施形態では、これらのアゾ化合物は、本明細書で説明するように、任意選択で、少なくとも１種のイオン性基（塩）又はイオン化可能基及びそれらの混合で置換される、少なくとも１種の芳香族基をさらに含む。１つの実施形態では、顔料及びシナジストの両方が、キノロノキノロニル基、キナクリドニル基、キナクリドニレン基、及びフタロシアニン基から選択される基を含む。さらに別の実施形態では、顔料は構造式

【化１】



を有する化合物を含み、式中、Ｐ１～Ｐ６はアゾ顔料の置換基であり、Ｐ１～Ｐ５はアルコキシ基ではなく、シナジストは構造式

【化２】



を有し、式中、Ｓ１～Ｓ６がシナジストの置換基であり、Ｓ２～Ｓ４の少なくとも１つがイオン性基又はイオン化可能基を含み、Ｓ５＝Ｐ５、Ｓ６＝Ｐ６である。１つの実施形態では、着色剤及びシナジストの両方において、式中、ＲはC_1～C_6アルキル、例えば、メチルである。

【００１９】

別の実施形態では、銅フタロシアニン顔料と改質銅フタロシアニン添加剤とを含む分散体を提供し、それはシナジストである。１つの実施形態では、改質銅フタロシアニン添加剤は、顔料の総質量に対して少なくとも３質量％の量で存在し、その添加剤は顔料を分散させることができる。１つの実施形態では、改質銅フタロシアニン添加剤は、顔料の総質量に対して３～８質量％の範囲の量、例えば、顔料の総質量に対して３～７質量％、３～６質量％、３～５質量％の範囲の量で存在する。１つの実施形態では、改質銅フタロシアニン添加剤は、フタロシアニン環の置換を通じて改質される。

【００２０】

添加剤は、少なくとも１種の置換基を含み、それはアニオン性又はカチオン性であることができる。１つの実施形態では、少なくとも１種の置換基はカチオン性であり、－［$CH_2NR^1R^2R^3$］$^+Y^-$、－［$CH_2NH(CH_2)_nNR^1R^2R^3$］$^+Y^-$、及び－［$SO_2NH(CH_2)_nNR^1R^2R^3$］$^+Y^-$のような構造式を有するアンモニウムイオンを含み、R^1、R^2、及びR^3が、独立に、水素、アルキル基、及びC_5～C_6シクロアルキル基から選択される。１つの実施形態では、アルキル基はC_1～C_{12}アルキル基、例えば、C_1～C_6アルキル基から選択される。１つの実施形態では、R^1、R^2、及びR^3が、独立に、C_1～C_{12}アルキル基、例えば、C_1～C_6アルキル基から選択される。１つの実施形態では、アニオン性の対イオンであるY^-は、独立して、塩化物、臭化物、硫酸塩、硫酸水素塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、及びC_1～C_6アルキルスルホン酸塩から選択される。１つの実施形態では、少なくとも１種の置換基はアニオン性であり、－［SO_3］$^-X^+$、－［CO_2］$^-X^+$から選択され、対イオンであるX^+は、水素、アルカリ金属（例えば、Na^+、K^+）、

アンモニウム、及びアルキルアンモニウムから選択される。１つの実施形態では、「アルキルアンモニウム」は、モノ－、ジ－、トリ－及びテトラアルキルアンモニウムから選択することができ、各アルキルはC_1～C_6アルキル基から選択することができる。

【００２１】

別の実施形態では、

水と、

銅フタロシアニン顔料と

顔料の総質量に対して少なくとも３質量％の量で存在して、顔料を分散させることができる、改質銅フタロシアニン添加剤と

を含み、それらから本質的になり、又はそれらからなる、分散体であって、

改質銅フタロシアニン添加剤が、－［SO_3］$^-X^+$、－［CO_2］$^-X^+$、－［$CH_2NR^1R^2R^3$］$^+Y^-$、－［$CH_2NH(CH_2)_nNR^1R^2R^3$］$^+Y^-$、及び－［$SO_2NH(CH_2)_nNR^1R^2R^3$］$^+Y^-$から選択される少なくとも１種の置換基を含み、

X^+が、水素、アルカリ金属、アンモニウム、及びアルキルアンモニウムから選択され、ｎ＝１～６であり、R^1、R^2、及びR^3が、独立に、水素、アルキル基、及びC_5～C_6シクロアルキル基から選択され、Y^-が、独立して、塩化物、臭化物、硫酸塩、硫酸水素塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、及びC_1～C_6アルキルスルホン酸塩から選択される、分散体を提供する。

【００２２】

１つの実施形態では、改質銅フタロシアニン添加剤は、１～４つの置換基、例えば、１～３つの置換基、又は１～２つの置換基を含む。別の実施形態では、改質銅フタロシアニン添加剤は、１つの置換基を含む。

【００２３】

１つの実施形態では、改質銅フタロシアニン添加剤は、直接染料、ＤＢ８６、ＤＢ８７、ＤＢ１９９、酸性青染料、例えば、ＡＢ１８５及びＡＢ２４９、並びに、カチオン性フタロシアニン染料、例えば、ベーシックブルー１４０から選択される。例えば、テトラスルホン化銅フタロシアニン染料である、ダイレクトブルー１９９は、銅フタロシアニン顔料の表面上に吸着することができる。

【００２４】

１つの実施形態では、イオン性ポリマーは、イオン性基又はイオン化可能基及びそれらの混合を有する少なくとも１種のポリマーを含む。得られたポリマーは、ポリアニオン性又はポリカチオン性のいずれかであることができ、複合体において、ポリマーの総電荷が、少なくとも１種のイオン性シナジストの総電荷よりも大きいような量で存在する。１つの実施形態では、顔料の表面を被覆した少なくとも１種のポリマーはまた、少なくとも１種のシナジストと相互作用する。１つの実施形態では、相互作用はイオン相互作用（例えば、イオン結合）の形をとる。そのようなイオン結合は、ポリマーがシナジストと反対の電荷を有する場合に起こることができる。１つの実施形態では、ポリマーと顔料間の相互作用はイオン結合を含み、１つ又は複数のファンデルワールス相互作用、水素結合、及び酸／塩基相互作用／反応によってさらに促進される。

【００２５】

１つの実施形態では、少なくとも１種のシナジストの総電荷よりも大きい総電荷を持つポリマーを有する複合体を提供することによって、この複合体が、表面に吸着したシナジストと相互作用するのに十分な電荷を有するようなポリマー、かつ、複合体顔料を液体ビヒクル中、例えば、水性ビヒクル中で自己分散性にするのに十分な過剰な電荷を持つようなポリマーをもたらす。

【００２６】

１つの実施形態では、ポリマーは、酸性基（例えば、カルボン酸）及びそれらの塩を有するポリマー又はモノマーを含む。１つの実施形態では、ポリマーは、少なくとも２０、又は少なくとも５０の酸価を有する。１つの実施形態では、ポリマーは、少なくとも５０の酸価を有するアクリル酸系ポリマーから選択される。別の実施形態では、ポリマーは、

少なくとも２０の酸価を有するポリウレタンから選択される。１つの実施形態では、ポリマーは、高分子電解質及び分散剤から選択される。

【００２７】

１つの実施形態では、ポリマー被覆は顔料を内包する。別の実施形態では、その被覆は顔料を部分的に、例えば、１つ又は複数の不連続相で覆う。解析手法を使用して、所望の被覆を形成するのに十分な量のポリマーが追加されたかどうかを決定するために、粒子の電荷を測定することができる。そのような測定の例は、米国特許第６６４１６５６号明細書に含まれ、これは参照することにより本明細書に組み込まれる。例えば、顔料及び／又は顔料／シナジストの組み合わせのゼータ電位を測定することができる。既知の又は予め決められたゼータ電位を有する顔料又は顔料／シナジストの組み合わせにイオン性ポリマーを加えると、その加えたポリマーがシナジストの電荷と反対の電荷を有するため、表面電荷が変化すると予想される。どの程度の量のポリマーを加えたかを決定する他の方法をまた使用することができる。

【００２８】

１つの実施形態では、シナジストの量は、顔料の総質量に対して、０．５～５０質量％、例えば、顔料の総質量に対して、０．５～３０質量％、０．５～２０質量％、０．５～１５質量％、０．５～１０質量％、１～５０質量％、１～３０質量％、１～２０質量％、１～１５質量％、１～１０質量％、２～５０質量％、２～３０質量％、２～２０質量％、２～１５質量％、又は２．０～１０質量％の範囲である。１つの実施形態では、シナジストの量は、顔料の総質量に対して、１～３０質量％、又は２～１５質量％の範囲である。

【００２９】

１つの実施形態では、ポリマーは、顔料の総質量に対して１～５００質量％、例えば、顔料の総質量に対して１～３００質量％、１～２００質量％、１～１００質量％、５～５００質量％、５～３００質量％、５～２００質量％、５～１００質量％、１０～５００質量％、１０～３００質量％、１０～２００質量％、１０～１００質量％、１５～５００質量％、１５～３００質量％、１５～２００質量％、１５～１００質量％の範囲の量で存在する。１つの実施形態では、ポリマーは、顔料の総質量に対して５～３００質量％、１０～２００質量％、又は１５～１００質量％の範囲の量で存在する。

【００３０】

１つの実施形態では、本明細書で説明する複合体粒子を含む分散体を提供する。各成分の量は、複合体が変化する場合は、所望の特性（例えば、分散剤を含有するインク及び／又は得られた印刷画像）に依る。１つの実施形態では、顔料の量は、分散体の総質量（又は本明細書で開示する他の量）に対して０．１～３０％の範囲である。１つの実施形態では、分散体において、顔料に対するシナジストの質量比が０．０１～０．５の範囲である。別の実施形態では、分散体において、顔料に対するポリマーの質量比が０．０１～３の範囲である。

【００３１】

１つの実施形態では、複合体粒子は、インクジェットインク印刷に適した平均粒子サイズ、例えば、安定した光学濃度を提供しつつ良好なジェット特性に十分な平均粒子サイズを有する。１つの実施形態では、複合体粒子は、５０～６００ｎｍの範囲、例えば、５０～５００ｎｍ、５０～４００ｎｍ、５０～３００ｎｍ、又は５０～２００ｎｍの平均粒子サイズを有する。

【００３２】

１つの実施形態では、本明細書で説明する複合体粒子は、十分に安定した顔料分散体を提供する。１つの実施形態では、６０℃での７日間のエージングで、複合体粒子の平均粒子サイズが、初期の平均粒子サイズの２００％を超えて又は１００％を超えて、例えば、初期の平均粒子サイズの７５％を超えて、初期の平均粒子サイズの５０％を超えて増加しない。別の実施形態では、６０℃での７日間のエージングで、分散体の粘度が、初期の粘度の１００％を超えて、例えば、初期の粘度の７５％を超えて、初期の粘度の５０％を超えて増加しない。「初期の」平均粒子サイズ又は粘度とは、複合体粒子を調製して、室温

で保存して２４時間以内に測定した粒子サイズ又は粘度を言い表す。

【００３３】

１つの実施形態では、顔料の表面を被覆した少なくとも１種のイオン性ポリマーは、顔料を後に高分子化するモノマーと組み合わせるのではなく、顔料をポリマー自体と組み合わせることによって達成される。その結果として、顔料の干渉なく高分子化を達成することができる。このことはまた、顔料とポリマーが組み合わさる前に、単独で顔料／ポリマーを改質することを可能とすることができる。別の実施形態では、顔料の表面に被覆した少なくとも１種のイオン性ポリマーは、顔料／シナジストシステムに、後に高分子化するモノマーを組み合わせることによって達成することができる。

【００３４】

１つの実施形態では、

顔料を、顔料の表面に吸着した少なくとも１種のイオン性シナジストと組み合わせる工程と、

少なくとも１種のシナジストを含む顔料の表面を、少なくとも１種のイオン性ポリマーで被覆する工程と

を含む複合体粒子の製造方法であって、

少なくとも１種のシナジスト及び少なくとも１種のポリマーが反対の電荷を有し、

複合体において、少なくとも１種のポリマーの総電荷が、少なくとも１種のシナジストの総電荷より大きい、複合体粒子の製造方法を提供する。

【００３５】

その表面に吸着した少なくとも１種のイオン性シナジストを有する顔料は、当技術分野で公知の任意の方法、例えば、混合、配合、撹拌、均質化、分散などを用いて少なくとも１種のシナジスト及び顔料を組み合わせる方法によって調製することができる。次いで、顔料を、類似の方法で又は当技術分野で公知の他の方法で、ポリマーと組み合わせることができる。その組み合わせは、バッチ工程か又は連続工程により実施することができる。１つの実施形態では、顔料及び１種又は複数種のイオン性シナジストを高せん断混合を通じて組み合わせて、顔料凝集体を分解することができる。それに加えて、顔料複合体を調製する間に様々な処理を行うことで、不要な材料を除去することができる。例えば、顔料とシナジストを混合（例えば、高せん断混合）した後に、ダイアフィルトレーション又は透析を使用して不要な不純物（例えば、遊離したシナジスト）を除去することができる。１つの実施形態では、顔料及び荷電シナジストを、高せん断混合を通じて最初に組み合わせて顔料凝集体を分解し、その後、追加の高せん断混合により反対荷電ポリマーを追加する。それに加えて、顔料複合体を調製する間に様々な処理を行うことで、不要な材料を除去することができる。例えば、顔料及びシナジスト、又は顔料／シナジスト及びポリマーを混合（例えば、高せん断混合）した後に、ダイアフィルトレーション又は透析を使用して、遊離したシナジストを除去することができる。少なくとも１種のシナジストを含む顔料の表面を少なくとも１種のイオン性ポリマーで被覆することは、当技術分野で公知の任意の方法によって実施することができる。１つの実施形態では、被覆は高せん断混合によって実施される。

【００３６】

［顔料］

１つの実施形態では、顔料は有機顔料、例えば、有機着色顔料である。着色顔料は、青、茶、シアン、緑、紫、マゼンタ、赤、又は黄、及びそれらの混合であることができる。着色顔料の適切な組としては、例えば、アントラキノン、フタロシアニン青、フタロシアニン緑、ジアゾ、モノアゾ、ピランスロン、ペリレン、複素環黄、キナクリドン、キノロノキノロン、及び（チオ）インジゴイドが挙げられる。そのような顔料は、ＢＡＳＦコーポレーション、エンゲルハードコーポレーション、サンケミカルコーポレーション、クラリアント、及び大日本インキ化学工業（ＤＩＣ）を含む多くの供給源から、パウダー形状又はプレスケーキ形状のいずれかを商業的に入手可能である。１つの実施形態では、顔料は第一級アミンを有しない。

【００３７】
フタロシアニン青の例としては、銅フタロシアニン青及びそれらの誘導体（ピグメントブルー１５）、例えば、ＰＢ１５、ＰＢ１５：１、ＰＢ１５：２、ＰＢ１５：３、ＰＢ１５：４、ＰＢ１５：５、ＰＢ１５：６、ＰＢ１６、ＰＢ１７、ＰＢ１７：１、ＰＢ６８、ＰＢ７０、ＰＢ７５、ＰＢ７６、ＰＢ７９及びＰＧ７、ＰＧ１３、ＰＧ３６、ＰＧ３７、ＰＧ４８、ＰＧ５８が挙げられ、それらは供給先、例えば、ＢＡＳＦコーポレーション、サンケミカルコーポレーション、クラリアントインターナショナルリミテッド、ＤＩＣコーポレーション、及びその他から商業的に入手可能である。キナクリドンの例としては、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（臭素化ピランスロンレッド）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。ペリレンの例としては、ピグメントレッド１２３（ヴェルミリオン）、ピグメントレッド１４９（スカーレット）、ピグメントレッド１７９（マルーン）、ピグメントレッド１９０（レッド）、ピグメントバイオレット、ピグメントレッド１８９（イエローシェードレッド）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。複素環黄の例としては、ピグメントイエロー１１７及びピグメントイエロー１３８が挙げられる。グループＩナフトールＡＳ顔料の例としては、ピグメントレッド８、ピグメントレッド１２、ピグメントレッド１３、ピグメントレッド１４、ピグメントレッド１５、ピグメントレッド１７、ピグメントレッド２２、及びピグメントレッド２３が挙げられる。その他の適切な顔料の例としては、黄顔料、例えば、ピグメントイエロー１、７４、１２８、１３９、１５５、１８０、１８５、２１３、２１８、２２０及び２２１、赤顔料、例えば、ピグメントレッド１７７、１８５、２５４及び２６９、青顔料、例えば、ピグメントブルー１６及び６０、橙顔料、例えば、ピグメントオレンジ１６８、並びに緑顔料、例えば、ピグメントグリーン７及び３６が挙げられる。その他の適切な着色顔料の例は、カラーインデックス第３版（英国染料染色学会、１９８２年）に記載されている。

【００３８】
１つの実施形態では、顔料はアゾ顔料から選択され、シナジストは芳香族又は複素環式アミンのアゾカップリングの反応生成物であるアゾ化合物であり、アゾ顔料の調製に使用される同一のアゾカプラーを持つ１つ又は複数のイオン化可能基を含有する。任意選択で、芳香族又は複素環式アミンは他の非イオン化可能な置換基を有することで、母体顔料と十分な程度の構造的類似性を得ることができる。ジケトピロロピロール（ＤＰＰ）又はペリレンのようなフタロシアニン又は多環式顔料に対して、例えば、顔料の単純な親電子置換反応、例えば、スルホン化によりアニオン性シナジストを得るか、又はクロロスルホン化後に多官能アミンによりアミド化してカチオン性シナジストを得ることで、シナジストを調製することができる。

【００３９】
１つの実施形態では、シナジスト及び／又は顔料は少なくとも１つの結合有機基を有する。有機基は、脂肪族基、環状有機基、又は脂肪族部及び環状部を有する有機化合物であることができる。１つの実施形態では、有機基は、一時的でさえジアゾニウム塩を形成することができる、第一級アミンから誘導されるジアゾニウム塩を通じて結合する。有機基は、（例えば、少なくとも１つのイオン性基、イオン化可能基、又はそれらの混合によって）置換されても又は置換されなくてもよく、文枝していても又は文枝していなくてもよい。脂肪族基としては、例えば、アルカン基、アルケン基、アルコール基、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、カルボン酸基、及び炭水化物から誘導される基が挙げられる。環式有機基としては、限定されないが、脂環式炭化水素基（例えば、シクロアルキル基、

シクロアルケニル基）、複素環式炭化水素基（例えば、ピロリジニル基、ピロリニル基、ピペリジニル基、モリホルニル基など）、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基）、及び複素アリール基（イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジニル基、チエニル基、チアゾリル基、フリル基、インドリル基、並びにトリアゾリル基、例えば１，２，４－トリアゾリル及び１，２，３－トリアゾリル）が挙げられる。

【００４０】

１つの実施形態では、少なくとも１つの結合有機基は、本明細書で説明するように、少なくとも１つのイオン性基、イオン化可能基、又はイオン性基及びイオン化可能基の混合を含む。

【００４１】

１つの実施形態では、少なくとも１つの有機基は、（例えば、明確なカルシウム指数値を有する）カルシウムと結合することができ、国際公開第２００７／０５３５６４号に記載されるそれらの有機基を含み、この開示は参照することにより本明細書に組み込まれる。例えば、有機基としては、少なくとも１つのジェミナルビスホスホン酸基、それらの部分エステル、又はそれらの塩、例えば、構造式ＣＱ（PO_3H_2）$_2$を有する基、それらの部分エステル、又はそれらの塩が挙げられ、Ｑはジェミナル部と結合して、Ｈ、Ｒ、ＯＲ、ＳＲ、又はNR_2であることができ、Ｒ’’は、同一であることもでき若しくは異なることもでき、上記のように規定されるか又は、Ｈ、C_1～C_{18}置換若しくは無置換、分枝若しくは無分枝アルキル基、C_1～C_{18}置換若しくは無置換、分枝若しくは無分枝アシル基、アラルキル基、アルカリル基、又はアリール基であることができる。それに加えて、米国特許第５６７２１９８号明細書、同第５９２２１１８号明細書、同第６０４２６４３号明細書、及び同第６６４１６５６号明細書では、ホスホン酸基を含む、様々な結合基を有する改質顔料を開示しており、これらの開示は参照することにより本明細書に組み込まれる。

【００４２】

１つの実施形態では、シナジスト又は顔料は、ジアゾニウム処理を通じて少なくとも１つの有機基で改質され、その処理は、例えば、以下の特許、米国特許第５５５４７３９号明細書、同第５６３０８６８号明細書、同第５６７２１９８号明細書、同第５７０７４３２号明細書、同第５８５１２８０号明細書、同第５８８５３３５号明細書、同第５８９５５２２号明細書、同第５９０００２９号明細書、同第５９２２１１８号明細書、同第６０４２６４３号明細書、同第６５３４５６９号明細書、同第６３９８８５８号明細書、同第６４９４９４３号明細書（高せん断条件）、同第６３７２８２０号明細書、同第６３６８２３９号明細書、同第６３５０５１９号明細書、同第６３３７３５８号明細書、同第６１０３３８０号明細書、同第７１７３０７８号明細書、同第７０５６９６２号明細書、同第６９４２７２４号明細書、同第６９２９８８９号明細書、同第６９１１０７３号明細書、同第６４７８８６３号明細書、同第６４７２４７１号明細書、及び国際公開第２０１１／１４３５３３号に詳しく記載され、これらの開示は参照することにより本明細書に組み込まれる。１つの実施形態では、結合はジアゾニウム反応を通じて行われ、その少なくとも１つの有機基は、ジアゾニウム塩置換基を有する。別の実施形態では、直接結合は、例えば、米国特許第６０６８６８８号明細書、同第６３３７３５８号明細書、同第６３６８２３９号明細書、同第６５５１３９３号明細書、同第６８５２１５８号明細書に記載された、ジアゾニウム及び安定な遊離ラジカルを使用する方法によって形成することができ、これらの開示は参照することにより本明細書に組み込まれ、それは、少なくとも１つのラジカルが少なくとも１つの粒子と反応することを利用する。ラジカルは、ラジカル捕捉が可能な１つ又は複数の粒子などの存在下で、少なくとも１種の遷移金属化合物と少なくとも１種の有機ハロゲン化合物との相互作用から作り出される。

【００４３】

結合有機基の量は変化させることができ、それは改質顔料の所望の使用及び結合基の種類に依る。例えば、有機基の総量は、窒素吸着（ＢＥＴ法）により測定して、１m^2の顔料の表面領域に対して０．０１～１０マイクロモル基であることができ、０．５～５．０

マイクロモル／m^2、１～３マイクロモル／m^2、又は２～２．５マイクロモル／m^2を含む。

【００４４】

［ポリマー］

ポリマーは、電荷を有するか又は帯電することができる、すなわち、少なくとも１つのイオン性基又はイオン化可能基及びそれらの混合を有する、天然ポリマー又は合成ポリマーであることができる。ポリマーは、高分子電解質及び／又は分散剤から選択することができる。天然ポリマーの例としては、タンパク質、例えば、膠、ゼラチン、カゼイン及びアルブミン；天然ゴム、例えば、アラビアゴム及びトラガカントゴム；グルコシド、例えば、サポニン；アルギン酸、及びアルギン酸誘導体、例えば、プロピレングリコールアルギン酸塩、トリエタノールアミンアルギン酸塩、及びアルギン酸アンモニウム塩；並びにセルロース誘導体、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、及びエチルヒドロキシセルロースを含む炭水化物が挙げられる。合成ポリマーの例としては、ポリビニルアルコール；ポリビニルピロリドン；アクリル酸系ポリマー、例えば、アクリル又はメタクリル樹脂及びそれらのコポリマー（しばしば「（メタ）アクリル」と記される）、ポリ（メタ）アクリル酸、アクリル酸－（メタ）アクリロニトリルコポリマー、（メタ）アクリル酸カリウム－（メタ）アクリルニトリルコポリマー、酢酸ビニル－（メタ）アクリル酸エステルコポリマー及び（メタ）アクリル酸－（メタ）アクリル酸エステルコポリマー、スチレン－アクリル若しくはメタクリル樹脂、例えば、スチレン－（メタ）アクリル酸コポリマー、スチレン－（メタ）アクリル酸－（メタ）アクリル酸エステルコポリマー、スチレン－α－メチルスチレン－（メタ）アクリル酸コポリマー、スチレン－α－メチルスチレン－（メタ）アクリル酸－（メタ）アクリル酸エステルコポリマー及びスチレン－マレイン酸コポリマー；スチレン－無水マレイン酸コポリマー、ビニルナフタレン－アクリル若しくはメタクリル酸コポリマー；ビニルナフタレン－マレイン酸コポリマー；並びに酢酸ビニルコポリマー、例えば、酢酸ビニル－エチレンコポリマー、酢酸ビニル－脂肪酸ビニルエチレンコポリマー、酢酸ビニル－マレイン酸エステルコポリマー、酢酸ビニル－クロトン酸コポリマー、及び酢酸ビニル－アクリル酸コポリマー；並びにそれらの塩が挙げられる。その他のポリマーとしては、荷電基を持つポリエステル、例えば、スルホン酸塩、及び荷電基を持つポリウレタン、例えば、カルボン酸塩、ポリフェノール、及びポリフェノラートが挙げられる。イオン性ポリマーとしてはまた、直鎖又は分枝ポリアミン、例えば、ポリエチレンイミン（ＰＥＩ）、エチレンイミンのオリゴマー（例えば、ペンタエチレンアミン、ＰＥＡ）、ポリエチレンイミンの誘導体、及びアクリル酸アミノポリマー（例えば、メタクリル酸ジメチルアミノエチル又はアクリル酸ホモポリマー若しくはコポリマー）、ＰＡＭＡＭｓ、又は第四級アミンポリマー、並びにポリアリルアミンが挙げられる。

【００４５】

１つの実施形態では、ポリマーは直鎖又は分枝である。１つの実施形態では、分枝ポリマーは星形状、櫛形状、ブラシ形状を有する。１つの実施形態では、ポリマーはランダムコポリマー又はブロックコポリマーであることができる。

【００４６】

１つの実施形態では、ポリマーはアニオン性であり、アクリル酸系ポリマー、ポリウレタン、及びポリエステルから選択することができる。

【００４７】

［分散体及びインクジェット組成物］

１つの実施形態では、本明細書で説明する顔料複合体と液体ビヒクルとを含む分散体を提供する。分散体は、当技術分野で公知の任意の方法を使用して調製することができる。例えば、乾燥状態の改質顔料を、撹拌によって液体ビヒクルと組み合わせて、安定した分散体を生成することができる。当技術分野で公知の任意の設備、例えば、メディア若しくはボールミル、又は高せん断混合設備を使用することができ、様々な従来法の粉砕メディアをまた使用することができる。分散体は、当技術分野で公知の任意の方法を通じて、反

対の電荷を持つ顔料及びポリマーを加えることで調製することができる。１つの実施形態では、顔料に高せん断混合を実施することで顔料凝集体を分解して、その後又はそれと同時に、追加の高せん断混合をしながら反対荷電ポリマーを加える。後処理としては、超音波、ダイアフィルトレーション、及び／又は遠心分離が挙げられる。それに加えて、顔料複合体の調製の間に様々な処理を行うことで、不要な不純物を除去することができ、例えば、その処理はダイアフィルトレーション又は透析である。分散体を形成するその他の方法は当業者によって公知である。

【００４８】

液体ビヒクルは、水性又は非水性ビヒクルであることができる。１つの実施形態では、ビヒクルは水を含有し、例えば、ビヒクルは水性溶液を含む。１つの実施形態では、水性溶液は５０質量％超の水を含有し、例えば、水又は水とアルコールのような水混和性溶媒との混合であることができる。１つの実施形態では、分散体中に存在する、ポリマー被覆を除いた顔料の量は変化させることができるが、典型的に、分散体の総質量を基準として、０．１～４０％、例えば、１～４０％、１～３０％、１～２５％、１～２０％、１～１５％、２～４０％、２～３０％、２～２５％、２～２０％、２～１５％、３～４０％、３～３０％、３～２５％、３～２０％、３～１５％の範囲の量である。

【００４９】

１つの実施形態では、分散体中において、顔料に対するシナジストの質量比は０．０１～０．５の範囲である。別の実施形態では、分散体中において、顔料に対するポリマーの質量比は０．０１～３の範囲である。

【００５０】

１つの実施形態では、分散体は、顔料の総質量に対して、１０～４０質量％の範囲、例えば、顔料の総質量に対して、１０～３５質量％、１０～３０質量％、１０～２５質量％、１０～２０質量％、１５～４０質量％、１５～３５質量％、１５～３０質量％、１５～２５質量％、１５～２０質量％の総固形分を有する。

【００５１】

１つの実施形態では、６０℃での６週間の熱エージングで２０％を超えて変化しないという特性によって示されるように、本明細書で説明する分散体は安定である。そのような特性としては、粒子サイズ（例えば、ナノトラックで測定されるような平均体積、ｍＶ）、又は粘度が挙げられる。別の実施形態では、粒子サイズ及び粘度のような特性は、６０℃での６週間の熱エージングで１０％を超えて変化しない。

【００５２】

別の実施形態では、本明細書で説明する分散体を含むインクジェットインク組成物を提供する。インクジェットインク組成物に使用する改質顔料の量は変化させることができるが、それは、典型的に、インクジェット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）を提供するのに効果的な量である。１つの実施形態では、本明細書で説明する顔料は、インクジェットインク組成物の総質量を基準として、インクジェットインク組成物中に０．１～２０％の範囲、例えば、１～２０％、１～１０％、又は３～８％の量で存在する。

【００５３】

インクジェットインク組成物は、最小限の追加成分（添加剤及び／又は共溶媒）及び処理工程で形成することができる。しかしながら、適切な添加剤はまた、これらのインクジェットインク組成物に組み込まれることで多くの特性を与えることができ、組成物の安定性を維持することができる。例えば、界面活性剤を加えて、組成物のコロイド安定性をさらに向上させることができる。その他の添加剤は当技術分野でよく知られており、湿潤剤、殺生物剤及び殺菌剤、ポリマー結合剤のような結合剤、ｐＨ調整剤、乾燥促進剤、浸透剤などが挙げられる。具体的な添加剤の量は、様々な要素に応じて変えることができるが、一般的に、インクジェットインク組成物の質量を基準として、０～４０％の間の範囲の量で存在する。

【００５４】

分散剤（界面活性剤及び／又は分散剤）を加えることで、組成物のコロイド安定性をさらに向上させることができ、又はインクと、印刷紙のような印刷基材若しくはインクプリントヘッドのいずれかとの相互作用を変化させることができる。様々なアニオン性、カチオン性、及び非イオン性分散剤を、本発明のインク組成物とともに使用することができ、これらは原液で又は水溶液として使用することができる。分散剤は、インクジェットインク組成物中に、０．１～５％の範囲の量で存在することができる。

【００５５】

アニオン性分散剤又は界面活性剤の代表例としては、限定されないが、高級脂肪酸塩、高級アルキルジカルボン酸塩、高級アルコールの硫酸エステル塩、高級アルキル－スルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩（Ｎａ、Ｋ、Ｌｉ、Ｃａなど）、ホルマリン重縮合物、高級脂肪酸及びアミノ酸間の縮合物、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩、ナフテン酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、アシル化ペプチド、α－オレフィンスルホン酸塩、Ｎ－アクリルメチルタウリン、アルキルエーテルスルホン酸塩、第２級高級アルコールエトキシ硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、モノグリシジル硫酸塩、アルキルエーテルリン酸塩及びアルキルリン酸塩、アルキルホスホン酸塩及びビスホスホン酸塩が挙げられ、水酸化又はアミノ化誘導体を含む。例えば、スチレンスルホン酸塩のポリマー及びコポリマー、無置換及び置換ナフタレンスルホン酸塩（例えば、アルキル又はアルコキシ置換ナフタレン誘導体）、アルデヒド誘導体（例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒドなどを含む無置換アルキルアルデヒド誘導体）、マレイン酸塩、並びにそれらの混合物を、アニオン性分散助剤として使用することができる。塩としては、例えば、Na^+、Li^+、K^+、Cs^+、Rb^+、並びに置換及び無置換アンモニウムカチオンが挙げられる。カチオン性界面活性剤の代表例としては、脂肪族アミン、第四級アンモニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩などが挙げられる。

【００５６】

インクジェットインクに使用することができる非イオン性分散剤又は界面活性剤の代表例としては、フッ素誘導体、シリコーン誘導体、アクリル酸コポリマー、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン第二級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンスチロールエーテル、エトキシ化アセチレンジオール、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、アルキルフェノールホルマリン縮合物のエチレンオキシド誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルポリオキシエチレン化合物の脂肪酸エステル、ポリエチレンオキシド縮合物型のエチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセロールの脂肪酸エステル、プロピレングリコールの脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、脂肪酸アルカノールアミド、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド及びポリオキシエチレンアルキルアミンオキシドが挙げられる。例えば、エトキシ化モノアルキル又はジアルキルフェノールを使用することができる。これらの非イオン性界面活性剤又は分散剤は、単独で、又は前記のアニオン性及びカチオン性分散剤と組み合わせて使用することができる。

【００５７】

分散剤はまた、天然ポリマー又は合成ポリマー分散剤であることができる。天然ポリマー分散剤の具体例としては、タンパク質、例えば、膠、ゼラチン、カゼイン及びアルブミン；天然ゴム、例えば、アラビアゴム及びトラガカントゴム；グルコシド、例えば、サポニン；アルギン酸、及びアルギン酸誘導体、例えば、プロピレングリコールアルギン酸塩、トリエタノールアミンアルギン酸塩、及びアルギン酸アンモニウム塩；並びにセルロース誘導体、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース及びエチルヒドロキシセルロールが挙げられる。合成ポリマー分散剤を含むポリマー分散剤の具体例としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アクリル若しくはメタクリル樹脂（しばしば「（メタ）アクリル」と記される）、例えば、ポリ

（メタ）アクリル酸、アクリル酸－（メタ）アクロニトリルコポリマー、（メタ）アクリル酸カリウム－（メタ）アクリロニトリルコポリマー、酢酸ビニル－（メタ）アクリル酸エステルコポリマー及び（メタ）アクリル酸－（メタ）アクリル酸エステルコポリマー；スチレン－アクリル若しくはメタクリル樹脂、例えば、スチレン－（メタ）アクリル酸コポリマー、スチレン－（メタ）アクリル酸－（メタ）アクリル酸エステルコポリマー、スチレン－α－メチルスチレン－（メタ）アクリル酸コポリマー、スチレン－α－メチルスチレン－（メタ）アクリル酸－（メタ）アクリル酸エステルコポリマー；スチレン－マレイン酸コポリマー；スチレン－無水マレイン酸コポリマー、ビニルナフタレン－アクリル若しくはメタクリル酸コポリマー；ビニルナフタレン－マレイン酸コポリマー；並びに酢酸ビニルコポリマー、例えば、酢酸ビニル－エチレンコポリマー、酢酸ビニル－脂肪酸ビニルエチレンコポリマー、酢酸ビニル－マレイン酸エステルコポリマー、酢酸ビニル－クロトン酸コポリマー及び酢酸ビニル－アクリル酸コポリマー；並びにそれらの塩が挙げられる。

【００５８】

追加的に、インクジェットインク組成物は染料をさらに組み込むことで、カラーバランスを修正して光学濃度を調整することができる。そのような染料としては、食用染料、ＦＤ＆Ｃ染料、酸性染料、直接染料、反応性染料、銅フタロシアニン誘導体、ナトリウム塩、アンモニウム塩、カリウム塩及びリチウム塩を含むフタロシアニンスルホン酸の誘導体が挙げられる。

【実施例】

【００５９】

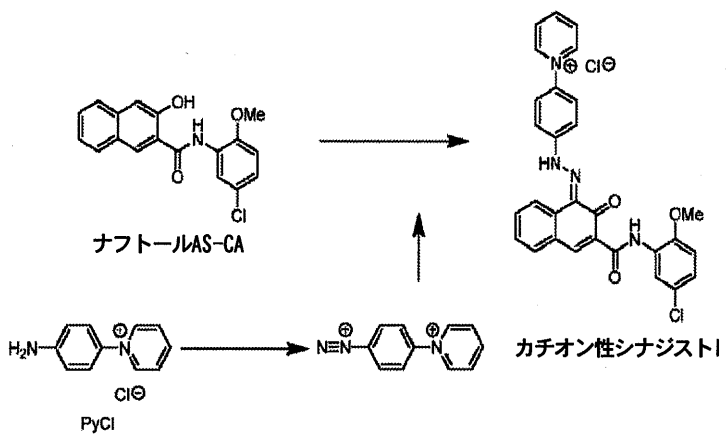
以下の例は、カチオン性シナジストによって最初に分散されて、次いで、アニオン性ポリマー分散剤を追加することによって、アニオン性顔料分散体になる水性顔料分散体の調製について説明する。これらの顔料分散体は、比較例に対して改善した特性を実証する。それらの比較例は、アニオン性ポリマーが分散した顔料分散体と、アニオン性シナジストが分散した顔料分散体と、従来のカチオン性界面活性剤によって最初に分散されて、その後、アニオン性ポリマー分散体を追加する顔料分散体とを含む。

【００６０】

［例１］

本例は、シナジスト（「カチオン性シナジストＩ」）の合成について説明する。合成スキームを以下に示す。

【化３】



【００６１】

２５０ｍＬの三角フラスコに、１４．６ｇの１－（４－アミノフェニル）ピリジン－１－イウムクロリド（「ＰｙＣｌ」）と、２０ｇの脱イオン氷水と、８０ｇの脱イオン水と

を、撹拌下で加えた。全てのＰｙＣｌ固形分を溶解した後、４０ｍＬの２Ｍの亜硝酸ナトリウムをこの溶液に加えて、次いで、それを氷水浴に投入し５℃未満に冷却した。氷水浴中に浸かった別の５００ｍＬの三角フラスコに、５０ｍＬの脱イオン氷水及び２００ｍＬの１ＭのＨＣｌ溶液を加えた。冷却したＨＣｌ溶液を液滴で加えることにより、上で調製したＰｙＣｌ溶液中のアミンをジアゾ化した。余分な亜硝酸を、約２ｇのスルファミン酸を加えることで破壊した。このジアゾ－ＰｙＣｌ溶液を、カップリング反応に使用するまで、氷水浴中で保管した。

【００６２】

別の２Ｌの容器中に、２２．８９ｇのＮ－（５－クロノ－２－メトキシフェニル）－３－ヒドロキシ－２－ナフトアミド（ナフトールＡＳ－ＣＡとしてＴＣＩから入手可能）を、３７．５ｍＬの２ＭのＮａＯＨ及び２５０ｍＬのエタノールの溶液中で溶解した。得られた溶液を５℃に冷却した。この溶液に、４０分から１時間にわたり激しく撹拌しながらジアゾ－ＰｙＣｌ溶液の液滴を加えた。その加えている過程の間、その溶液が非常に粘体状になったため、追加の２００ｍＬのエタノール及び３００ｍＬのメタノールを加えて、良好な混合を確保した。その加えている全過程中、約５０ｍＬの２ＭのＮａＯＨを反応混合物に加えてｐＨを１２より大きく保った。その反応混合物を徐々に室温に温めて、次いで、室温で一晩撹拌した。得られた赤い沈殿物を濾過により除去し、脱イオン水で洗浄して、６０℃の真空オーブンで乾燥して、３２．４ｇのカチオン性シナジストＩを得た。

【００６３】

［例２］

本例は、顔料と、シナジストと、反対でありかつシナジストの電荷より大きい電荷を有するポリマーとを含む複合体の調製について説明する。本例で使用したポリマーは、Ｊｏｎｃｒｙｌ（登録商標）６８３で、１６５の酸価及び７０００～９０００の分子量を有する、ＢＡＳＦから入手可能なスチレン－アクリル酸コポリマーである。

【００６４】

例１で調製したカチオン性シナジストＩ（３．３ｇ）を、７３．３ｇのピグメントレッド２６９（４６．４％の固形分を含み、サンケミカルコーポレーション、シンシナティ、ＯＨから入手可能なプレスケーキ）及び１２８ｇの脱イオン水と組み合わせた。この混合物を、Ｍｉｓｏｎｉｘ（登録商標）のプローブソニケーターを使用して、約１０℃で１時間超音波処理して、低粘度の、約２５５ｎｍの平均粒子サイズ（マイクロトラック（登録商標）の粒子サイズ分析計を使用して決定した）を持つ赤分散体を得た。このＰＲ２６９分散体に、３０．１ｇのＪｏｎｃｒｙｌ（登録商標）６８３ポリマー溶液（２１．２ｇの脱イオン水中の７．６５ｇのＪｏｎｃｒｙｌ（登録商標）６８３及び１．２５ｇのＫＯＨ）を、高速撹拌下で加えた。Ｊｏｎｃｒｙｌ（登録商標）６８３ポリマー溶液を加えた過程において、分散体の粘度がゲル状に増加して、次いで、最終的な、低粘度の混合物に戻った。おそらく、この粘度は、初期のカチオン電荷から最終的なアニオン電荷までのＰＲ２６９分散体の表面電荷の変化から生じた。次いで、混合物を５分間撹拌して、約２４４ｎｍの平均粒子サイズを有する粒子を得た。その分散体を約１０℃でもう１時間超音波処理して、約１６３ｎｍの平均粒子サイズを有する赤分散体を得た。得られた分散体を、約３０分間２５００Ｇで遠心分離して、次いで、それを静かに移すことで製品を分離した。最終的な水性分散体（３２０ｇ）の、１２．６％の固形分を含む、Ｊｏｎｃｒｙｌ（登録商標）６８３／カチオン性シナジストＩが分散したＰＲ２６９を得た。以下の表１に最終的な粒度分布を表す。

【００６５】

［例３］

例１で調製したカチオン性シナジストＩ（３．３ｇ）を、７３．３ｇのピグメントレッド２６９（４６．４％の固形分を含み、サンケミカルコーポレーション、シンシナティ、ＯＨから入手可能なプレスケーキ）及び１２８ｇの脱イオン水と組み合わせた。この混合物を、Ｍｉｓｏｎｉｘ（登録商標）のプローブソニケーターを使用して、約１０℃で１時間超音波処理して、低粘度の、約１８０ｎｍの平均粒子サイズを持つ赤分散体を得た。こ

のＰＲ２６９分散体に、４０ｇのＪｏｎｃｒｙｌ（登録商標）６８３ポリマー溶液（３４．０６ｇの脱イオン水中の５．１ｇのＪｏｎｃｒｙｌ（登録商標）６８３及び０．８４ｇのＫＯＨ）を、高速撹拌下で加えた。Ｊｏｎｃｒｙｌ（登録商標）６８３ポリマー溶液を加える過程において、分散体の粘度がゲル状に増加して、次いで、最終的な、低粘度の混合物に戻った。おそらく、この粘度は、初期のカチオン電荷から最終的なアニオン電荷までのＰＲ２６９分散体の表面電荷の変化から生じた。次いで、混合物を５分間撹拌して、約２００ｎｍの平均粒子サイズを有する粒子を得た。その分散体を約１０℃でもう１時間超音波処理した。得られた分散体を、約３０分間２５００Ｇで遠心分離して、次いで、それを静かに移すことで製品を分離した。最終的な水性分散体（２７０ｇ）の、１５％の固形分を含む、Ｊｏｎｃｒｙｌ（登録商標）６８３／カチオン性シナジストＩが分散したＰＲ２６９を得た（粒度分布については、表１参照）。

【００６６】

［比較例Ａ］

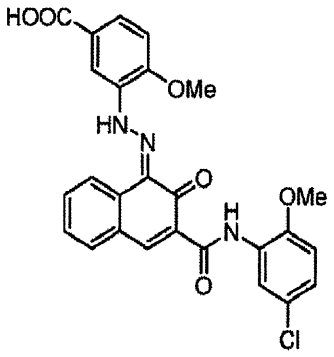
本比較例は、シナジストがない顔料／ポリマー分散体の調製について説明する。２９．５ｇのＪｏｎｃｒｙｌ（登録商標）６８３ポリマー溶液（２０．７６ｇの脱イオン水中の７．５ｇのＪｏｎｃｒｙｌ（登録商標）６８３及び１．２４ｇのＫＯＨ）を、８６．２ｇのピグメントレッド２６９（４６．４％の固形分を含み、サンケミカルコーポレーション、シンシナティ、ＯＨから入手可能なプレスケーキ）及び１２６ｇの脱イオン水と組み合わせ、Ｍｉｓｏｎｉｘ（登録商標）のプローブソニケーターを使用して、約１０℃で１時間超音波処理して、１６５ｎｍの平均粒子サイズを持つ赤分散体を得た。超音波処理されたこの分散体を、もう１時間超音波処理した後、得られた分散体を約３０分間２５００Ｇで遠心分離して、次いで、それを静かに移すことで製品を分離した。最終的な水性分散体（２４０ｇ）の、１８．９％の固形分を含む、Ｊｏｎｃｒｙｌ（登録商標）６８３が分散したＰＲ２６９を得た（粒度分布については、表１参照）。この分散体については、全過程にわたって粘度は低いままであり、その表面電荷はアニオン性のままであった。

【００６７】

［比較例Ｂ］

本比較例は、ポリマーがない顔料／シナジスト分散体の調製について説明する。以下に示すアニオン性ＰＲ２６９シナジストＩを、例えば、米国特許第７２２３３０２号明細書Ｂ２に記載される手順を用いて調製することができる。

【化４】



ＰＲ２６９シナジストＩ

【００６８】

ＰＲ２６９シナジストＩ（３．２ｇ）を、０．９１ｇの４５％ＫＯＨ溶液、６９ｇのピグメントレッド２６９（４６．４％の固形分を含み、サンケミカルコーポレーション、シンシナティ、ＯＨから入手可能なプレスケーキ）、及び１６２ｇの脱イオン水と組み合わせた。この混合物を、Ｍｉｓｏｎｉｘ（登録商標）のプローブソニケーターを使用して、

約１０℃で１時間超音波処理して、約１５８ｎｍの平均粒子サイズを持つ赤分散体を得た。次いで、この分散体をもう１時間超音波処理した。得られた分散体を約３０分間２５００Ｇで遠心分離して、次いで、それを静かに移すことで製品を分離した。最終的な水性分散体（２２０ｇ）の、１５．２ｇの固形分を含む、シナジストが分散したＰＲ２６９を得た（粒度分布については、表１参照）。この分散体については、全過程にわたって粘度は低く、その表面電荷はアニオン性のままであった。

【００６９】

［比較例Ｃ］

本比較例は、アニオン性ポリマーがさらに結合した顔料／カチオン性界面活性剤分散体の調製について説明し、そのカチオン性界面活性剤は、シナジストではない。カチオン性界面活性剤の臭化セチルトリメチルアンモニウム（ＣＴＡＢ、１．３３ｇ）を、６９ｇのピグメントレッド２６９（４６．４％の固形分を含み、サンケミカルコーポレーション、シンシナティ、ＯＨから入手可能なプレスケーキ）及び１３８ｇの脱イオン水と組み合わせ、Ｍｉｓｏｎｉｘ（登録商標）のプローブソニケーターを使用して約１０℃で１時間超音波処理して、低粘度の、約１５４ｎｍの平均粒子サイズを持つ赤分散体を得た。このＰＲ２６９分散体に、４５．８ｇのＪｏｎｃｒｙｌ（登録商標）６８３ポリマー溶液（３８．８ｇの脱イオン水中の６．０ｇのＪｏｎｃｒｙｌ（登録商標）６８３及び０．９９ｇのＫＯＨ）を、高速撹拌下で加えた。Ｊｏｎｃｒｙｌ（登録商標）６８３ポリマー溶液を加える過程において、分散体の粘度がゲル状に増加して、次いで、最終的な、低粘度の混合物に戻った。おそらく、この粘度は、初期のカチオン電荷から最終的なアニオン電荷までのＰＲ２６９分散体の表面電荷の変化から生じた。その加える過程が終わった後、混合物を５分間撹拌して、約２０３ｎｍの平均粒子サイズを有する粒子を得た。その分散体を約１０℃でもう１時間超音波処理して、約１４５ｎｍの平均粒子サイズを有する赤分散体を得た。得られた分散体を、約３０分間２５００Ｇで遠心分離して、次いで、それを静かに移すことで製品を分離した。最終的な水性分散体（２６０ｇ）の、１４．１％の固形分を含む、Ｊｏｎｃｒｙｌ（登録商標）６８３／ＣＡＴＢが分散したＰＲ２６９を得た（粒度分布については、表１参照）。

【００７０】

【表１】

［表１］

試料	ピグメントレッド269に対する分散体組成物	%固形分	pH	平均粒子サイズ(nm)	D_{100}粒子サイズ(nm)
例2	カチオン性シナジストIとJoncryl(登録商標)683	12.6	8.76	155	486
例3	カチオン性シナジストIとJoncryl(登録商標)683	15.0	8.70	150	409
比較例A	Joncryl(登録商標)683	18.9	9.40	144	409
比較例B	PR269シナジストI	15.2	9.63	138	344
比較例C	カチオン性CTABとJoncryl(登録商標)683	14.1	8.45	145	409

【００７１】

［例４］

本例は、インクジェットインク組成物の調製及び安定性試験について説明する。

【００７２】

例２及び３並びに比較例Ａ～Ｃの水性分散体を、表２の成分と組み合わせて、インク組成物を生成した。これらの５つのインクにおいて、それらのｐＨ、粒度分布（すなわち、平均粒子サイズ及びD_{100}粒子サイズ）及び粘度を、インク調製直後（時間＝初期）に及び６０℃のオーブンで１週間の加熱後（時間＝１週間）に記録した。その記録したインク物性値を表３に示した。D_{100}とは、測定における最大粒子サイズのことであり、１００％の粒子個体群が、D_{100}以下に存在する。

【００７３】

【表２】

[表２]

構成成分	量(質量%)
顔料	4.5%
グリセロール	40%
Surfynol465*	1.0%
水	54.5%

*ＳＵＲＦＹＮＯＬ（登録商標）４６５は、エアープロダクツ製の非イオン性界面活性剤である。

【００７４】

【表３】

[表３]

試料	時間	pH	平均粒子サイズ(nm)	100%粒子サイズ(nm)	粘度(cP)
例2	初期	8.41	147	409	4.22
	1週間	8.26	179	687	6.22
例3	初期	8.41	154	409	5.08
	1週間	8.05	196	578	7.22
比較例A	初期	8.52	135	344	4.72
	1週間	8.42	451	1635	17.3
比較例B	初期	8.69	133	344	4.94
	1週間	8.76	388	972	15.3
比較例C	初期	8.08	140	409	4.26
	1週間	7.99	691	2750	14.3

【００７５】

表３に示す結果から明らかであるように、顔料がカチオン性シナジストによって最初に分散され、次いで、アニオン性ポリマー分散剤と組み合わさる、例２及び３の複合体ＰＲ２６９粒子を含むインクジェット記録用インクは、優れた安定性、すなわち、１週間の加熱後の粒度分布（平均粒子サイズ）及び粘度において変化が少ないことを示した。それに

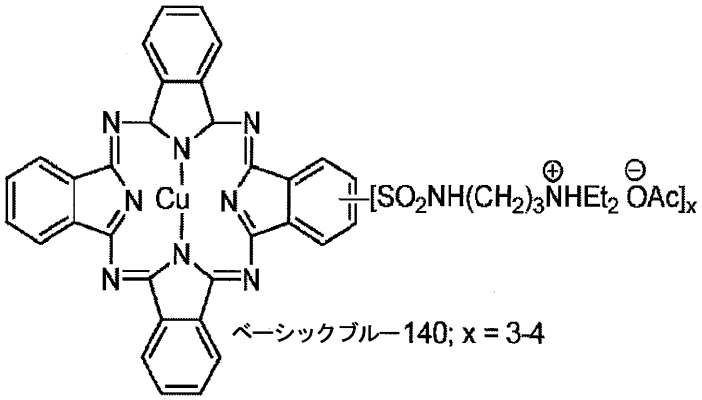
対して、（１）アニオン性ポリマー分散体のみによって分散されたＰＲ２６９分散体を含む比較例Ａのインクジェット記録用インクは、平均粒子サイズの２３０％を超える増加及び粘度の２６０％を超える急増から明らかなように、１週間の加熱後に非常に不安定になった。（２）アニオン性シナジストのみによって分散されたＰＲ２６９粒子を含む比較例Ｂのインクジェット記録用インクは、平均粒子サイズの１９０％を超える増加及び粘度の２１０％を超える急増から明らかなように、１週間の加熱後に非常に不安定になった。（３）カチオン性非シナジスト界面活性剤（ＣＴＡＢ）によって最初に分散され、アニオン性ポリマー分散剤とさらに組み合わさるＰＲ２６９粒子を含む比較例Ｃのインクジェット記録用インクは、平均粒子サイズの３９０％を超える増加及粘度のび２３０％を超える急増から明らかなように、１週間の加熱後に非常に不安定になった。

【００７６】

［例５］

本例は、以下の構造を有する、ベーシックブルー１４０を含有するＰＢ１５：４分散体の調製について説明する。

【化５】



【００７７】

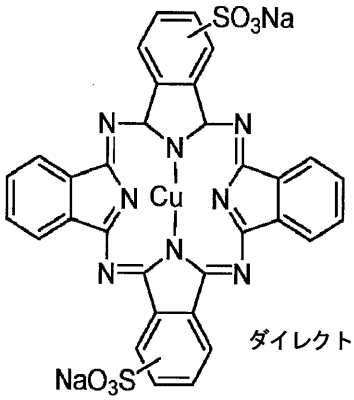
１５５．３ｇの量（乾燥顔料の５０ｇと同等）のピグメントブルー１５：４（サンケミカルから得られる３２．４％プレスケーキ）を、１２．５ｇの液体Ｃａｒｔａｓｏｌ　Ｔｕｒｑｕｏｉｓｅ　ＫＲＬ（ベーシックブルー１４０、ＣＡＳ＃６１７２４－６２－７、クラリアントコーポレーション、２０％以下の染料含有量）及び１８３ｍｌのＤＩ水と混合した。この混合物を、シルバーソンの回転子－固定子混合機ＬＲ４ＲＴ－Ａを用いて６０分間均質化を行い、次いで、１８３Ｗの動力でＭｉｓｏｎｉｘのバッチソニケーターを使用して６０分間超音波処理した。分散体を、導電率が２５０マイクロシーメンスに達するまで５０ｎｍＧＥ薄膜を通じて濾過して、３０分間２５００ｇで遠心分離した。得られたカチオン性分散体は１００．９ｎｍ（ナノトラック）のＭｖ及び１３．２％の固形分を有した。

【００７８】

［例６］

本例は、以下の構造を有する、ダイレクトブルー８６を含有するＰＢ１５：４分散体の調製について説明する。

【化６】



ダイレクトブルー 86

【００７９】

１５５．３ｇの量（乾燥顔料の５０ｇと同等）のピグメントブルー１５：４（サンケミカルから得られる３２．４％プレスケーキ）を、４．５ｇのダイレクトブルー８６（ＴＣＩケミカルズ、染料含有量８９％、残りは塩化ナトリウム及び硫酸ナトリウム、染料含有量は４ｇ又は顔料の質量の８％超）及び２００ｍｌのＤＩ水と混合した。この混合物を、シルバーソン製回転子－固定子混合機ＬＲ４ＲＴ－Ａを用いて６０分間均質化を行い、次いで、１８３Ｗの動力でＭｉｓｏｎｉｘのバッチソニケーターを使用して６０分間超音波処理した。分散体を、導電率が２５０マイクロシーメンスに達するまで５０ｎｍＧＥ薄膜を通じて濾過して、３０分間２５００ｇで遠心分離した。得られたアニオン性分散体は１３４．３ｎｍ（ナノトラック）のＭｖ及び３４５４ｐｐｍ（乾燥基準）のナトリウム対イオン量及び１２．０％の固形分を有した。

【００８０】

［例７］

本例は、テトラスルホン化銅フタロシアニンのテトラナトリウム塩である、ダイレクトブルー１９９を含有するＰＢ１５：４分散体の調製について説明する。例６の手順を、１６ｇのダイレクトブルー１９９（Ｓｔａｎｄａｒｄ ＤｙｅｓのＰｅｒｍａｌｉｔｅＦＢＬ４００％、染料含有量は６０％、残りは塩化ナトリウム及び硫酸ナトリウム、純粋染料含有量は４ｇ又は顔料の質量の８％超）で使用した。得られたアニオン性分散体は１２６．８ｎｍ（ナノトラック）のＭｖ、２８８７ｐｐｍ（乾燥基準）のナトリウム対イオン量及び１０．９％の固形分を有した。

【００８１】

［例８］

本例は、トリスルホン化銅フタロシアニンのトリナトリウム塩である、アシッドブルー１８５を含有するＰＢ１５：４分散体の調製について説明する。例６の手順を、１６ｇのアシッドブルー１８５（Ｓｔａｎｄａｒｄ ＤｙｅｓのＰｅｒｍａｌｏｎＭ５Ｇ、染料含有量は６０％、残りは塩化ナトリウム及び硫酸ナトリウム、純粋染料含有量は４ｇ又は顔料の質量の８％超）で使用した。得られたアニオン性の分散体は１２３．４ｎｍ（ナノトラック）のＭｖ、２２４７ｐｐｍ（乾燥基準）のナトリウム対イオン量及び１３．２％の固形分を有した。

【００８２】

［例９：熱エージング］

熱エージングを、分散体そのまま、及び１０％のトリエチレングリコールモノブチルエーテル（ＴＥＧＭＢＥ）を含有する４％固形分の水性混合物の中で実施した。材料を６０での６週間の熱エージングを行って、１週間、２週間及び６週間時点での粒子サイズ、粘

度及び濾過性（１μｍのポリプロピレンシリンジフィルター）を測定した。
【００８３】
６０℃での６週間の熱エージング後のこれらの試料の物性値を表４に示した。表４は各特性の％変化も示す。
【００８４】
【表４】

［表４］

例	シナジスト	% mv変化	% 粘度変化	濾過性
5	ベーシックブルー140	5	5	合格
6	ダイレクトブルー86	-9	3	合格
7	ダイレクトブルー199	-1	3	合格
8	アシッドブルー185	-1	-1	合格
1+TEGMBE	ベーシックブルー140	7	7	合格
2+TEGMBE	ダイレクトブルー86	-1	5	合格
3+TEGMBE	ダイレクトブルー199	7	7	合格
4+TEGMBE	アシッドブルー185	1	5	合格

【００８５】
２０％以下の物性の変化は、安定した分散体であることを示す。表４から、物性値の変化が、例５～８の各分散体に対して、許容限度内（１０％以内の変化）に十分あったことがわかる。
【００８６】
「１つの（ａ）」「１つの（ａｎ）」「その（ｔｈｅ）」という用語の使用は、本明細書で別段の指摘がないか又は文脈によって明確に否定されない限り、単数及び複数の両方を包含すると解されるべきである。「含む（ｃｏｍｐｒｉｓｉｎｇ）」、「有する（ｈａｖｉｎｇ）」、「含む（ｉｎｃｌｕｄｉｎｇ）」及び「含有する（ｃｏｎｔａｉｎｉｎｇ）」という用語は、特に断りのない限り、制限のない用語（すなわち、「含むが、限定されない」ことを意味する）として解されるべきである。本明細書における値の範囲の記載は、本明細書で別段の指摘がない限り、単に範囲内に入っているそれぞれ独立した値を個々に言及することの省略方法として機能することを意図しており、それぞれの独立した値は、まるでそれが本明細書で個々に列挙されたかのように本明細書中に組み込まれる。本明細書に記載の全ての方法は、本明細書で別段の指摘がないか又は文脈によって明確に否定されない限り、任意の適切な順序で実施することができる。本明細書で提供される任意の及び全ての例又は例示的な語（例えば、「のような（ｓｕｃｈ　ａｓ）」）の使用は、単に本発明をより明らかにすることを意図しており、特許請求の範囲に別段の記載がない限り、本発明の範囲に関する限定をもたらすものではない。本明細書中の如何なる言語も、特許請求の範囲に記載されていない任意の要素を本発明の実施に必須であるものとして示すと解されるべきではない。
【手続補正書】
【提出日】平成28年8月9日(2016.8.9)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】

【請求項１】
顔料と、
前記顔料の表面に吸着した少なくとも１種のイオン性シナジストと、
前記少なくとも１種のシナジストを含む前記顔料の表面を被覆した、少なくとも１種のイオン性ポリマーと
を含む複合体粒子であって、
前記少なくとも１種のシナジスト及び前記少なくとも１種のポリマーが反対の電荷を有し、
前記複合体において、前記少なくとも１種のポリマーの総電荷が、前記少なくとも１種のシナジストの総電荷より大きい、複合体粒子。
【請求項２】
前記被覆が、前記顔料を部分的に被覆した前記少なくとも１種のポリマーを含む、請求項１に記載の複合体粒子。
【請求項３】
前記被覆が、前記顔料を内包した前記少なくとも１種のポリマーを含む、請求項１に記載の複合体粒子。
【請求項４】
前記少なくとも１種のシナジストがアニオン性であり、前記少なくとも１種のポリマーがカチオン性である、請求項１～３のいずれか１項に記載の複合体粒子。
【請求項５】
前記少なくとも１種のシナジストがカチオン性であり、前記少なくとも１種のポリマーがアニオン性である、請求項１～３のいずれか１項に記載の複合体粒子。
【請求項６】
前記少なくとも１種のイオン性シナジストが、カルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、ヒドロキシル、及びアミンの塩から選択される、請求項１～５のいずれか１項に記載の複合体粒子。
【請求項７】
前記粒子が、５０～６００ｎｍの平均粒子サイズを有する、請求項１～６のいずれか１項に記載の複合体粒子。
【請求項８】
前記顔料が有機顔料である、請求項１～７のいずれか１項に記載の複合体粒子。
【請求項９】
前記少なくとも１種のイオン性ポリマーが、カルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、ヒドロキシル、及びアミンの塩から選択される、請求項１～８のいずれか１項に記載の複合体粒子。
【請求項１０】
前記少なくとも１種のポリマーがアニオン性であり、アクリル酸系ポリマー、ポリウレタン、及びポリエステルから選択される、請求項１～９のいずれか１項に記載の複合体粒子。
【請求項１１】
前記少なくとも１種のポリマーが少なくとも２０の酸価を有する、請求項１～１０のいずれか１項に記載の複合体粒子。
【請求項１２】
前記少なくとも１種のポリマーがポリウレタンから選択される、請求項１１に記載の複合体粒子。
【請求項１３】
前記少なくとも１種のポリマーが少なくとも５０の酸価を有する、請求項１～１０のいずれか１項に記載の複合体粒子。
【請求項１４】
前記少なくとも１種のポリマーがアクリル酸系ポリマーから選択される、請求項１３に

記載の複合体粒子。
【請求項１５】
前記顔料に対する前記シナジストの質量比が０．０１～０．５の範囲である、請求項１～１４のいずれか１項に記載の複合体粒子。
【請求項１６】
前記顔料に対する前記シナジストの質量比が０．０１～３の範囲である、請求項１～１５のいずれか１項に記載の複合体粒子。
【請求項１７】
前記顔料及び前記少なくとも１種のシナジストが、少なくとも１種のイオン性基と結合している、請求項１～１６のいずれか１項に記載の複合体粒子。
【請求項１８】
前記少なくとも１種のシナジストが顔料の誘導体である、請求項１～１７のいずれか１項に記載の複合体粒子。
【請求項１９】
前記顔料及び前記少なくとも１種のシナジストが同一の発色団の誘導体である、請求項１～１８のいずれか１項に記載の複合体粒子。
【請求項２０】
請求項１～１９のいずれか１項に記載の複合体粒子を含む、分散体。
【請求項２１】
６０℃での７日間のエージングで、前記複合体粒子の平均粒子サイズが、初期の平均粒子サイズの２００％を超えて増加しない、請求項２０に記載の分散体。
【請求項２２】
６０℃での７日間のエージングで、前記分散体の粘度が、初期の粘度の１００％を超えて増加しない、請求項２０に記載の分散体。
【請求項２３】
前記顔料が、前記分散体の中に１～３０％の量で存在する、請求項２０～２２のいずれか１項に記載の分散体。
【請求項２４】
液体ビヒクルの中に、請求項１～１９のいずれか１項に記載の複合体粒子を含む、インクジェットインク組成物。
【請求項２５】
前記液体ビヒクルが水性ビヒクルである、請求項２４に記載のインクジェットインク組成物。
【請求項２６】
請求項２０～２３のいずれか１項に記載の分散体を含むインクジェットインク組成物。
【請求項２７】
顔料を、前記顔料の表面に吸着した少なくとも１種のイオン性シナジストと組み合わせる工程と、
前記少なくとも１種のシナジストを含む前記顔料の表面を、少なくとも１種のイオン性ポリマーで被覆する工程と
を含む複合体粒子の製造方法であって、
前記少なくとも１種のシナジスト及び少なくとも１種のポリマーが反対の電荷を有し、
前記複合体において、前記少なくとも１種のポリマーの総電荷が、前記少なくとも１種のシナジストの総電荷より大きい、複合体粒子の製造方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2014/070457

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09D11/00 C09C3/06 C09C3/08 C09C3/10
ADD.

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 C09C

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 practicable, 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	US 2003/205171 A1 (ADAMS CURTIS E [US] ET AL) 6 November 2003 (2003-11-06) cited in the application	1-19, 22-32
Y	paragraphs [0009] - [0035] examples 1-9 tables 1-9	20,21

X	US 2002/061947 A1 (COOKE JOEL M [US] ET AL) 23 May 2002 (2002-05-23)	1-6, 11-19, 22-28,32
Y	paragraphs [0004] - [0099] examples 1-5 tables 1-5	20,21

☐ 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 application or patent 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
8 May 2015	03/08/2015

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

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2014/070457

Box No. 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:

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 No. 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:

see additional sheet

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 fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

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.:

1-32

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US2014/070457

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-32

Composite particles comprising:
a pigment;
at least one ionic synergist adsorbed to the pigment surface; and
at least one ionic polymer coating the pigment surface comprising the at least one synergist,
wherein the at least one synergist and the at least one polymer have opposing charges, and
wherein in the composite, a total charge of the at least one polymer is greater than a total charge of the at least one synergist.
A method for making the composite particles.

---

2. claims: 33-42

A dispersion comprising:
a copper phthalocyanine pigment; and
a modified copper phthalocyanine additive present in an amount of at least 3% by weight relative to the total weight of the pigment, the additive being capable of dispersing the pigment in an aqueous solution,
wherein the modified copper phthalocyanine additive comprises at least one substituent selected from
-[S031<->X<+>, -[CO2]<->X<+>, -[CH2NR<1>R<2>R<3>]<+>Y<->,
-[CH2NH(CH2)nNR<1>R<2>R<3>]<+>Y<->, and
-[SO2NH(CH2)nNR<1>R<2>R<3>]<+>Y<->, and
wherein X<+>is selected from hydrogen, alkali metal, ammonium, and alkylammonium; n = 1 - 6; R\ R<Z>, and R<3>are independently selected from hydrogen, alkyls, and CS-C6cycloalkyls; and Y is independently selected from chloride, bromide, sulfate, hydrosulfate, acetate, propionate, and C1-C6alkylsulfonate.
An inkjet ink composition obtained from that dispersion and a method of making that dispersion.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2014/070457

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003205171 A1	06-11-2003	AT 485344 T	15-11-2010
		AU 2003234473 A1	11-11-2003
		CN 1665892 A	07-09-2005
		EP 1504064 A1	09-02-2005
		JP 4808958 B2	02-11-2011
		JP 2005524751 A	18-08-2005
		TW 200404873 A	01-04-2004
		US 2003205171 A1	06-11-2003
		US 2003213410 A1	20-11-2003
		WO 03095565 A1	20-11-2003
US 2002061947 A1	23-05-2002	NONE	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

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

(74)代理人 100173107
弁理士 胡田 尚則
(74)代理人 100128495
弁理士 出野 知
(74)代理人 100195213
弁理士 木村 健治
(72)発明者 ジンチイ シュイ
アメリカ合衆国, マサチューセッツ ０１８２１, ビレリカ, コンコード ロード １５７, キャボット コーポレイション
(72)発明者 アレクサンダー アイ. シャフノビッチ
アメリカ合衆国, マサチューセッツ ０１８２１, ビレリカ, コンコード ロード １５７, キャボット コーポレイション

Ｆターム(参考) 4J037 CC16 CC24 CC26 DD05 EE03 FF15
4J039 AD09 AE04 AE06 BE01 BE12 CA06 DA02 EA42 EA46 GA24