

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4593058号
(P4593058)

(45) 発行日 平成22年12月8日 (2010. 12. 8)

(24) 登録日 平成22年9月24日 (2010. 9. 24)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 B 67/10 (2006. 01)

C O 9 B 67/20 (2006. 01)

C O 9 B 67/46 (2006. 01)

C O 9 B 67/10

C O 9 B 67/20 A

C O 9 B 67/46 A

請求項の数 9 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2002-133054 (P2002-133054)	(73) 特許権者	398038580
(22) 出願日	平成14年5月8日 (2002. 5. 8)		ヒューレット・パッカード・カンパニー
(65) 公開番号	特開2002-338843 (P2002-338843A)		HEWLETT-PACKARD COMPANY
(43) 公開日	平成14年11月27日 (2002. 11. 27)		アメリカ合衆国カリフォルニア州パロアルト
審査請求日	平成16年5月19日 (2004. 5. 19)		ハノーバー・ストリート 3000
(31) 優先権主張番号	09/851659	(74) 代理人	100087642
(32) 優先日	平成13年5月8日 (2001. 5. 8)		弁理士 古谷 聡
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100076680
			弁理士 溝部 孝彦
前置審査		(74) 代理人	100121061
			弁理士 西山 清春

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 強塩基での処理及び置換による顔料の可溶化

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水溶液中に顔料を自己分散させる方法であって、

(a) ジアリーライド、アゾナフトール、ジアゾナフトール、及びジアゾジアリーライドから成る群より選択される顔料を準備するステップと、

(b) 前記顔料上に負の電荷を生じさせる少なくとも6の pK_a を有する塩基で前記顔料の表面を処理するステップと、

(c) 前記負の電荷を有する顔料を (1) アクリル酸及びその塩、メタクリル酸及びその塩、アクリル酸のアミド、メタクリル酸のアミド、ジアリルアルキルアンモニウムハロゲン化物、アクリル酸のヒドロキシルアミド、メタクリル酸のヒドロキシルアミド、N - ビニルピロリドン、1 - ビニルイミダゾール、ビニルピリジン、N - フェニルアミド、N - ビニルアミド、フェニルビニルスルホン、ポリエチレンオキシドアルケニルフェノール、ポリ不飽和ベタイン、ポリ不飽和スルホベタイン、ポリ不飽和アミンオキシド、ポリ不飽和酸及びその酸塩、スチレン及びその誘導体、スルホアルキルアクリレート及びその塩、スルホアルキルメタクリレート及びその塩、スルホアリールアクリレート及びその塩、スルホアリールメタクリレート及びその塩、ビニルスルホン酸及びその塩から成る群より選択され、マイケル付加反応により前記顔料上に親水性基を形成する第一の親水性分子、又は (2) 2 , 2 - ジクロロメチルフェニルスルホン、2 , 2 - ジクロロエチルフェニルスルホン、クロロメチルフェニルスルホン、クロロエチルフェニルスルホン、フェニル 2 - (メチルエチルスルファナート) エーテル、フェニル 2 - (メチルエチルスルファナー

ト) スルフィド、フェニル 2 - (メチルエチルスルファナート) スルホン、N - フェニル - N - 2 - (メチルスルファナート) エチルアミン、フェニル - (2 - クロロエチル) アミド、アミノ - 2 - エチルクロリド、フェニル 2 - (エチルスルファナート) エーテルナトリウム、フェニル 2 - (エチルスルファナート) スルフィドナトリウム、フェニル 2 - (エチルスルファナート) スルホンナトリウム、N - フェニル - N - 2 - (エチルスルファナート) エチルアミン、フェニルトリアジン、ベンジル化合物、 α - ハロケトン、 α - ハロケトカルボン酸、 α - ハロケトスルホン酸、及び α - ハロケトアルコールから成る群より選択され、求核置換反応して前記顔料上に親水性基を形成する第二の親水性分子の何れかと反応させるステップと、

からなる方法。

10

【請求項 2】

前記顔料が、ピグメントイエロー 74、ピグメントイエロー 17、ピグメントイエロー 12、ピグメントレッド 2 (C I # 1 2 2 1 0)、ピグメントレッド 13 (C I # 1 2 3 9 5)、ピグメントレッド 23 (C I # 1 2 3 5 5)、ピグメントレッド 222、ピグメントレッド 238、ピグメントブルー 25 (C I # 2 1 1 8 0)、及びピグメントバイオレット 25 (C I # 1 2 3 2 1) から成る群より選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記反応させるステップが、少なくとも 1 つの非プロトン性溶媒中において少なくとも 1 つの塩基の存在下で実施される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

20

ビヒクルと、請求項 1 に記載の方法で形成された塩基により安定化された顔料を含む着色剤とからなるインクジェットインク。

【請求項 5】

水と、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、ジオール、グリコールエーテル、ポリ (グリコール) エーテル、カプロラクタム、ホルムアミド、アセトアミド、及び長鎖アルコールから成る群より選択される少なくとも 1 つの水混和性共溶媒とを含んで成るビヒクルと、

請求項 1 に記載の方法で形成された塩基により安定化された顔料を含む着色剤とからなるインクジェットインク。

【請求項 6】

30

前記顔料が、前記インク中に 0 . 1 から 20 重量 % の範囲内の量で存在する、請求項 4 又は 5 に記載のインクジェットインク。

【請求項 7】

前記少なくとも 1 つの水混和性共溶媒が、炭素数 30 以下の第一脂肪族アルコール、炭素数 30 以下の第一芳香族アルコール、炭素数 30 以下の第二脂肪族アルコール、炭素数 30 以下の第二芳香族アルコール、炭素数 30 以下の 1 , 2 - アルコール、炭素数 30 以下の 1 , 3 - アルコール、炭素数 30 以下の 1 , ω - 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、ポリ (エチレングリコール) アルキルエーテル、ポリ (エチレングリコール) アルキルエーテルの高級な同族体、ポリ (プロピレングリコール) アルキルエーテル、ポリ (プロピレングリコール) アルキルエーテルの高級な同族体、N - アルキルカプロラクタム、未置換カプロラクタム、置換ホルムアミド、未置換ホルムアミド、置換アセトアミド、及び未置換アセトアミドから成る群より選択される、請求項 5 に記載のインクジェットインク。

40

【請求項 8】

前記少なくとも 1 つの水混和性共溶媒が、0 から 30 重量 % の範囲内の量で存在する、請求項 5 に記載のインクジェットインク。

【請求項 9】

前記インクが、殺生物剤、金属イオン封鎖剤、緩衝剤、粘度調節剤、及びインク調整用ポリマーから成る群より選択される少なくとも 1 つの添加剤をさらに含む、請求項 4 又は 5 に記載のインクジェットインク。

50

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は概してインクジェットインクに関し、より詳細には、顔料が可溶化されてなる顔料系インクに関する。

【0002】

【従来の技術】

インクジェットインクは、ビヒクル（１つ以上の水混和性有機共溶媒）と着色剤（１つ以上の水不溶性染料又は水溶性染料又は顔料）、及びそれらと一緒に使われる種々の添加剤（pH緩衝剤、液滴安定化剤、界面活性剤、殺生物剤等）の組み合わせから構成される。初期の研究は、その鮮明さの故に、水溶性染料に焦点を絞っていたが、より最近の研究は水不溶性着色剤である顔料に中心を置いている。これは顔料が水溶性染料と比較して、優れた耐水性と耐スミア（擦り汚れ）性を有することによる。

10

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

水中における顔料の可溶化は、難しい問題である。顔料は着色剤として、これまで染料が達成できなかった多くの達成可能な特質、即ち、耐水性、耐光性、及び格別に高い印刷品質をもたらすことができる。顔料に対する水可溶化ポリマーの非共有結合による付着は、顔料を水溶性にするための最も一般的な方法である。しかしながら、こうしたポリマーは時間が経つと顔料粒子から容易に離脱し、従って分散安定性の喪失をもたらすことになる。

20

【0004】

顔料を可溶化する最良の方法は、可溶化基を直接共有結合させることである。キャボット社は、カーボンブラック及びカラー顔料について、ジアゾ化反応によってこの方法を採用することに成功している。例えば、Belmontの米国特許第5554739号、Belmont等の米国特許第5571311号、Johnson等の米国特許第5922118号、PCT国際公開WO96/18695号及びPCT国際公開WO96/18696号を参照のこと。このジアゾ化反応は、幾つかの明確な利点をもっているが、また幾つかの欠点も有する。即ちジアゾ化は酸性溶液下で実行しなければならず、またジアゾニウム塩は芳香族アミンからしか作ることできない、といったことである。

30

【0005】

上記と同様の可溶化を異なる条件下で達成し、また自己分散性顔料の合成をより柔軟なものとすることができる、他の置換反応を見出すことが望ましい。こうした置換反応を生じさせるためには、顔料の表面上における具体的な化学作用を考慮しなければならない。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、水溶液中に顔料を分散させる方法が提供される。この方法は、

（a）アゾ基と、各々がこのアゾ基と共役的に結合したβ-ジケト構造又はヒドロキシル基を有することで識別される顔料を準備するステップと、

（b）顔料上に負の電荷を生じさせるのに十分な強度を有する塩基で顔料の表面を処理するステップと、及び

40

（c）かくして負の電荷を有する顔料を（１）炭素-炭素二重結合を含む少なくとも１つの官能基と、この炭素-炭素二重結合に対してα位にあるカルボニル基のような分極の大きな基とを有し、付加反応により顔料上に親水性基を形成する第一の親水性分子、又は（２）陰イオン性官能基、陽イオン性官能基、及び双性イオン官能基から成る群より選択される少なくとも１つの官能基と、少なくとも１つの脱離基とを有し、置換反応して顔料上に親水性基を形成する第二の親水性分子の何れかと反応させるステップとからなる。

【0007】

ステップ（c）における反応は、（１）マイケル付加反応と、（２）求核置換反応を包含している。（１）マイケル付加反応の場合、例示的な親水性分子は、ビニル、アクリレー

50

ト、メタクリレート、又はビニルスルホンなどを含む。(2) 求核置換反応の場合、例示的な適切な脱離基は、クロリド、スルフェート、エチルスルフェート、プロマイド、トシラート、又はメタンスルホネートなどを含む。

【0008】

処理された顔料は、水性インク中で比較的可溶性になり、従って顔料を分散させるための分散剤の必要性を排除する。

【0009】

さらに、本発明によればインクジェットインクも提供される。このインクジェットインクは、ピヒクルと着色剤とからなり、この着色剤が上記のような処理済みの顔料を含有する。

10

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の実施に関し、発明者が現時点でベストモードであるところの、本発明の特定の実施態様を参照して詳細に説明する。代替的な実施態様も、適宜簡単に記述する。

【0011】

本明細書における全ての濃度は、別途指示しない限り、重量パーセントで表す。全ての成分の純度は、インクジェットインクとして通常の商用に供される純度である。

【0012】

ある種の水不溶性顔料は、適当な溶媒中に入れられると、元の色が変化して溶媒中に完全に溶解することが知られている。

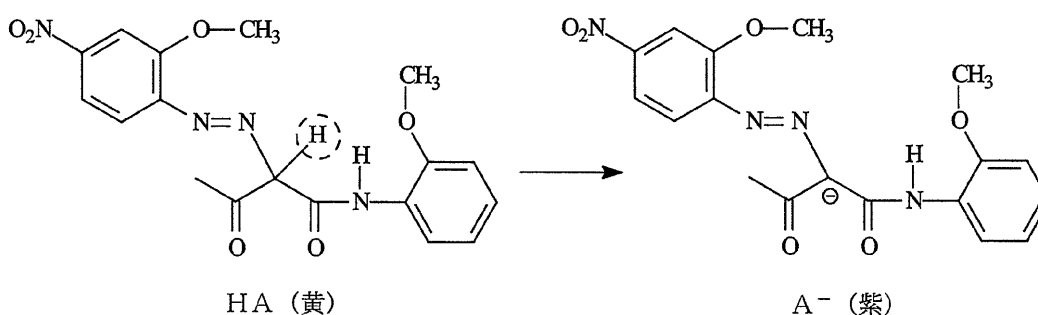
20

【0013】

例えば、水不溶性であるピグメントイエロー74 (PY74) が、溶媒としてメトキシシドイオンとアセトニトリルとを含む溶液に入れられると、PY74は黄色から紫色に変わり、アセトニトリルに完全に可溶になる。これに対応して、吸収スペクトル中に最大吸光波長の赤色へのシフトが見られる。2-スルホエチルメタクリレートを添加すると、紫色が消えて黄色が戻ってくる。この反応した、即ち変性された顔料は、水溶性である(光散乱測定で得られる粒径は、約100から200nmである)。

【0014】

【化1】



30

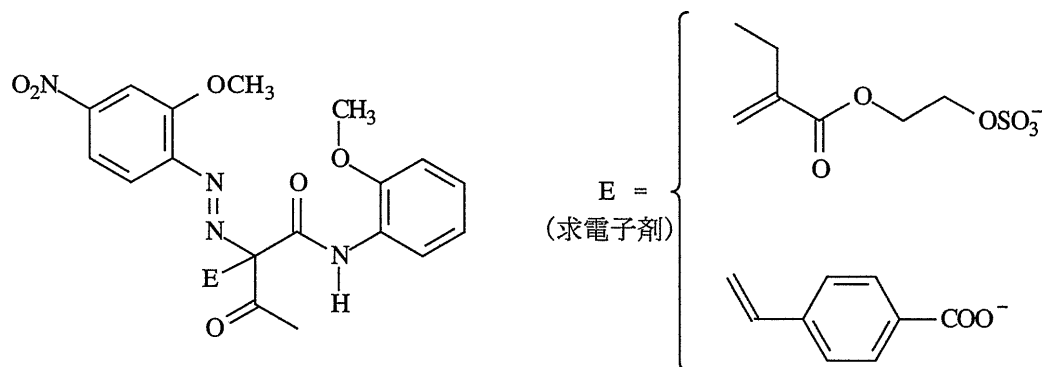
【0015】

陰イオンA⁻は、アセトニトリル中においてメトキシシドイオンでHA上の円で囲んだプロトン除去することにより、顔料HAから発生するものと推定している。HAの円で囲ったプロトンはかなり強力な酸であり、その陰イオンは、PY74のアゾ及びβ-ジケト構造によって安定化されている。この陰イオンは、アセトニトリルや、テトラヒドロフラン (THF) 及びトルエンのような不活性溶媒中でかなり安定のようである。その生成は、アセトニトリルの20重量%水溶液中ではかなり緩やかに現れる。アセトニトリル中では、この陰イオンはまた、メトキシシド中で4-(クロロメチル)安息香酸と反応する。

40

【0016】

【化2】



10

【 0 0 1 7 】

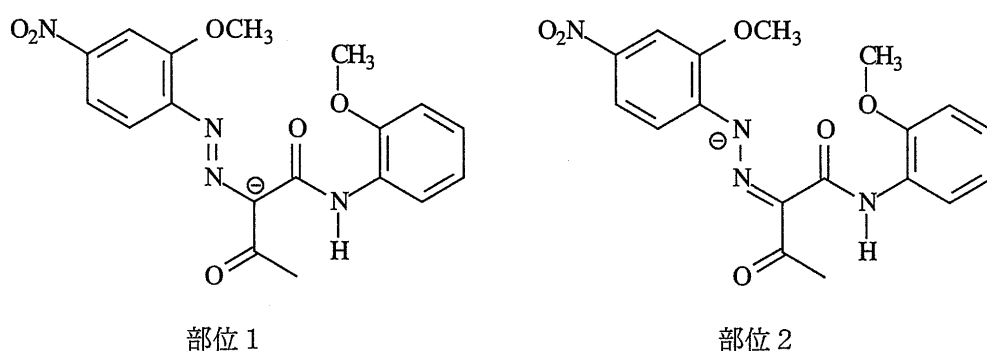
この方法は、次のタイプの構造を有する顔料粒子、即ちアゾ基と、各々がこのアゾ基と共役的に結合した β - ジケト構造又はヒドロキシル基を有する顔料粒子上へ可溶化基を付着させるための簡単な合成手法であると思われる。

【 0 0 1 8 】

可溶化基の共有結合的な付着は、この構造の 2 つの領域で起こり得る。

【 0 0 1 9 】

【 化 3 】



20

【 0 0 2 0 】

上の 2 つの構造式で示されることは、付着がカルボアニオンに対して、又はヒドラジンの陰イオン部分に対して起こり得るということである。元のヒドラゾンは酸性であり ($pK_a = 4.5$)、その基本的な陰イオン形態はヒドラジン陰イオンであると考えられる。従って、2 つの部位を置換に利用することができる。

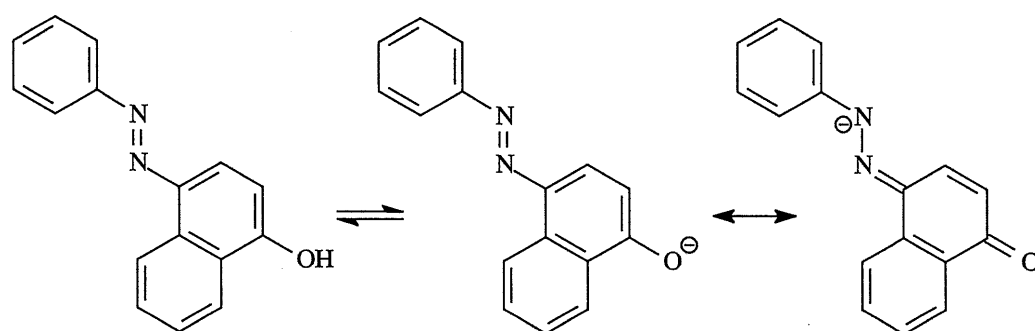
30

【 0 0 2 1 】

その他の種々のタイプの顔料も、たとえ β - ジケト構造を有していなくとも、置換を受けることができる。例えばフェナゾナフトールは、互変異性体で存在する。

【 0 0 2 2 】

【 化 4 】



40

【 0 0 2 3 】

置換は、上の構造式中に示された、2 つの陰イオン部位の何れかで起こり得る。

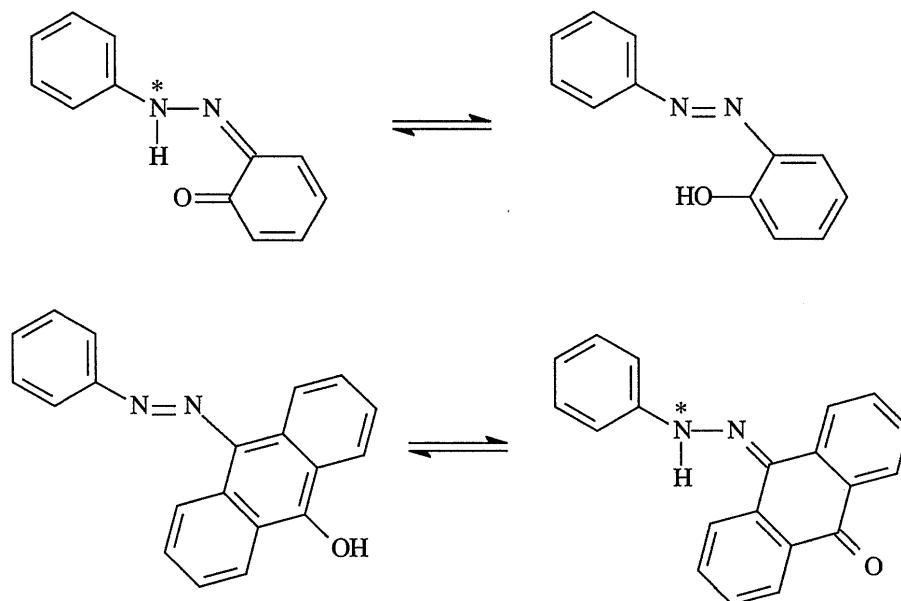
50

【 0 0 2 4 】

これらの互変異性体の存在についての根拠は、化合物の研究と、X線結晶分析に由来する。これらによれば、ヒドラゾンでは互変異性体の生成が優勢であることが明らかにされている。例えば以下の如きである。

【 0 0 2 5 】

【 化 5 】



10

20

式中、* は置換部位を示す。

【 0 0 2 6 】

従って、酸性のヒドラゾンのプロトン部位で行われる置換は、顔料粒子上への可溶化基の容易な配置を行うための、別の手法となりうる。

【 0 0 2 7 】

本発明によれば、アゾ基と、各々がこのアゾ基と共役的に結合したβ - ジケト構造又はヒドロキシル基を有する顔料は、最初に、顔料上に負の電荷を生じさせるのに十分な強度を有する塩基で処理する。典型的には、この負の電荷を生じさせるのに要する強度は、少なくとも6のpK_aを有する塩基を用いることによってもたらされる。

30

【 0 0 2 8 】

こうして負の電荷を有するようにされた顔料は次いで、(1)炭素 - 炭素二重結合を含む少なくとも1つの官能基と、この炭素 - 炭素二重結合に対してα位にあるカルボニル基とを有し、付加反応により前記顔料上に親水性基を形成する親水性分子、又は(2)陰イオン性官能基、陽イオン性官能基、及び双性イオン官能基から成る群より選択される少なくとも1つの官能基と、少なくとも1つの脱離基とを有し、置換反応して前記顔料上に親水性基を形成する親水性分子の何れかと反応させる。前者の反応はマイケル付加反応として知られており、後者の反応は求核置換反応として知られている。

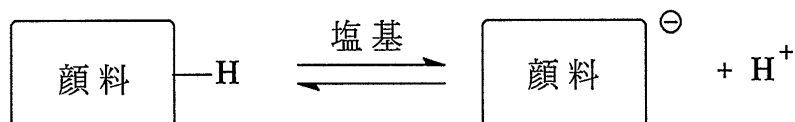
40

【 0 0 2 9 】

上記した顔料の塩基の反応は、模式的に次のように表すことができる。

【 0 0 3 0 】

【 化 6 】



【 0 0 3 1 】

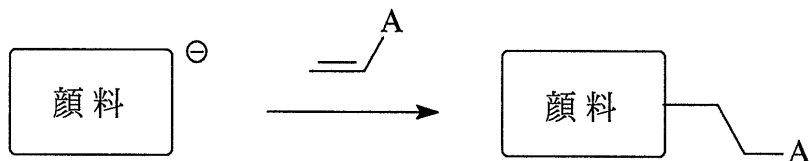
50

概略的に、本発明で用いられる二種の反応は、下記のように表される。

(1) マイケル付加反応

【0032】

【化7】



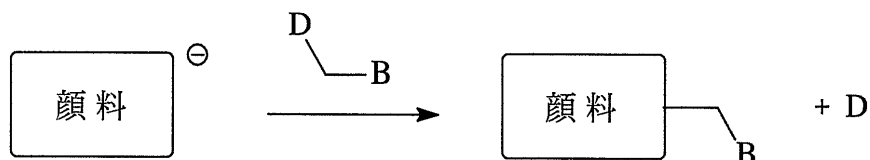
【0033】

10

(2) 求核置換反応

【0034】

【化8】



【0035】

式中、Dは脱離基である。適当な脱離基の例には、クロリド、スルフェート、エチルスルフェート、ブロマイド、トシラート、及びメタンサルホネートが含まれる。

20

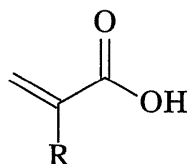
【0036】

マイケル付加反応のための可溶化基は、以下の(a)から(r)の1つ以上から選択される。

(a) アクリル酸及びメタクリル酸並びにそれらの塩

【0037】

【化9】



30

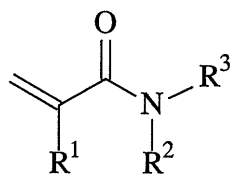
式中、RはH又はCH₃である。

【0038】

(b) アクリル酸及びメタクリル酸のアミド

【0039】

【化10】



40

式中、R¹はH又はCH₃、R²及びR³は各々独立してH又はC₁からC₃₀の基である。

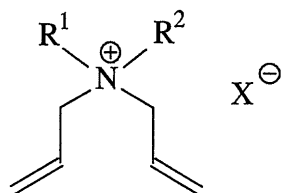
【0040】

(c) ジアリルジアルキルアンモニウムのハロゲン化物

【0041】

50

【化 1 1】



式中、 R^1 及び R^2 は各々独立して H 又は C_1 から C_{20} の基であり、 X^- は F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 SO_4^{-2} 又は PO_4^{-3} である。

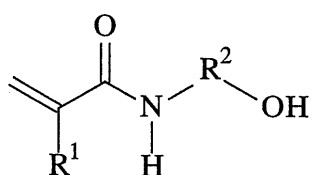
10

【0042】

(d) アクリル酸及びメタクリル酸のヒドロキシルアミド

【0043】

【化 1 2】



20

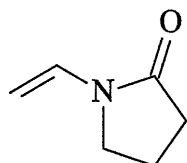
式中、 R^1 は H 又は CH_3 であり、 R^2 は C_1 から C_6 の基である。

【0044】

(e) N - ビニルピロリドン

【0045】

【化 1 3】



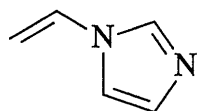
30

【0046】

(f) 1 - ビニルイミダゾール

【0047】

【化 1 4】



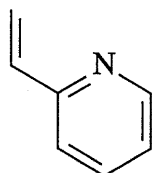
40

【0048】

(g) ビニルピリジン

【0049】

【化 1 5】



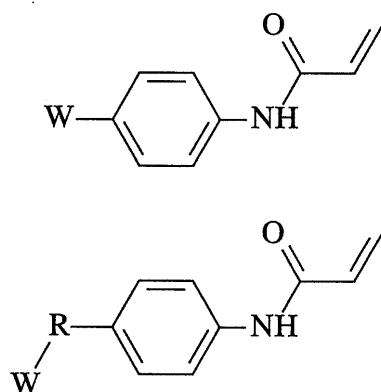
【0050】

50

(h) N - フェニルアミド

【 0 0 5 1 】

【 化 1 6 】



10

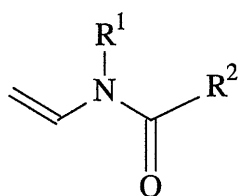
式中、W は SO_3^- 、 CO_2^- 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 、OH 又は NR_3^+ であり、R は C_1 から C_{30} の基である。

【 0 0 5 2 】

(i) N - ビニルアミド

【 0 0 5 3 】

【 化 1 7 】



式中、 R^1 及び R^2 は各々独立して H 又は C_1 から C_{15} の基である。

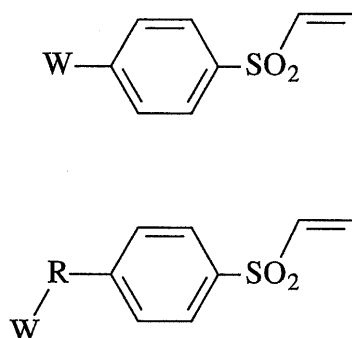
30

【 0 0 5 4 】

(j) フェニルビニルスルホン

【 0 0 5 5 】

【 化 1 8 】



40

式中、W は SO_3^- 、 CO_2^- 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 又は OH であり、R は C_1 から C_{30} の基である。

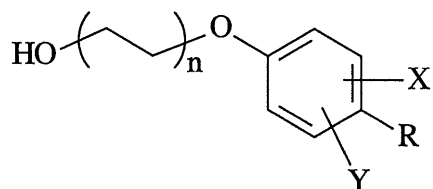
【 0 0 5 6 】

(k) ポリエチレンオキシドアルケニルフェノール

50

【 0 0 5 7 】

【 化 1 9 】



式中、X 及び Y は各々独立して H 又は HC=CH、

R は C₁ から C₃₀ の基であり、

n は 1 から 100 の整数である。

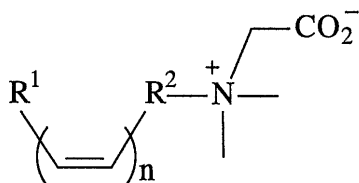
10

【 0 0 5 8 】

(1) ポリ不飽和ペタイン

【 0 0 5 9 】

【 化 2 0 】



20

式中、R¹ 及び R² は各々独立して C₁ から C₅₀ の基であり、

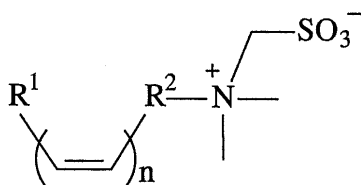
n は 1 から 10 の整数である。

【 0 0 6 0 】

(m) ポリ不飽和スルホペタイン

【 0 0 6 1 】

【 化 2 1 】



30

式中、R¹ 及び R² は各々独立して C₁ から C₅₀ の基であり、

n は 1 から 10 の整数である。

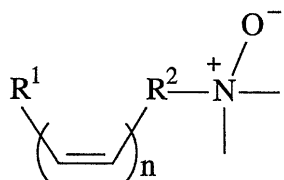
40

【 0 0 6 2 】

(n) ポリ不飽和アミンオキシド

【 0 0 6 3 】

【 化 2 2 】



式中、 R^1 及び R^2 は各々独立して C_1 から C_{50} の基であり、
 n は 1 から 10 の整数である。

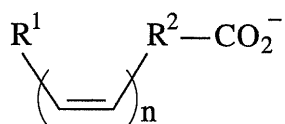
10

【 0 0 6 4 】

(o) ポリ不飽和酸及びその酸性塩

【 0 0 6 5 】

【 化 2 3 】



式中、 R^1 及び R^2 は各々独立して C_1 から C_{50} の基であり、
 n は 1 から 10 の整数である。

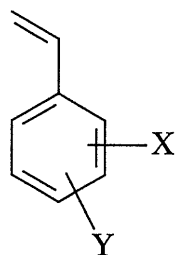
20

【 0 0 6 6 】

(p) スチレン及びその誘導体

【 0 0 6 7 】

【 化 2 4 】



30

式中、 X 及び Y は各々独立して H 、 NH_2 、 SO_3H 、 OCH_3 又は
 C_1 から C_{10} の基である。

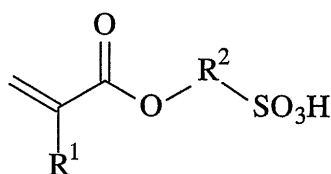
【 0 0 6 8 】

(q) スルホアルキル (アリール) アクリレート及びメタクリレート並びにそれらの塩

【 0 0 6 9 】

40

【 化 2 5 】



式中、 R^1 は H 又は CH_3 、 R^2 は C_1 から C_{30} のアルキル又はア
 リール又はアリールアルキル基である。

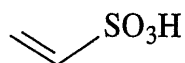
50

【 0 0 7 0 】

(r) ビニルスルホン酸及びその塩

【 0 0 7 1 】

【 化 2 6 】



【 0 0 7 2 】

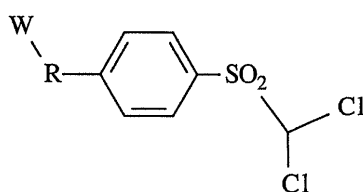
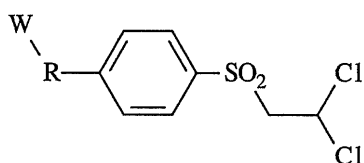
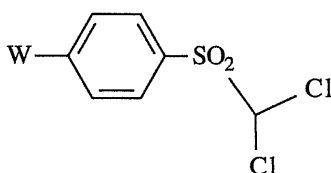
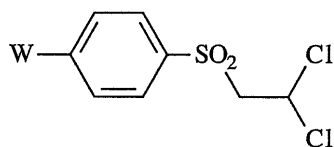
求核置換反応のための可溶化基は、以下の (a) から (i) の 1 つ以上から選択される。

(a) 2, 2 - ジクロロ (メ) エチルフェニルスルホン

10

【 0 0 7 3 】

【 化 2 7 】



20

式中、W は SO_3^- 、 CO_2^- 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 、OH 又は NR_3^+ であり、R は C_1 から C_{30} の基である。

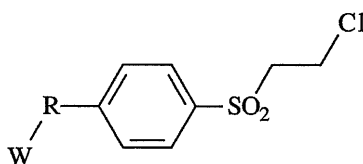
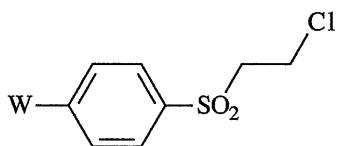
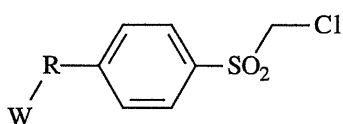
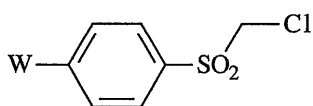
【 0 0 7 4 】

(b) クロロ (メ) エチルフェニルスルホン

【 0 0 7 5 】

30

【 化 2 8 】



40

式中、W は SO_3^- 、 CO_2^- 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 、OH 又は NR_3^+ であり、R は C_1 から C_{30} の基である。

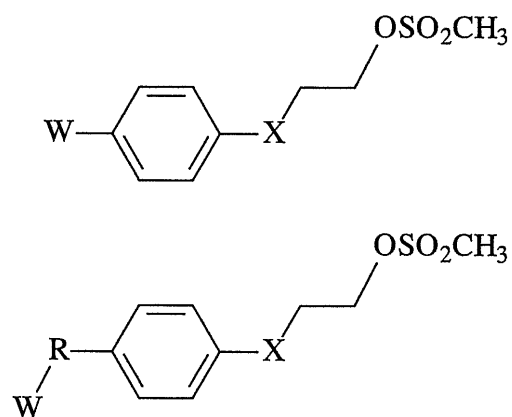
【 0 0 7 6 】

(c) フェニル 2 - (メチルエチルスルファナート) エーテル、フェニル 2 - (メチルエチルスルファナート) スルフィド、フェニル 2 - (メチルエチルスルファナート) スルホン、N - フェニル - N - 2 - (メチルスルファナート) エチルアミン

50

【 0 0 7 7 】

【 化 2 9 】



10

式中、X は O、S、 SO_2 又は NHO、

W は SO_3^- 、 CO_2^- 、 $N(CH_3)_2O$ 、OH 又は NR_3^+ 、

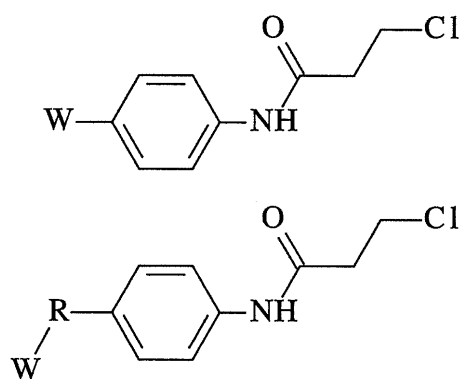
R は C_1 から C_{30} の基である。

【 0 0 7 8 】

(d) フェニル - (2 - クロロエチル) アミド

【 0 0 7 9 】

【 化 3 0 】



30

式中、W は SO_3^- 、 CO_2^- 、 $N(CH_3)_2O$ 、OH 又は NR_3^+ 、

R は C_1 から C_{30} の基である。

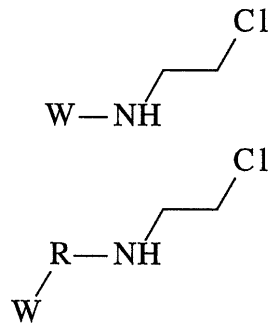
【 0 0 8 0 】

(e) アミノ - 2 - エチルクロリド

【 0 0 8 1 】

【 化 3 1 】

40



10

式中、W は SO_3^- 、 CO_2^- 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 、OH 又は NR_3^+ 、

R は C_1 から C_{30} の基である。

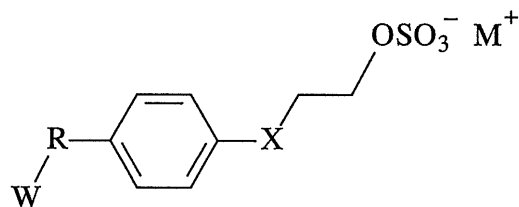
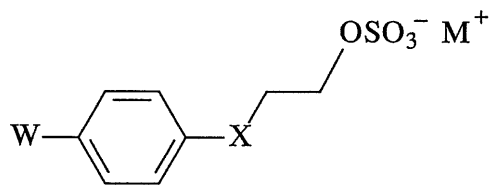
【 0 0 8 2 】

(f) ナトリウムフェニル 2 - (エチルスルファナート) エーテル、フェニル 2 - (エチルスルファナート) 硫化ナトリウム、ナトリウムフェニル 2 - (エチルスルファナート) スルホン、N - フェニル - N - 2 - (エチルスルファナート) エチルアミン

【 0 0 8 3 】

【 化 3 2 】

20



30

式中、X は O、S、 SO_2 又は NHO、

W は SO_3^- 、 CO_2^- 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 、OH 又は NR_3^+ 、

R は C_1 から C_{30} の基、

M^+ は Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ 、

$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$ などである。

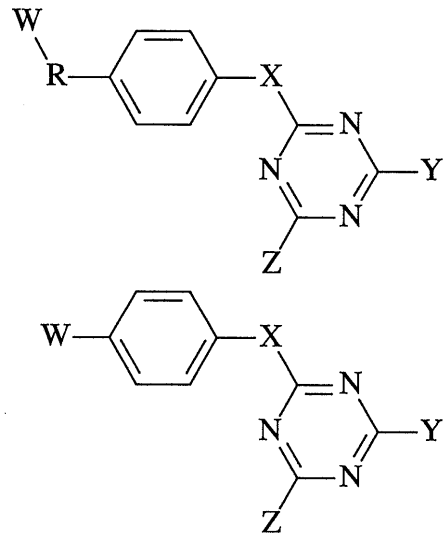
【 0 0 8 4 】

(g) フェニルトリアジン

【 0 0 8 5 】

【 化 3 3 】

40



10

式中、X は O、S、SO₂ 又は NH、
 Y 又は Z は H、Cl、F 又は Br、
 W は SO₃⁻、CO₂⁻、N(CH₃)₂O 又は OH、
 R は C₁ から C₃₀ の基である。

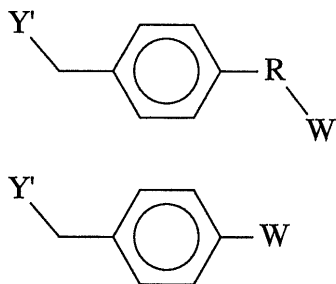
20

【 0 0 8 6 】

(h) ベンジル化合物

【 0 0 8 7 】

【 化 3 4 】



30

式中、R は C₁ から C₃₀ の基、
 W は SO₃⁻、CO₂⁻、N(CH₃)₂O 又は OH、
 Y' は Cl、F、Br、OSO₂CH₃ 又は OSO₂C₆H₄-CH₃ である。

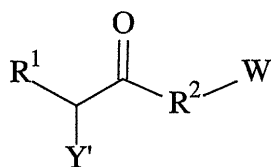
40

【 0 0 8 8 】

(i) α - ハロケトン、α - ハロケトカルボン酸、α - ハロケトスルホン酸、α - ハロケトアミンオキシド、及び α - ハロケトアルコール

【 0 0 8 9 】

【 化 3 5 】



式中、 R^1 及び R^2 は各々独立しては C_1 から C_{30} の基、

W は SO_3^- 、 CO_2^- 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 、又は OH 、

Y' は Cl 、 F 、 Br 、 OSO_2CH_3 又は $\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ である。

10

【0090】

上記した陰イオンの対イオンとなる陽イオンには、限定するものではないが、ジメチルアンモニウムイオン、トリメチルアンモニウムイオン、ジプロピルアンモニウムイオン、及びテトラメチルアンモニウムイオンのような、普通のアンモニウムイオン、並びにナトリウム、カリウム、及びリチウムのようなアルカリイオンなどが含まれる。上記した陽イオンの対イオンとなる陰イオンには、限定するものではないが、ハロゲン化物イオン、硝酸塩イオン、リン酸塩イオン、スルホン酸アリール又はアレーンイオン、カルボン酸塩イオン、炭酸塩イオン、重炭酸塩イオン、ホウ酸塩イオン、四ホウ酸塩イオン、四フッ化ホウ素酸塩イオン、メタンスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオン、亜リン酸塩イオン、ホスホン酸塩イオン、ヘキサフルオロホスホン酸塩イオン、ホスフィンイオン、フェノラートイオン、過塩素酸塩イオン、タングステン酸塩イオン、モリブデン酸塩イオン、水酸化物イオン、硫酸塩イオン、及びケイ酸塩イオンが含まれる。

20

【0091】

本発明のインクジェットインクを調合する際、1つ以上の共溶媒をビヒクル中に用いてもよい。こうした共溶媒は実質的に水混和性である。この発明の実施に用いられる共溶媒の種類には、限定するものではないが、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、ジオール、グリコールエーテル、ポリ(グリコール)エーテル、カプロラクタム、ホルムアミド、アセトアミド、及び長鎖アルコールなどがある。この発明の実施に用いられる化合物の例には、限定するものではないが、炭素数30以下の第一脂肪族アルコール、炭素数30以下の第一芳香族アルコール、炭素数30以下の第二脂肪族アルコール、炭素数30以下の第二芳香族アルコール、炭素数30以下の1,2-アルコール、炭素数30以下の1,3-アルコール、炭素数30以下の1,ω-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、ポリ(エチレングリコール)アルキルエーテル、ポリ(エチレングリコール)アルキルエーテルの高級な同族体、ポリ(プロピレングリコール)アルキルエーテル、ポリ(プロピレングリコール)アルキルエーテルの高級な同族体、N-アルキルカプロラクタム、未置換カプロラクタム、置換ホルムアミド、未置換ホルムアミド、置換アセトアミド、及び未置換アセトアミドがある。この発明の実施に好ましく用いられる共溶媒の特定例としては、限定するものではないが、N-メチルピロリドン、1,5-ペンタジオール、2-ピロリドン、ジエチレングリコール、1,3-(2-メチル)-プロパジオール、1,3,5-(2-メチル)-ペンタントリオール、テトラメチレンスルホン、3-メトキシ-3-メチルブタノール、グリセロール、及び1,2-アルキルジオールがある。共溶媒の濃度は0から約30重量%、好ましくは約3から15重量%の範囲にある。

30

40

【0092】

本発明の実施において適切に用いられる顔料は、アゾ基と、各々がアゾ基と共役的に結合したβ-ジケト構造又はヒドロキシル基を有することで識別される。そのような顔料の種の例としては、ジアリーライド、アゾナフトール、ジアゾナフトール、及びジアゾジアリーライドを含む。具体的な例は、限定するものではないが、下記を含んでいる。

【0093】

50

ピグメントイエロー 74 (サンケミカル社から入手可能)、ピグメントイエロー 17 (チバガイギーピグメンツ社から入手可能)、ピグメントイエロー 12 (大日本インキ社から入手可能)、ピグメントレッド 2 (C I # 1 2 2 1 0、チバガイギーピグメンツ社から入手可能)、ピグメントレッド 13 (C I # 1 2 3 9 5)、ピグメントレッド 23 (C I # 1 2 3 5 5、チバガイギーピグメンツ社から入手可能)、ピグメントレッド 222、ピグメントレッド 238、ピグメントブルー 25 (C I # 2 1 1 8 0)、及びピグメントバイオレット 25 (C I # 1 2 3 2 1)。

【0094】

インクジェットインク中の可溶化顔料の濃度は、約 0.1 から 20 重量%の範囲内にあり、好ましくは約 0.5 から 10 重量%の範囲内にある。

10

【0095】

本発明の実施に有用なインクの典型的調合は、約 3 から 12 重量%の少なくとも 1 つの水混和性有機共溶媒、約 2 から 8 重量%の処理された顔料、及びバランス量の水を含む。

【0096】

インクの製造に当たっては、上述の成分を組み合わせ、機械的に攪拌するか又は低電力音波処理を利用して混合させる。

【0097】

本発明の要件と矛盾せずに、各種の添加剤をインクに採用して、特定用途向けにインク組成物の性質を最適化させることができる。例えば、当業者に周知のように、殺生物剤をインク組成物中に用いて微生物の成長を阻害してもよく、EDTAのような金属イオン封鎖剤を含有させて重金属不純物の有害な影響を排除してもよく、またインクのpHを制御するのに緩衝剤を使用してもよい。粘度調節剤及び他のアクリル系又は非アクリル系ポリマーのような、他の既知の添加剤を添加して、吐出されるインク液滴の調整のような、インク組成物の様々な性質を望み通りに改質することができる。

20

【0098】

【発明の効果】

以上のように本発明は、顔料粒子の表面にある酸性の強いプロトンを水溶性基に置換することによって、ある種の顔料を可溶化する技術を提供する。

【0099】

本発明の技術は、実行がかなり容易である。本発明者らはこの技術を試験管中で実施した。この技術は、非プロトン性溶媒中で、広範囲の塩基を用いることができる。こうした塩基には、限定するものではないが、水酸化カリウム又はナトリウム、ナトリウム又はカリウム金属、水素化ナトリウム、リチウムジイソプロピルアミド、カリウムt-ブトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムイソプロポキシド、t-ブチルアミン、ピペリジン、「プロトンスポンジ」(水素を抽出するための部位が1より多いもの)等が含まれる。非プロトン性溶媒には、限定するものではないが、置換アミド溶媒(例えばジメチルホルムアミド、ジイソプロピルホルムアミド、及びジブチルホルムアミド)、スルホキシド(例えばスルホラン)、ニトリル(例えばアセトニトリル)、エーテル(例えばテトラヒドロフラン及びジメトキシエタン)、及び炭化水素(例えばベンゼン、トルエン、及び脂肪族炭化水素)などがある。

30

40

【0100】

本発明の処理済み顔料は、特にインクジェット印刷において有用性を見出すものと期待される。

【0101】

以下に本発明の実施態様を記載する。

1 水溶液中に顔料を自己分散させる方法であって、

(a) アゾ基と、各々が前記アゾ基と共役的に結合したβ-ジケト構造又はヒドロキシル基を有することで識別される顔料を準備するステップと、

(b) 前記顔料上に負の電荷を生じさせるのに十分な強度を有する塩基で前記顔料の表面を処理するステップと、及び

50

(c) 前記負の電荷を有する顔料を(1)炭素-炭素二重結合を含む少なくとも1つの官能基と、この炭素-炭素二重結合に対して α 位にあるカルボニル基とを有し、付加反応により前記顔料上に親水性基を形成する第一の親水性分子、又は(2)陰イオン性官能基、陽イオン性官能基、及び双性イオン官能基から成る群より選択される少なくとも1つの官能基と、少なくとも1つの脱離基とを有し、置換反応して前記顔料上に親水性基を形成する第二の親水性分子の何れかと反応させるステップとからなる方法。

2 前記塩基が少なくとも6の pK_a を有する、上記1の方法。

3 前記反応がマイケル付加反応からなり、前記第一の親水性分子が、アクリル酸及びその塩、メタクリル酸及びその塩、アクリル酸のアミド、メタクリル酸のアミド、ジアリルアルキルアンモニウムのハロゲン化物、アクリル酸のヒドロキシルアミド、メタクリル酸のヒドロキシルアミド、N-ビニルピロリドン、1-ビニルイミダゾール、ビニルピリジン、N-フェニルアミド、N-ビニルアミド、フェニルビニルスルホン、ポリエチレンオキシドアルケニルフェノール、ポリ不飽和ベタイン、ポリ不飽和スルホベタイン、ポリ不飽和アミノオキシド、ポリ不飽和酸及びその酸性塩、スチレン及びその誘導体、スルホアルキルアクリレート及びその塩、スルホアルキルメタクリレート及びその塩、スルホアリールアクリレート及びその塩、スルホアリールメタクリレート及びその塩、ビニルスルホン酸及びその塩から成る群より選択される、上記1の方法。

4 前記反応が求核置換反応からなり、前記第二の親水性分子が、2,2-ジクロロメチルフェニルスルホン、2,2-ジクロロエチルフェニルスルホン、クロロメチルフェニルスルホン、クロロエチルフェニルスルホン、フェニル2-(メチルエチルスルファナート)エーテル、フェニル2-(メチルエチルスルファナート)スルフィド、フェニル2-(メチルエチルスルファナート)スルホン、N-フェニル-N-2-(メチルスルファナート)エチルアミン、フェニル-(2-クロロエチル)アミド、アミノ-2-エチルクロリド、フェニル2-(エチルスルファナート)エーテルナトリウム、フェニル2-(エチルスルファナート)スルフィドナトリウム、フェニル2-(エチルスルファナート)スルホンナトリウム、N-フェニル-N-2-(エチルスルファナート)エチルアミン、フェニルトリアジン、ベンジル化合物、 α -ハロケトン、 α -ハロケトカルボン酸、 α -ハロケトスルホン酸、及び α -ハロケトアルコールから成る群より選択される、上記1の方法。

5 前記顔料が、ジアリーライド、アゾナフトール、ジアゾナフトール、及びジアゾジアリーライドから成る群より選択される、上記1の方法。

6 前記顔料が、ピグメントイエロー74、ピグメントイエロー17、ピグメントイエロー12、ピグメントレッド2(CI#12210)、ピグメントレッド13(CI#12395)、ピグメントレッド23(CI#12355)、ピグメントレッド222、ピグメントレッド238、ピグメントブルー25(CI#21180)、及びピグメントバイオレット25(CI#12321)から成る群より選択される、上記5の方法。

7 前記反応が、少なくとも1つの非プロトン性溶媒中において少なくとも1つの塩基の存在下で実施される、上記1の方法。

8 ビヒクルと、上記1の方法で形成された塩基で安定化された顔料を含む着色剤とからなるインクジェットインク。

9 前記顔料が、前記インク中に約0.1から20重量%の範囲内の量で存在する、上記8のインクジェットインク。

10 前記ビヒクルが、水と、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、ジオール、グリコールエーテル、ポリ(グリコール)エーテル、カプロラクタム、ホルムアミド、アセトアミド、及び長鎖アルコールから成る群より選択される少なくとも1つの水混和性共溶媒を含む、上記8のインクジェットインク。

11 前記少なくとも1つの水混和性共溶媒が、炭素数30以下の第一脂肪族アルコール、炭素数30以下の第一芳香族アルコール、炭素数30以下の第二脂肪族アルコール、炭素数30以下の第二芳香族アルコール、炭素数30以下の1,2-アルコール、炭素数30以下の1,3-アルコール、炭素数30以下の1, ω -アルコール、エチレングリコー

10

20

30

40

50

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、ポリ（エチレングリコール）アルキルエーテル、ポリ（エチレングリコール）アルキルエーテルの高級な同族体、ポリ（プロピレングリコール）アルキルエーテル、ポリ（プロピレングリコール）アルキルエーテルの高級な同族体、N - アルキルカプロラクタム、未置換カプロラクタム、置換ホルムアミド、未置換ホルムアミド、置換アセトアミド、及び未置換アセトアミドから成る群より選択される、上記 10 のインクジェットインク。

12 前記少なくとも 1 つの水混和性共溶媒が、0 から約 30 重量%の範囲内の量で存在する、上記 10 のインクジェットインク。

13 前記インクが、殺生物剤、金属イオン封鎖剤、緩衝剤、粘度調節剤、及びインク調整用ポリマーから成る群より選択される少なくとも 1 つの添加剤をさらに含む、上記 8 のインクジェットインク。

フロントページの続き

(72)発明者 ジョン・アール・モファット

アメリカ合衆国オレゴン州 9 7 3 3 0 , コーバリス , フェア・オークス・ドライブ・ 5 7 5 5

(72)発明者 ジョセフ・ダブリュー・ツァン

アメリカ合衆国オレゴン州 9 7 3 3 0 , コーバリス , ノースウエスト・エリザベス・ドライブ・ 5
1 5

審査官 岩井 好子

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 0 9 5 9 8 7 (J P , A)

特開 2 0 0 0 - 0 5 3 9 0 2 (J P , A)

特開平 1 0 - 1 1 0 1 1 0 (J P , A)

特開平 1 0 - 1 1 0 1 1 1 (J P , A)

特開平 1 0 - 1 1 0 1 2 9 (J P , A)

特開平 1 0 - 1 1 0 1 1 4 (J P , A)

特表 2 0 0 0 - 5 1 3 3 9 6 (J P , A)

国際公開第 0 1 / 0 6 2 8 6 2 (W O , A 1)

特開 2 0 0 2 - 3 2 7 1 4 4 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 2 7 5 3 8 7 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 0 2 0 6 7 3 (J P , A)

特開平 0 4 - 2 2 4 8 7 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09B 67/10

C09B 67/20

C09B 67/46

CA/REGISTRY(STN)