

(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2007-505189

(P2007-505189A)

(43) 公表日 平成19年3月8日(2007.3.8)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>C09D 11/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 9 D	11/00	2 C O 5 6
<b>B41M 5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B 4 1 M	5/00	2 H 1 8 6
<b>B41J 2/01</b>	<b>(2006.01)</b>	B 4 1 J	3/04	4 J O 3 9
			1 O 1 Y	
			1 O 1 Z	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2006-526212 (P2006-526212)	(71) 出願人	390023674
(86) (22) 出願日	平成16年9月3日 (2004.9.3)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(85) 翻訳文提出日	平成18年3月8日 (2006.3.8)		アンド・カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/028917		E. I. DU PONT DE NEMO
(87) 国際公開番号	W02005/026272		URS AND COMPANY
(87) 国際公開日	平成17年3月24日 (2005.3.24)		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(31) 優先権主張番号	60/501, 482		ントン、マーケット・ストリート 100
(32) 優先日	平成15年9月8日 (2003.9.8)		7
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100077481
			弁理士 谷 義一
		(74) 代理人	100088915
			弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェットインク、インクセットおよび印刷の方法

## (57) 【要約】

本発明は、ポリアゼチジニウム基含有成分を含むインクジェットインク、このインクを含む種々のインクセットであって、少なくとも1種の共反応性インクを有する1種のインクセットを含むインクセット、および前記インクおよびインクセットで印刷する方法に関する。インクを基材上に印刷する時、ポリアゼチジニウム基は化学的に反応して、印刷された画像の耐久性を強化することが可能である。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

水性ビヒクルと前記水性ビヒクルに分散および／または溶解したアゼチジニウム基含有成分を含む水性インクジェットインクであって、前記アゼチジニウム基含有成分が、分子当たり平均で少なくとも 2 個のアゼチジニウム基を有するモノマー分子、オリゴマー分子若しくはポリマー分子又はそれらの 1 つまたは複数の混合物を含むことを特徴とする水性インクジェットインク。

## 【請求項 2】

25 で約 20 ダイン / cm ～ 約 70 ダイン / cm の範囲内の表面張力および 25 で 30 cP 以下の粘度を有することを特徴とする請求項 1 に記載の水性インクジェットインク。 10

## 【請求項 3】

25 で約 7 cP 未満の粘度を有することを特徴とする請求項 2 に記載の水性インクジェットインク。

## 【請求項 4】

前記水性ビヒクルに分散および／または溶解した着色剤を更に含むことを特徴とする請求項 1 に記載の水性インクジェットインク。

## 【請求項 5】

前記着色剤が高分子分散剤により前記水性ビヒクルに分散されていることを特徴とする請求項 4 に記載の水性インクジェットインク。 20

## 【請求項 6】

前記高分子分散剤がアゼチジニウム基含有成分を含むことを特徴とする請求項 5 に記載の水性インクジェットインク。

## 【請求項 7】

前記インクが結合剤添加剤としてアゼチジニウム基含有成分を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の水性インクジェットインク。

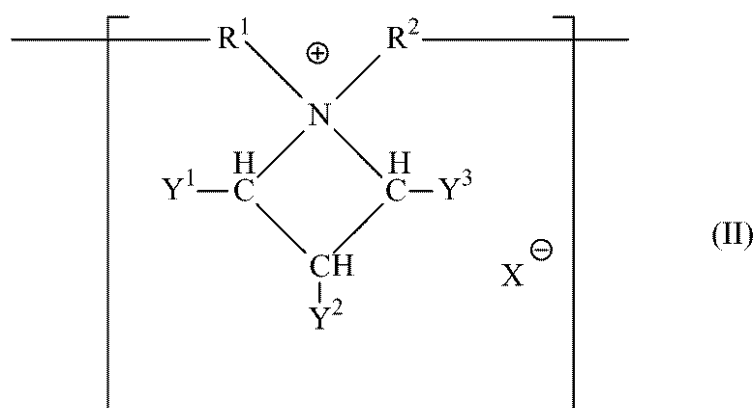
## 【請求項 8】

着色剤を含有しないことを特徴とする請求項 1 に記載の水性インクジェットインク。

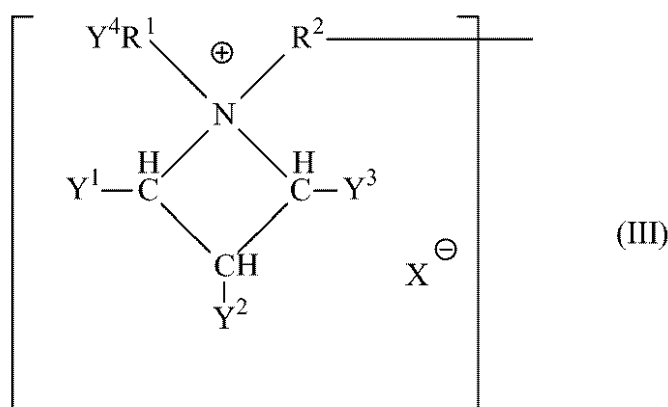
## 【請求項 9】

前記アゼチジニウム基が式 ( I I )、式 ( I I I ) 30

## 【化 1】



10



20

( 式中、

R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は独立して 1 ~ 6 個の炭素原子を有するアルキレン基であり、

X はアニオン対イオンであり、

30

Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup> および Y<sup>3</sup> はそれぞれ独立して水素、ヒドロキシル、ハロ、アルコキシ、アルキル、アミノ、カルボキシ、アセトキシ、シアノおよびスルフヒドリルからなる群から選択され、

Y<sup>4</sup> は末端基である )

およびそれらの混合物からなる群から選択された少なくとも 2 個の基を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の水性インクジェットインク。

## 【請求項 10】

少なくとも 3 種の異なる着色インクを含むインクセットであって、前記インクの少なくとも 1 種が着色剤およびアゼチジニウム基含有成分を中に分散および / または溶解させた水性ビヒクルを含む水性インクジェットインクであり、前記アゼチジニウム基含有成分が、分子当たり平均で少なくとも 2 個のアゼチジニウム基を有するモノマー分子、オリゴマー分子若しくはポリマー分子又はそれらの 1 つまたは複数の混合物を含むことを特徴とするインクセット。

40

## 【請求項 11】

少なくとも 3 種の異なる着色インクを含むインクセットであって、水性ビヒクルと前記水性ビヒクルに分散および / または溶解したアゼチジニウム基含有成分とを含む水性インクジェットインクを更に含み、前記アゼチジニウム基含有成分が、分子当たり平均で少なくとも 2 個のアゼチジニウム基を有するモノマー分子、オリゴマー分子若しくはポリマー分子又はそれらの 1 つまたは複数の混合物を含むことを特徴とするインクセット。

## 【請求項 12】

50

少なくとも２種のインクを含むインクセットであって、  
前記インクの少なくとも１種が第１の水性ビヒクルと前記第１の水性ビヒクルに分散および／または溶解したアゼチジニウム基含有成分とを含む第１の水性インクジェットインクであり、前記アゼチジニウム基含有成分が、分子当たり平均で少なくとも２個のアゼチジニウム基を有するモノマー分子、オリゴマー分子若しくはポリマー分子又はそれらの１つまたは複数の混合物を含み、

少なくとも１種の他のインクが第２の水性ビヒクルと前記第２の水性ビヒクルに分散および／または溶解した共反応性化学種とを含む第２の水性インクジェットインクであり、前記共反応性化学種がポリアゼチジニウム基と反応性の１つまたは複数の部分を含むことを特徴とするインクセット。

10

【請求項１３】

前記第２の水性インクジェットインクが着色剤を更に含むことを特徴とする請求項１２に記載のインクセット。

【請求項１４】

前記第１の水性インクが着色剤を含有しないことを特徴とする請求項１３に記載のインクセット。

【請求項１５】

少なくとも３種の異なる着色インクジェットインクを含み、  
前記異なる着色インクジェットインクの少なくとも１種が第２の水性インクジェットインクであり、

20

前記異なる着色インクジェットインクの少なくとも１種は、その中に分散および／または溶解させている第３の水性ビヒクルと、着色剤と、ポリアゼチジニウム基と反応性の１つまたは複数の部分を含む共反応性化学種とを含む第３の水性インクジェットインクであり、

前記異なる着色インクジェットインクの少なくとも１種は、その中に分散および／または溶解させている第４の水性ビヒクルと、着色剤と、ポリアゼチジニウム基と反応性の１つまたは複数の部分を含む共反応性化学種とを含む第４の水性インクジェットインクであることを特徴とする請求項１４に記載のインクセット。

【請求項１６】

基材上にインクジェット印刷する方法であって、  
(a) デジタルデータ信号に応答するインクジェットプリンタを準備する工程、  
(b) 印刷される基材を前記プリンタに装填する工程、  
(c) 請求項１～９のいずれか１項に記載のインクまたは請求項１０～１５のいずれか１項に記載のインクジェットインクセットを前記プリンタに装填する工程および、  
(d) デジタルデータ信号に応答して前記インクまたは前記インクジェットインクセットを用いて前記基材上に印刷する工程、  
を含むことを特徴とする方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

40

本発明は、ポリアゼチジニウム基含有化合物を結合剤添加剤として含むインクジェットインク、このインクと第２の共反応性インクを含むインクセット、ならびにインクおよびインクセットで印刷する方法に関する。インクセットの共反応性成分は、インクを基材上に印刷する時に化学的に反応して、印刷された画像の耐久性を強化する。

【背景技術】

【０００２】

インクジェット印刷は、インクの小滴が紙などのプリント媒体上に沈着して所望の画像を形成する非衝撃印刷プロセスである。小滴は、マイクロプロセッサによって発生した電気信号に応答してプリントヘッドから噴出される。こうした記録において用いられるインクは、例えば、良好な分散安定性、噴出安定性および媒体への良好な定着を含む厳しい

50

要求を受ける。

【0003】

インクジェットプリンタは低コストで高品質の印刷を提供し、レーザープリンタなどの他のタイプのプリンタに対する普及している代替方法になってきた。しかし、インクジェットプリンタは、現在、レーザープリンタの速度およびレーザー印刷された画像の耐久性に匹敵することができない。耐久性が増したインクジェットプリントは非常に有利である。

【0004】

米国特許公報（特許文献1）には、1つのペンが水性ビヒクル中で塩化アルミニウムを含み、第2のペンが水性ビヒクル中でカルボキシメチルセルロース（CMC）と合わせて着色インクを含む2ペン構成が記載されている。基材上で一緒に噴出した時、CMCの不溶性塩が形成され、保護被膜を生じさせる。プリントは非常に耐水性であることが報告された。

10

【0005】

米国特許公報（特許文献2）には、アジリジンを含む第1の液体およびアジリジンと反応性のポリマーを含む第2の液体を基材に逐次に被着させ、よってアジリジン-架橋ポリマーを形成させるインクジェット印刷プロセスが記載されている。良好なインク粘着力が報告されていた。

【0006】

米国特許公報（特許文献3）には、第1の液体がアルファ電子求引性基を有するエチレン系不飽和二重結合を有する第1の水溶性化合物を含み、第2の液体が第1の化合物に添加できる活性水素を有する第2の水溶性化合物を含む一組の液体組成物が記載されている。着色剤はいずれかの液体中に存在することが可能である。基材上で一緒に印刷された時、第1の液体および第2の液体は反応して、高分子フィルムを生じさせることが可能である。耐水性および耐摩耗性は優れていることが報告されている。

20

【0007】

米国特許公報（特許文献4）には、（1）イソシアネートおよびエポキシ末端オリゴマーの群から選択された、ビヒクル中の反応性モノマーまたはオリゴマーおよび（2）ポリオールおよびポリビニルアルコールから選択された少なくとも1種の第2の成分ならびに塩基触媒を含む2パート固定剤が記載されている。反応性モノマーまたはオリゴマーはプリント媒体上の第2の成分と反応してポリマーを生じさせる。耐水性、耐よごれ性および耐にじみ性が強化されることが報告されている。

30

【0008】

米国特許公報（特許文献5）には、様々な基材のための処理用組成物であって、アゼチジニウムポリマー、グアニジンポリマー、2種のポリマーの混合物およびアゼチジニウムモノマーとグアニジンモノマーのコポリマーから選択された官能性成分を含む処理用組成物が記載されている。こうして処理された基材は、従来の印刷プロセスおよびデジタル（インクジェット）印刷プロセスにおいて基材として有用であると言われている。米国特許公報（特許文献6）には、織物基材のための塗料組成物としてのこれらの処理用組成物の使用が更に記載されている一方で、米国特許公報（特許文献7）には、紙基材のためのサイズ用組成物としてのこれらの処理用組成物の使用が更に記載されている。しかし、前述した刊行物において開示された官能性成分に基づくインク組成物の開示はない。

40

【0009】

上で特定した刊行物のすべての開示は、あたかも完全に記載されたかのようにすべての目的のために本明細書に引用して援用する。

【0010】

より物理的に耐久性のインクジェット画像を提供するインクおよび印刷方法がなお必要とされている。

【0011】

【特許文献1】米国特許第4,694,302号明細書

50

【特許文献 2】	米国特許第 6, 0 2 0, 3 9 7 号明細書	
【特許文献 3】	米国特許第 6, 5 0 3, 3 0 7 号明細書	
【特許文献 4】	米国特許出願公開第 2 0 0 2 / 0 1 5 6 1 5 3 号明細書	
【特許文献 5】	米国特許出願公開第 2 0 0 3 / 0 0 8 7 1 1 2 号明細書	
【特許文献 6】	米国特許第 6, 2 9 1, 0 2 3 号明細書	
【特許文献 7】	米国特許出願公開第 2 0 0 3 / 0 0 5 9 6 3 6 号明細書	
【特許文献 8】	米国特許第 6, 4 2 9, 2 6 7 号明細書	
【特許文献 9】	米国特許第 3, 7 0 0, 6 2 3 号明細書	
【特許文献 10】	米国特許第 3, 7 7 2, 0 7 6 号明細書	
【特許文献 11】	米国特許第 4, 2 9 8, 6 3 9 号明細書	10
【特許文献 12】	米国特許第 4, 2 9 8, 7 1 5 号明細書	
【特許文献 13】	米国特許第 4, 3 4 1, 8 8 7 号明細書	
【特許文献 14】	米国特許第 5, 5 1 0, 0 0 4 号明細書	
【特許文献 15】	米国特許第 5, 0 8 5, 6 9 8 号明細書	
【特許文献 16】	米国特許第 5, 5 5 4, 7 3 9 号明細書	
【特許文献 17】	米国特許第 5, 5 7 1, 3 1 1 号明細書	
【特許文献 18】	米国特許第 5, 6 0 9, 6 7 1 号明細書	
【特許文献 19】	米国特許第 5, 6 7 2, 1 9 8 号明細書	
【特許文献 20】	米国特許第 5, 6 9 8, 0 1 6 号明細書	
【特許文献 21】	米国特許第 5, 7 0 7, 4 3 2 号明細書	20
【特許文献 22】	米国特許第 5, 7 1 8, 7 4 6 号明細書	
【特許文献 23】	米国特許第 5, 7 4 7, 5 6 2 号明細書	
【特許文献 24】	米国特許第 5, 7 4 9, 9 5 0 号明細書	
【特許文献 25】	米国特許第 5, 8 0 3, 9 5 9 号明細書	
【特許文献 26】	米国特許第 5, 8 3 7, 0 4 5 号明細書	
【特許文献 27】	米国特許第 5, 8 4 6, 3 0 7 号明細書	
【特許文献 28】	米国特許第 5, 8 5 1, 2 8 0 号明細書	
【特許文献 29】	米国特許第 5, 8 6 1, 4 4 7 号明細書	
【特許文献 30】	米国特許第 5, 8 8 5, 3 3 5 号明細書	
【特許文献 31】	米国特許第 5, 8 9 5, 5 2 2 号明細書	30
【特許文献 32】	米国特許第 5, 9 2 2, 1 1 8 号明細書	
【特許文献 33】	米国特許第 5, 9 2 8, 4 1 9 号明細書	
【特許文献 34】	米国特許第 5, 9 7 6, 2 3 3 号明細書	
【特許文献 35】	米国特許第 6, 0 5 7, 3 8 4 号明細書	
【特許文献 36】	米国特許第 6, 0 9 9, 6 3 2 号明細書	
【特許文献 37】	米国特許第 6, 1 2 3, 7 5 9 号明細書	
【特許文献 38】	米国特許第 6, 1 5 3, 0 0 1 号明細書	
【特許文献 39】	米国特許第 6, 2 2 1, 1 4 1 号明細書	
【特許文献 40】	米国特許第 6, 2 2 1, 1 4 2 号明細書	
【特許文献 41】	米国特許第 6, 2 2 1, 1 4 3 号明細書	40
【特許文献 42】	米国特許第 6, 2 7 7, 1 8 3 号明細書	
【特許文献 43】	米国特許第 6, 2 8 1, 2 6 7 号明細書	
【特許文献 44】	米国特許第 6, 3 2 9, 4 4 6 号明細書	
【特許文献 45】	米国特許第 6, 3 3 2, 9 1 9 号明細書	
【特許文献 46】	米国特許第 6, 3 7 5, 3 1 7 号明細書	
【特許文献 47】	米国特許出願公開第 2 0 0 1 / 0 0 3 5 1 1 0 号明細書	
【特許文献 48】	E P - A - 第 1 0 8 6 9 9 7 号明細書	
【特許文献 49】	E P - A - 第 1 1 1 4 8 5 1 号明細書	
【特許文献 50】	E P - A - 第 1 1 5 8 0 3 0 号明細書	
【特許文献 51】	E P - A - 第 1 1 6 7 4 7 1 号明細書	50

【特許文献 52】EP - A - 第 1 1 2 2 2 8 6 号明細書  
 【特許文献 53】国際公開第 0 1 / 1 0 9 6 3 号パンフレット  
 【特許文献 54】国際公開第 0 1 / 2 5 3 4 0 号パンフレット  
 【特許文献 55】国際公開第 0 1 / 9 4 4 7 6 号パンフレット  
 【特許文献 56】EP - A - 第 0 5 5 6 6 4 9 号明細書  
 【特許文献 57】米国特許第 5 , 2 3 1 , 1 3 1 号明細書  
 【特許文献 58】米国特許第 5 , 8 0 1 , 7 3 8 号明細書  
 【特許文献 59】米国特許第 5 , 7 5 0 , 5 9 4 号明細書  
 【特許文献 60】米国特許第 5 , 7 1 3 , 9 9 3 号明細書  
 【特許文献 61】米国特許第 5 , 8 5 1 , 2 8 0 号明細書  
 【特許文献 62】EP - A - 第 0 9 0 0 8 3 1 号明細書  
 【特許文献 63】米国特許第 6 , 0 4 0 , 3 5 8 号明細書  
 【特許文献 64】米国特許第 5 , 5 1 9 , 0 8 5 号明細書  
 【非特許文献 1】ボガート ( B o g a e r t ) 、ゴエタルス ( G o e t h a l s ) および  
 シャクト ( S c h a c h t ) による M a k r o m o l e c u l a r C h e m i e , 1 8  
 2、2 6 8 7 ( 1 9 8 1 )

10

# 【発明の開示】

## 【課題を解決するための手段】

### 【0012】

1 態様によると、本発明は、水性ビヒクルと前記水性ビヒクルに分散および／または溶解したアゼチジニウム基含有成分とを含む水性インクジェットインクであって、前記アゼチジニウム基含有成分が、分子当たり平均で少なくとも 2 個のアゼチジニウム基を有するモノマー分子、オリゴマー分子若しくはポリマー分子又はそれらの 1 つまたは複数の混合物を含むことを特徴とする水性インクジェットインクに関する。水性インクジェットインクは、着色剤を更に含むことにより着色されてもよく、または着色剤を含有しなくてもよい（非着色）。着色されない場合、水性インクジェットインクは、好ましくは、インクセット中の着色インクにいかなる濁った色も与えないように実質的にクリアである。

20

### 【0013】

本発明のもう 1 つの態様によると、少なくとも 3 種の異なる着色インクを含むインクセットであって、前記インクの少なくとも 1 種が上述した水性インクジェットインクであることを特徴とするインクセットおよび／または上述したような非着色インクジェットインクである他のインクを更に含むことを特徴とするインクセットが提供される。

30

### 【0014】

本発明のもう 1 つの態様によると、少なくとも 2 種のインクを含むもう 1 つのインクセットであって、前記インクの少なくとも 1 種が上述した水性インクジェットインクであることを特徴とするインクセットおよび少なくとも 1 種の他のインクが水性ビヒクルとポリアゼチジニウム基と反応性の 1 つまたは複数の部分を含む共反応性化学種とを含む共反応性水性インクであることを特徴とするインクセットが提供される。

### 【0015】

本発明のなもう 1 つの態様において、基材上にインクジェット印刷する方法であって

40

、  
 ( a ) デジタルデータ信号に応答するインクジェットプリンタを準備する工程、  
 ( b ) 印刷される基材を前記プリンタに装填する工程、  
 ( c ) 上で記載され以下で更に詳細に記載されるインクまたは上で記載され以下で更に詳細に記載されるインクジェットインクセットを前記プリンタに装填する工程および、  
 ( d ) デジタルデータ信号に応答して前記インクまたは前記インクジェットインクセットを用いて基材上に印刷する工程、  
 を含むことを特徴とする方法が提供される。

### 【0016】

好ましい基材には普通紙および織物が挙げられる。

50

## 【 0 0 1 7 】

本発明のこれらの特徴および利点ならびに他の特徴および利点は、以下の詳細な説明を読むことから当業者によってより容易に理解されるであろう。別個の実施形態の文脈において上および下で分かりやすくするために記載されている本発明の特定の特徴を単一実施形態における組み合わせでも提供してよいことが認められるべきである。逆に、単一実施形態の文脈において簡略のために記載されている本発明の種々の特徴を別個にまたはあらゆる下位組み合わせでも提供してよい。更に、単数に関しては、文脈において特に指示がない限り複数も含んでよい（例えば、「a」および「an」は1つあるいは1つまたは複数を指しうる）。更に、範囲で記載された値に関しては、当該範囲内の各値およびあらゆる値を含む。

10

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【 0 0 1 8 】

（アゼチジニウム基含有成分）

「アゼチジニウム基含有成分」とは、分子当たり平均で少なくとも2個のアゼチジニウム基（置換、非置換またはそれらの混合物）を含む1つまたは複数のモノマー分子、オリゴマー分子若しくはポリマー分子又はそれらの1つまたは複数の混合物の組成物を意味する。

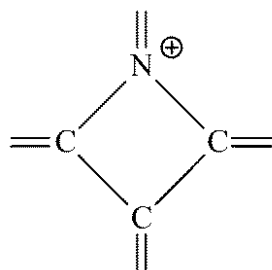
## 【 0 0 1 9 】

アゼチジニウム基は、窒素が第四化されている窒素含有四員複素環であり、一般に式（I）によって示すことが可能である。

20

## 【 0 0 2 0 】

## 【化1】



(I)

30

## 【 0 0 2 1 】

式（I）で描かれた「二重」結合は、以下で更に例示する利用可能な置換基サイトを単に示す積もりであることに注意すること。

## 【 0 0 2 2 】

第四化された窒素のゆえに、アゼチジニウム基は事実上カチオンであり、これは、これらの材料の配合において考慮されるべきである。

## 【 0 0 2 3 】

炭素および窒素は、窒素または対向炭素（2 - 炭素）の1方が主鎖または他の橋掛け基に連結されるか、または主鎖または他の橋掛け基に導入されて、少なくとも2個のアゼチジニウム基を有する分子をもたらすけれども、特定の分子に応じて置換されていなくてもよい（水素基）、または置換されていてもよい。2つ以上のアゼチジニウム基を含む分子は「ポリアゼチジニウム」と呼ばれる。

40

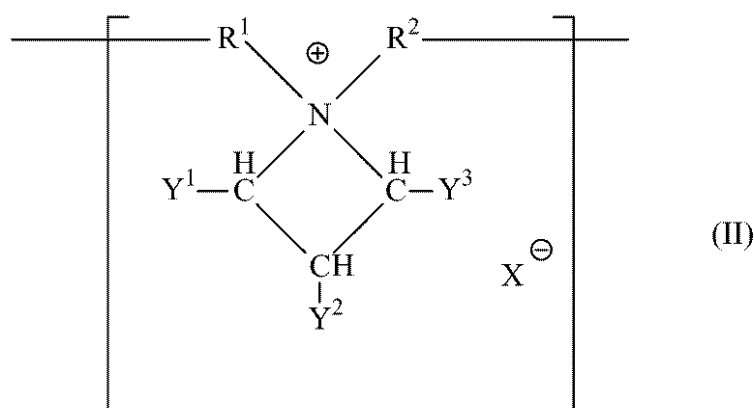
## 【 0 0 2 4 】

一実施形態において、ポリアゼチジニウムは、式（II）、式（III）またはそれらの混合物からなる群から選択された少なくとも2個の単位を含む。

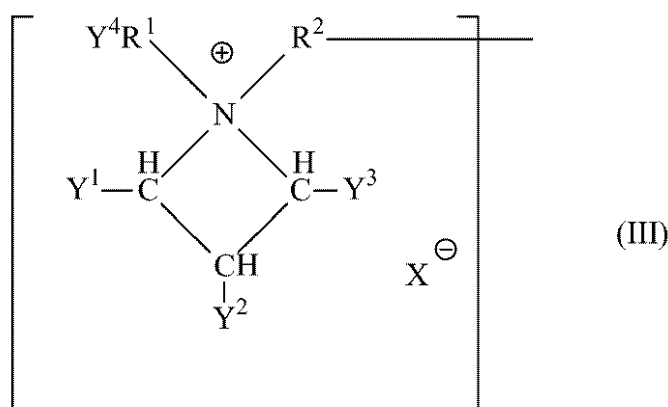
## 【 0 0 2 5 】



## 【化 2】



10



20

## 【0026】

式中、

$R^1$  および  $R^2$  は独立して 1 ~ 6 個の炭素原子を有するアルキレン基（より低級のアルキレン基）であり、

X はアニオン対イオンであり、

$Y^1$ 、 $Y^2$  および  $Y^3$  はそれぞれ独立して水素、ヒドロキシル、ハロ、アルコキシ、アルキル、アミノ、カルボキシ、アセトキシ、シアノおよびスルフヒドリル（好ましくは 1 ~ 24 個の炭素原子を有する炭素原子付きの基）からなる群から選択され、

$Y^4$  は末端基である。

## 【0027】

末端基の例には、水素、アルキル、アルコキシおよびアシルオキシ（好ましくは 1 ~ 24 個の炭素原子を有する炭素原子付きの基）が挙げられ、それらに限定されない。

## 【0028】

$R^1$  および  $R^2$  がメチレンであるポリマーは好ましい。好ましい対イオン X には、硫酸水素塩、メタンスルホン酸塩、リン酸二水素塩、硝酸塩、過塩素酸塩およびハロゲン化物が挙げられる。 $Y^1$  および  $Y^3$  は、好ましくは独立して水素またはより低級のアルキル（炭素原子数 1 ~ 6）である。 $Y^2$  は、好ましくは水素またはヒドロキシルである。特に好ましい置換基は、 $Y^1$  および  $Y^3$  が水素であり、および / または  $Y^2$  がヒドロキシルである。対イオンに関しては、前述した対イオンは好ましい。それらが強い求核性の共反応性化学種より低いアゼチジニウム部分と反応する傾向を有するからである。

40

## 【0029】

基 (II) および / または (III) を含む分子の好ましい一実施形態において、ポリアゼチジニウム化学種はホモポリマーであることが可能であるか、または 1 つまたは複数

50

の非アゼチジニウムモノマー単位が主鎖構造に導入されているコポリマーであることが可能である。ポリマーは、本質的に直鎖であってもよい、あるいは分岐または架橋されていてもよい。

【 0 0 3 0 】

ポリアゼチジニウムは、エピクロルヒドリンと第二アミン基を含むオリゴマーまたはポリマーであるポリアミノ化合物の反応によって調製することが可能である。ポリアミンには、ポリアミノアミドおよびポリアルキレンポリアミンが挙げられる。

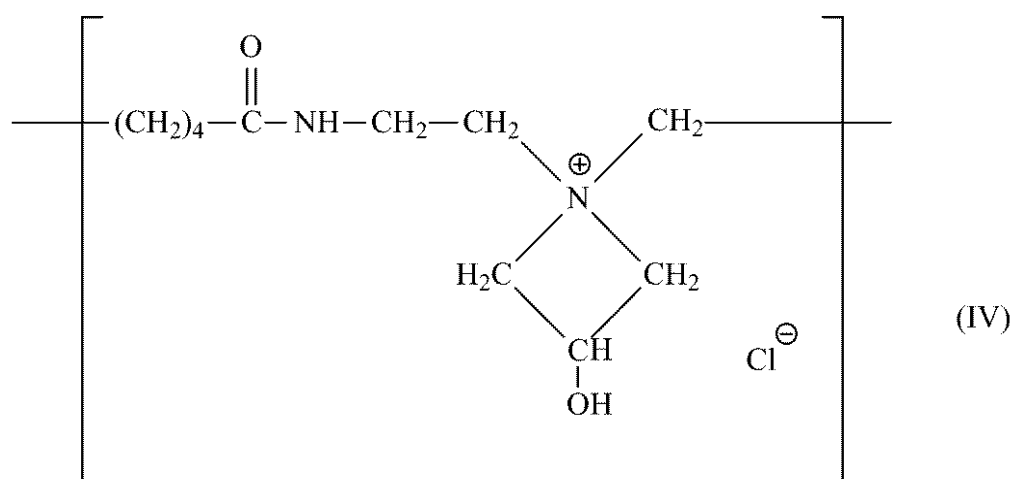
【 0 0 3 1 】

ポリアミノアミドは、例えば、ジエチレントリアミンおよびアジピン酸などのジカルボン酸から調製することが可能である。ポリアミノアミドポリマーとエピクロルヒドリンの反応は、アゼチジニウム基を形成することが可能である。これらの種類のポリマーの調製は、米国特許公報（特許文献 8）（その開示は、あたかも完全に記載されたかのようにすべての目的のために本明細書に引用して援用する）に記載されている。好ましい樹脂を式（IV）で例示する。

10

【 0 0 3 2 】

【 化 3 】



20

30

【 0 0 3 3 】

商用水溶性ポリ（アミノアミド）- エピクロルヒドリン樹脂の例は、「キメン（K y m e n e）」（登録商標）5 5 7 H（ハーキュレス（H e r c u l e s））という商品名で販売されている。

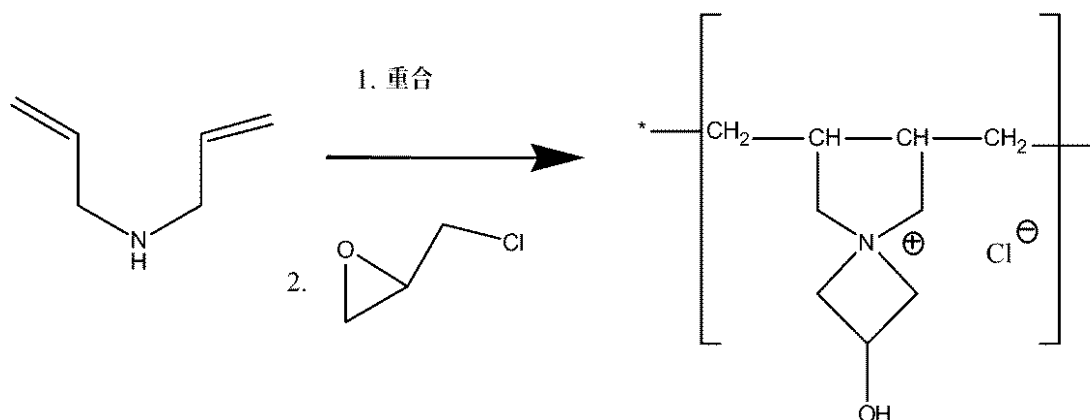
【 0 0 3 4 】

ポリアルキレンポリアミンはジアリルアミンを重合することにより製造することが可能である。エピクロルヒドリンとの後続の反応は、以下で例示するようにアゼチジニウム基を形成することが可能である。

40

【 0 0 3 5 】

## 【化 4】



## 【0036】

これらのポリマーの調製は、米国特許公報（特許文献9）、米国特許公報（特許文献10）、米国特許公報（特許文献11）および米国特許公報（特許文献12）に記載されている。その開示は、あたかも完全に記載されたかのようにすべての目的のために本明細書に引用して援用する。あるいは、ジアリルアミンは、最初にエピクロルヒドリンと反応させるとともに、アゼチジニウムモノマーに環化することが可能であり、その後、他の不飽和モノマーと重合または共重合させることが可能である。このアプローチは、米国特許公報（特許文献13）および米国特許公報（特許文献14）に記載されている。それらの開示は、あたかも完全に記載されたかのようにすべての目的のために本明細書に引用して援用する。

20

## 【0037】

有用なモノマーには、アクリルアミド、ジアリルアミン、ジアリルアミンハロゲン化水素、メチルジアリルアミン、メチルジアリルアミンハロゲン化水素、ジメチルジアリルハロゲン化アンモニウム、マレイン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸のナトリウム塩、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、酢酸ビニル、2-ビニルピロリドン、4-ビニルピロリドン、4-スチレンスルホン酸、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、グリシジルアクリレートおよびグリシジルメタクリレートなどが挙げられる。N,N-ジアリル-3-ヒドロキシアゼチジニウムハロゲン化物 + 不飽和モノマーのモル分率として表現されるコポリマー中に存在する不飽和モノマーのレベルは、約10～約85モル%であることが可能である。

30

40

## 【0038】

ポリマー上の残留第二アミン基は、他の鎖上でアゼチジニウム基と自己架橋することが可能であり、よって貯蔵するとポリマーを不安定にする。これらの望ましくない副反応は、遊離第二アミンにプロトン付加するために酸を添加することにより、あるいは第二アミン基を第三アミン基または第四基にアルキル化するためにハロゲン化メチルまたは硫酸ジメチルなどのアルキル化剤を添加することにより防ぐことが可能である。もう一つの安定化方法はホルムアルデヒドを添加することである。なおもう一つの安定化方法は、アミンと錯化できるアルミニウム、亜鉛、カルシウム、クロム、鉄、マグネシウムおよびリチウムなどの金属イオンを添加することである。

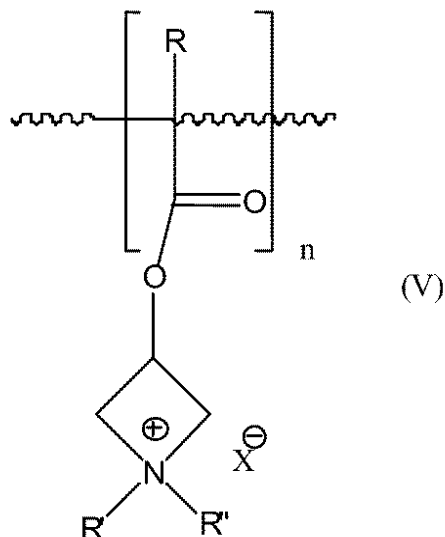
## 【0039】

50

アセチジニウム基を含むオリゴマーおよびポリマーへの他の経路は公表されてきた。1 - アルキル - 3 - ヒドロキシアセチジンのポリ(アクリルエステル)およびポリ(メタクリルエステル)ならびに以下の式(V)によって例示されたような対応するアセチジニウム塩の合成は、(非特許文献1)(その開示は、あたかも完全に記載されたかのようにすべての目的のために本明細書に引用して援用する)に記載されている。

【0040】

【化5】



10

20

【0041】

式中、RはHまたはCH<sub>3</sub>であり、R'およびR''はそれぞれ個々に好ましくは1~24個の炭素原子を有するアルキル基である。これらのポリマーは安定と言われており、従って、本発明において有用でありうる。

【0042】

前に援用した米国特許公報(特許文献6)、米国特許公報(特許文献7)および米国特許公報(特許文献5)も更に参照してよい。

30

【0043】

(水性インクジェットインク)

前に示したように、本発明の水性インクジェットインクは、水性ビヒクルと水性ビヒクルに分散および/または溶解したアセチジニウム基含有成分とを含む。水性インクジェットインクは、着色剤を含むことにより着色されてもよい、または着色剤を含有しなくてもよい(非着色)。着色されない場合、水性インクジェットインクは、好ましくは実質的にクリアである。

【0044】

アセチジニウム基含有成分は、種々の機能のために1つまたは複数の異なる能力においてインク中に存在してもよい。例えば、アセチジニウム基含有成分は、不溶性着色剤(顔料など)または他の不溶性インク成分のための高分子分散剤として存在することが可能である。本明細書に記載されたアセチジニウム含有オリゴマーおよびポリマーは、反応性カチオン顔料分散を調製するために用いることができよう。アセチジニウム基含有成分は、多アセチジニウム側基を有する自己分散顔料粒子としても存在しうる。こうしたSDP分散液は、例えば、第二アミン側基を含む自己分散顔料粒子の水性分散液をエピクロルヒドリンでポリマーの調製に似た方式で処理することにより調製することができよう。アセチジニウム基含有成分は、インク安定性、基材湿潤および/またはブリード制御を助ける界面活性剤として、および/または印刷された画像の耐久性を改善する結合剤として機能する「添加剤」として存在することも可能である。

40

50

## 【 0 0 4 5 】

## ( 水性ビヒクル )

「水性ビヒクル」という用語は、水または水と少なくとも 1 種の水溶性有機溶媒（共溶媒）の混合物を意味する。適する混合物の選択は、所望の表面張力および粘度、選択された着色剤、インクの乾燥時間およびインクを上印刷する基材のタイプなどの特定の用途の要件に応じて異なる。選択してもよい水溶性有機溶媒の代表的な例は、米国特許公報（特許文献 15）で開示されている（その開示は、あたかも完全に記載されたかのようにすべての目的のために本明細書に引用して援用する）。

## 【 0 0 4 6 】

水と水溶性溶媒の混合物を用いる場合、水性ビヒクルは、典型的には約 30% ~ 約 95% の水を含み、残り（すなわち約 70% ~ 約 5%）は水溶性溶媒である。好ましい組成物は、水性ビヒクルの全重量を基準にして約 60% ~ 約 95% の水を含み、

10

## 【 0 0 4 7 】

インク中の水性ビヒクルの量は、インク的全重量を基準にして典型的には約 70% ~ 約 99.8%、好ましくは約 80% ~ 約 99.8% の範囲内である。

## 【 0 0 4 8 】

水性ビヒクルは、界面活性剤またはグリコールエーテルおよび 1, 2 - アルカンジオールなどの浸透剤を含めることにより迅速浸透性（迅速乾性）であるようにすることが可能である。グリコールエーテルには、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、エチレングリコールモノ - イソ - プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ - イソ - プロピルエーテル、エチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、エチレングリコールモノ - t - ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - t - ブチルエーテル、1 - メチル - 1 - メトキシブタノール、プロピレングリコールモノ - t - ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ - イソ - プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテルおよびジプロピレングリコールモノ - イソ - プロピルエーテルが挙げられる。1, 2 - アルカンジオールは、好ましくは 1, 2 - C<sub>4</sub> - 6 アルカンジオール、最も好ましくは 1, 2 - ヘキサジオールである。適する界面活性剤には、エトキシ化アセチレンジオール（例えばエア・プロダクツ（Air Products）製の「サーフィノールズ（Surfynols）」（登録商標）シリーズ）、エトキシ化第一アルコール（例えばシェル（Shell）製の「ネオドール（Neodol）」（登録商標）シリーズ）および第二アルコール（例えばユニオンカーバイド（Union Carbide）製の「ターGITOL（TerGITOL）」（登録商標）シリーズ）、スルホスクシネート（例えばサイテック（Cytec）製の「アエロゾル（Aerosol）」（登録商標）シリーズ）、オルガノシリコン（例えばウィットコ（Witco）製の「シルウェット（Silwet）」（登録商標）シリーズ）およびフルオロ界面活性剤（例えば本願特許出願人製の「ゾニル（Zonyl）」（登録商標）シリーズ）が挙げられる。

20

30

40

## 【 0 0 4 9 】

添加されるグリコールエーテルおよび 1, 2 - アルカンジオールの量は適切に決定されなければならないが、インク的全重量を基準にして典型的には約 1 ~ 約 15 重量%、より典型的には約 2 ~ 約 10 重量% の範囲内である。界面活性剤は、インク的全重量を基準にして典型的には約 0.01 ~ 約 5%、好ましくは約 0.2 ~ 約 2% の量で用いてもよい。

## 【 0 0 5 0 】

## ( 着色剤 )

着色剤は、水性ビヒクルに可溶性（染料）であるか、または分散される（顔料）ことが可能である。場合によって、染料はポリマーマトリックス中でカプセル化するか、または顔料のように分散させることが可能である。

50

## 【 0 0 5 1 】

生顔料は、伝統的には、高分子分散剤または界面活性剤などの分散剤によって水性ビヒクル中で分散液に至るまで安定化される。けれども、より最近、いわゆる「自己分散性」顔料または「自己分散」顔料（以後「SDP」）が開発されてきた。名称が示唆するように、SDPは分散剤なしで水または水性ビヒクルに分散可能である。例えば、米国特許公報（特許文献16）、米国特許公報（特許文献17）、米国特許公報（特許文献18）、米国特許公報（特許文献19）、米国特許公報（特許文献20）、米国特許公報（特許文献21）、米国特許公報（特許文献22）、米国特許公報（特許文献23）、米国特許公報（特許文献24）、米国特許公報（特許文献25）、米国特許公報（特許文献26）、米国特許公報（特許文献27）、米国特許公報（特許文献28）、米国特許公報（特許文献29）、米国特許公報（特許文献30）、米国特許公報（特許文献31）、米国特許公報（特許文献32）、米国特許公報（特許文献33）、米国特許公報（特許文献34）、米国特許公報（特許文献35）、米国特許公報（特許文献36）、米国特許公報（特許文献37）、米国特許公報（特許文献38）、米国特許公報（特許文献39）、米国特許公報（特許文献40）、米国特許公報（特許文献41）、米国特許公報（特許文献42）、米国特許公報（特許文献43）、米国特許公報（特許文献44）、米国特許公報（特許文献45）、米国特許公報（特許文献46）、米国特許公報（特許文献47）、（特許文献48）、（特許文献49）、（特許文献50）、（特許文献51）、（特許文献52）、（特許文献53）、（特許文献54）および（特許文献55）を参照すること。これらの開示は、あたかも完全に記載されたかのようにすべての目的のために本明細書に引用して援用する。

## 【 0 0 5 2 】

好ましくは、分散剤を用いる時、分散剤は、ランダム高分子分散剤または構造化高分子分散剤である。好ましいランダムポリマーには、アクリルポリマーおよびスチレンアクリルポリマーが挙げられる。AB、BABおよびABCブロックコポリマー、分岐ポリマーおよびグラフトポリマーを含む構造化分散剤が最も好ましい。有用な幾つかの構造化ポリマーは、米国特許公報（特許文献15）、（特許文献56）および米国特許公報（特許文献57）で開示されている。これらの特許は、あたかも完全に記載されたかのようにすべての目的のために本明細書に引用して援用する。

## 【 0 0 5 3 】

着色剤に溶解性および分散性を付与する親水性基はイオン性または非イオン性であることが可能である。一般に、イオン性親水性基が最も好ましい。

## 【 0 0 5 4 】

前の参考文献における顔料分散液は主としてアニオン性である。カチオン性ポリマー - 安定化顔料分散液の例には、メチルメタクリレートとジメチルアミノエチルメタクリレートまたはベンジルメタクリレートと強酸、例えば、硝酸、燐酸、塩酸またはトルエンスルホン酸で中和されたジメチルアミノエチルメタクリレートのGTPブロックコポリマー、あるいは塩化ベンジル、硫酸ジメチルまたは塩化メチルで第四化された同じポリマーにより作られた分散液が挙げられる。こうした顔料分散液の調製は、米国特許公報（特許文献58）、米国特許公報（特許文献59）および米国特許公報（特許文献60）（これらの開示は、あたかも完全に記載されたかのようにすべての目的のために本明細書に引用して援用する）に記載されている。これらの分散液を調製するために使用できる乾燥顔料およびプレスケーキ顔料は、前に援用した米国特許公報（特許文献15）に記載されている。カチオン性自己分散顔料の例には、強酸、例えば、硝酸、燐酸、塩酸またはトルエンスルホン酸で中和された第三アミン側基、または第四化アミン側基を有するものが挙げられる。こうした顔料の調製は、米国特許公報（特許文献61）および米国特許公報（特許文献41）（これらの開示は、あたかも完全に記載されたかのようにすべての目的のために本明細書に引用して援用する）に記載されている。

## 【 0 0 5 5 】

適するカチオン性分散剤は、上述したアゼチジニウム基含有ポリマーも含んでよい。

## 【 0 0 5 6 】

顔料粒子は、特に通常は約 1 0 マイクロメートル～約 5 0 マイクロメートルの範囲の直径を有する噴出ノズルでのインクジェット印刷デバイスを通したインクの易流動を可能にするのに十分小さいのがよい。粒子サイズは、インクの寿命全体を通して重要である顔料分散液安定性にも影響を及ぼす。微粒子のブラウン運動は、粒子が凝集することを防止するのを助ける。最大の色の濃さおよび光沢のために小粒子を用いることも望ましい。有用な粒子サイズの範囲は、約 0 . 0 0 5 マイクロメートル～約 1 5 マイクロメートルである。好ましくは、顔料粒子サイズは約 0 . 0 0 5 ～約 5 マイクロメートル、最も好ましくは約 0 . 0 0 5 ～約 1 マイクロメートルの範囲であるのがよい。

## 【 0 0 5 7 】

10

生顔料着色剤は乾燥形態または湿り形態を取ってもよい。顔料は、通常は水性媒体中で製造され、結果としての顔料は水 - ウェットプレスケーキとして得られる。プレスケーキの形態において、顔料は乾燥形態にあるほどには凝集されない。従って、水 - ウェットプレスケーキの形態を取った顔料は、乾燥顔料としてインクを調製するプロセスにおいて、それほど解凝集を必要としない。

## 【 0 0 5 8 】

乾燥形態を取った代表的な商用顔料には以下が挙げられる。

## 【 0 0 5 9 】

【表 1】

商品名	製造業者	カラーインデックス (CI)顔料名
Permanent Yellow DHG	Hoechst	Yellow 12
Permanent Yellow GR	Hoechst	Yellow 13
Permanent Yellow G	Hoechst	Yellow 14
Permanent Yellow NCG-71	Hoechst	Yellow 16
Permanent Yellow NCG-71	Hoechst	Yellow 16
Permanent Yellow GG	Hoechst	Yellow 17
Hansa Yellow RA	Hoechst	Yellow 73
Hansa Brilliant Yellow 5GX-02	Hoechst	Yellow 74
Dalamar <sup>®</sup> Yellow YT-858-D	Heubach	Yellow 74
Hansa Yellow X	Hoechst	Yellow 75
Novoperm <sup>®</sup> Yellow HR	Hoechst	Yellow 83
Chromophtal <sup>®</sup> Yellow 3G	Ciba-Geigy	Yellow 93
Chromophtal <sup>®</sup> Yellow GR	Ciba-Geigy	Yellow 95
Novoperm <sup>®</sup> Yellow FGL	Hoechst	Yellow 97
Hansa Brilliant Yellow 10GX	Hoechst	Yellow 98
Permanent Yellow G3R-01	Hoechst	Yellow 114
Chromophtal <sup>®</sup> Yellow 8G	Ciba-Geigy	Yellow 128
Irgazin <sup>®</sup> Yellow 5GT	Ciba-Geigy	Yellow 129
Hostaperm <sup>®</sup> Yellow H4G	Hoechst	Yellow 151
Hostaperm <sup>®</sup> Yellow H3G	Hoechst	Yellow 154
L74-1357 Yellow	Sun Chem	
L75-1331 Yellow.	Sun Chem	
L75-2377 Yellow	Sun Chem.	

10

20

30

40

【 0 0 6 0 】



【表 2】

Hostaperm <sup>®</sup> Orange GR	Hoechst	Orange 43
Paliogen <sup>®</sup> Orange	BASF	Orange 51
Irgalite <sup>®</sup> Rubine 4BL	Ciba-Geigy	Red 57:1
Quindo <sup>®</sup> Magenta	Mobay	Red 122
Indofast <sup>®</sup> Brilliant Scarlet	Mobay	Red 123
Hostaperm .RTM. Scarlet GO	Hoechst	Red 168
Permanent Rubine F6B	Hoechst	Red 184
Monastral <sup>®</sup> Magenta	Ciba-Geigy	Red 202
Heliogen .RTM. Blue L 6901F	BASF	Blue 15:2
Heliogen <sup>®</sup> Blue NBD 7010	BASF	
Heliogen <sup>®</sup> Blue K 7090	BASF	Blue 15:3
Heliogen <sup>®</sup> Blue L 7101F	BASF	Blue 15:4
Paliogen <sup>®</sup> Blue L 6470	BASF	Blue 60
Heucophthal <sup>®</sup> Blue G, XBT-583D	Heubach	Blue 15:3
Heliogen <sup>®</sup> Green K 8683	BASF	Green 7
Heliogen <sup>®</sup> Green L 9140	BASF	Green 36
Monastral <sup>®</sup> Violet R	Ciba-Geigy	Violet 19
Monastral <sup>®</sup> Red B	Ciba-Geigy	Violet 19
Quindo <sup>®</sup> Red R6700	Mobay	
Quindo <sup>®</sup> Red R6713	Mobay	
Indofast <sup>®</sup> Violet	Mobay	Violet 23
Monastral <sup>®</sup> . Violet Maroon B	Ciba-Geigy	Violet 42
Special Black 4A	Degussa	Black 7
Sterling <sup>®</sup> NS 76 Black	Cabot	Black 7
Sterling <sup>®</sup> NSX 76	Cabot	Black 7
Mogul L	Cabot	Black 7

10

20

30

40

## 【 0 0 6 1 】

水 - ウェットプレスケーキの形態を取って入手できる代表的な商用顔料には、「ヒューコフタル (Heucophthal)」(登録商標)ブルーBT-585-P、「トルイジン (Toluidine)」レッドY (C.I.ピグメントレッド3)、「キンド (Quindo)」(登録商標)マゼンタ (ピグメントレッド122)、「マゼンタRV-6831」プレスケーキ (ニュージャージー州ハレドンのモベイ・ケミカル・ハモン・ディビジョン (Mobay Chemical, Hamon Division (Haledon, NJ)))、「サンファースト (Sunfast)」RTM.マゼンタ122 (オ

50

ハイオ州シンシナチのサン・ケミカル (Sun Chemical Corp. (Cincinnati, OH))、  
「インド (Indo)」(登録商標)ブリリアントスカーレット (ピグメントレッド123、C. I. No. 71145)、  
「トルイジンレッド (Toluidine)」レッドB (C. I. ピグメントレッド3)、  
「ワチュング (Watchung)」(登録商標)レッドB (C. I. ピグメントレッド48)、  
「パーマネント・ルビン (Permanent Rubine)」F6B13-1731 (ピグメント  
レッド184)、  
「ハンサ (Hansa)」(登録商標)イエロー (ピグメントイエロー  
98)、  
「ダラマー (Dalamar)」(登録商標)イエローYT-839-P (ピグ  
メントイエロー74、C. I. No. 11741)、  
「サンブライト (Sunbrite)」(登録商標)イエロー17 (オハイオ州シンシナチのサン・ケミカル (Sun Ch  
emical Corp. (Cincinnati, OH))、  
「トルイジン (Tolu  
idine)」イエローG (C. I. ピグメントイエロー1)、  
「ピグメントスカーレッ  
ト (Pigment Scarlet)」(C. I. ピグメントレッド60)、オーリック  
ブラウン (Auric Brown)」(C. I. ピグメントブラウン6)などが挙げ  
られる。カーボンブラックなどのブラック顔料は、一般には水性プレスケーキの形態で入  
手できない。

#### 【0062】

有用なカチオン染料は、シアニン、アゾ、アゾメチン、キサンテン、トリフェニルメタ  
ン、メチン、ポリメチンまたはフタロシアニンなどの構造的骨格を有する。カチオンカラ  
ー染料には、C. I. ベーシックイエロー1、C. I. ベーシックイエロー11、C. I.  
、ベーシックイエロー13、C. I. ベーシックイエロー19、C. I. ベーシックイエ  
ロー21、C. I. ベーシックイエロー25、C. I. ベーシックイエロー33、C. I.  
、ベーシックイエロー36、C. I. ベーシックレッド1、C. I. ベーシックレッド2  
、C. I. ベーシックレッド9、C. I. ベーシックレッド12、C. I. ベーシックレ  
ッド13、C. I. ベーシックレッド38、C. I. ベーシックレッド39、C. I. ベ  
ーシックレッド92、C. I. ベーシックブルー1、C. I. ベーシックブルー3、C.  
I. ベーシックブルー5、C. I. ベーシックブルー9、C. I. ベーシックブルー19  
、C. I. ベーシックブルー24、C. I. ベーシックブルー25、C. I. ベーシック  
ブルー26、C. I. ベーシックブルー28、C. I. ベーシックブルー45、C. I.  
、ベーシックブルー54およびC. I. ベーシックブルー65が挙げられる。これらの染料  
は、ブラックインクの調製のために組み合わせて用いてもよい。

#### 【0063】

アニオン染料には、アシッドイエロー11、アシッドイエロー17、アシッドイエロー  
23、アシッドイエロー25、アシッドイエロー29、アシッドイエロー42、アシッド  
イエロー49、アシッドイエロー61、アシッドイエロー71、ダイレクトイエロー12  
、ダイレクトイエロー24、ダイレクトイエロー26、ダイレクトイエロー44、ダイレ  
クトイエロー86、ダイレクトイエロー87、ダイレクトイエロー98、ダイレクトイエ  
ロー100、ダイレクトイエロー130、ダイレクトイエロー86、ダイレクトイエロー  
132、ダイレクトイエロー142、アシッドレッド1、アシッドレッド6、アシッドレ  
ッド8、アシッドレッド32、アシッドレッド35、アシッドレッド37、アシッドレ  
ッド51、アシッドレッド52、アシッドレッド80、アシッドレッド85、アシッドレ  
ッド87、アシッドレッド92、アシッドレッド94、アシッドレッド115、アシッドレ  
ッド180、アシッドレッド254、アシッドレッド256、アシッドレッド289、ア  
シッドレッド315、アシッドレッド317、ダイレクトレッド1、ダイレクトレッド4  
、ダイレクトレッド13、ダイレクトレッド17、ダイレクトレッド23、ダイレクトレ  
ッド28、ダイレクトレッド31、ダイレクトレッド62、ダイレクトレッド79、ダイ  
レクトレッド81、ダイレクトレッド83、ダイレクトレッド89、ダイレクトレッド2  
27、ダイレクトレッド240、ダイレクトレッド242、ダイレクトレッド243、ア  
シッドブルー9、アシッドブルー22、アシッドブルー40、アシッドブルー59、アシ  
ッドブルー93、アシッドブルー102、アシッドブルー104、アシッドブルー113

、アシッドブルー－１１７、アシッドブルー－１２０、アシッドブルー－１６７、アシッドブルー－２２９、アシッドブルー－２３４、アシッドブルー－２５４、ダイレクトブルー－６、ダイレクトブルー－２２、ダイレクトブルー－２５、ダイレクトブルー－７１、ダイレクトブルー－７８、ダイレクトブルー－８６、ダイレクトブルー－９０、ダイレクトブルー－１０６、ダイレクトブルー－１９９が挙げられる。

【００６４】

ポリアゼチジニウム含有インク中の着色剤は、カチオンポリアゼチジニウム化学種と適合性でなければならない。好ましくは、ポリアゼチジニウム含有インク中の着色剤はカチオン性である。スルホン化酸および直接染料は、静電相互作用を通してアゼチジニウム化学種を沈殿させずにアゼチジニウム化学種に加えて存在できるほどまでにインク中の可能な着色剤である。しかし、スルホニウム基は、溶液中でアゼチニウム基と化学的に反応しないのに十分に劣った求核性である。

10

【００６５】

（他の原料）

他の原料は、こうした他の原料がインクの安定性および噴射性を妨げない範囲でインクジェットインクに配合してもよい。その範囲は、日常的な実験によって容易に決定することが可能である。こうした他の原料は、一般的な意味において技術上周知されている。

【００６６】

微生物の成長を抑制するために殺虫剤を用いてもよい。

【００６７】

エチレンジアミン四酢酸（ＥＤＴＡ）、イミノ二酢酸（ＩＤＡ）、エチレンジアミン－ジ（ｏ－ヒドロキシフェニル酢酸）（ＥＤＤＨＡ）、ニトリロ三酢酸（ＮＴＡ）、ジヒドロキシエチルグリシン（ＤＨＥＧ）、トランス－１，２－シクロヘキサンジアミン四酢酸（ＣｙＤＴＡ）、ジエチレントリアミン－Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ”，Ｎ”－五酢酸（ＤＴＰＡ）およびグリコールエーテルジアミン－Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－四酢酸（ＧＥＤＴＡ）およびそれらの塩などの金属イオン封鎖剤（またはキレート剤）を含めるのは、例えば重金属不純物の有害な作用を排除するために有利な場合がある。

20

【００６８】

インクは、ポリアゼチジニウムおよび共反応性化学種以外の適合性ポリマーを含有することが可能である。オリゴマーまたはポリマーは、アクリル、ウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリビニル、ポリエーテル、ポリアミンおよびセルロースの構造に基づくことが可能である。ポリマーまたはオリゴマーの構造は、ランダム、ブロック、分岐、星型または樹枝状体の構造を含むことができよう。ポリマーまたはオリゴマーは、可溶性であるか、あるいは分散液、ラテックスまたは水性ゾルとして存在することが可能である。ラテックスまたは分散液の粒子は、均質構造またはコアシェル構造を有することが可能である。

30

【００６９】

インクは、先に既に述べたようにアゼチジニウム化学種を安定化し、アニオン共反応性インクを沈殿させる液体の能力を強化するのに助けるために多価金属カチオンを含有することも可能である。

40

（インクの特性）

【００７０】

滴速度、小滴の分離長さ、滴サイズおよびストリーム安定性は、インクの表面張力および粘度によって大幅に影響を受ける。インクジェットインクは、２５で典型的には約２０ダイン／ｃｍ～約７０ダイン／ｃｍの範囲内の表面張力を有する。粘度は２５で３０ｃＰほどに高いことが可能である（３０ｃＰ以下）が、典型的には多少より低い。インクは、噴出条件およびプリントヘッド設計に調節される物理的特性を有する。インクは、インクジェット装置において著しい程度に目詰まりしないように長期間にわたって優れた貯蔵安定性を有するのがよい。更に、インクは、インクが接触することになるインクジェット印刷デバイスの部品を腐食させるべきでなく、本質的に無臭で無毒であるべきである。

50

## 【0071】

本発明のインクセットは低い粘度が必要とされる用途のために特に有利であることが可能である。従って、本発明インクの粘度(25 )は、約7 c pより低い、または約5 c pより低い、そして約3.5 c pより低くさえあることが可能である。

## 【0072】

(インクセット)

本発明によるインクセットの1つは、好ましくは、少なくとも3種の異なる着色インク(CMYなど)、好ましくは少なくとも4種の異なる着色インク(CMYKなど)を含み、前記インクの少なくとも1種は、アゼチジニウム基含有成分を含む上述した水性インクジェットインクである。

10

## 【0073】

あるいは、アゼチジニウム基含有成分を含むインクは着色剤を全く含まず、それは、上述した着色インクに加えてインクセットが水性ビヒクルとアゼチジニウム基含有成分を含む非着色インクジェットインクであるもう1種のインクを更に含むことを意味する。

## 【0074】

インクセットの他のインクも好ましくは水性インクであり、着色剤としての染料、顔料またはそれらの組み合わせを含有してもよい。こうした他の水性インクは、水性ビヒクルおよび他の成分ならびに上述した添加剤に基づいており、一般的な意味で当業者に知られていると考えてもよい。

## 【0075】

(共反応性インクセット)

本発明は、少なくとも第1のインクおよび第2のインクを含むインクジェットインクセットであって、前記第1のインクが第1の水性ビヒクルおよびポリアセチジニウム化学種を含み、前記第2のインクが第2の水性ビヒクルおよび「共反応性」化学種を含むことを特徴とするインクジェットインクセットに更に関連する。「共反応性」化学種は、ポリアセチジニウム化学種のアゼチジニウム部分と化学的に反応して共有結合を形成させる1つまたは複数の部分を含むので、そのように呼ばれる。第1のインクおよび第2のインクを印刷された基材上に一緒に噴出させる時、共反応性化学種はポリアセチジニウム化学種と反応する。好ましくは、共反応性化学種は、ポリアセチジニウム化学種との反応が印刷された基材に耐久性を付与する少なくとも部分的に架橋されたポリマーをもたらすような複数の共反応性基を含む。反応は、一般に高温によって促進させることが可能であるが、加熱は、反応が好ましくは周囲温度でも許容できる速度で起きるので必須ではない。

20

30

## 【0076】

第1のインクと第2のインクの一方または両方のいずれかは着色剤を更に含むことが可能である。第1のインクおよび第2のインクが着色剤を含有しない場合、塗布は一般に上塗りの形を取る。しかしながら、典型的には、インクの少なくとも1種は着色剤を含有する。一般に、インクセットは、着色剤入りの少なくとも3種のインクおよび着色剤なしの少なくとも1種のインクを含む。着色剤のないインクはポリアセチジニウム化学種または共反応性化学種のいずれかを含有し、着色剤入りのインクは着色剤のないインクに含まれない片方の化学種を含有する。

40

## 【0077】

共反応性インク中の着色剤は、一般にアニオン性または中性である。着色剤上の親水性基はアゼチジニウム反応性(例えばカルボキシレートまたはアミン)でもあり、着色剤は共反応性化学種(の1種)として機能することも可能である。

## 【0078】

インクは技術上知られ上述したような他の原料も含有することが可能である。特定のインクジェットプリンタへのインク配合物の適応は、例えば粘度および表面張力などの特性の適切なバランスを提供するために必要である場合がある。

## 【0079】

本明細書において、「耐久性」または「抵抗性」と言うのは、例えば耐摩擦性(指摩擦

50

)、耐水性(水滴)、耐よごれ性(蛍光ペンのペン一筆)および織物上の耐クロック性を含む色除去への印刷された画像の抵抗を一般に意味する。

【0080】

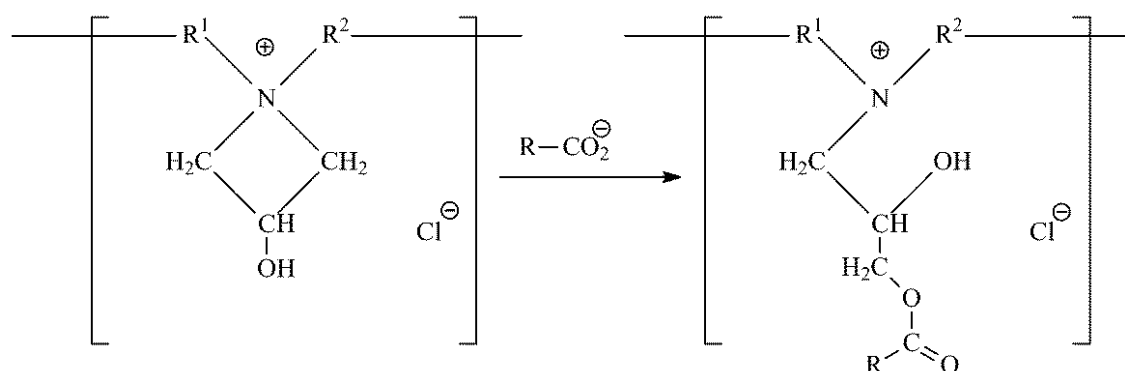
(共反応性化学種)

共反応性化学種は、アゼチジニウム基と反応性の少なくとも1個、好ましくは複数個の部分よりなる材料である。これらの部分には、カルボキシル、ヒドロキシル、フェノール、ベータ-ジケトン、チオールならびに第一アミンおよび第二アミンなどの求核性部分が挙げられる。こうした部分は、イオン化形態において、例えばカルボキシレートの形態を取ったカルボキシル、アルコキシドの形態を取ったアルキルヒドロキシルなどにおいて一般に最も効果的である。アゼチジニウムと共反応性求核性部分、例えばカルボキシレートとの反応を以下で例示する。

10

【0081】

【化6】



20

【0082】

共反応性化学種、特に複数のアゼチジニウム反応性部分を有する共反応性化学種は、1種のインク中でポリアゼチジニウム化学種と合わせて混合する場合に不安定であろう。従って、共反応性化学種およびポリアゼチジニウム化学種は別個のインクとして噴出され、混合は印刷された基材上で実行される。

30

【0083】

1個を上回るアゼチジニウム反応性部分を含む共反応性化学種はポリアゼチジニウム化学種と反応して、少なくとも部分的に、好ましくは高度に架橋された(耐久性)被膜をもたらすことが可能である。共反応性化学種はオリゴマーまたはポリマーの一部であることが可能であり、ビヒクルに可溶性であるか、または別個の相として分散させることが可能である(ラテックス)(便宜上、「ラテックス」という用語は、時には「エマルジョンポリマー」および「水性ゾル」と表現されるものを含むすべての分散ポリマーのために用いられる)。共反応性部分は同じタイプのすべてであるか、または2つ以上のタイプの混合物であることが可能である。共反応性部分がそれらから側鎖であるオリゴマーまたはポリマーは、例えば、ポリアクリル、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリビニル、ポリエーテル、ポリアミンおよびセルロースの構造に基づくことが可能である。ポリマーまたはオリゴマーの構造は、ランダム、ブロック、分岐、星型または樹枝状体の構造を含む。

40

【0084】

共反応性化学種は、アゼチジニウム基と反応できる1つまたは複数の基を着色剤が含む場合、着色剤自体であることも可能である。例として、上述したアニオンSDPであることが可能である。

【0085】

強酸、例えば、硫酸塩、スルホン酸塩、過塩素酸塩、硝酸塩、リン酸塩およびホスホン酸塩などの共役塩基は弱い求核性であり、そのために、アゼチジニウム部分に対してより反

50

応性でない傾向があり、従って、共反応性化学種としてより有用でない。

#### 【0086】

(ポリアミン共反応性化学種)

共反応性化学種として適する低分子量ポリアミンには、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミンおよびオクタメチレンジアミンなどの基  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$  (式中、 $n$  は 2 ~ 8 の整数である) から選択されたメンバーが挙げられる。ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンおよびテトラエチレンペンタミンなどの基  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{NHCH}_2\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$  (式中、 $n$  は 1 ~ 4 の整数である) から選択されたメンバーも含まれる。

10

#### 【0087】

共反応性化学種として有用な代表的な高分子ポリアミンには、ポリエチレンジアミン、ポリビニルアミン、ポリジアルキルアミン、ポリアリルアミン、ポリ(ビニルアミン-co-ビニルアルコール)およびポリアルキレンポリアミンと脂肪族ジカルボン酸の反応によって調製されたポリアミノアミドが挙げられる。最後の例はジエチレントリアミンとアジピン酸の反応によって調製されたポリアミノアミドである。

#### 【0088】

有用な他のポリアミンには、米国特許公報(特許文献3)(これらの開示は、あたかも完全に記載されたかのようにすべての目的のために本明細書に引用して援用する)で記載され例示された構造式 B - 1 および B - 2 によって表される化合物を含む、末端アミノ基を有するポリオール、ポリエチレンオキシドおよびグリセリンのアミン誘導体が挙げられる。前に援用した米国特許公報(特許文献3)で記載され例示された構造式 B - 3 によって表される化合物を含む、エチレンジアミンのポリマーも有用である。これらの材料に対応する商用製品には、「ルパゾール(Lupasol)」(登録商標)FG、「ルパゾール(Lupasol)」(登録商標)G20 無水、「ルパゾール(Lupasol)」(登録商標)G20、「ルパゾール(Lupasol)」(登録商標)G35 および「ルパゾール(Lupasol)」(登録商標)WF(すべてバسف(BASF Co.)製)、ならびに「エポミン(Epomin)」(登録商標)SP-006、「エポミン(Epomin)」(登録商標)SP-012、「エポミン(Epomin)」(登録商標)SP-018、「エポミン(Epomin)」(登録商標)SP-200、「エポミン(Epomin)」(登録商標)PP-061 および「エポミン(Epomin)」(登録商標)PP-1000(すべて日本触媒化学(Nippon Shokubai Kagaku K. K.)製)が挙げられる。

20

30

#### 【0089】

有用な他のポリアミンは、グルコサミン、グルコサミンのダイマー、グルコサミンの 3 マー~10 マーのアミノ糖、および分子中に複数の第一アミノ基を有する糖構造のオリゴマー、例えば、部分アセチル化オリゴマーが挙げられる。これらの化合物は、構造において変性してもよい。但し、変性された化合物が水溶性である場合に限る。特定の例は、前に援用した米国特許公報(特許文献3)に記載され例示された構造式 B - 4 ~ B - 7 によって示されている。

40

#### 【0090】

(ポリカルボキシレート共反応性化学種)

複数のカルボキシン酸部分よりなる適する共反応性化学種には、ポリアクリル酸、アクリル酸-アクリロニトリルコポリマー、アクリル酸カリウム-アクリロニトリルコポリマー、酢酸ビニル-アクリレートエステルコポリマーおよびアクリル酸-アクリレートエステルコポリマーなどのアクリル樹脂; スチレン-アクリル酸コポリマー、スチレン-メタクリル酸コポリマー、スチレン-メタクリル酸-アクリレートエステルコポリマー、スチレン-アルファメチルスチレン-アクリル酸コポリマー、スチレン-アルファメチルスチレン-アクリル酸-アクリレートエステルコポリマーなどのスチレン-アクリル酸樹脂、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

50

レン - ア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；、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および酢酸ビニル - アクリル酸コポリマーなどの酢酸ビニルコポリマー、イソブチレン - マレイン酸樹脂、ロジン - 変性マレイン酸樹脂、アルギン酸誘導体、カルボキシメチルセルロースまたはカルボキシメチルスターチ、カルボキシル化ポリエステルならびにカルボキシル化セルロースアセテートブチレートおよびそれらの塩が挙げられる。

#### 【0091】

（共反応性化学種としてのポリベータジケトン）

複数のベータジケトン部分よりなる適する共反応性化学種は、（特許文献62）（その開示は、あたかも完全に記載されたかのようにすべての目的のために本明細書に引用して援用する）に記載された、スチレン、ラウリルメタクリレート、メタクリル酸およびメタクリロイルアセトンエマルジョンラテックスなどのベータケト側基を導入するラテックス粒子を含む。約5～40重量%の重合性ベータジケトンおよび中和するとポリマーを可溶性にするもう1つの重合済み部分約5～50重量%を有する米国特許公報（特許文献63）（その開示は、あたかも完全に記載されたかのようにすべての目的のために本明細書に引用して援用する）に記載された水分散性のベータジケトンアクリルコポリマーも含まれる。好ましいベータジケトンモノマーには、アセトアセトキシエチルメタクリレート、アセトアセトアミドエチルメタクリレートおよびメタクリロイルアセトンが含まれるであろう。

10

20

#### 【0092】

（共反応性化学種としてのポリチオール）

有用な水溶性ポリチオール化合物の例は、前に援用した米国特許公報（特許文献3）に記載され例示された構造式B-8～B-17によって示されている。

#### 【0093】

（基材）

基材は、普通紙、処理紙、織物ならびにポリ塩化ビニルおよびポリエステルなどの高分子フィルムを含む無孔質基材を含む適するいかなる基材であることも可能である。

#### 【0094】

基材が酸性部分を含む場合、基材とポリアゼチジニウムとの間の反応も起きる場合がある。

30

#### 【0095】

（印刷の方法）

本発明インクを被着させる際に、1種のインクを最初に基材上に噴出させ、あとで間に多少の遅れで他のインクを被着させることが可能であるか、またはインクは実質的に同時に被着させることができよう。シーケンスおよびタイミングは用途の必要性に応じて異なる。例えば、多孔質基材上に、最初にアゼチジニウムインクを落とし、その後、共反応性着色インクを落として、後者の基材への浸透を制限することが有益でありうる。これは、ブリードを制限できるようにし、色度増進およびより耐久性の架橋層を提供する。不浸透性基材上に、共反応性カラーは最初に落ち、その後、アゼチジニウムインクが落ちて、印刷された層の上に最大耐久性を提供しうる。2種のインクが実質的に同時に噴出されるなら、2種のインクの混合は最大化されるであろうし、全体の層は、より均一な架橋を有するであろう。

40

#### 【0096】

（特定の好ましい実施形態）

以下は、本発明の一般的範囲を限定することのない特定の好ましい実施形態である。

1. 少なくとも第1のインクおよび第2のインクを含むインクジェットインクセットであって、前記第1のインクが第1の水性ビヒクルおよびポリアゼチジニウム化学種を含み、前記第2のインクが第2の水性ビヒクルとポリアゼチジニウム化学種と反応性の1つまたは複数の部分を含む共反応性化学種とを含むことを特徴とするインクジェットインクセッ

50

ト。第1のインクと第2のインクの一方または両方のいずれかは着色剤を含有することが可能である。

2. 少なくとも第1のインクおよび第2のインクを含むインクジェットインクセットであって、前記第1のインクが第1の水性ビヒクルおよびポリアゼチジニウム化学種を含み、前記第2のインクが第2の水性ビヒクルおよび共反応性化学種を含み、前記共反応性化学種が第2の水性ビヒクルに可溶性であることを特徴とするインクジェットインクセット。好ましくは、前記共反応性化学種は、ポリアゼチジニウム化学種と反応性の複数の部分を含み、ポリアゼチジニウム反応性部分は、基カルボキシル、アミン、チオール、ベータジケトンおよびそれらの組み合わせから選択される。第1のインクと第2のインクの一方または両方のいずれかは着色剤を含有することが可能である。

10

3. 少なくとも第1のインクおよび第2のインクを含むインクジェットインクセットであって、前記第1のインクが第1の水性ビヒクルおよびポリアゼチジニウム化学種を含み、前記第2のインクが第2の水性ビヒクルおよび共反応性化学種を含み、前記共反応性化学種が第2の水性ビヒクルに分散したポリマー（ラテックス）であることを特徴とするインクジェットインクセット。好ましくは、前記ラテックス共反応性化学種は分散液に至るまでイオンの安定化されている。より好ましくは、ラテックスは、ポリアゼチジニウム化学種と共反応することができるアニオンカルボキシレート部分により安定化される。ラテックスポリマーは、好ましくは（スチレン）アクリルポリマーおよびポリウレタンポリマーから選択される。第1のインクと第2のインクの一方または両方のいずれかは着色剤を含有することが可能である。

20

4. 少なくとも第1のインクおよび第2のインクを含むインクジェットインクセットであって、前記第1のインクが第1の水性ビヒクルおよびポリアゼチジニウム化学種を含み、前記第2のインクが第2の水性ビヒクル、その中に分散した顔料着色剤、ポリアゼチジニウム化学種と反応性の1つまたは複数の部分を含む共反応性化学種を含むことを特徴とするインクジェットインクセット。顔料着色剤は、好ましくはアニオンの安定化され、最も好ましくはアニオンカルボキシル部分で安定化される。好ましい顔料分散液には、例えば、カルボキシレート基よりなるアクリルポリマーにより分散された顔料、結合した親水性基がカルボキシレート基よりなるSDPが挙げられる。顔料上のアニオン安定性付与基がカルボキシルなどの部分である時、これらは、ポリアゼチジニウム化学種との共反応性化学種として全体的にまたは部分的に機能することも可能である。

30

5. 少なくとも第1のインクおよび第2のインクを含むインクジェットインクセットであって、前記第1のインクが第1の水性ビヒクルおよびポリアゼチジニウム化学種を含み、前記第2のインクが第2の水性ビヒクル、可溶性着色剤およびポリアゼチジニウム化学種と反応性の1つまたは複数の部分を含む共反応性化学種を含むことを特徴とするインクジェットインクセット。可溶性着色剤（染料）は、好ましくはアニオン性である。染料がアニオンカルボキシル部分などのポリアゼチジニウム反応性部分よりなる時、これらは、ポリアゼチジニウム化学種との共反応性化学種として全体的にまたは部分的に機能することも可能である。

6. 少なくとも第1のインクおよび第2のインクを含むインクジェットインクセットであって、前記第1のインクが第1の水性ビヒクル、顔料着色剤およびポリアゼチジニウム化学種を含み、前記第2のインクが第2の水性ビヒクルおよびポリアゼチジニウム化学種と反応性の1つまたは複数の部分を含む共反応性化学種を含むことを特徴とするインクジェットインクセット。顔料着色剤は、好ましくはカチオンの安定化される。好ましい顔料分散液には、例えば、カチオンポリマーにより分散された顔料および結合した親水性基がカチオン基よりなるSDPが挙げられる。第2のインクは、アニオンラテックスポリマーを更に含むことが可能である。

40

7. もう1つの実施形態において、第1のビヒクルおよびポリアゼチジニウム化学種を含む第1のインク（着色剤なし）、マゼンタ着色剤、共反応性化学種および第2のビヒクルを含む第2のインク、イエロー着色剤、共反応性化学種および第3のビヒクルを含む第3のインクならびにシアン着色剤、共反応性化学種および第4のビヒクルを含む第4のイン

50



クを含むインクセットが提供される。好ましくは、マゼンタ着色剤、イエロー着色剤およびシアン着色剤は顔料である。任意に、ブラック着色剤、共反応性化学種および第5のビヒクルを含む第5のインクが存在する。

# 【0097】

場合によって、ポリアゼチジニウム化学種による静電引力が存在するように、共反応性化学種がアニオン電荷を帯びることが有利であることが可能である。静電相互作用は、より高い色度のために基材の表面に着色剤を固定するのを助けることが可能であり、共反応性化学種とポリアゼチジニウムとの間のより良好な反応を提供するのを助けることも可能である。

# 【実施例】

10

# 【0098】

(第1のインク(インク1))

ポリアゼチジニウム化学種として「キメン(Kymene)」(登録商標)557H(ハーキュレス(Hercules))を含む無色の第1のインクを以下の処方により調製した。

# 【0099】

# 【表3】

インク1-原料	重量%
Kymene® 557H (固形物基準)	2.0
グリセロール	3.0
エチレングリコール	2.0
1, 2-ヘキサンジオール	5.0
BYK® 348 (界面活性剤、Byk Chemie)	0.1
水	残り

20

# 【0100】

(第2のインク(インク2))

ブラック顔料着色剤入りのブラック共反応性の第2のインクを以下の処方により調製した。

30

# 【0101】

# 【表4】

インク2-原料	重量%
顔料分散液(固形物 15%)	4.50
グリセロール	9.0
エチレングリコール	6.0
1, 2-ヘキサンジオール	5.0
BYK® 348	0.1
水	残り

40

# 【0102】

顔料分散液は、分散剤がメタクリル酸//ベンジルメタクリレート//エチルトリエチレングリコールメタクリレート(13//15//4)によるブロックコポリマーであったことを除き、米国特許公報(特許文献64)(その開示は、あたかも完全に記載された

50

かのようにすべての目的のために本明細書に引用して援用する)の実施例3に似た方式で調製されたポリマー安定化カーボンブラック分散液であった。顔料の含有率を15重量%であるように調節した。分散剤は、約5,000の数平均分子量および約6,000g/molの重量平均分子量を有し、示した比を与えるためにモノマーレベルを調節したことを除き、前に援用した米国特許公報(特許文献64)に記載された「調製4」に似た方式で調製した。この第2のインクの実施例において、共反応性化学種はカルボキシレート含有分散剤であった。

#### 【0103】

(プリント試験)

「ギルバート(Gilbert)」証券紙上に幅1/2インチ×長さ6インチの試験模様を印刷するために、1440dpiモードで作動する2つの「エプソン(Epson)」3000プリンタのブラックペンを用いた。第1のインクを1つのプリンタの清浄化されたペンに装填し、第2のインクを他のプリンタの清浄化されたブラックペンに装填した。試験ページを1つのプリンタで最初に印刷し、その後直ちに他のプリンタにフィードし、他のインクで上塗り印刷した。各パスの間の時間は約15秒以下であった。

10

#### 【0104】

4回の実験を次の通り行った。

#### 【0105】

#### 【表5】

実験	第1のパス	第2のパス	第3のパス
1(比較)	インク2	なし	なし
2	インク2	インク1	なし
3	インク1	インク2	なし
4	インク1	インク2	インク1

20

#### 【0106】

実験1は比較試験であり、着色インクを用い、他の上塗り是用いなかった。実験2において、着色剤を最初に被着させ、その後、クリアなポリアゼチジニウム含有インクの上塗りを被着させた。実験3において、クリアなポリアゼチジニウム含有インクを最初に被着させ、その後、共反応性化学種を含有する着色インクによる上塗りを被着させた。実験4において、クリアなポリアゼチジニウム含有インクの下塗り、共反応性化学種を含有するコートカラーおよび追加のクリアなポリアゼチジニウム含有インクによる上塗りによる3パスを行った。

30

#### 【0107】

各実験の試験細片を3つの等部分に切断し、印刷直後に次の通り処理した。

- 周囲温度で空気乾燥させる。
- 120 で10分にわたりオープンで乾燥させる。
- 8フィート/分で集束輻射加熱器の下を通す。そうすると印刷された面の温度は約250 に達した。

40

#### 【0108】

細片ごとの後処理のタイプは、実験番号の後に「a」、「b」または「c」で示している。

#### 【0109】

印刷後10分および印刷後24時間において各細片にベーシックハイリットル(「アベリー(Avery)」#240XX)により往復走向を与え、各細片のよごれを採点した。

#### 【0110】

50

【表 6】

実験(処理)	光学密度	10 分における よごれ評点*	24 時間における よごれ評点*
1(a)	0.99	4	3
1(b)		3	2
1(c)		3	3
2(a)	1.0	3	0
2(b)		0	--
2(c)		0	--
3(a)	1.17	4	0
3(b)		0	--
3(c)		0	--
4(a)	1.14	4	0
4(b)		0	--
4(c)		0	--

10

20

## 【0 1 1 1】

よごれを目視で評価し、次の通り採点した。

4) 大幅によごされた。

3) 多少のよごれ。

2) 非常に若干量のよごれ。

0) よごれなし。

30

## 【0 1 1 2】

アゼチジニウムインクは加熱後に共反応性ブラックインクの蛍光ペンよごれを止めたばかりでなく、試験プリントを室温で一晩放置した後でさえ止めた。アゼチジニウムインクを最初に印刷し、17%だけODを増した実験3のプリント試験(単独で印刷した時のインクより目視でより黒かった)でこれを行うことができた。ブラックインク単独では、加熱または加熱と一晩静置後によごれた。

## 【0 1 1 3】

(インク3(比較))

このインクを上インク1に対する比較例として調製した。インク3は、アゼチジニウム架橋基のない加水分解された「キメン(Kymene)」(登録商標)450(ハーキュレス(Hercules))であるポリ第四カチオンポリマーを含んでいた。

40

## 【0 1 1 4】

「キメン(Kymene)」(登録商標)450はベータエピクロルヒドリン側基を有するアミンアミドポリマーである。インク3の使用の前に、ポリマー中のエピクロルヒドリンをKOHで処理することによりジオール形態に加水分解し、よって反応性基のない比較第四カチオンポリマーを提供した。インク3のための処方を以下の表に示している。インクを72時間にわたり静置し、その後、水性HClでpH5に調節した。

## 【0 1 1 5】

【表 7】

インク 3-原料	重量%
加水分解された Kymene <sup>®</sup> 450(固形物基準)	2.0
グリセロール	9.0
エチレングリコール	5.0
1, 2-ヘキサンジオール	5.0
BYK <sup>®</sup> 348 (界面活性剤、Byk Chemie)	0.1
水	残り

10

## 【0 1 1 6】

比較インク 3 を本発明インク 1 の代わりに用いたことを除き、プリント試験を上の実験 3 と同じように行った。第 2 のインクは同じインク 2 であった。実験 5 a、5 b および 5 c の結果を以下の表でまとめている。

## 【0 1 1 7】

【表 8】

20

実験(処理)	光学密度	10 分における よごれ評点*	24 時間における よごれ評点*
5(a)	1.08	4	3
5(b)		4	3
5(c)		4	3

## 【0 1 1 8】

(実験 1 a のインク 2 単独と比較して) 上記で光学密度の増加があった。カチオンポリマーが存在し、「固定剤」として機能したことを示している。しかし、インク 1 であったようなよごれの実質的な改善はなかった。これは、架橋性アゼチジニウム基を有する本発明インク 1 の利点を実証している。

30

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US2004/028917
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C09D11/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09D B41J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 642 502 A (SCHNEIDER DONALD J) 15 February 1972 (1972-02-15) claims; examples	1-16
A	US 6 197 880 B1 (NIGAM ASUTOSH) 6 March 2001 (2001-03-06) column 3, lines 20-51 column 4, lines 34-40 column 6, line 29 - column 11, line 22 column 14, line 47 - column 16, line 9; claims; examples	1-16
A	WO 99/54144 A (STANFORD RES INST INT) 28 October 1999 (1999-10-28) page 4, line 9 - page 5, line 4 page 9, line 7 - page 13, line 6 page 14, line 12 - page 16, line 13 page 23, line 25 - page 26, line 25; examples	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  14 December 2004		Date of mailing of the international search report  21/12/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Komenda, C

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/US2004/028917

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3642502	A	15-02-1972	NONE
US 6197880	B1	06-03-2001	DE 69918286 D1 29-07-2004 EP 1073558 A1 07-02-2001 JP 2002512314 T 23-04-2002 WO 9954144 A1 28-10-1999 DE 69918287 D1 29-07-2004 DE 69918289 D1 29-07-2004 EP 1073559 A1 07-02-2001 EP 1073785 A1 07-02-2001 JP 2002512313 T 23-04-2002 JP 2002512317 T 23-04-2002 WO 9954143 A1 28-10-1999 WO 9954541 A1 28-10-1999 US 2003059636 A1 27-03-2003 US 2003087112 A1 08-05-2003 US 2003062506 A1 03-04-2003 US 6171444 B1 09-01-2001 US 6241787 B1 05-06-2001 US 6291023 B1 18-09-2001 US 6197383 B1 06-03-2001 US 2004232377 A1 25-11-2004 US 2001046824 A1 29-11-2001
WO 9954144	A	28-10-1999	US 6197880 B1 06-03-2001 DE 69918286 D1 29-07-2004 DE 69918287 D1 29-07-2004 DE 69918289 D1 29-07-2004 EP 1073558 A1 07-02-2001 EP 1073559 A1 07-02-2001 EP 1073785 A1 07-02-2001 JP 2002512313 T 23-04-2002 JP 2002512314 T 23-04-2002 JP 2002512317 T 23-04-2002 WO 9954143 A1 28-10-1999 WO 9954541 A1 28-10-1999 WO 9954144 A1 28-10-1999 US 2003059636 A1 27-03-2003 US 2003087112 A1 08-05-2003 US 2003062506 A1 03-04-2003 US 6171444 B1 09-01-2001 US 6241787 B1 05-06-2001 US 6291023 B1 18-09-2001 US 6197383 B1 06-03-2001 US 2004232377 A1 25-11-2004 US 2001046824 A1 29-11-2001

## フロントページの続き

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

(72)発明者 リチャード ダグラス バウアー

アメリカ合衆国 1 9 3 4 8 ペンシルベニア州 ケネット スクエア マナー ドライブ 1 0  
2

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC02 HA42 HA44

2H186 AA17 AB22 AB34 AB41 AB57 DA07 FA08 FA14 FA18 FB11

FB15 FB16 FB17 FB25 FB29 FB48 FB54

4J039 AE13 BC09 BC13 BC50 BE01 BE02 BE12 BE32 CA03 CA06

GA24