

(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2011-523964

(P2011-523964A)

(43) 公表日 平成23年8月25日(2011.8.25)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>C09D 11/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C09D 11/00		2C056
<b>B41M 5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B41M 5/00	E	2H186
<b>B41J 2/01</b>	<b>(2006.01)</b>	B41J 3/04	1O1Y	4J039

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2011-511736 (P2011-511736) (86) (22) 出願日 平成21年5月22日 (2009.5.22) (85) 翻訳文提出日 平成23年1月24日 (2011.1.24) (86) 国際出願番号 PCT/US2009/044968 (87) 国際公開番号 W02009/143418 (87) 国際公開日 平成21年11月26日 (2009.11.26) (31) 優先権主張番号 61/128,647 (32) 優先日 平成20年5月23日 (2008.5.23) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7 (74) 代理人 110001243 特許業務法人 谷・阿部特許事務所 (72) 発明者 ハリー ジョセフ スピネッリ アメリカ合衆国 19802 デラウェア 州 ウィルミントン ビッグ ロック ド ライブ 4604  最終頁に続く
--	--

(54) 【発明の名称】 自己分散顔料とポリウレタンインク添加剤とを有するインクジェットインク

## (57) 【要約】

本発明は、自己分散性顔料着色剤および ジオールおよび/またはポリエーテルジ  
オールに由来する一定の尿素末端封止ポリウレタンを含み、特に光沢およびイメージの明  
瞭性といった印刷品質を噴射性能を犠牲にすることなく高めるインクジェット印刷用のイ  
ンクを提供する。

50

たは分岐アルキルであり、

n は 2 ~ 30 であり、

ここで、 $R_2$  が  $Z_1$  または  $Z_2$  である場合、少なくとも 1 種の  $Z_1$  および少なくとも 1 種の  $Z_2$  がポリウレタン組成物中に存在していなければならない尿素末端封止ポリウレタン；

を含む水性インクジェットインク組成物であって、

前記尿素末端封止ポリウレタンインク添加剤の尿素含有量が前記ポリウレタンの少なくとも 2 重量%である水性インクジェットインク組成物。

【請求項 2】

前記尿素末端封止ポリウレタンが、p が 1 であり m が 3 ~ 30 であるジオール構造 (I I) を含む、請求項 1 に記載のインクジェットインク。

10

【請求項 3】

前記尿素末端封止ポリウレタンが、p が 2 以上であり m が 3 ~ 12 である構造 (I I) のジオールを含む、請求項 1 に記載のインクジェットインク。

【請求項 4】

前記尿素末端封止ポリウレタンが、全インク組成物の重量を基準として約 0.1 ~ 約 12 重量%である、請求項 1 に記載のインクジェットインク。

【請求項 5】

前記尿素末端封止ポリウレタンが、全インク組成物の重量を基準として約 0.2 ~ 約 10 重量%である、請求項 1 に記載のインクジェットインク。

20

【請求項 6】

前記尿素末端封止ポリウレタンが、全インク組成物の重量を基準として約 0.25 ~ 約 8 重量%である、請求項 1 に記載のインクジェットインク。

【請求項 7】

前記尿素末端封止ポリウレタンが、前記ポリウレタンの少なくとも 2.5 重量%、かつ、10.5 重量%以下である前記尿素末端封止ポリウレタンインク添加剤の尿素含有量を有する、請求項 1 に記載のインクジェットインク。

【請求項 8】

インクの総重量に基づいて約 0.1 ~ 約 10 重量%の顔料、25 で約 20 dyne / cm ~ 約 70 dyne / cm の範囲の表面張力、および、25 で約 30 cP 未満の粘度を有する、請求項 1 に記載のインクジェットインク。

30

【請求項 9】

前記水性ビヒクルが、水および少なくとも 1 種の水和性の溶剤の混合物である、請求項 1 に記載のインクジェットインク。

【請求項 10】

前記自己分散顔料がアニオン性分散基を含む、請求項 1 に記載のインクジェットインク。

【請求項 11】

前記自己分散顔料が、顔料表面 1 平方メートル当たり約 3.5  $\mu$ mol (3.5  $\mu$ mol / m<sup>2</sup>) 未満の官能化度を含む、請求項 10 に記載のインクジェットインク。

40

【請求項 12】

前記自己分散顔料が、顔料表面 1 平方メートル当たり約 3.0  $\mu$ mol (3.0  $\mu$ mol / m<sup>2</sup>) 未満の官能化度を含む、請求項 11 に記載のインクジェットインク。

【請求項 13】

セット中のインクの少なくとも 1 つが請求項 1 に記載のインクである、インクジェットインクセット。

【請求項 14】

インクを基材上に噴射する工程を含むインクジェット印刷方法であって、前記インクが、請求項 1 に記載の水性インクまたは請求項 13 に記載のインクセットである方法。

【請求項 15】

50

前記尿素末端封止ポリウレタンが、少なくとも約 10、かつ、約 90 以下の酸価 (mg KOH / 1 グラム固体ポリマー) を有する、請求項 1 に記載のインクジェットインク。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2008 年 5 月 23 日に本願の米国仮特許出願第 61 / 126847 号による米国特許法第 119 条に基づく優先権を主張する。

【背景技術】

【0002】

本発明は、インクジェットインクに関し、特に、自己分散可能な顔料と、選択されたポリウレタンインク添加剤とを含む水性インクジェットインク、ならびに、これを用いる方法に関する。

【0003】

水性インクジェットインクに好適な顔料が、当該技術分野において一般によく知られている。伝統的に、顔料は、高分子分散剤または界面活性剤などの分散剤によって安定化されて、ビヒクル中の顔料の安定な分散体がもたらされていた。最近になって、「自己分散可能な」または「自己分散性」顔料 (本明細書中、以下「SDP」) が開発されてきている。SDP は分散剤なしでも水中に分散性である。

【0004】

SDP は、度々、同じ顔料充填量でのより優れた安定性およびより低い粘度のために、従来の分散剤で安定化された顔料よりも有利である。これは、最終インクにおいてより大きな配合寛容度をもたらすことが可能である。

【0005】

SDP インクで形成された印刷は、しかしながら、薄れやすく、かつ、蛍光ペンに対する耐性に劣っている傾向にある。イメージ特性を向上させるための SDP および分散剤で安定化された顔料の組み合わせが、CABOJET (商標) 200 の使用が蛍光ペンに対する耐性に劣った性能をもたらすことを示す欧州特許第 1158030 号明細書に教示されている。欧州特許第 1114851 号明細書においては、スルホン化 C.I. ピグメントレッド 122 は、蛍光ペンが印刷された文字をこすった際の耐摩擦性 / 耐引掻性に劣っていることを示す。

【0006】

ポリウレタンが、米国特許第 7,176,248 号明細書および米国特許第 20050176848 号明細書においてインク添加剤として記載されている。しかしながら、このいずれにも、SDP と、ジオールおよび / またはポリエーテルジオールから誘導される尿素末端封止ポリウレタンとの組み合わせは記載されていない。

【0007】

ポリウレタン添加剤を含む水性分散体ベースのインクはインクジェット印刷の多くの態様に向上したインクジェットインクをもたらしてきているが、良好な印刷品質および良好な噴射性をもたらす SDP の向上したインクジェットインク配合物に対する要求がいまだ存在する。本発明は、インクの他の態様、分散安定性、長期のノズルライフ等を維持しつつ、向上した光学密度、彩度、光沢、および、イメージの明瞭性 (DOI) を有する組成物を提供することによりこの要求を満たす。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の実施形態は、噴射性能を犠牲にすることなく印刷されたイメージの向上した堅牢度をもたらすための、ジオールおよび / またはポリエーテルジオールから誘導される尿素末端封止ポリウレタンの SDP 着色剤を含む水性インクへの添加を提供する。

【0009】

10

20

30

40

50

さらに、実施形態は、～ ジオールおよび / またはポリエーテルジオールから誘導される尿素末端封止ポリウレタンを添加することにより S D P を含むインクの噴射性能の向上を提供する。

【 0 0 1 0 】

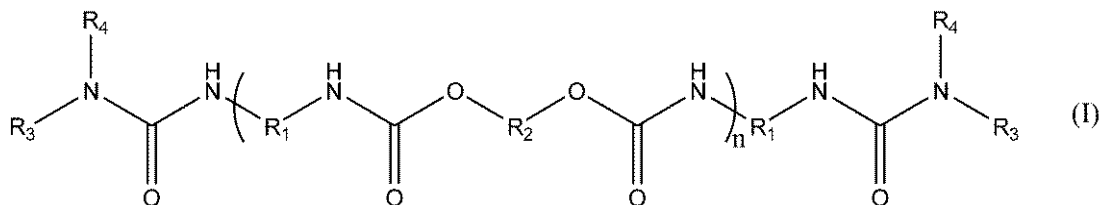
一実施形態は：

- ( a ) S D P 着色剤；
- ( b ) 水性ビヒクル；および
- ( c ) 一般構造 ( I )

【 0 0 1 1 】

【 化 1 】

10



( 式中、

$R_1$  は、ジイソシアネートに由来するアルキル、置換アルキル、置換アルキル / アリールであり、

$R_2$  は、ジオールに由来するアルキル、置換 / 分岐アルキルであり、

$R_3$  は、アミン連鎖停止基に由来するアルキル、非イソシアネート反応性置換または分岐アルキルであり、

$R_4$  は、アミン連鎖停止基に由来する水素、アルキル、非イソシアネート反応性置換または分岐アルキルであり、

$n$  は 2 ~ 30 である )

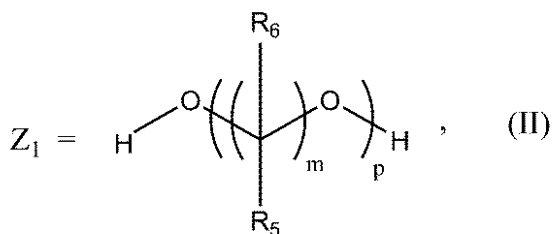
の少なくとも 1 種の化合物を含む～ ジオールおよび / またはポリエーテルジオールから誘導される尿素末端封止ポリウレタンであって、

ここで、 $R_2$  が  $Z_1$  または  $Z_2$  でありかつ少なくとも 1 種の  $Z_1$  および少なくとも 1 種の  $Z_2$  がポリウレタン組成物中に存在していなければならない；

【 0 0 1 2 】

【 化 2 】

30



40

( 式中、

$p$  は 1 以上であり、

$p$  が 1 である場合、 $m$  は 3 以上 ~ 約 30 であり、

$p$  が 2 以上である場合、 $m$  は 3 以上 ~ 約 12 であり、

$R_5$ 、 $R_6$  の各々は、水素、アルキル、置換アルキル、および、アリールからなる群から独立して選択され；ここで、 $R_5$  は、 $R_5$  と  $R_5$  または  $R_6$  とが結合して環構造を形成していることが可能である置換メチレン基について同一であるかまたは異なっている )、

$Z_2$  は、イオン基で置換されたジオールであり； $R_1$  は、ジイソシアネートに由来する

50

アルキル、置換アルキル、置換アルキル／アリールであり、

$R_2$  は、ジオールに由来するアルキル、置換／分岐アルキルであり、

$R_3$  は、アミン連鎖停止基に由来するアルキル、非イソシアネート反応性置換または分岐アルキルであり、

$R_4$  は、アミン連鎖停止基に由来する水素、アルキル、非イソシアネート反応性置換または分岐アルキルであり、

$n$  は 2 ～ 30 であり、

ここで、 $R_2$  が  $Z_1$  または  $Z_2$  でありかつ少なくとも 1 種の  $Z_1$  および少なくとも 1 種の  $Z_2$  がポリウレタン組成物中に存在していなければならない尿素末端封止ポリウレタン；

を含む水性インクジェットインク組成物を提供し、

ここで、尿素末端封止ポリウレタンインク添加剤の尿素含有量はポリウレタン樹脂の少なくとも 2 重量％である。

【0013】

インクジェットインクが、任意により当業者に周知の他の添加剤および補助剤を含有し得るさらなる実施形態。

【0014】

SDP 着色剤がカーボンブラック SDP 着色剤であるさらなる実施形態。

【0015】

さらに他の実施形態において、水性顔料インクジェットインクは、SDP をポリウレタンインク添加剤と共に含み、インクの総重量を基準として約 0.05 ～ 約 10 重量％ポリウレタンインク添加剤を有し、インクの総重量を基準として約 0.1 ～ 約 10 重量％顔料を有し、25 で約 20 dyne/cm ～ 約 70 dyne/cm の範囲内の表面張力、および、25 で約 30 cP 未満の粘度を有する。

【0016】

他の実施形態は、少なくとも 3 色の異なる有色インク（CMY など）、および、好ましくは少なくとも 4 色の異なる有色インク（CMYK など）を含み、インクの少なくとも 1 種が水性インクジェットインクであるカラー印刷用のインクジェットインクセットを提供する。

【0017】

さらに他の実施形態は、自己分散顔料および選択されたポリウレタンインク添加剤の組み合わせを提供して、イメージが印刷される際に、イメージが自己分散顔料を超えて向上した光学密度を有し、ならびに、顕著に向上した光沢およびイメージの明瞭性がより耐汚れ性であると共により耐久性でもあるようインクを提供する。これらの改良は、特に写真印刷用の、高レベルのカラーイメージの形成においてインクジェットインクを成功させる。

【0018】

本発明によるインクセットは、少なくとも 3 色の異なる有色インク（CMY など）、および、好ましくは少なくとも 4 色の異なる有色インク（CMYK など）を含み、ここで、インクの少なくとも一種は：

(a) SDP 着色剤；

(b) 水性ビヒクル；および

(c) 既述のとおり ～ ジオールおよび／またはポリエーテルジオールから誘導される尿素末端封止ポリウレタンを含む水性インクジェットインクである。

【0019】

上記に示されているとおり、好ましくは、インクセットは、少なくとも 4 色の異なる有色インク（CMYK）を含み、ここで、ブラック（K）インクは：

(a) ブラック SDP 着色剤；

(b) 水性ビヒクル；および

10

20

30

40

50

(c) 既述のとおり ~ ジオールおよび / またはポリエーテルジオールから誘導される尿素末端封止ポリウレタンを含む。

【0020】

インクセットの他のインクもまた水性インクであることが好ましく、染料、顔料またはこれらの組み合わせを着色剤として含有し得る。このような他のインクは、一般的な意味において、当業者に周知である。本発明のこれらのおよび他の特性ならびに利点は、以下の詳細な説明を読了することにより当業者により容易に理解されるであろう。明確さのために、個別の実施形態として上述および後述されている本発明の一定の特性は、単一の実施形態において組み合わせて提供されていてもよい。反対に、単一の実施形態の文脈において記載されている本発明の種々の特性は、個別にまたは任意のサブコンビネーションで提供されてもよい。

10

【発明を実施するための形態】

【0021】

そうでないと定義されていない限りにおいて、本明細書において用いられているすべての技術的および科学的用語は、本発明が属する技術分野における当業者によって通例理解されるものと同じの意味を有する。抵触する場合には、定義を含めて本明細書が優先される。

【0022】

他に記載されていない限りにおいて、すべての割合、部、比等は重量基準である。

20

【0023】

量、濃度または他の値もしくはパラメータが、範囲、好ましい範囲または好ましい上方値および好ましい下方値の列挙のいずれかとして記載されている場合、これは、範囲が個別に開示されているかどうかにかかわらず、いずれかの範囲上限または好ましい値と、いずれかの範囲下限または好ましい値とのいずれかの対から形成されるすべての範囲を特定的に開示していると理解されるべきである。本明細書において数値の範囲に言及されている場合、他に明記されていない限りにおいて、この範囲は、その端点、ならびに、その範囲内のすべての整数および分数を含むと意図されている。

【0024】

「約」という用語が値または範囲の端点の説明において用いられている場合、この開示は、参照された特定の値または端点を含むと理解されるべきである。

30

【0025】

本明細書において用いられるところ、高いまたは向上した「印刷品質」への言及は、印刷されたイメージの光学密度、光沢、およびイメージの明瞭性(DOI)ならびに、堅牢度(印刷されたイメージからのインクの剥離に対する耐性)のいくつかの態様が高められることを意味し、例えば、摩擦堅牢度(指での摩擦)、水堅牢度(水滴)および汚れ堅牢度(蛍光ペンでの運筆)を含む。

【0026】

本明細書において用いられるところ、「SDP」という用語は、「自己分散可能な」または「自己分散性」顔料を意味する。

40

【0027】

本明細書において用いられるところ、「分散体」という用語は、1つの相がバルク物質全体に分布された微細粒子(度々、コロイドサイズ範囲内)から構成されている二相系を意味し、ここで、粒子は分散相または内部相であると共にバルク物質は連続相または外部相である。

【0028】

本明細書において用いられるところ、「分散剤」という用語は、度々コロイドサイズであるきわめて微細な固体粒子の均一で、かつ、最大限の分散を促進させるために懸濁媒に添加される表面活性剤を意味する。顔料に関して、これらの分散剤は、多くの場合高分子分散剤であると共に、通常は、分散剤および顔料は、分散器具を用いて組み合わせられる。

50

## 【 0 0 2 9 】

本明細書において用いられるところ、「OD」という用語は、光学密度を意味する。

## 【 0 0 3 0 】

本明細書において用いられるところ、「光沢」という用語は、印刷面からの反射光の測定値を意味し、通常、印刷される基材は光沢紙である。

## 【 0 0 3 1 】

本明細書において用いられるところ、「イメージの明瞭性(DOI)」という用語は、表面(ここでは印刷された光沢紙)として反射により生成された物体のイメージの鮮鋭性によって特徴付けられる光沢の態様を意味する。

## 【 0 0 3 2 】

本明細書において用いられるところ、「官能化度」という用語は、本明細書においてさらに記載されている方法に従って計測した、単位表面積当たりのSDPの表面上に存在する親水性基の量を指す。

## 【 0 0 3 3 】

本明細書において用いられるところ、「水性ビヒクル」という用語は、水または水と少なくとも1種の水溶性有機溶剤(共溶剤)との混合物を指す。

## 【 0 0 3 4 】

本明細書において用いられるところ、「イオン化性基」という用語は、潜在的なイオン基を意味する。

## 【 0 0 3 5 】

本明細書において用いられるところ、「実質的に」という用語は、相当の、ほとんどすべてであることを意味する。

## 【 0 0 3 6 】

本明細書において用いられるところ、「Mn」という用語は、数平均分子量を意味する。

## 【 0 0 3 7 】

本明細書において用いられるところ、「Mw」という用語は、重量平均分子量を意味する。

## 【 0 0 3 8 】

本明細書において用いられるところ、「Pd」という用語は、数平均分子量によって重量平均分子量を除いた多分散性を意味する。

## 【 0 0 3 9 】

本明細書において用いられるところ、「d50」という用語は、粒子の50%がそれより小さい粒径を意味し;「d95」は、95%の粒子がそれより小さい粒径を意味する。

## 【 0 0 4 0 】

本明細書において用いられるところ、「cP」という用語は、粘度単位であるセンチポアズを意味する。

## 【 0 0 4 1 】

本明細書において用いられるところ、「プレポリマー」という用語は、重合プロセスにおける中間体であると共に、ポリマーとしてみなされることも可能であるポリマーを意味する。

## 【 0 0 4 2 】

本明細書において用いられるところ、「AN」という用語は、酸価(mg KOH / 固体ポリマー1グラム)を意味する。

## 【 0 0 4 3 】

本明細書において用いられるところ、「中和剤」は、イオン化性基をより親水性のイオン性(塩)基に転化するために有用であるすべてのタイプの薬剤を包含することを意味する。

## 【 0 0 4 4 】

本明細書において用いられるところ、「PU D」という用語は、本明細書に記載のポリ

10

20

30

40

50



ウレタン分散体を意味する。

【 0 0 4 5 】

本明細書において用いられるところ、「BMEA」という用語は、ビス(メトキシエチル)アミンを意味する。

【 0 0 4 6 】

本明細書において用いられるところ、「DBTL」はジブチルスズジラウレートを意味する。

【 0 0 4 7 】

本明細書において用いられるところ、「DMEA」という用語は、ジメチルエタノールアミンを意味する。

【 0 0 4 8 】

本明細書において用いられるところ、「DMIPA」という用語は、ジメチルイソプロピルアミンを意味する。

【 0 0 4 9 】

本明細書において用いられるところ、「DMPA」という用語は、ジメチロールプロピオン酸を意味する。

【 0 0 5 0 】

本明細書において用いられるところ、「DMBA」という用語は、ジメチロール酪酸を意味する。

【 0 0 5 1 】

本明細書において用いられるところ、「EDA」という用語は、エチレンジアミンを意味する。

【 0 0 5 2 】

本明細書において用いられるところ、「EDTA」という用語は、エチレンジアミン4酢酸を意味する。

【 0 0 5 3 】

本明細書において用いられるところ、「HDI」という用語は、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートを意味する。

【 0 0 5 4 】

本明細書において用いられるところ、「GPC」という用語は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを意味する。

【 0 0 5 5 】

本明細書において用いられるところ、「IPDI」という用語は、イソホロンジイソシアネートを意味する。

【 0 0 5 6 】

本明細書において用いられるところ、「TMDI」という用語は、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートを意味する。

【 0 0 5 7 】

本明細書において用いられるところ、「TMXDI」という用語は、m-テトラメチレンキシリレンジイソシアネートを意味する。

【 0 0 5 8 】

本明細書において用いられるところ、「ETEGMA//BZMA//MAA」という用語は、エトキシトリエチレングリコールメタクリレート、メタクリル酸ベンジルおよびメタクリル酸のブロックコポリマーを意味する。

【 0 0 5 9 】

本明細書において用いられるところ、T650という用語は、TERATHANE(登録商標)650を意味する；以下を参照のこと。

【 0 0 6 0 】

本明細書において用いられるところ、「PO3G」という用語は、1,3-プロパンジオールを意味する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 1 】

本明細書において用いられるところ、「DMPA」という用語は、ジメチロールプロピオン酸を意味する。

## 【 0 0 6 2 】

本明細書において用いられるところ、「NMP」という用語は、n - メチルピロリドン

## 【 0 0 6 3 】

本明細書において用いられるところ、「TEA」という用語は、トリエチルアミンを意味する。

## 【 0 0 6 4 】

本明細書において用いられるところ、「TEOA」という用語は、トリエタノールアミンを意味する。

## 【 0 0 6 5 】

本明細書において用いられるところ、「TETA」という用語は、トリエチレンテトラミンを意味する。

## 【 0 0 6 6 】

本明細書において用いられるところ、「THF」という用語は、テトラヒドロフランを意味する。

## 【 0 0 6 7 】

本明細書において用いられるところ、「テトラグライム」という用語は、テトラエチレングリコールジメチルエーテルを意味する。

## 【 0 0 6 8 】

特に記載のない限り、上記の化学物質は、Aldrich (Milwaukee, WI) または実験用化学物質の他の同様の供給者から得た。

## 【 0 0 6 9 】

TERATHANE 650 は、Invista (Wichita, KS) から購入した 650 分子量、ポリテトラメチレンエーテルグリコール (PTMEG) である。

## 【 0 0 7 0 】

TERATHANE 250 は、250 分子量、ポリテトラメチレンエーテルグリコールである。

## 【 0 0 7 1 】

明白に記載されている場合を除いて、本明細書における材料、方法および実施例は単に例示的であり、限定的であるとは意図されない。

## 【 0 0 7 2 】

着色剤

本発明の顔料着色剤は明確に自己分散性顔料である。SDP は、他の分散剤を必要とせず

## 【 0 0 7 3 】

SDP 着色剤は、そのイオン性特性によりさらに特徴付けられることが可能である。アニオン性 SDP は、水性媒体中において、アニオン性表面電荷を有する粒子をもたらす。反対に、カチオン性 SDP は、水性媒体中において、カチオン性表面電荷を有する粒子をもたらす。粒子表面電荷は、例えば、アニオン性またはカチオン性部分を有する基を粒子表面に結合させることにより付与することが可能である。本発明の SDP は、必須ではないがアニオン性であることが好ましい。

## 【 0 0 7 4 】

アニオン性 SDP 表面に結合されるアニオン性部分は、任意の好適なアニオン性部分であることが可能であるが、以下に示される化合物 (A) または (B) であることが好まし

10

20

30

40

50

い。

- CO<sub>2</sub>Y (A) - SO<sub>3</sub>Y (B)

(式中、Yは、有機塩基の共役酸；アルカリ金属イオン；アンモニウム、ホスホニウムおよびスルホニウムイオンなどの「陽」イオン；ならびに、テトラアルキルアンモニウム、テトラアルキルホスホニウムおよびトリアルキルスルホニウムイオンなどの置換「陽」イオン；または任意の他の好適なカチオン性対イオンからなる群から選択される。有用なアニオン性部分としては、ホスフェートおよびホスホネートも挙げられる。例えば、米国特許第5571311号明細書、米国特許第5609671号明細書および米国特許第6852156号明細書に記載されているタイプA(「カルボキシレート」)アニオン性部分がより好ましく；あるいは、スルホン化(タイプB)SDPもまた用いられ得、これらは、例えば、米国特許第5571331号明細書、米国特許第5928419号明細書および欧州特許出願公開A-1146090号明細書に記載されている。

10

【0075】

小さい着色剤粒子が、最大色強度および良好な噴射のために用いられるべきである。粒径は、一般に、約0.005ミクロン～約15ミクロンの範囲内；より具体的には、約0.005～約1ミクロン、より具体的には約0.005～約0.5ミクロンの範囲内、および、より具体的には、約0.01～約0.3ミクロンの範囲内であり得る。

【0076】

本発明のインクにおいて利用されるSDPのレベルは、所望される光学密度を印刷されたイメージに付与するために必要とされるレベルである。SDPレベルは、インクの約0.01～約10重量%の範囲内であり得る。

20

【0077】

SDPは、カーボンブラックベースのものなどのブラックであり得るか、または、ピグメントブルーPB15:3およびPB15:4シアン、ピグメントレッドPR122およびPR123マゼンタ、およびピグメントイエローPY128およびPY74イエローなどのAmerican Association of Textile Chemists and Colorists Color Index顔料をベースとするものなどの有色顔料であり得る。

【0078】

本発明において用いられるSDPは、例えば、官能基または官能基を含有する分子を顔料の表面上にグラフトすることにより、または、物理的处理(真空プラズマなどの)により、または、化学的处理(例えば、オゾン、次亜塩素酸等での酸化)により調製され得る。親水性官能基の単一のタイプまたは複数のタイプが、1つの顔料粒子に結合され得る。タイプおよび官能化度は、例えば、インク中での分散安定性、色密度、およびインクジェットヘッドの先端での乾燥特性を考慮することにより適当に判定され得る。

30

【0079】

一実施形態においては、SDP上の親水性官能基は主にカルボキシル基であるか、または、カルボキシルとヒドロキシル基との組み合わせであり；より具体的には、SDP上の親水性官能基は、直接的に結合されていると共に、主に、カルボキシル基であるか、または、カルボキシルとヒドロキシルとの組み合わせである。

40

【0080】

直接的に結合されている親水性官能基を有する顔料は、例えば、米国特許第6852156号明細書に開示されている方法に従って生成され得る。この方法によって処理されたカーボンブラックは、中和されて水中での安定な分散体をもたらす塩基である高い表面活性水素内容物を有する。好ましい酸化剤はオゾンである。

【0081】

本発明のSDPは、アニオン基の密度が顔料表面1平方メートル当たり約3.5μmol未満(3.5μmol/m<sup>2</sup>)、および、より具体的には、約3.0μmol/m<sup>2</sup>未満である官能化度を有し得る。約1.8μmol/m<sup>2</sup>未満、および、より具体的には、約1.5μmol/m<sup>2</sup>の未満の官能化度もまた好適であると共に、SDPの一定の特定の

50

タイプについては好ましい場合もある。

【0082】

本発明のインク中の着色剤は、SDPのみを含んでいてもよい。他の顔料着色剤が分散剤で安定化された顔料として存在する場合、この分散剤は、構造化またはランダムポリマーであり得る。しかも、構造化ポリマーで分散剤で安定化された顔料が存在する場合、SDPについての構造化分散剤および可溶性構造化ポリマーは代替的には同一のポリマーである。

【0083】

水性ビヒクル

好適な水性ビヒクル混合物の選択は、所望される表面張力および粘度、選択される着色剤、インクの乾燥時間、ならびに、その上にインクが印刷されることとなる基材の種類などの特定の用途の要求に応じる。本発明において利用され得る水溶性有機溶剤の代表例は、米国特許第5085698号明細書に開示のものである。

【0084】

水と水溶性溶剤との混合物が用いられる場合、水性ビヒクルは、典型的には、約30%～約95%の水を含有すると共に、残量（すなわち、約70%～約5%）は水溶性溶剤となる。本発明の組成物は、水性ビヒクルの総重量を基準として、約60%～約95%水を含有し得る。

【0085】

インク中の水性ビヒクルの量は、典型的には、インクの総重量を基準として、約70%～約99.8%、特に約80%～約99.8%の範囲内である。

【0086】

水性ビヒクルは、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界面活性剤または浸透剤を含ませることにより速浸透性（速乾性）とすることが可能である。好適な界面活性剤としては、エトキシ化アセチレンジオール（例えば、Air Products製のSurfynols（登録商標）シリーズ）、エトキシ化第1級アルコール（例えばShell製のNeodol（登録商標）シリーズ）および第2級アルコール（例えばUnion Carbide製のTergitol（登録商標）シリーズ）、スルホコハク酸塩（例えば、Cytec製のAerosol（登録商標）シリーズ）、有機シリコーン（例えば、Witco製のSilwet（登録商標）シリーズ）、ならびに、フルオロ界面活性剤（例えばDuPont製のZonyl（登録商標）シリーズ）が挙げられる。

【0087】

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当に判定されなければならないが、典型的には、インクの総重量を基準として、約1～約15重量%、および、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、インクの総重量を基準として、典型的には、約0.01～約5%、および、好ましくは約0.2～約2%の量で用いられ得る。

【0088】

尿素末端封止ポリウレタン添加剤

ポリウレタンインク添加剤は、一般構造（I）

【0089】

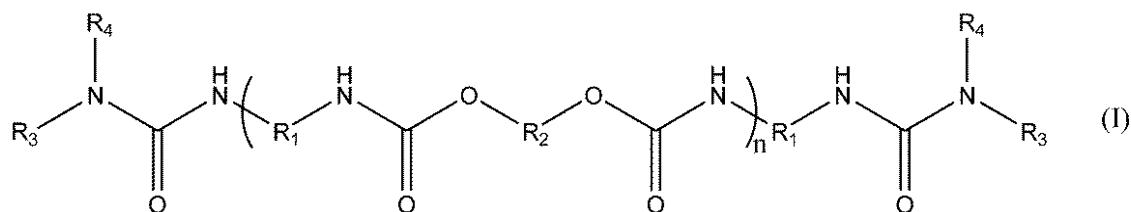
10

20

30

40

## 【化 3】



10

(式中、

$\text{R}_1$  は、ジイソシアネートに由来するアルキル、置換アルキル、置換アルキル/アリールであり、

$\text{R}_2$  は、ジオールに由来するアルキル、置換/分岐アルキルであり、

$\text{R}_3$  は、アミン連鎖停止基に由来するアルキル、非イソシアネート反応性置換または分岐アルキルであり、

$\text{R}_4$  は、アミン連鎖停止基に由来する水素、アルキル、非イソシアネート反応性置換または分岐アルキルであり、

$n$  は 2 ~ 30 である)

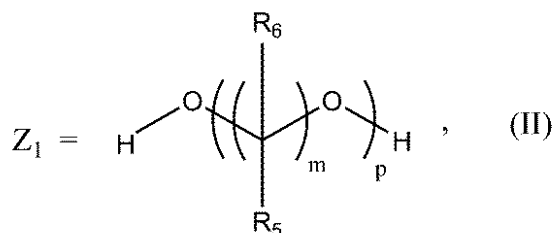
の尿素末端封止ポリウレタンであって、

20

ここで、 $\text{R}_2$  が  $\text{Z}_1$  または  $\text{Z}_2$  でありかつ少なくとも 1 種の  $\text{Z}_1$  および少なくとも 1 種の  $\text{Z}_2$  がポリウレタン組成物中に存在していなければならない；

【0090】

## 【化 4】



30

(式中、

$p$  は 1 以上であり、

$p$  が 1 である場合、 $m$  は 3 以上 ~ 約 30 であり、

$p$  が 2 以上である場合、 $m$  は 3 以上 ~ 約 12 であり、

$\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$  の各々は、水素、アルキル、置換アルキル、および、アリールからなる群から独立して選択され；ここで、 $\text{R}_5$  は、 $\text{R}_5$  と  $\text{R}_5$  または  $\text{R}_6$  とが結合して環構造を形成していることが可能である置換メチレン基について同一であるかまたは異なっている)、

40

$\text{Z}_2$  は、イオン基で置換されたジオールであり； $\text{R}_1$  は、ジイソシアネートに由来するアルキル、置換アルキル、置換アルキル/アリールであり、

$\text{R}_2$  は、ジオールに由来するアルキル、置換/分岐アルキルであり、

$\text{R}_3$  は、アミン連鎖停止基に由来するアルキル、非イソシアネート反応性置換または分岐アルキルであり、

$\text{R}_4$  は、アミン連鎖停止基に由来する水素、アルキル、非イソシアネート反応性置換または分岐アルキルであり、

$n$  は 2 ~ 30 であり、

ここで、 $\text{R}_2$  が  $\text{Z}_1$  または  $\text{Z}_2$  でありかつ少なくとも 1 種の  $\text{Z}_1$  および少なくとも 1 種の  $\text{Z}_2$  がポリウレタン組成物中に存在していなければならない；

50

ここで、尿素末端封止ポリウレタンインク添加剤の尿素含有量はポリウレタン樹脂の少なくとも2重量%である。

【0091】

ここで、尿素末端封止ポリウレタンインク添加剤の尿素含有量はポリウレタン樹脂の少なくとも2重量%である。

【0092】

構造(I)は尿素末端封止ポリウレタンインク添加剤を示し、構造(II)は、構造(I)のための構築ブロックであるジオールおよびポリエーテルジオールを示す。pが1である場合、ジオールは第1級イソシアネート反応性基であり、pが1超である場合、ジオールはポリエーテルジオールと特性付けられる。

【0093】

調製における第1のステップは：

(a)(i)ジオールを含む少なくとも1種のジオールまたはポリエーテルジオール $Z_1$ 成分、(ii)ジイソシアネートを含む少なくとも1種のポリイソシアネート成分、および(iii)イオン基を含有する少なくとも1種のイソシアネート反応性成分を含む少なくとも1種の親水性反応体 $Z_2$ を含む反応体を提供するステップ

(b)(i)、(ii)および(iii)を水和性の有機溶剤の存在下に反応させて、イソシアネート-官能性ポリウレタンプレポリマーを形成するステップ；

(c)水を添加して水性分散体を形成するステップ；ならびに

(d)ステップ(c)の前、同時に、または、その後、イソシアネート-官能性プレポリマーを第1級または第二級アミンで連鎖末端封止するステップを含む、尿素末端封止ポリウレタンの水性ポリウレタン組成物の水性分散体を調製する方法である。

【0094】

連鎖停止アミンは、典型的には、実質的にすべての残留しているイソシアネート官能基と反応する量で、水の添加に先立って添加される。連鎖停止アミンは、ノニオン性第二級アミンであることが好ましい。

【0095】

親水性反応体がイオン化性基を含有する場合には、水の添加の時点(ステップ(c))で、イオン化性基は、ポリウレタンを安定に分散させることが可能であるような量で酸または塩基(イオン化性基のタイプに応じて)を添加することによりイオン化され得る。この中和は、ポリウレタンの調製の最中の任意の簡便な時点でなされることが可能である。

【0096】

反応の最中のいくつかの時点で(一般に、水の添加後および連鎖末端封止後)、有機溶剤は、減圧下で実質的に除去されて基本的に溶剤を含まない分散体が生成される。

【0097】

ポリウレタンの調製に用いられるプロセスは、一般に、最終生成物中に上記の構造の尿素末端封止ポリウレタンポリマーを存在させることが理解されるべきである。しかしながら、最終生成物は、典型的には、生成物の混合物となり、その一部分は上記の尿素末端封止ポリウレタンポリマーであり、他の部分は他のポリマー生成物の通常の分布であり、および、未反応モノマーを異なる比で含有し得る。得られるポリマーの不均一性は、選択される反応体、ならびに、選ばれる反応体条件に応じることとなる。

【0098】

尿素末端封止ポリウレタンインク添加剤のジオールおよびポリエーテルジオール成分

ジオール成分 $\{Z_1\}$ は、少なくとも3個のメチレン基および30個以下のメチレン基( $m=3\sim\text{約}30$ )を有する、ジアルコールまたはジオール( $p=1$ )、または、3~12個のメチレン基( $m=3\sim\text{約}12$ )を有するポリエーテルジオール( $p$ は1超である)のいずれかに基づいていることが可能である。ジオールおよびポリエーテルジオールは、別々にまたは混合物で用いられることが可能である。ジオール：ポリエーテルジオールの量は、0:100~100:0の範囲である。ジオールおよびポリエーテルジオール

10

20

30

40

50

に対するメチレン基の好ましい数は少なくとも3個であるが、約25個未満である。

【0099】

一実施形態においては、ジオールおよび/または構造(II)に示されるポリエーテルジオールは、例えば、ポリオール、ポリアミン、ポリチオール、ポリチオアミン、ポリヒドロキシチオールおよびポリヒドロキシルアミンなどの他のオリゴマー系および/またはポリマー多官能イソシアネート-反応性化合物と一緒にブレンドされ得る。ブレンドされる場合、二官能性成分を用いることが好ましく、例えば、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリアクリレートジオール、ポリオレフィンジオールおよびシリコンジオールを含むジオールの1つまたは複数を用いることがより好ましい。

10

【0100】

pが1超である場合、構造(II)に示されるポリエーテルジオールは、繰返し単位の少なくとも50%が3~12個のメチレン基をエーテル化学基中に有するオリゴマーおよびポリマーである。繰返し単位の、より具体的には、約75%~100%、またより具体的には、約90%~100%、および、さらにより具体的には、約99%~100%が、エーテル化学基中の3~12個のメチレン基である(構造(II)において、 $m = 3 \sim 12$ )。メチレン基の好ましい数は3または4個である。構造(II)に示されるポリエーテルジオールは、ジオール( $m = 3 \sim 12$ )を含むモノマーの重縮合によって調製されることが可能であり、上記に示されている構造結合を含有するポリマーまたはコポリマーがもたらされる。上記に示されているとおり、繰返し単位の少なくとも50%は3~12個のメチレンエーテル単位である。

20

【0101】

構造(II)に示されているポリエーテルジオール{式中、pは1超である}に基づいているオリゴマーおよびポリマーは、構造(II)に示されているポリエーテルジオールを2~約50個を有し、繰返し単位、より具体的には、構造(II)に示されているポリエーテルジオール約5~約20個を有する。ここで、pは反復基の数を示す。 $R_5$ および $R_6$ は、水素、アルキル、置換アルキル、アリールであり；ここで、 $R_5$ は、置換メチレン基の各々で同一または異なると共に、 $R_5$ と、 $R_5$ および $R_6$ とは結合して環構造を形成していることが可能である。置換アルキルは、以下に記載の場合を除きイソシアネート反応性基を含有していないことが好ましい。普通、置換アルキルは、ポリウレタン調製の最中は不活性であることが意図される。

30

【0102】

3~12個のメチレンエーテル単位に追加して、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドに由来する他のポリアルキレンエーテル繰返し単位などのより少量の他の単位が存在していてもよい。エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等などのエポキシドに由来するエチレングリコールおよび1,2-プロピレングリコールの量は、ポリエーテルジオールの総重量の10%未満に制限される。ポリエーテルジオールは、1,3-プロパンジオール(PO3G)から誘導されてもよい。採用されるPO3Gは、種々の周知の化学経路のいずれかによって、または、生化学的形質転換経路によって入手され得る。1,3-プロパンジオールは、再生可能資源から生化学的に入手され得る(「生物学的に誘導された」1,3-プロパンジオール)。構造(II)のジオール( $p = 1$ )に関して、上述の生化学的に誘導された材料は、1,3-プロパンジオールであり得る。

40

【0103】

ジオールを形成するための出発材料は、所望される構造(II)のポリエーテルジオール(pは1超である)、出発材料の利用可能性、触媒、器具等に応じることとなり、「1,3~1,12-ジオール反応体」を含む。「1,3~1,12-ジオール反応体」とは、1,3~1,12-ジオール、ならびに、好ましくは2~50の重合度を有する、1,3~1,10-ジオールのオリゴマーおよびプレポリマー、ならびに、これらの混合物を意味する。いくつかの事例においては、利用可能である場合には、10%以下、またはそれを超える低分子量オリゴマーを用いることが望ましい場合がある。それ故、好ましくは

50

、出発材料は、1, 3-1, 10-ジオール、および、その二量体および三量体を含む。出発材料の特定の実施形態は、1, 3-1, 10-ジオール反応体の重量を基準として、約90重量%以上の1, 3-1, 10-ジオール、およびより具体的には、99重量%以上の1, 3-1, 10-ジオールから構成される。

#### 【0104】

上記に示されているとおり、構造(II)に示されているポリエーテルジオール(pは1超である)は、3~12個のメチレンエーテル単位に追加して、より少量の他のポリアルキレンエーテル繰返し単位を含有していてもよい。ポリ(3~12)メチレンエーテルグリコールの調製に用いられるモノマーは、従って、1, 3-プロパンジオール反応体に追加して、50重量%以下(特定的には約20重量%以下、より特定的には約10重量%以下、および、さらにより特定的には約2重量%以下)のコモノマージオールを含有することが可能である。このプロセスにおける使用に好適なコモノマージオールとしては、脂肪族ジオール、例えば、エチレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタジオール；脂環式ジオール、例えば、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール；ならびに、ポリヒドロキシ化合物、例えば、グリセロール、トリメチロールプロパンおよびペンタエリスリトールが挙げられる。本発明の実施に有用な構造(II)に示されているポリエーテルジオールは、例えば、脂肪族または芳香族二酸またはジエステルといった他の繰返し単位を、少量で含有していることが可能である。構造(II)に示されているこのタイプのポリエーテルジオールはまた、「ランダムポリメチレンエーテルエステル」と呼ばれることが可能であると共に、テレフタル酸、イソフタル酸、ピベンゾイック酸、ナフタル酸、4, 4'-スルホニル二安息香酸、p-(ヒドロキシエトキシ)安息香酸、およびこれらの組み合わせ、およびジメチルテレフタレート、ピベンゾエート、イソフタレート、ナフタレートおよびフタレート；ならびに、これらの組み合わせなどの、1, 3-1, 12-ジオール反応体および約10~約0.1モル%の脂肪族または芳香族二酸またはそのエステルの重縮合により調製されることが可能である。これらのうち、テレフタル酸、ジメチルテレフタレートおよびジメチルイソフタレートが好ましい。

#### 【0105】

構造(II)(pは1超である)に示されるポリエーテルジオールが本発明のジオールとして用いられる場合、数平均分子量(Mn)は、約200~約5000、およびより具体的には約240~約3600の範囲内であり得る。構造(II)に示されるポリエーテルジオールのブレンドもまた用いられることが可能である。例えば、構造(II)に示されるポリエーテルジオールは、構造(II)に示される、高分子量ポリエーテルジオールおよび低分子量ポリエーテルジオールのブレンドを含むことが可能であり、ここで、構造(II)に示される高分子量ポリエーテルジオールは、約1000~約5000の数平均分子量を有すると共に、構造(II)に示される低分子量ポリエーテルジオールは約200~約750の数平均分子量を有する。構造(II)に示されるブレンドされたポリエーテルジオールのMnもなお約250~約3600の範囲内であり得る。本明細書における使用に好ましい構造(II)に示されるポリエーテルジオールは、典型的には、好ましくは約1.0~約2.2、より具体的には、約1.2~約2.2、およびさらにより具体的には約1.5~約2.1の多分散性(すなわちMw/Mn)を有する多分散ポリマーである。多分散性は、構造(II)に示されるポリエーテルジオールのブレンドを用いることにより調節することが可能である。

#### 【0106】

本発明における使用のための構造(II)に示されるポリエーテルジオールは、約100APHA未満、およびより具体的には、約50APHA未満の明度を有することが好ましい。

#### 【0107】

他のイソシアネート-反応性成分

上記に示されているとおり、構造(II)に示されるポリエーテルジオールは、他の多



官能イソシアネート - 反応性成分、特に、オリゴマー系および / または高分子ポリオールとブレンドされ得る。

【 0 1 0 8 】

好適な他のジオールは、少なくとも 2 個のヒドロキシル基を含有すると共に、約 6 0 ~ 約 6 0 0 0 の分子量を有する。これらのうち、他の高分子ジオールは数平均分子量によって最適に定義され、約 2 0 0 ~ 約 6 0 0 0、特に、約 4 0 0 ~ 約 3 0 0 0、およびより具体的には約 6 0 0 ~ 約 2 5 0 0 の範囲であることが可能である。分子量は、ヒドロキシル基分析 (OH 数) により測定することが可能である。

【 0 1 0 9 】

高分子ポリオールの例としては、ポリエステル、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリ (メタ) アクリレート、ポリエステルアミド、ポリチオエーテル、ならびに、エステル結合およびカーボネート結合の両方が同一のポリマー中に見出されるポリエステル - ポリカーボネートなどの混合ポリマーが挙げられる。これらのポリマーの組み合わせもまた用いられることが可能である。例えば、ポリエステルポリオールおよびポリ (メタ) アクリレートポリオールが同一のポリウレタン合成において用いられ得る。

10

【 0 1 1 0 】

好適なポリエステルポリオールとしては、三価アルコールが任意により付加され得る、多価、特に二価アルコールと、多塩基性 (好ましくは二塩基性) カルボン酸との反応生成物が挙げられる。

【 0 1 1 1 】

ポリカルボン酸は、脂肪族、脂環式、芳香族および / あるいは複素環式またはこれらの混合物であり得、これらは、例えばハロゲン原子によって置換されていても、および / または不飽和であってもよい。

20

【 0 1 1 2 】

構造 (I I) のポリエーテルジオールに追加して用いられることが可能である好適なポリエーテルポリオールは、反応性水素原子を含有する出発化合物と、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、テトラヒドロフラン、エピクロロヒドリンなどのアルキレンオキシドまたはこれらの混合物との反応による公知の様式で入手される。ポリエーテルは、約 1 0 重量 % を超えるエチレンオキシド単位を含有しないことが好ましい。より好ましくは、エチレンオキシドの付加なしで得られるポリエーテルが用いられ得る。

30

【 0 1 1 3 】

イソシアネートポリ付加反応において二官能性である上述の成分に追加して、トリメチロールプロパンまたは 4 - イソシアナトメチル - 1, 8 - オクタメチレンジイソシアネートなどの、ポリウレタン化学において一般に知られている、単官能性、ならびに、三官能性およびより高次の官能性成分のさらに小さな部分が、NCOプレポリマーまたはポリウレタンの分枝が所望される場合に用いられ得る。

【 0 1 1 4 】

しかしながら、NCO官能性プレポリマーは実質的に直鎖であることが好ましく、これは、プレポリマー出発成分の平均官能性を 2 . 1 以下に維持することにより達成され得る。

40

【 0 1 1 5 】

ヒドロキシ含有化合物およびポリマーについて記載されているとおり、同様のNCO反応性材料を用いることが可能であるが、これは、他のNCO反応性基を含有する。例としては、ジチオール、ジアミン、チオアミン、および、さらにはヒドロキシチオールおよびヒドロキシルアミンが挙げられる。これらは、ポリオールについて記載されている分子量または数平均分子量を有する化合物またはポリマーのいずれかであることが可能である。

【 0 1 1 6 】

ポリイソシアネート成分

好適なポリイソシアネートは、イソシアネート基に結合した芳香族、脂環式または脂肪

50

族基のいずれかを含有するものである。これらの化合物の混合物もまた用いられ得る。脂環式または脂肪族部分に結合したイソシアネートを有する化合物が好ましい。芳香族イソシアネートが用いられる場合、脂環式または脂肪族イソシアネートもまた存在することが好ましい。R<sub>1</sub>は、好ましくは、脂肪族基で置換されていることが可能である。

#### 【0117】

ジイソシアネートが好ましく、ポリエーテルグリコール、ジイソシアネートとジオールまたはアミンからのポリウレタンおよび／またはポリウレタン-尿素の、調製に有用であるいずれかのジイソシアネートを本発明において用いることが可能である。

#### 【0118】

好適なジイソシアネートの例としては、これらに限定されないが、2,4-トルエンジイソシアネート(TDI)；2,6-トルエンジイソシアネート；トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TMDI)；4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)；4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(H<sub>12</sub>MDI)；3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニルジイソシアネート(TODI)；ドデカンジイソシアネート(C<sub>12</sub>DI)；m-テトラメチレンキシリレンジイソシアネート(TM<sub>X</sub>DI)；1,4-ベンゼンジイソシアネート；トランス-シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート；1,5-ナフタレンジイソシアネート(NDI)；1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)；4,6-キシリレンジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート(IPDI)；およびこれらの組み合わせが挙げられる。IPDIおよびTM<sub>X</sub>DIが好ましい。

#### 【0119】

少量、好ましくは、ジイソシアネートの重量に基づいて約3重量%未満のモノイソシアネートまたはポリイソシアネートを、ジイソシアネートとの混合物において用いることが可能である。有用なモノイソシアネートの例としては、オクタデシルイソシアネートなどのアルキルイソシアネートおよびフェニルイソシアネートなどのアリールイソシアネートが挙げられる。ポリイソシアネートの例は、トリイソシアナートトルエンHDI三量体(Desmodur 3300)、および高分子MDI(Mondur MRおよびMRS)である。

#### 【0120】

尿素末端封止ポリウレタン添加剤用の鎖末端封止反応体

末端封止剤は、尿素末端封止を形成するために添加される第一級または第二級モノアミンである。構造(I)において、末端封止剤は、ポリウレタン上のR<sub>3</sub>(R<sub>4</sub>)N-置換基として示されている。R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>に対する置換は、水素、アルキル、置換/分岐アルキル、イソシアネート反応性を含み、ここで、置換基は、ヒドロキシル、カルボキシル、メルカプト、アミド、および、第一級または第二級アミンより劣るイソシアネート反応性を有する他のものから選択されるイソシアネート反応性基であることが可能である。R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>の少なくとも一方は、水素以外でなければならない。R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は、接続されて環式化合物を形成してもよい。環式化合物はまた、環式化合物中に酸素を有し得る。

#### 【0121】

利用される連鎖停止剤の量は、プレポリマー中の未反応イソシアネート基とおよそ同等であるべきである。連鎖停止剤中のアミンからの活性水素対プレポリマー中のイソシアネート基の比は、当量基準で、約1.0:1~約1.2:1、より特定のには約1.0:1.1~約1.1:1、およびさらにより特定のには約1.0:1.05~約1.1:1の範囲である。アミンで末端封止されていないイソシアネート基はいずれも他のイソシアネート反応性官能基および／または水と反応することが可能であるが、イソシアネート基に対する鎖末端封止の比が、確実に尿素末端封止となるように選択される。ポリウレタンのアミン末端封止は鎖末端封止剤の選択および量によって回避され、粒子分散剤として向上した分子量制御および向上した特性を有する尿素末端ポリウレタンがもたらされる。

#### 【0122】

脂肪族第一級または第二級モノアミンが好ましい。連鎖停止剤として有用なモノアミンの例としては、特にこれらに限定されないが、ブチルアミン、ヘキシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ドデシルアミン、ジイソプロパノールアミン、ステアリルアミン、ジブチルアミン、ジノニルアミン、ビス(2-エチルヘキシル)アミン、ジエチルアミン、ビス(メトキエチル)アミン、N-メチルステアリルアミン、ジエタノールアミンおよびN-メチルアニリンが挙げられる。他のノニオン性親水性第二級アミンとしては、モルホリンなどの複素環構造および同様の第二級窒素複素環が挙げられる。好ましいイソシアネート反応性連鎖停止剤はビス(メトキエチル)アミン(BMEA)である。ビス(メトキエチル)アミンは、置換基がイソシアネート化学において非反応性であるがノニオン性親水性基である、尿素末端封止反応体の好ましいクラスの一部である。このノニオン性親水性基は、より水への適合性のある尿素末端封止ポリエーテルジオールポリウレタンを提供する。

10

#### 【0123】

イソシアネート反応性に劣る基で置換されたいずれかの第一級または第二級モノアミンが連鎖停止剤として用いられ得る。イソシアネート反応性に劣る基は、ヒドロキシル、カルボキシル、アミドおよびメルカプトであることが可能である。連鎖停止剤として有用なモノアミンの例としては、特に限定されないが、モノエタノールアミン、3-アミノ-1-プロパノール、イソプロパノールアミン、N-エチルエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、6-アミノカプロン酸、8-アミノカプリル酸、3-アミノアジピン酸、およびリシンが挙げられる。鎖末端封止剤は、グルタミンなどの、イソシアネート反応性に劣る基を2つ有するものを含み得る。好ましいイソシアネート反応性連鎖停止剤はジエタノールアミンである。ジエタノールアミンは、置換基が向上した顔料濡れ性をもたらすことが可能であるヒドロキシル官能基である尿素末端封止反応体の好ましいクラスの一部である。アミン対イソシアネート反応性に劣る基の相対反応性、ならびに、NCOと鎖末端封止アミンとのモル比が、尿素末端ポリウレタンをもたらす。

20

#### 【0124】

ポリウレタンの重量パーセントでの尿素末端ポリウレタンの尿素含有量は、連鎖停止剤の質量を、鎖末端封止剤を含む他のポリウレタン成分の和で除することにより判定される。尿素含有量は、約2重量%~約14重量%である。尿素含有量は、好ましくは約2.5重量%~約10.5重量%である。用いられたポリエーテルジオールが大きい、例えば $M_n$ が約4000超であるか、および/または、イソシアネートの分子量が高い場合に、2重量%が生じる。

30

#### 【0125】

イオン基で置換されたジオール

イオン基で置換されたジオールは、イオン性基および/またはイオン化性基を含有する。これらの反応体は、好ましくは1個または2個、より好ましくは2個のイソシアネート反応性基、ならびに、少なくとも1個のイオン性基またはイオン化性基を含有するであろう。本明細書に記載の尿素末端封止ポリエーテルポリウレタンの構造表現において、イオン基を含有する反応体は、 $Z_2$ と表されている。

40

#### 【0126】

イオン性分散基の例としては、カルボキシレート基( $-COOM$ )、リン酸基( $-PO_3M_2$ )、ホスホン酸基( $-PO_3M_2$ )、スルホネート基( $-SO_3M$ )、第4級アンモニウム基( $-NR_3Y$ 、式中、 $Y$ は塩素またはヒドロキシルなどの一価アニオンである)、またはいずれかの他の有効なイオン基が挙げられる。 $M$ は、一価金属イオン(例えば、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Li^+$ 等)、 $H^+$ 、 $NR_4^+$ などのカチオンであり、各 $R$ は、独立して、アルキル、アラキル、アリール、または水素であることが可能である。これらのイオン性分散基は、典型的には、ポリウレタン主鎖からの側基に位置されている。

#### 【0127】

イオン化基は、普通、酸形態(カルボキシル- $COOH$ など)または塩基形態(第一級、第二級または第三級アミン- $NH_2$ 、 $-NRH$ 、または $-NR_2$ など)にある場合を除

50

いてイオン基に相当する。イオン化基は、以下に考察されているとおり、分散体／ポリマー調製プロセスの最中に自身のイオン形態に容易に転化されるようなものである。

【0128】

イオン性または潜在的なイオン基は、ポリウレタンに分散体の水性媒体中での分散性を付与するために十分なイオン基含有量（必要に応じて中和を伴う）を提供する量で尿素末端ポリウレタンに化学的に組み込まれている。典型的なイオン基含有量は、約10～約210ミリ当量（meq）以下、特定的には約20～約140 meq / 100 gのポリウレタン、およびもっとも特定的には約90 meq未満 / 100 gの尿素末端ポリウレタンの範囲であろう。

【0129】

これらの基を組み込むために好適な化合物としては、（1）イオン性および／またはイオン化基を含有するモノイソシアネートまたはジイソシアネート、ならびに、（2）イソシアネート反応性基とイオン性および／またはイオン化基との両方を含有する化合物が挙げられる。この開示の文脈において、「イソシアネート反応性基」という用語は、関連する技術分野における当業者に周知であるイソシアネートと反応する基を含むとされ、好ましくはヒドロキシル、第一級アミノ基および第二級アミノ基である。

【0130】

イオン性または潜在的なイオン基を含有するイソシアネートの例は、スルホン化トルエンジイソシアネートおよびスルホン化ジフェニルメタンジイソシアネートである。

【0131】

イソシアネート反応性基およびイオン性または潜在的なイオン基を含有する化合物に関して、イソシアネート反応性基は、典型的には、アミノ基および水酸基である。潜在的なイオン基またはその対応するイオン基は、アニオン基が好ましいが、カチオン性であってもアニオン性であってもよい。アニオン基の例としては、カルボキシレートおよびスルホネート基が挙げられる。カチオン基の例としては、第4級アンモニウム基およびスルホニウム塩基が挙げられる。

【0132】

イオン化基をイオン基に転化するための中和剤は既に援用した文献中に記載されており、本明細書中にも後述されている。

【0133】

イオン基置換の場合には、この基は、カルボン酸基、カルボキシレート基、スルホン酸基、スルフォン酸基、リン酸基およびホスホン酸基であることが可能であり、酸塩は、対応する酸基を、NCOPレポリマーの形成前、その最中、または、その後のいずれか、好ましくはNCOPレポリマーの形成の後に中和することにより形成される。

【0134】

好ましいカルボン酸基含有化合物は、構造 $(HO)_j Q(COOH)_k$ （式中、Qは、1～12個の炭素原子を含有する直鎖または分岐、炭化水素ラジカルを表し、jは1または2、好ましくは2であり、および、kは1～3、好ましくは1または2、より好ましくは1である）に対応するヒドロキシ-カルボン酸である。

【0135】

これらのヒドロキシ-カルボン酸の例としては、クエン酸、酒石酸およびヒドロキシピバル酸が挙げられる。特に好ましい酸は、上述の構造（式中、j = 2 および k = 1）のものである。これらのジヒドロキシアルカン酸は、米国特許第3412054号明細書に記載されている。特に好ましいジヒドロキシアルカン酸は、構造式：

【0136】

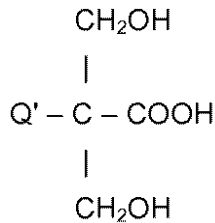
10

20

30

40

## 【化 5】



## 【0137】

10

(式中、Q' は水素、または、1～8個の炭素原子を含有するアルキル基である) によって表される、 $\alpha$ -ジメチロールアルカン酸である。もっとも好ましい化合物は、 $\alpha$ -ジメチロールプロピオン酸(すなわち、上記式において、Q' がメチルである)である。

## 【0138】

安定な分散体を有するために、得られるポリウレタンが水性媒体中に安定に分散されたままとなるよう十分な量の酸基が中和されなければならない。一般に、酸基の少なくとも約75%、好ましくは少なくとも約90%が対応するカルボン酸塩基に中和される。

## 【0139】

20

NCOPレポリマーへの組み込みの前、最中、または、その後に酸基を塩基に転換するために好適な中和剤としては、第三級アミン、アルカリ金属カチオンおよびアンモニアが挙げられる。トリエチルアミン、トリプロピルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、およびジメチルエチルアミンなどのトリアルキル置換第三級アミンが好ましい。

## 【0140】

中和は、プロセス中の任意の時点で行われ得る。典型的な手法は、レポリマーの少なくともいくらかの中和を含み、これが、次いで、水中に、追加の中和剤の存在下に連鎖延長される。

## 【0141】

30

イオン性安定化基が酸である場合、酸基は、1.0グラムのポリウレタン当たり、少なくとも約6、好ましくは少なくとも約10ミリグラムKOH、および、さらにより好ましくは、1.0グラムのポリウレタン当たり20ミリグラムKOHの、当業者によって酸価{AN}として知られる(mg KOH / 1グラム固体ポリマー)尿素末端ポリウレタンの酸基含有量をもたらすのに十分な量で組み込まれ、酸価(AN)の上限は約120、特定のには約90、さらに特定のには60である。

## 【0142】

40

尿素末端ポリウレタンインク添加剤は、約2000～約30,000の数平均分子量を有する。好ましくは、分子量は、約3000～20000である。これらの尿素末端ポリウレタンはまた、高分子分散剤としても機能することが可能である。実際には、分散剤と用いられた場合に、上記に示した塩安定性テストに合格する顔料分散体をもたらす配合物を有するものを、ISD分散剤とみなすことが可能である。

## 【0143】

その1種または複数種が架橋されている2種以上のポリウレタン添加剤の組み合わせもまた、インクの配合において利用され得る。

## 【0144】

ポリウレタンインク添加剤は、一般に、約60重量%以下、特定のには約15～約60重量%およびもっとも特定のには約30～約45重量%の固形分含有量を有するポリウレタン粒子の安定な水性分散体である。しかしながら、所望されるあらゆる最低固形分含有量に分散体を希釈することが常に可能である。

## 【0145】

他の成分

50

他の成分をインクジェットインクに配合し得るが、日常的な実験によって容易に判定され得る、インクの安定性および噴射性にこのような他の成分が干渉しない程度で配合はなされる。このような他の成分は、技術分野において周知である一般的な常識の範囲内である。

#### 【0146】

殺生剤が、微生物の増殖を阻害するために用いられ得る。

#### 【0147】

エチレンジアミン4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)、ジヒドロキシエチレングリシン(DHEG)、トランス-1,2-シクロヘキサジアミンテトラ酢酸(CyDTA)、ジエチレントリアミン-N,N,N',N''-ペンタ酢酸(DTPA)、およびグリコールエーテルジアミン-N,N,N',N''-テトラ酢酸(GEDTA)、およびこれらの塩などの金属イオン封鎖(またはキレート化)剤の包含が、例えば、重金属不純物の有害な影響を排除するために有利であり得る。

10

#### 【0148】

インク特性

噴射速度、小滴の分離長、液滴サイズおよび流れ安定性は、インクの表面張力および粘度によって大きく影響される。顔料インクジェットインクは、典型的には、25 で約20 dyne/cm ~ 約70 dyne/cmの範囲内の表面張力を有する。粘度は、25 で30 cPもの高さであることが可能であるが、典型的には、いくらか低い。インクは、すなわち、 piezo素子の駆動周波数、またはサーマルヘッドについての噴射条件、液滴-オンデマンド型デバイスまたは連続デバイスのいずれかについての噴射条件、ならびに、ノズルの形状およびサイズといった、広い範囲の噴射条件に適合可能である物理特性を有する。インクは、インクジェット装置において顕著な程度で詰まることのないよう長期にわたって優れた保管安定性を有しているべきである。さらに、インクは、接触することとなるインクジェット印刷装置の部品を腐食させるべきではないと共に、基本的に無臭および無毒性であるべきである。

20

#### 【0149】

如何なる特定の粘度範囲またはプリントヘッドにも限定されないが、本発明のインクセットは、サーマルプリントヘッドによって要求されるものなどの低粘度用途に特に適している。それ故、本発明のインクおよび定着剤の粘度(25 で)は、約7 cP未満であることが可能であり、好ましくは約5 cP未満であり、および、最も有利には約3.5 cP未満であることが可能である。サーマルインクジェットアクチュエータは、インク液滴を噴射するために瞬間加熱/泡形成に依存すると共に、この液滴形成メカニズムは、一般に、低粘度のインクを必要とする。

30

#### 【0150】

基材

本発明は、一般的な電子写真用複写紙および写真用紙、光沢紙、ならびに、インクジェットプリンタにおいて用いられる同様の紙などの普通紙上への印刷に特に有利である。

40

#### 【実施例】

#### 【0151】

ポリウレタン反応の程度

ポリウレタン反応の程度は、ウレタン化学において通常の方法である、ジブチルアミン滴定によるNCO%の検出により判定した。この方法においては、NCO含有プレポリマーのサンプルが、既知の量のジブチルアミン溶液と反応され、残存するアミンがHClで逆滴定される。

#### 【0152】

粒径計測

ポリウレタン分散体、顔料およびインクの粒径は、Honeywell/Microtrac(Montgomeryville, PA)製のMICROTRAC(登録商標)

50

UPA150分析器を用いる動的光散乱により測定した。

【0153】

この技術は、粒子の速度分布と粒径との間の関係に基づいている。レーザ生成光は各粒子で拡散されると共に、粒子ブラウン運動によりドップラー偏移される。偏移された光と未偏移の光との周波数差が増幅され、デジタル化されると共に、分析されて粒径分布が得られる。

【0154】

以下に報告された数は体積平均粒径である。

【0155】

固体含有量計測

10

溶剤を含まないポリウレタン分散体についての固体含有量は、Sartorius製の水分分析器、モデルMA50で計測した。NMP、テトラエチレングリコールジメチルエーテルなどの高沸点溶剤を含有するポリウレタン分散体に関して、次いで、固体含有量を、150 オープンでの180分間の焼成の前後での重量差により測定した。

【0156】

ポリウレタン添加剤のMW特徴づけ

すべての分子量は、溶出液としてテトラヒドロフランを伴って、ポリ(メチルメタクリレート)標準を用いるGPCにより測定した。Floryにより導かれた静力学を用いて、ポリウレタンの分子量が、NCO/OH比およびモノマーの分子量に基づいて算出されるか、または、予測され得る。分子量もまた、ポリウレタンの定義に用いることが可能であるポリウレタンの特徴である。分子量は、ルーチンの、数平均分子量Mwとして報告される。尿素末端ポリウレタンインク添加剤について、好ましい分子量範囲は、2000~30000、またはより好ましくは3000~20000である。架橋ポリウレタンインク添加剤について、好ましい分子量は、Mnとして30,000超である。ポリウレタン添加剤は、分子量のガウス分布に限定されず、二峰性分布などの他の分布を有していてもよい。

20

【0157】

ポリウレタンインク添加剤実施例1 IPDI/T650/DMPA AN30

2L反応器に、154.3g TERATHANE650、95.2gテトラエチレングリコールジメチルエーテルおよび20.4gジメチロールプロピオン酸を仕込んだ。混合物をN<sub>2</sub>パージしながら10分間、110 に加熱した。次いで、この反応を80 に冷却すると共に、0.4gジブチルスズジラウレートを追加した。30分間にわたって、96.0gイソホロンジイソシアネートを添加し、続いて、24.0gテトラエチレングリコールジメチルエーテルを追加した。この反応を、%NCOが1.2%未満となるまで、80 で2時間保持した。次いで、10.6gビス(2-メトキシエチル)アミンを5分間にわたって添加した。80 で2時間後、ポリウレタン溶液を、45%KOH(16.8g)および236g水の混合物、続いて、追加の467g水を添加することにより高速混合下で転化した。ポリウレタン分散体は、11.4cPの粘度、25.3%固形分、d<sub>50</sub>=22nmおよびd<sub>95</sub>=35nmの粒径、ならびに、Mn6520、Mw16000およびPd2.5のGPCによる分子量を有していた。尿素含有量は8.8%である。

30

40

【0158】

ポリウレタンインク添加剤実施例2 IPDI/HD BMEA AN30

2L反応器に、70.9 1,6-ヘキサンジオール、55.3gテトラエチレングリコールジメチルエーテル、および21.5gジメチロールプロピオン酸を仕込んだ。この混合物を、N<sub>2</sub>パージしながら30分間、110 に加熱した。次いで、この反応を80 に冷却すると共に、0.5gジブチル錫ラウレートを添加した。30分間にわたって、185.8gイソホロンジイソシアネートを添加し、続いて、45.8gテトラエチレングリコールジメチルエーテルを追加した。この反応を、%NCOが2.1%未満となるまで85 で2時間保持した。次いで、20.3gビス(2-メトキシエチル)アミンを5

50

分間にわたって添加した。85 で1時間の後、ポリウレタン溶液を、45% KOH (15.7 g) および222 g 水の混合物、続いて追加の489 g 水を添加することにより高速混合下で転化した。ポリウレタン分散体は、9.9 cPの粘度、25.3%固形分、pH 8.0、 $d_{50} = 17 \text{ nm}$  および  $d_{95} = 26 \text{ nm}$  の粒径、ならびに、 $M_n 5611$ 、 $M_w 10316$  および  $PD 1.8$  のGPCによる分子量を有していた。尿素含有量、6.8%。

#### 【0159】

ポリウレタンインク添加剤実施例3 IPDI / 500 PO3G / DMPA AN30  
調製は、Terathaneの代わりにPO3G 500を用いたことおよび配合を同一のNCO / OH比を維持するために分子量差について調節したこと以外は、ポリウレタンインク添加剤実施例2と同等であった。ポリウレタン分散体は、24.4%固形分、22.1 cPの粘度、 $d_{50} = \text{nm}$  および  $d_{95} = \text{nm}$  の粒径、ならびに、 $M_n 8170$ 、 $M_w 18084$  および  $PD 2.21$  のGPCによる分子量を有していた。尿素含有量は4.2%である。

10

#### 【0160】

ポリウレタンインク添加剤実施例4 IPDI / 1500 PO3G / DMPA AN30  
PO3G 1500を等しい量で用いたこと以外は実施例3に従って調製したポリウレタン。

20

#### 【0161】

ポリウレタンインク添加剤実施例5 TMXDI / 500 PO3G / DMPA AN30  
イソホロンジイソシアネートの代わりにm-テトラメチレンキシリレンジイソシアネート(本明細書において「TMXDI」と後述されている)を等しい量で用いたこと以外は実施例4に従って調製したポリウレタン。

#### 【0162】

ポリウレタンインク添加剤実施例6 12 IPDI / 15 DHE T650 BMEA 45AN 90% KOH  
2 L 反応器に、109.7 g TERATHANE 650、33.8 g テトラエチレングリコールジメチルエーテル、および6.6 g Dantocol DHE (1,3-ジヒドロキシエチルジメチルヒダントイン) および27.0 g ジメチロールプロピオン酸を仕込んだ。この混合物を、N2 パージしながら20分間、75 に加熱した。次いで、0.4 g ジブチル錫ラウレートを追加した。60分間かけて、96.6 g イソホロンジイソシアネートを添加し、続いて、8.0 g テトラエチレングリコールジメチルエーテルを添加した。この反応を、補正した%NCOが1.5%未満となるまで、80 で4時間保持した。次いで、9.7 g ビス(2-メトキシエチル)アミンを5分間にわたって添加した。80 で1時間の後、ポリウレタン溶液を、45% KOH (22.6 g) および317 g 水の混合物、続いて、追加の372 g 水を添加することにより高速混合下で転化した。ポリウレタン分散体は、35 cPの粘度、25.4%固形分、ならびに、 $d_{50} = 22.5 \text{ nm}$  および  $d_{95} = 26.6 \text{ nm}$  の粒径を有していた。尿素含有量は3.9%である。

30

40

#### 【0163】

ポリウレタンインク添加剤実施例7 IPDI / T650 / DMPA AN45  
NCO / OH比は1.077であると共にDMPAレベルが45AN (mg KOH / g 固形分) を有するポリウレタンが得られるよう調節したこと以外は実施例1に従って調製したポリウレタン。ポリウレタン分散体は、25.0 cPの粘度、25.5%固形分、 $d_{50} = 11 \text{ nm}$  および  $d_{95} = 27 \text{ nm}$  の粒径、ならびに、 $M_n 13255$  および  $PD 2.5$  のGPCによる分子量を有していた。尿素含有量8.8%である。

#### 【0164】

比較添加ポリマー1 ETEGMA / / BZMA / / MAA 3.6 / / 13.6 / / 10.8

50



以下は、イオン性安定化、ならびに、立体安定化の両方を有するブロックポリマーをどのように形成するかの例である。

【0165】

3リットルフラスコに、機械的攪拌機、温度計、N<sub>2</sub>導入口、乾燥管出口、および滴下漏斗を備えさせた。テトラヒドロフランTHF、291.3gをフラスコに充填した。触媒テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエートのアセトニトリル中の1.0M溶液0.44mLを、次いで添加した。開始剤、1,1-ビス(トリメチルシロキシ)-2-メチルプロペン、20.46g(0.0882モル)を注入した。フィードI[テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエートのアセトニトリル中の1.0M溶液0.33mLおよびTHF、16.92g]を開始すると共に、185分間にわたって添加した。フィードII[トリメチルシリルメタクリレート、152.00g(0.962モル)]を0.0分を開始すると共に、45分間にわたって添加した。フィードIIIの完了(モノマーの99%超が反応した)から180分後、フィードIII[ベンジルメタクリレート、211.63g(1.20モル)]を開始すると共に、30分間にわたって添加した。フィードIIIの完了(モノマーの99%超が反応した)から40分後、フィードIV[エトキシトリエチレングリコールメタクリレート、78.9g(0.321モル)]を開始すると共に、30分間にわたって添加した。

10

【0166】

400分に、73.0gのメタノールおよび111.0gの2-ピロリドンを上記の溶液に添加すると共に、蒸留を開始した。蒸留の第1のステージの最中に、352.0gの材料を除去した。次いで、さらなる2-ピロリドン340.3gを添加すると共に、追加の81.0gの材料を蒸散させた。最後に、2-ピロリドンを、合計で86.9gを添加した。最終ポリマーは40.0%固形分であった。

20

【0167】

ポリマーは、ETEGMA//BZMA//MAA 3.6//13.6//10.8の組成を有していた。これは、Mn=4,200の分子量、酸値2.90を有している。

【0168】

自己分散黒色顔料

自己分散顔料1を、既に参照済みの米国特許第6,852,156号明細書の実施例3に記載の方法によって調製した。

30

【0169】

自己分散顔料2は、Cabot Corporation, Boston Massachusetts製のCabojet300であった。

【0170】

テストインクサンプルの印刷

テスト実施例の印刷は、他に示されていない限りにおいては以下の様式で行った。自己分散性顔料インクについての印刷は、ピエゾ式Epson 980プリンタ(Epson America Inc(Long Beach, Calif))で、普通紙に720ドット/インチ、および光沢紙に1440dpiの公称解像度を有する黒色印刷ヘッドを用いて行った。印刷は、ソフトウェアの選択による標準印刷モードで行った。ノーマルモードでの印刷を100%被覆率とした。80%被覆率印刷については、プリンタを80%被覆率に設定した。インクジェットプリンタが基材上にもたらず被覆率は、通常は、プリンタソフトウェアによって制御されると共に、プリンタ設定において設定されることが可能である。100%設定とは、インクジェットプリンタが、領域の少なくとも100%に十分なドットを噴射することを意味する。これは、通常は、ドットが広がって相互に重なっていることを意味する。80%被覆率がコントローラにおいて設定されている場合、大体20%少ないドットがプリンタによって所与の領域に印刷される。これは、インクが載っていない箇所を基材上にもたらずることが可能である。80%被覆率では、OD、光沢およびイメージの明瞭性に悪影響がある。印刷テストは、サーマルインクジェットプリンタ、HP6122でも行った。光学密度および彩度は、Greytag-Macbeth

40

50

SpectroEye 機器 (Greytag - Macbeth AG (Regensdorf, Switzerland)) を用いて計測した。普通紙光学密度値は、3 種の異なる普通紙: Hammermill Copy Plus 紙、Hewlett - Packard Office 紙および Xerox 4024 紙への印刷物からの読取り値の平均である。光沢紙結果は、Epson Glossy Photo 紙、SO41286 を用いて形成した印刷物からのものである。Epson Photo Quality インクジェット紙 (マット紙) の SO41062 にも印刷した。光沢は、BYK - Gardner Micro - Tri - Gloss 光沢メーター (Gardner Co. (Pompano Beach, Florida)) を用いて計測した。60° の角度を、光沢読み取りを最大とするために選択した。自己分散顔料を用いて調製したインクを印刷すると共に、光学特性を計測した。DOI は、BYK - Gardner Wave Scan DOI で計測した。

10

#### 【0171】

SDP 分散剤およびポリウレタンインク添加剤を含むインクの調製

本発明のインクは、ポリウレタンインク添加剤を添加したことを除き、上述の比較インクの例と同様の様式で、以下の成分を顔料分散体に添加することにより形成した。示されているすべての量は重量パーセントである。水がインクの残量を埋めている。

#### 【0172】

##### 【表 1】

20

顔料	3~6%
ポリウレタン添加剤	1~3%
1,2-ヘキサンジオール	4%
グリセロール	10%
Surfynol 465	0.65%
2-ピロリジノン	3%
Proxel	0.25%
添加される水	(100%までの残量)

30

#### 【0173】

表 1 ~ 2 に示されているインクの各々を印刷すると共に光学特性を計測した。光沢および DOI データにおける 100% および 80% の表示は、それぞれ、100% および 80% 被覆率である。光沢は 60° の角度で計測した。表 1 について、顔料濃度は 3% であった。PUD は、上記に列挙したポリウレタンバインダ添加剤に相当する。

#### 【0174】

【表 2】

表 1 本発明のインク：SDP＋ポリウレタン添加剤

	バインダ	%バインダ	光学密度		光沢;被覆率	
					100%	80%
用いた紙			Xerox 4024		EPPG	
SDP 実施例 1	なし	0%	1.02	1.92	34.2	42.5
SDP 実施例 2	なし	0%	1.07	1.91	21.6	39.9
SDP 実施例 1	PUD 添加剤 2	1%	1.02	1.96	48.2	49
SDP 実施例 2	PUD 添加剤 1	1%	1.03	1.95	29.7	44.6
SDP 実施例 2	PUD 添加剤 2	1%	1.07	2.04	39.5	47.9
SDP 実施例 1	PUD 添加剤 1	3%	0.98	1.77	69.5	54.9
SDP 実施例 1	PUD 添加剤 2	3%	0.99	1.84	79.4	59.5
SDP 実施例 2	PUD 添加剤 1	3%	1.02	1.76	47.8	48.6
SDP 実施例 2	PUD 添加剤 2	3%	1.05	1.88	75.5	61.7

すべての印刷物は、Epson 930 プリンタで印刷した。正しいカラスロットから 720 dpi で普通紙および 1440 dpi で光沢紙

## 【0175】

例えば表 2 中の SDP は SDP 実施例 1 である。表 2 についての印刷被覆率は、3 種の異なる紙：Hammermill Copy Plus (HCP)、Xerox および Epson Glossy Photo Paper (EPPG) で 100% である。光沢は 60° で計測した。

## 【0176】

【表 3】

表 2 本発明のインク：SDP＋ポリウレタン添加剤

	光学密度		光沢	光学密度	DOI
	HCP	Xerox	EPPG		
SDP 対照	0.97	0.96	32.7	2.01	DULL
SDP + PUD 添加剤実施例 3	1	0.93	48.6	2.01	1.1
SDP + PUD 添加剤実施例 4	0.97	0.96	45.3	2.02	1
SDP + PUD 添加剤実施例 5	0.95	1.03	45.2	1.97	1
SDP + PUD 添加剤実施例 1	0.96	0.96	47.1	2	1.1

## 【0177】

比較インクもまた同様の配合で調製すると共に印刷した。結果が以下の表 3 に報告され

ている。

【 0 1 7 8 】

【 表 4 】

表 3 比較インク：SDP＋アクリル添加剤

	<u>%顔料</u>	<u>ポリマー</u>	<u>光学</u>	<u>光学</u>
			<u>密度</u>	<u>密度</u>
			<u>HCP</u>	<u>Xerox</u>
	1.50%	なし	0.74	0.75
SDP	3.00%	なし	0.95	1.02
SDP	4.50%	なし	1.05	1.15
SDP	6.00%	なし	1.16	1.23
SDP＋	1.50%	比較添加剤 ポリマー1	0.73	0.76
SDP＋	3.00%	比較添加剤 ポリマー1	0.92	0.96
SDP＋	4.50%	比較添加剤 ポリマー1	1.05	1.08
SDP＋	6.00%	比較添加剤 ポリマー1	1.14	1.13

10

20

【 0 1 7 9 】

ポリウレタンを含む本発明のインクは、アクリルポリマー添加剤を含むSDPと比較した場合に、特に光沢およびイメージの明瞭性に関連して優れた印刷特性をもたらす。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2009/044968

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. C09D11/00

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

**B. FIELDS SEARCHED**

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

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

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

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2005/182154 A1 (BERGE CHARLES T [US] ET AL) 18 August 2005 (2005-08-18) the whole document	1-15
A	EP 1 454 968 A (SEIKO EPSON CORP [JP]; MITSUBISHI CHEM CORP [JP]; MIKUNI COLOR WORKS []) 8 September 2004 (2004-09-08) the whole document	1-15

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

☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

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

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 August 2009

Date of mailing of the international search report

13/08/2009

Name and mailing address of the ISA/  
European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zeslawski, Wojciech

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2009/044968

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005182154 A1	18-08-2005	US 2008318009 A1	25-12-2008
EP 1454968 A	08-09-2004	CN 1526776 A	08-09-2004
		US 2004229976 A1	18-11-2004

## 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 シー・チャド ロバーツ

アメリカ合衆国 19808 デラウェア州 ウィルミントン ファーガソン ドライブ 2132

(72)発明者 パトリック エフ・マッキンタイア

アメリカ合衆国 19302 ペンシルベニア州 ウェスト チェスター ラドリー ドライブ 1019

(72)発明者 マイケル ステファン ウルフ

アメリカ合衆国 19803 デラウェア州 ウィルミントン スクール ロード 112

(72)発明者 ワイフォン リュウ アントン

アメリカ合衆国 19803 デラウェア州 ウィルミントン パース ドライブ 6

Fターム(参考) 2C056 EA04 FC01

2H186 BA10 BA11 DA12 DA14 FB11 FB15 FB16 FB17 FB18 FB25

FB29 FB30 FB48 FB58

4J039 AE04 BA04 BE01 CA06 EA33 EA44 EA48 GA24