

(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2018-505241

(P2018-505241A)

(43) 公表日 平成30年2月22日(2018.2.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C09D 11/322 (2014.01)</b>	C09D 11/322	2C056
<b>B41J 2/01 (2006.01)</b>	B41J 2/01 501	2H186
<b>B41J 2/18 (2006.01)</b>	B41J 2/18	4J039
<b>B41M 5/00 (2006.01)</b>	B41M 5/00 120	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2017-530587 (P2017-530587)	(71) 出願人	512217547 フジフィルム・イメージング・カラランツ 、インコーポレーテッド アメリカ合衆国デラウェア州19720, ニュー・キャッスル, チェリー・レイン 233
(86) (22) 出願日	平成27年12月10日 (2015.12.10)	(74) 代理人	100140109 弁理士 小野 新次郎
(85) 翻訳文提出日	平成29年8月2日 (2017.8.2)	(74) 代理人	100118902 弁理士 山本 修
(86) 国際出願番号	PCT/GB2015/053782	(74) 代理人	100106208 弁理士 宮前 徹
(87) 国際公開番号	W02016/092310	(74) 代理人	100120112 弁理士 中西 基晴
(87) 国際公開日	平成28年6月16日 (2016.6.16)		
(31) 優先権主張番号	62/090, 926		
(32) 優先日	平成26年12月12日 (2014.12.12)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク

## (57) 【要約】

(a) 0.5 ~ 5部の自己分散性顔料; (b) 1 ~ 10部のスチレンアクリルラテックスバインダーおよび/またはスチレンブタジエンラテックス; (c) エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールまたはトリエチレングリコールからなる群より選択される、0 ~ 5部のグリコール; (d) 1 ~ 10部の2-ピロリドン; (e) 1 ~ 15部のグリセロール; (f) 0.1 ~ 3部のアセチレン系界面活性剤; (g) 0.001 ~ 5部の殺生物剤; (h) 0 ~ 10部の粘度調整剤; および (i) 100部までの残余分の水; を含むインク。同様に、インクジェット印刷方法、印刷された基材、インクジェット印刷機用インク容器、および再循環式印刷機ヘッドを有するインクジェット印刷機。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- ( a ) 0 . 5 ~ 5 部の自己分散性顔料；
- ( b ) 1 ~ 1 0 部のスチレンアクリルラテックスバインダーおよび / またはスチレンブタジエンラテックス；
- ( c ) エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールまたはトリエチレングリコールからなる群より選択される、0 ~ 5 部のグリコール；
- ( d ) 1 ~ 1 0 部の 2 - ピロリドン；
- ( e ) 1 ~ 1 5 部のグリセロール；
- ( f ) 0 . 1 ~ 3 部のアセチレン系界面活性剤；
- ( g ) 0 . 0 0 1 ~ 5 部の殺生物剤；
- ( h ) 0 ~ 1 0 部の粘度調整剤；および
- ( i ) 1 0 0 部までの残余分の水；

を含むインク。

## 【請求項 2】

成分 ( a ) の自己分散性顔料が、カーボンブラック；ピグメントブルー 1 5 : 3 ；ピグメントブルー 6 0 ；ピグメントイエロー 7 4 ；ピグメントイエロー 1 5 5 ；ピグメントレッド 2 5 4 およびピグメントレッド 1 2 2 からなる群より選択される、請求項 1 に記載のインク。

## 【請求項 3】

成分 ( a ) において、自己分散性顔料が、オキセタン、カルボジイミド、ヒドラジド、オキサゾリン、アジリジン、イソシアネート、N - メチロール、ケテンイミン、イソシアヌレートおよびエポキシ基から選択される少なくとも 2 つの基を有する架橋剤によって顔料コアの周囲に架橋しているカルボキシ官能性分散剤を含む、請求項 1 または請求項 2 のいずれかに記載のインク。

## 【請求項 4】

成分 ( a ) の自己分散性顔料が、2 以上のエポキシ基によって顔料コアの周囲に架橋しているカルボキシ官能性分散剤を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のインク。

## 【請求項 5】

成分 ( c ) がエチレングリコールである、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のインク。

## 【請求項 6】

成分 ( c ) が 0 . 7 5 ~ 2 . 0 部の範囲にある、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のインク。

## 【請求項 7】

成分 ( d ) が 2 . 5 ~ 7 . 5 部の範囲で存在する、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のインク。

## 【請求項 8】

成分 ( e ) が 2 ~ 7 . 5 部の範囲で存在する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のインク。

## 【請求項 9】

成分 ( f ) が 2 , 4 , 7 , 9 - テトラメチル - 5 - デシン - 4 , 7 - ジオールである、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のインク。

## 【請求項 1 0】

成分 ( h ) がポリエチレングリコールである、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のインク。

## 【請求項 1 1】

- ( a ' ) 0 . 7 5 ~ 4 部の自己分散性顔料；
- ( b ' ) 4 ~ 1 0 部のスチレンアクリルラテックスバインダー；

( c ' ) 0 . 5 ~ 2 . 5 部のエチレングリコール ;

( d ' ) 2 . 5 ~ 7 . 5 部の 2 - ピロリドン ;

( e ' ) 2 ~ 7 . 5 部のグリセロール ;

( f ' ) 0 . 0 5 ~ 1 . 0 部の 2 , 4 , 7 , 9 - テトラメチル - 5 - デシン - 4 , 7 - ジオール ;

( g ' ) 0 . 0 0 1 ~ 2 部の殺生物剤 ;

( h ' ) 3 ~ 8 部の粘度調整剤 ;

( i ' ) 1 0 0 部までの残余分の水 ;

を含む、請求項 1 に記載のインク。

【請求項 1 2】

請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載のインクを、インク再循環式印刷ヘッドを有するインクジェット印刷機を用いて基材上に印刷する、インクジェット印刷方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 2 に記載のインクジェット印刷方法により印刷した基材。

【請求項 1 4】

請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一項で定義したインクを含有する、インクジェット印刷機用インク容器。

【請求項 1 5】

再循環式印刷機ヘッドと、請求項 1 4 に記載した、インクを含有するインクジェット印刷機用インク容器とを有する、インクジェット印刷機。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インク、インクジェット印刷方法、インクジェットインク用容器、インクセットおよびインクジェット印刷機に関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット印刷は、ノズルを基材と接触させることなくインクの液滴を微細ノズルに通して基材上に噴出させる、ノンインパクト印刷技術である。インクジェット印刷には基本的に3つのタイプがある：

i ) 連続式インクジェット印刷では、ノズルからインク液滴の連続的な流れをもたらす加圧インク源が用いられる。インクの液滴は、熱的または静電的手段のいずれかにより、ノズルから名目上一定の距離に誘導される。うまく偏向しない液滴は、溝を經由してインクリザーバーにリサイクルされる。

i i ) インクがカートリッジに蓄えられていて、加圧アクチュエーター（通常、熱的または圧電的）を用いて印刷ヘッドノズルから発射される、ドロップ・オン・デマンド式インクジェット印刷。ドロップ・オン・デマンド印刷では、印刷に必要な滴のみがもたらされる。

i i i ) インクが継続的に印刷ヘッドで再循環され、（ドロップ・オン・デマンド印刷と同様に）印刷に必要な滴のみがノズルから出る、再循環式インクジェット印刷。

【0003】

これらのタイプのインクジェット印刷はそれぞれ、特有の課題を示す。したがって、連続式インクジェット印刷では、ノズルから噴出されているが印刷像を生じさせていない液滴の飛行時間（すなわち、ノズルからの噴出と溝でのリサイクルの間の時間）中の溶媒蒸発、および過剰空気（未使用の滴をリサイクルするときにリザーバー中に引き込まれる）を除去するガス抜きプロセスに由来する溶媒蒸発を阻止するために、インク活性溶媒のモニタリングおよび調節が必要である。

【0004】

ドロップ・オン・デマンド印刷では、インクが長期間カートリッジ内に保持される場合があり、そのときに、インクが劣化して、使用する際に印刷ヘッドの微細ノズルを詰まら

10

20

30

40

50

せうる沈殿物を形成することがある。この問題は、懸濁している顔料粒子が沈降する可能性がある顔料インクで、とりわけ深刻である。

【0005】

再循環式インクジェット印刷では、これらの問題が回避されている。インクは絶えず循環しているので、顔料が沈降する可能性が低くなり、像を形成する必要に応じたのみインクはノズルに移動するので、溶媒蒸発は最低限である。

【0006】

再循環式インクジェット印刷機は、とりわけ産業部門において実用性が見いだされている。産業用インクジェット印刷機は高速で作動することが求められる。産業用インクジェット印刷機の印刷ヘッドは、許容しうる印刷解像度での高生産性シングルパス印刷が可能になるように、高密度で配置されている多数のノズルを有すると最適である。

10

【0007】

すべての形態のインクジェット印刷に適したインク配合物は、極めて要求が厳しい。これら高速シングルパス印刷ヘッドで作動することができるインクを配合することは、特に難しい。これらの印刷機がこれらの高速で作動することを可能にするために、用いるインクは低い発泡性および優れた滴形成を示さなければならない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

したがって、本発明は、以下になるように配合された顔料インクを提供する：

20

- (i) 再循環ヘッドにおいてノズル閉塞を引き起こさない；
- (ii) 標準的インクジェット用インクより高い揮発性によって迅速な乾燥を可能にする。このことは、低いエネルギー消費（すなわち低温印刷）での高い生産速度を可能にするため、産業プロセスでは極めて重要である；
- (iii) 慎重に選択したラテックスを組み込み、インクビヒクル設計を最適化することにより、高耐久性でフレキシ印刷に匹敵する高品質の像を提供する；
- (iv) 連続的な産業環境で用いることができるように、十分に安定で堅牢である；
- (v) 発泡を引き起こさない；
- (vi) 印刷ヘッドにおいてフェースプレート(face-plate)の湿潤を引き起こさない。

【0009】

30

液体の湿潤能力は、固体表面の表面エネルギーに対するその表面張力の関数である。したがって、液体分子が、互いに対する引力より強い固体表面分子への引力を有する（付着力が凝集力より強い）場合、表面の湿潤が起こる。しかしながら、液体中の分子が、固体表面の分子に引きつけられるより強く互いに引きつけられる（凝集力が付着力より強い）場合、液体は玉のようになり、表面を湿らせない。特定表面上での液体の湿潤度は、表面上に置かれた液滴の接触角を測定することにより決定することができる。液体は、接触角が90度未満であるときに表面を湿らせると言われている。接触角が小さいほど、湿潤度は高くなる。

【0010】

発泡せず、印刷ヘッドのフェースプレートを湿らせず、造膜温度の低いラテックス（(ii)および(iii)が必要とされる）を含有する揮発性インクの設計は、非常に難しい。

40

【課題を解決するための手段】

【0011】

したがって、本発明の第1の観点に従って、

- (a) 0.5～5部の自己分散性顔料；
- (b) 1～10部のスチレンアクリルラテックスバインダーおよび/またはスチレンブタジエンラテックスバインダー；
- (c) エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールまたはトリエチレングリコールからなる群より選択される、0～5部のグリ

50

コール；

- (d) 1～10部の2-ピロリドン；
- (e) 1～15部のグリセロール；
- (f) 0.1～3部のアセチレン系界面活性剤；
- (g) 0.001～5部の殺生物剤；
- (h) 0～10部の粘度調整剤；および
- (i) 100部までの残余分の水；

を含むインクを提供する。

【0012】

本明細書中の部および百分率はすべて（特記しない限り）重量に基づく。

10

【発明を実施するための形態】

【0013】

“自己分散性顔料”は、液体媒体に加えたときに、自由に、迅速に、そして永続的に分散することができる顔料調製物である。該顔料は、表面上に荷電基を持つ場合（直接、または関連するポリマー分散剤を介して）、対イオンを有することが好ましい。

【0014】

自己分散性顔料は、Colour Indexの第3版（1971）、およびこれに続くその改訂版、およびその補遺で、“Pigments”という見出しの章に記載されている顔料のクラスのいずれかに由来することが好ましい。

【0015】

20

適した有機顔料の例は、アゾ（ジスアゾおよび縮合アゾを含む）、チオインジゴ、インダントロン、イソインダントロン、アンタントロン、アントラキノ、イソジベンズアントロン、トリフェンジオキサジン、キナクリドン、ならびにフタロシアニン系列、特に銅フタロシアニンおよびその核ハロゲン化誘導体からのもののほか、酸性、塩基性および媒染染料のレーキである。カーボンブラックは、無機物とみなされることが多いが、分散性の点ではむしろ有機顔料のように挙動し、同様に適している。好ましい有機顔料は、フタロシアニン、特に銅フタロシアニン顔料、アゾ顔料、インダントロン、アンタントロン、キナクリドン、およびカーボンブラック顔料である。

【0016】

顔料は、黄色、シアン、マゼンタ、または黒色顔料であることが好ましい。顔料は、単一化学種であるか、2以上の化学種を含む混合物（例えば、2以上の異なる顔料を含む混合物）であることができる。言い換えれば、2以上の異なる顔料固体を、本発明の方法に用いることができる。

30

【0017】

より好ましくは、自己分散性顔料は、カーボンブラック；ピグメントブルー15：3；ピグメントブルー60；ピグメントイエロー74；ピグメントイエロー155；ピグメントレッド254およびピグメントレッド122からなる群より選択される。

【0018】

自己分散性顔料中の顔料は、当分野で公知の任意の手段により分散させることができる。これは、顔料の表面に適した分散剤またはその混合物でコーティングすることを包含することができる。分散剤は、アニオン性、カチオン性または非イオン性であることができ、ランダム、ブロックまたは櫛型ポリマーを含むことができる。適した分散剤としては、限定されるものではないが、ポリ（メタ）アクリレート、ポリウレタン、ポリエステルおよびポリエーテルが挙げられる。

40

【0019】

他の好ましい自己分散性顔料は、顔料の表面を化学的に修飾することにより調製することができる。これはカーボンブラックでとりわけ好ましく、顔料表面を酸化してカーボンブラックを水分散性にするすることができる。適した酸化体としては、空気、過酸化水素、次亜塩素酸塩、硝酸、二酸化窒素、オゾンおよび過硫酸塩が挙げられる。

【0020】

50

したがって、本発明の好ましい一態様において、自己分散性顔料は、表面が酸化されているカーボンブラックである。

有機顔料は、その特定クラス/タイプの顔料に特有の試薬か、スルホン化のようなより一般的な反応のいずれかを用いて、荷電基が表面上に導入されていることもできる。

【0021】

あるいは、自己分散性顔料は、その表面に化学的に共有結合的に付着している荷電基またはポリマー分散剤を有することができる。

したがって、例えば、カーボンブラックは、ジアゾニウム塩と反応することができる。これにより、特定の荷電基をカーボンブラックの表面上に導入することが可能になる。一般に、荷電/分散基がフェニルに結合しているフェニルスパーサー基が用いられる。そのような荷電基の例は、スルホネート、カルボキシル、ホスホネートおよびビホスホネートである。ある種のポリマー分散剤をカーボンブラックの表面に導入するために、ジアゾニウムの化学的作用を用いることも可能である。

【0022】

特定の有機顔料は、ジアゾニウムの化学的作用を介して表面上に導入されている荷電基およびポリマー分散剤を有することもできる。自己分散性顔料の表面に付着している分散剤は、当業者に公知のタイプのいずれかであることができる。分散剤は、一般的適用性を有するものであるか、特定顔料と一緒に使用するように設計されたものであることができる。

【0023】

本発明の好ましい態様において、自己分散性顔料は、ジアゾニウム化合物により顔料の表面に共有結合的に付着している荷電基またはポリマー分散剤を有する顔料である。

分散剤の好ましい一形態は、ジブロックコポリマーA-BまたはトリブロックコポリマーA-B-A [式中、ブロックBは顔料に対する親和性を有し、ブロックAはコロイド安定化に關与する]である。有機顔料では、合成段階後に顔料に分散剤を付着させるのではなく、そのような分散剤を含む特定の顔料を合成することが可能である。

【0024】

成分(a)において、自己分散性顔料は、顔料周囲に架橋している分散剤を含むことが好ましい。

成分(a)のとりわけ好ましい一態様において、自己分散性顔料は、オキセタン、カルボジイミド、ヒドラジド、オキサゾリン、アジリジン、イソシアネート、N-メチロール、ケテンイミン、イソシアヌレートおよびエポキシ基から選択される少なくとも2つの基、特に2以上のエポキシ基を有する架橋剤によって顔料コアの周囲に架橋している、カルボキシ官能性分散剤を含む。

【0025】

分散剤は、架橋剤との架橋前に、少なくとも125mg KOH/gの酸価を有することが好ましい。

分散剤は、1以上のオリゴマー分散基を有することが好ましい。

【0026】

水分散性をもたらすために、ポリマー封入顔料粒子はカルボキシ基を有することが好ましい(すなわち、分散剤中のカルボキシ基のすべてが架橋してポリマー封入顔料粒子を形成しているわけではない)。

【0027】

ポリマー封入顔料粒子は、顔料および架橋剤の存在下、好ましくは100未満の温度および/または少なくとも6のpHにおいて、カルボキシ官能性分散剤中のカルボキシ基のいくつかを架橋することにより調製することができる。そのような架橋は、通常、水性媒体中、例えば、水および有機溶媒を含む混合物中で実施する。水および有機溶媒を含む適した混合物は、インクに関し上記したとおりである。

【0028】

ポリマー封入顔料粒子は、好ましくは500nm未満、より好ましくは10~400nm

10

20

30

40

50

m、特に15～300nmのZ平均粒子サイズを有する。

Z平均粒子サイズは任意の手段によって測定することができるが、好ましい方法は、Malvern（登録商標）またはCoulter（登録商標）から入手可能な光子相関分光器による。

【0029】

ポリマー封入顔料粒子の適した作製方法は、国際公開WO2006/064193号およびWO2010/038071号に記載されている。本質的に、カルボキシ基を有する分散剤を顔料上に吸着させた後、カルボキシ基のいくつか（すべてではない）を架橋して、顔料が架橋分散剤内に永続的に捕捉されている顔料分散物を得る。そのような粒子は、FUJIFILM Imaging Colorants Limitedから商業的に得ることができる。

10

【0030】

カルボキシ官能性分散剤は、メタクリル酸ベンジルを含むことが好ましい。

好ましいカルボキシ官能性分散剤は、1以上の疎水性エチレン性不飽和モノマー（好ましくは、重量に基づき少なくともその半分はメタクリル酸ベンジルである）と、1以上のカルボキシ基を有する1以上の親水性エチレン性不飽和モノマーとを含むコポリマーであって；所望により、1以上の親水性非イオン性基を有する親水性エチレン性不飽和モノマーを若干含むかまったく含まないものである。

【0031】

特に好ましいカルボキシ官能性分散剤は、

(i) 少なくとも50部のメタクリル酸ベンジルを含む、75～97部の1以上の疎水性エチレン性不飽和モノマー；

(ii) 1以上のカルボキシ基を有する3～25部の1以上の親水性エチレン性不飽和モノマー；および

(iii) 1以上の親水性非イオン性基を有する0～1部の親水性エチレン性不飽和モノマー；

前記部は重量に基づく；

を含むコポリマーである。

【0032】

そして、典型的には、部(i)、(ii)および(iii)の合計は100になる。

成分(i)の唯一の疎水性エチレン性不飽和モノマーがメタクリル酸ベンジルであることが好ましい。

【0033】

より好ましくは、カルボキシ官能性分散剤は、

(i) 少なくとも50部のメタクリル酸ベンジルを含む、80～93部の1以上の疎水性エチレン性不飽和モノマー；

(ii) 1以上のカルボキシ基を有する7～20部の1以上の親水性エチレン性不飽和モノマー；

(iii) 親水性非イオン性基を有する0～1部の親水性エチレン性不飽和モノマー；

前記部は重量に基づく；

を含むコポリマーである。

【0034】

そして、典型的には、部(i)、(ii)および(iii)の合計は100になる。

好ましくは、疎水性モノマーは、イオン性であるか非イオン性であるかに関わらず、親水性基を有さない。例えば、それらは水分散基を有さないことが好ましい。

【0035】

疎水性エチレン性不飽和モノマーは、好ましくは少なくとも1、より好ましくは1～6、特に2～6のlog P計算値を有する。

Mannhold, R. および Dross, K. による概説 (Quant. Struct. Act. Relat. 15, 403-409, 1996) に、log P 値の計算方

40

50

法が記載されている。

【0036】

好ましい疎水性エチレン性不飽和モノマーは、スチレン系モノマー（例えば、スチレンおよびアルファメチルスチレン）、芳香族（メタ）アクリレート（特に（メタ）アクリル酸ベンジル）、 $C_{1-30}$ -ヒドロカルビル（メタ）アクリレート、ブタジエンのほか、ポリ（ $C_{3-4}$ ）アルキレンオキシド基を含有する（メタ）アクリレート、アルキルシロキサンまたはフッ素化アルキル基を含有する（メタ）アクリレート、およびビニルナフタレンである。

【0037】

分散剤は、好ましくは75~97、より好ましくは77~97、特に80~93、もっとも特に82~91重量部の成分(i)を共重合することに由来する反復単位を含む。

少なくとも50部の（メタ）アクリル酸ベンジルモノマー反復単位を含む分散剤は、良好な安定性および良好な光学濃度を有するポリマー封入顔料分散物をもたらすことができる。

【0038】

成分(i)は、重量に基づき好ましくは少なくとも60部、より好ましくは少なくとも70および特に少なくとも75部の（メタ）アクリル酸ベンジルを含む。疎水性モノマーの好ましい総量を得るのに要する残余分は、（メタ）アクリル酸ベンジル以外の上記疎水性モノマーの任意の1以上によってもたらされることができる。（メタ）アクリル酸ベンジルは、メタクリル酸ベンジル（アクリル酸ベンジルではなく）であることが好ましい。

【0039】

好ましい態様において、成分(i)は、（メタ）アクリル酸ベンジルのみ、より好ましくはメタクリル酸ベンジルのみを含む。

成分(ii)のモノマーは、中和されていない（例えば遊離酸）形態で計算して、好ましくは1未満、より好ましくは0.99~-2、特に0.99~0、もっとも特に0.99~0.5のlog p計算値を有する。

【0040】

1以上のカルボン酸基を有する成分(ii)に好ましい親水性エチレン性不飽和モノマーとしては、ベータカルボキシルエチルアクリレート、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、より好ましくはアクリル酸、特にメタクリル酸が挙げられる。これらのエチレン性不飽和モノマーは、重合したときに、分散剤中の唯一のイオン性基をもたらすことが好ましい。

【0041】

好ましい態様において、成分(ii)はメタクリル酸であるか、メタクリル酸を含む。

分散剤は、好ましくは3~25、より好ましくは3~23、特に7~20、もっとも特に9~18重量部の成分(ii)を共重合することに由来する反復単位を含む。これは、成分(ii)がメタクリル酸を含むか、より好ましくはメタクリル酸であるときに、特に当てはまる。

【0042】

本発明の目的に関し、イオン性および非イオン性の両方の親水性基を有するモノマーは、成分(iii)に属すると考える。したがって、成分(ii)のエチレン性不飽和モノマーはすべて、親水性非イオン性基を有さない。

【0043】

成分(iii)のモノマーは、好ましくは1未満、より好ましくは0.99~-2のlog P計算値を有する。

成分(iii)は、好ましくは1部未満、より好ましくは0.5部未満、特に0.1部未満、もっとも特に0部（すなわち存在しない）である。このように、分散剤は、1以上の親水性非イオン性基を有する親水性モノマーに由来する反復単位を含有しない。

【0044】

親水性非イオン性基の例としては、ポリエチレンオキシ、ポリアクリルアミド、ポリビ

10

20

30

40

50



ニルピロリドン、ヒドロキシ官能性セルロース、およびポリビニルアルコールが挙げられる。親水性非イオン性基を有するもっとも一般的なエチレン性不飽和モノマーは、ポリエチレンオキシ(メタ)アクリレートである。

【0045】

成分(i i i)に由来する反復単位が分散剤中に存在する(例えば1重量部の成分(i i i))態様において、一態様では、成分(i i i)の量を成分(i)の好ましい量から差し引く。このように、成分(i)、(i i)および(i i i)すべての量は、依然として合計100になる。したがって、1重量部の成分(i i i)が存在する態様の場合、先に述べた成分(i)の好ましい量は、74~96(75-1~97-1)、より好ましくは76~96(77-1~97-1)、特に79~92(80-1~93-1)、もっとも特に81~90(82-1~91-1)重量部の成分(i)になる。他の態様では、成分(i i i)の量を成分(i i)の好ましい量から差し引くことが可能であり、その結果、同様に成分(i)、(i i)および(i i i)の量の合計は100重量部になる。

10

【0046】

分散剤中のカルボン酸基(1以上)の機能は、主として、架橋剤と架橋することと、続いて、水性インク媒体中で分散する能力を有するポリマー封入顔料粒子をもたらすことである。カルボン酸基(1以上)が、水性媒体中でポリマー封入顔料粒子を安定化するための唯一の基である場合、架橋反応が完了した後に未反応カルボン酸基が確実に残るように、架橋剤中のカルボキシ反応性基(例えばエポキシ基)に対しモル過剰のカルボン酸基を有することが好ましい。一態様において、カルボン酸基のモルと架橋剤中のカルボキシ反応性基(例えばエポキシ基)のモルとの比は、好ましくは10:1~1.1:1、より好ましくは5:1~1.1:1、特に好ましくは3:1~1.1:1である。

20

【0047】

分散剤は、他の安定化基を有していてもよい。安定化基の選択およびそのような基の量は、水性媒体の性質に大きく依存する。

架橋剤が1以上のオリゴマー分散基を有する態様において、分散剤は、少なくとも125mg KOH/gの酸価を有することが好ましい。

【0048】

架橋剤と架橋する前の分散剤の酸価は、好ましくは130~320、より好ましくは135~250mg KOH/gである。われわれは、水性インク中で良好な安定性を示すほか、後続する架橋剤との架橋に十分なカルボキシ基を有するポリマー封入顔料粒子を、そのような酸価を有する分散剤が結果的にもたらすことを見いだした。分散剤(架橋前)は、好ましくは500~100000、より好ましくは1000~50000、特に1000~35000の数平均分子量を有する。分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定することができる。

30

【0049】

分散剤は、ポリマー封入顔料粒子を作製するために用いられる液体媒体に完全に溶解する必要はない。すなわち、完全に透明で散乱のない溶液は必須ではない。分散剤が界面活性剤様ミセル状に凝結して、液体媒体中にわずかに濁った溶液をもたらしてもよい。分散剤は、分散剤のいくらかの割合がコロイドまたはミセル相を形成する傾向があるようなものであってもよい。分散剤は、ポリマー封入顔料粒子を作製するのに用いられる液体媒体中に、静置中に沈降または分離することのない均一で安定な分散物をもたらすことが好ましい。

40

【0050】

分散剤は、ポリマー封入顔料粒子を作製するのに用いられる液体媒体に実質的に溶解して、透明または濁った溶液を生じさせることが好ましい。

好ましいランダムポリマー分散剤は透明な組成物をもたらす傾向があるが、2以上のセグメントを有するあまり好ましくないポリマー分散剤は、液体媒体中に上記のような濁った組成物を生じさせる傾向がある。

【0051】

50

典型的には、分散剤を架橋に先立ち顔料上に吸着させて、比較的安定な顔料粒子分散物を形成する。その後、この分散物を架橋剤を用いて架橋して、ポリマー封入顔料粒子を形成する。この予備吸着および予備安定化は、とりわけ、本発明をコアセルベーションのアプローチと区別するものである。コアセルベーションのアプローチでは、ポリマーまたはプレポリマー（分散剤ではない）を粒状固体、液体媒体および架橋剤と混合し、架橋中または架橋後にのみ、結果として生じる架橋ポリマーが粒状固体上に沈殿する。

【0052】

分散剤が少なくとも125 mg KOH / gの酸価を有する態様において、架橋剤はオリゴマー分散基を有さなくてもよいが、架橋剤は1以上のオリゴマー分散基を有することが好ましい。

10

【0053】

1以上のオリゴマー分散基を有する架橋剤は、インク中のポリマー封入顔料粒子の安定性を向上させる。

オリゴマー分散基は、好ましくはポリアルキレンオキシド、より好ましくはポリC<sub>2</sub>-<sub>4</sub>-アルキレンオキシド、特にポリエチレンオキシドであるか、これを含む。ポリアルキレンオキシド基は、得られる封入粒状固体の安定性を改善する立体安定化をもたらす。

【0054】

ポリアルキレンオキシドは、好ましくは3~200、より好ましくは5~50のアルキレンオキシド、特に5~20のアルキレンオキシド反復単位を含有する。

架橋剤は、少なくとも2つのエポキシ基を有することが好ましい。

20

【0055】

2つのエポキシ基を有しオリゴマー分散基を有さない好ましい架橋剤は、エチレングリコールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、水素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、およびポリブタジエンジグリシジルエーテルである。

【0056】

2つのエポキシ基および1以上のオリゴマー分散基を有する好ましい架橋剤は、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、およびポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルである。

30

【0057】

3以上のエポキシ基を有しオリゴマー分散基を有さない好ましい架橋剤は、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリトリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、およびトリメチロールプロパンポリグリシジルエーテルである。

【0058】

一態様において、エポキシ架橋剤はオリゴマー分散基を有さない。

オキセタン架橋剤の例としては、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]ベンゼン、4,4'-ビス[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]ベンゼン、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]ベンゼン、1,2-ビス[(3-エチル-3-オキセタニル)-メトキシ]ベンゼン、4,4'-ビス[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]ビフェニルおよび3,3',5,5'-テトラメチル-[4,4'-ビス(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]ビフェニルが挙げられる。

40

【0059】

カルボジイミド架橋剤の例としては、DSM Neorelinsからの架橋剤CX-300が挙げられる。水に対し良好な溶解性または分散性を有するカルボジイミド架橋剤は、米国特許公報第6124398号の合成例1~93に記載されているように調製する

50

こともできる。

【0060】

イソシアネート架橋剤の例としては、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、メチレンジフェニルジイソシアネート、メチレンジシクロヘキシルジイソシアネート、2-メチル-1,5-ペンタンジイソシアネート、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサジイソシアネートおよび1,12-ドデカンジイソシアネート、1,11-ジイソシアナトウンデカン、1,12-ジイソシアナトドデカン、2,2,4-および2,4,4-トリメチル-1,6-ジイソシアナトヘキサン、1,3-ジイソシアナトシクロブタン、4,4'-ビス-(イソシアナトシクロヘキシル)-メタン、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,2-ビス-(イソシアナトメチル)-シクロブタン、1,3-および1,4-ビス-(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ヘキサヒドロ-2,4-および/または-2,6-ジイソシアナトトルエン、1-イソシアナト-2-イソシアナトメチルシクロペンタン、1-イソシアナト-3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチル-シクロヘキサン、2,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、および1-イソシアナト-4(3)-イソシアナトメチル-1-メチルシクロヘキサン、テトラメチル-1,3-および/または-1,4-キシリレンジイソシアネート、1,3-および/または1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-および/または2,6-トルエンジイソシアネート、2,4-および/または4,4'-ジフェニル-メタンジイソシアネート、1,5-ジイソシアナトナフタレン、およびp-キシリレンジイソシアネートが挙げられる。適したジイソシアネートはまた、2以上のイソシアネート基を含有している限り、ピウレット、ウレトジオン、イソシアヌレート、アロファネートおよび/またはカルボジイミド基などの修飾基を含有するものを包含すると理解する。イソシアネートの場合、液体媒体は非水性であることが好ましいが、場合によってはブロックイソシアネートで水が許容される可能性がある。

10

20

【0061】

好ましい態様において、ポリイソシアネート架橋剤は3つのイソシアネート基を含有する。トリイソシアネート官能性化合物の好都合な供給源は、ジイソシアネートの公知のイソシアヌレート誘導体である。ジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体は、ジイソシアネートを適した三量体化触媒と一緒に反応させることにより作製することができる。3つのイソシアネート基を末端とする有機側鎖を有するイソシアヌレートのコアを含有する、イソシアヌレート誘導体を得られる。ジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体は、いくつか市販されている。好ましい一態様において、用いられるイソシアヌレートはイソホロンジイソシアネートのイソシアヌレートである。他の好ましい態様では、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレートが用いられる。

30

40

【0062】

N-メチロール架橋剤の例としては、ジメトキシジヒドロキシエチレン尿素；N,N-ジメチロールエチルカルバメート；テトラメチロールアセチレン二尿素；ジメチロールウロン；ジメチロールエチレン尿素；ジメチロールプロピレン尿素；ジメチロールアジピン酸アミド(dimethylol adipic amide)；および、それらの2以上を含む混合物が挙げられる。

【0063】

ケテンイミン架橋剤の例としては、式  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{C}=\text{CPh}_2$  [式中、各Phは、独立して、置換されていてもよいフェニル基である]の化合物が挙げられる。

【0064】

ヒドラジド架橋剤の例としては、マロン酸ジヒドラジド、エチルマロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、オキサリルジヒドラジドおよびピメリン酸ジヒドラジドが挙げられる。

【0065】

50

市販の反応性が高いオキサゾリン架橋剤は、例えば、Nippon Shokubai から Epocross (登録商標) の商標で入手可能である。これらは、エマルションタイプ (例えば、K-2010E、K-2020E および K-2030E などの Epocross K-2000 シリーズ) および水溶性タイプ (例えば、WS-300、WS-500 および WS-700 などの Epocross WS シリーズ) を包含する。

【0066】

アジリジン架橋剤の例としては、エチレンイミンに基づくポリアジリジン (例えば、ニュージャージー州 Medford の Polyaziridine LLC から入手可能な PZ-28 および PZ-33) ; XC-103 三官能性アジリジン、XC-105 多官能性アジリジン、および架橋剤 XC-113 (中国、Shanghai Zealchem CO., Ltd. から入手可能) ; 多官能性アジリジン液体架橋剤 SaC-100 (中国、Shanghai UN Chemical Co., Ltd から入手可能) ; 国際公開 WO2009/120420 号に開示されているアジリジン架橋剤 ; NeoCryl (登録商標) CX-100 (DSM Neoresins から入手可能) ; Xama (登録商標) 多官能性アジリジン (Lubrizol から入手可能) ; トリメチロールプロパントリス (ベータ-アジリジノ) プロピオネート、ネオペンチルグリコールジ (ベータ-アジリジノ) プロピオネート、グリセリルトリス (ベータ-アジリジノ) プロピオネート、ペンタエリトリチルテトラ (ベータ-アジリジノ) プロピオネート、4,4'-イソプロピリデンジフェノールジ (ベータ-アジリジノ) プロピオネート、4,4'-メチレンジフェノールジ (ベータ-アジリジノ) ; ならびに、それらの 2 以上を含む混合物が挙げられる。

10

20

【0067】

とりわけ好ましい架橋剤は、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル (例えば、平均分子量 526 を有し、Aldrich から得ることができるもの) および / または トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル (例えば、Nagase Chemtex から得ることができる Denacol (登録商標) EX-321、エポキシあたりの重量は 140) である。

【0068】

成分 (a) は、好ましくは 0.75 ~ 4 部、より好ましくは 1 ~ 3 部の範囲で存在する。

30

インクは、1 より多くのスチレンアクリルラテックスバインダー および / または スチレンブタジエンラテックスバインダーを含有することができる (成分 (b))。ラテックスバインダーは、粒子サイズ、ガラス転移温度または分子量などの特性の点で異なることができる。

【0069】

しかしながら、スチレンアクリルラテックスバインダー および / または スチレンブタジエンラテックスバインダーは、スチレンアクリルラテックスバインダー または スチレンブタジエンラテックスバインダーのいずれかであることが好ましい。より好ましくは、成分 (b) は スチレンブタジエンラテックスバインダー である。

【0070】

スチレンアクリルラテックスバインダーは、好ましくは -30 ~ 50 の範囲、より好ましくは 0 ~ 40 の範囲、特に 10 ~ 30 の範囲の Tg を有する。

40

スチレンブタジエンラテックスバインダーは、好ましくは 0 ~ 120 の範囲、より好ましくは 10 ~ 110 の範囲、特に 50 ~ 90 の範囲の Tg を有する。

【0071】

Tg は、乾燥ラテックスでの示差走査熱量測定により決定する。Tg は、再加熱示差走査熱量測定での走査 (すなわち、最初の加熱および冷却後) からの中間点の値と考えられる。

【0072】

スチレンアクリルラテックスは、5 ~ 100 mg KOH / g の範囲、より好ましくは

50

30 ~ 70 mg KOH / g の範囲の酸価を有することが好ましい。

スチレンアクリルラテックスバインダーおよび/またはスチレンブタジエンラテックスバインダーは、乳化重合により調製することが好ましい。

【0073】

スチレンアクリルラテックスバインダーおよびスチレンブタジエンラテックスバインダーの分子量は、当分野で公知の方法、例えば、連鎖移動剤（例えばメルカプタン）の使用および/または乳化重合の場合は開始剤濃度の制御、および/または加熱時間によって、制御することができる。スチレンアクリルラテックスバインダーおよびスチレンブタジエンラテックスバインダーは、好ましくは20000ダルトンを超える、より好ましくは100000ダルトンを超える分子量を有する。スチレンアクリルラテックスバインダーおよびスチレンブタジエンラテックスバインダーの分子量が200000超 ~ 500000ダルトンであることが、特に好ましい。

10

【0074】

スチレンアクリルラテックスバインダーおよびスチレンブタジエンラテックスバインダーは単峰性であることができ、好ましくは1000 nm未満、より好ましくは200 nm未満、特に150 nm未満の平均粒子サイズを有する。スチレンアクリルラテックスバインダーおよびスチレンブタジエンラテックスバインダーの平均粒子サイズは、好ましくは少なくとも20 nm、より好ましくは少なくとも50 nmである。したがって、スチレンアクリルラテックスバインダーおよびスチレンブタジエンラテックスバインダーは、好ましくは20 ~ 200 nmの範囲、より好ましくは50 ~ 150 nmの範囲の平均粒子サイズを有することができる。スチレンアクリルラテックスバインダーおよびスチレンブタジエンラテックスバインダーの平均粒子サイズは、光子相関分光法を用いて測定することができる。

20

【0075】

スチレンアクリルラテックスバインダーおよびスチレンブタジエンラテックスバインダーは、二峰性の粒子サイズ分布を示すこともできる。これは、異なる粒子サイズの2種以上のラテックスを混合することによるか、例えば二段階重合によって直接的に二峰性分布を生じさせることにより、達成することができる。二峰性の粒子サイズ分布を用いる場合、粒子サイズの下側ピークは20 ~ 80 nmの範囲にあり、粒子サイズの上側ピークは100 ~ 500 nmの範囲にあることが好ましい。さらに好ましくは、2つの粒子サイズの比は少なくとも2であり、より好ましくは少なくとも3、もっとも好ましくは少なくとも5である。

30

【0076】

スチレンアクリルラテックスバインダーおよびスチレンブタジエンラテックスバインダーの分子量は、Agilent HP1100機器を用い、溶離液としてTHF、およびPL混合ゲルCカラムを用いて、ポリスチレン標準液に対するゲル浸透クロマトグラフィーにより決定することができる。

【0077】

一旦形成したスチレンアクリルラテックスバインダーおよびスチレンブタジエンラテックスバインダーは、使用前に大きすぎる粒子を除去するために、例えば、3 μm未満、好ましくは0.3 ~ 2 μm、特に0.5 ~ 1.5 μmの平均孔径を有するフィルターを通して篩い分けすることが好ましい。スチレンアクリルラテックスバインダーおよびスチレンブタジエンラテックスバインダーは、インクを形成するために他の成分と混合する前、混合中、または混合した後に、篩い分けすることができる。

40

【0078】

市販のスチレンアクリルラテックスバインダーおよびスチレンブタジエンラテックスバインダーを、本発明に従ったインクに用いてもよい。

本発明のインクに用いることができる市販のスチレンアクリルラテックスの例としては、Mallard Creek polymersによって供給されるRovene（登録商標）の種類のスチレンアクリルラテックス、とりわけRovene 6102、Ro

50

vene 6112およびRovene 6103、ならびにスチレンブタジエンラテックス、例えばRovene 5499およびRovene 4111、特にRovene 6102が挙げられる。

【0079】

ラテックスバインダーは、本発明のインクを表面エネルギーが低い基材に施用したときに見られる改善された付着、ならびに、湿潤および油状状態におけるプリントの耐久性に関し、重要な役割を果たす。

【0080】

成分(b)は、5～8部の範囲にあることが好ましい。

成分(c)は、エチレングリコールまたはトリエチレングリコールのいずれかであることが好ましい。

【0081】

成分(c)は、好ましくは0.5～2.5部の範囲、より好ましくは0.75～2.0部の範囲で存在する。

成分(d)は、2.5～7.5部の範囲で存在することが好ましい。

【0082】

成分(e)は、2～7.5部の範囲で存在することが好ましい。

任意のアセチレン系界面活性剤を成分(f)として用いることができる。しかしながら、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールおよびそのエチレンオキシド縮合物ならびに2,5,8,11-テトラメチル-6-ドデシン-5,8-ジオールおよびそのエチレンオキシド縮合物が好ましい。

【0083】

アセチレン系界面活性剤は、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールまたはそのエチレンオキシド縮合物であることが、とりわけ好ましい。アセチレン系界面活性剤は、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールであることが、特に好ましい。界面活性剤2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールおよびそのエチレンオキシド縮合物は、Air ProductsからSurfynol(登録商標)の種類界面活性剤として市販されている。

【0084】

好ましい界面活性剤2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールは、Air ProductsからSurfynol(登録商標)440として、またはそのエトキシル化類似体Surfynol(登録商標)465として、市販されている。

【0085】

さまざまな界面活性剤を含有する混合物を用いてもよい。

成分(f)は、組成物中に、好ましくは0.001～2.5部の範囲、より好ましくは0.01～1.5部、特に0.05～1.0部、さらに特に0.1～0.5部の範囲で存在する。

【0086】

界面活性剤は、本発明のインクの重要な成分である。界面活性剤およびその特定インク中の濃度の両方を的確に選択することは、効果的にインクを噴出させ、印刷ヘッドのフェースプレートを湿らせないために不可欠である。

【0087】

界面活性剤がインクを発泡させないことが、非常に重要である。

インクは、“非湿潤コーティング”で処理されていない印刷ヘッドのフェースプレートを湿らせないように設計されていることも望ましい。これらのフェースプレートは、90°未満、または80°未満の水との接触角を示すことができる。非湿潤性になるように特別に設計されたフェースプレートは、90°を超える、場合によっては95°を超える、場合によってはさらに100°を超える、水との接触角を有することができる。

【0088】

これらの特性を達成するために、インクは、動的表面張力範囲を示す、すなわち、表面

10

20

30

40

50

張力が表面寿命(surface age)に依存することが望ましい。新たに作り出される表面の表面張力は高いが、界面活性剤または他の表面活性種のような滴は、表面へ移動する。動的表面張力範囲は、気泡張力計での測定により決定することができる。これは、表面張力を表面寿命または気泡頻度の関数として測定するものである。10ms(10)で測定した表面張力は>35ダイン/cmであり、1000ms(1000)で測定した表面張力は20~40ダイン/cmの範囲にあり、(10)>(1000)であることが好ましい。あるいは、インクの平衡表面張力を、界面活性剤(1以上)を含ませずに作製した同等のインクと比較することができる。界面活性剤なしでの平衡表面張力は、界面活性剤(1以上)が存在する(単数形または複数形)場合より少なくとも10ダイン/cm高いことが好ましい。

10

## 【0089】

成分(g)に関し、インク中で安定な任意の殺生物剤(または殺生物剤の混合物)を用いることができる。殺生物剤は、Proxel(登録商標)GXLとしてLonzaから20%活性溶液として入手可能な1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、およびDow Chemical CompanyからのBioban(登録商標)、DXN(2,6-ジメチル-1,3-ジオキサン-4-イルアセテート)を含むことが、とりわけ好ましい。

## 【0090】

粘度調整剤である成分(h)は、ポリエーテル(ポリエチレングリコールおよびポリ(エチレンオキシド)など)、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースおよびカルボキシメチルセルロースなどのセルロースポリマー、水溶性ポリエステル、2-エチル-オキサゾリンのホモポリマー(例えば、ポリ-2-エチル-2-オキサゾリン)、ポリ(ビニルアルコール)およびポリ(ビニルピロリドン)ならびにそれらの混合物からなる群より選択することが好ましい。

20

## 【0091】

成分hi)は、ポリ(エチレングリコール)またはポリ(エチレンオキシド)であることが好ましい。

より好ましくは、成分(h)は、ポリエチレングリコール、特にポリエチレングリコール20000である。

## 【0092】

成分(h)は、3~8部の量で組成物中に存在することが好ましい。

インクは、好ましくは65未満、特に60未満のMFFTを有する。

MFFTとは、インク成分の諸成分が例えばインクの乾燥中に融合して皮膜を形成する最低温度である。

30

## 【0093】

MFFTの測定機材は市販されており、例えば、Minimum Film Forming Temperature BarがRhopoint Instrumentsから入手可能である("MFFT Bar 90")。MFFT Bar 90は、電子的に温度勾配が課せられているニッケルめっき銅定盤を有する温度バーを含む。表面下にある等間隔の10個のセンサーにより、バーに沿って瞬間的に温度が測定される。望ましい温度プログラムを選択し、計器をそのまま熱平衡に到達させる。湿った試験インクの跡を、キューブアプリアクターまたはスプレッターを用いて施用することができる。インクが乾燥した時点で、機器はMFFTを示す。何らかの理由で上記市販の機材がインクに有効でない場合(例えば、低いラテックス含有率および/またはインクの色に起因して)、代わりに少量のインクを皿に載せ、インクが入っている皿を望ましい評価温度(例えば70)で24時間加熱した後、手袋をはめた指で表面を擦って、皮膜が形成しているかどうか評価することができる。皮膜が形成している場合は手袋をはめた指にインクがほとんどまたはまったく移らないが、皮膜が形成していない場合、手袋をはめた指にインクがかなり移るか、乾燥したインクにひびが入る。

40

## 【0094】

50

望ましいMFFTは、ポリマーラテックスと有機溶媒の適した組み合わせを選択することにより達成することができる。インクのMFFTが高すぎる場合、インクのMFFTを望ましい範囲にするために、融合溶媒の量を増加させることができ、および/または、より低いTgのポリマーラテックスを用いることができる。したがって、インク的设计段階で、望ましいMFFTに応じて、より多いまたはより少ない融合溶媒を包含させるか、および、より高いまたはより低いTgのポリマーラテックスを包含させるかを、決定することができる。

【0095】

典型的には、インクが、基材が変形、歪曲または溶融する温度未満のMFFTを有するように、インクおよび基材を選択する。このようにして、インクは、基材が損傷しない温度で基材上に皮膜を形成することができる。

10

【0096】

第1の好ましい態様において、32におけるインクの粘度は、ブルックフィールドSC4-18を150rpmで用いて測定して、10~14mPa sの範囲にある。

第2の好ましい態様において、32におけるインク1の粘度は、ブルックフィールドSC4-18を150rpmで用いて測定して、4~8mPa sの範囲にある。

【0097】

第1の好ましい態様において、インクは、Krus K100張力計を用いて25で測定して、20~65ダイン/cm、より好ましくは20~50ダイン/cm、特に32~42ダイン/cm、さらに特に34~38ダイン/cmの表面張力を有する。

20

【0098】

第2の好ましい態様において、インクは、Krus K100張力計を用いて25で測定して、20~65ダイン/cm、より好ましくは20~50ダイン/cm、特に30~40ダイン/cmの表面張力を有する。

【0099】

インク組成物は、好ましくは10ミクロン未満、より好ましくは5ミクロン未満、特に1ミクロン未満の平均孔径を有するフィルターに通して濾過されている。

インクは、7.5~9.5の範囲のpHを有することが好ましい。pHは、適した緩衝剤により調整することができる。

【0100】

30

上記成分に加えて、インク組成物は、1以上のインク添加剤を含んでもよい。インクジェット印刷用インクに適した好ましい添加剤は、抗コゲーション剤(anti-coagulation agent)、レオロジー改質剤、腐食抑制剤およびキレート化剤である。そのような添加剤すべての合計量は、10重量部以下であることが好ましい。これらの添加剤は、成分(i)、すなわちインクに加えらるる水に加えられ、その一部を構成する。

【0101】

好ましい一態様において、インクは、

(a') 0.75~4部の自己分散性顔料；

(b') 4~10部のスチレンアクリルラテックスバインダー；

(c') 0.5~2.5部のエチレングリコール；

(d') 2.5~7.5部の2-ピロリドン；

(e') 2~7.5部のグリセロール；

(f') 0.05~1.0部の2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール；

(g') 0.001~2部の殺生物剤；

(h') 3~8部の粘度調整剤；

(i') 100部までの残余分の水；

を含む。

40

【0102】

第2の好ましい態様において、本発明のインクはグリセロールを有さない。すなわち、成

50



分(c)はゼロである。

本発明は、非吸収性および/または感温性である基材の印刷にとりわけ有用であるが、吸収性および/または非感温性である基材の印刷に用いることもできる。そのような基材の場合、本インクおよび方法は、従来法で用いていた温度より低い温度において良好な摩擦堅牢度特性を有するプリントをもたらすという利点を提供し、これにより製造コストが低下する。

【0103】

非吸収性基材の例としては、ポリエステル、ポリウレタン、ベークライト、ポリ塩化ビニル、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン、ポリカーボネート、約50%のポリカーボネートと約50%のアクリロニトリル-ブタジエン-スチレンのブレンド、ポリブチレンテレフタレート、ゴム、ガラス、セラミックおよび金属が挙げられる。

10

【0104】

一態様において、本発明のインクは、低密度ポリエチレンフィルムを含む基材上に印刷するために用いることが、特に好ましい。

他の好ましい一態様において、該インクは、スパンボンドラミネートフィルム、特にポリプロピレンに基づくスパンボンドラミネートフィルムを含む基材を印刷するのに用いることが好ましい。

【0105】

該インクは、好ましくはポリプロピレンを含む不織ワイブ、より好ましくはポリプロピレンに基づくスパンボンドラミネートフィルムを含む不織ワイブを印刷するのに用いることが、とりわけ好ましい。

20

【0106】

望ましい場合、基材へのインクの付着を強化するために、例えば、プラズマ、コロナ放電または界面活性剤処理を用いて、基材を前処理することができる。例えば、基材を粗化することができ、または、基材をインク受容性コーティングでコーティングすることができる。

【0107】

一態様において、該方法はさらに、基材に施用したインクを70以下、より好ましくは65以下、特に60以下の温度で乾燥することを含む。

30

本発明の第2の観点では、本発明の第1の観点に従ったインクをインクジェット印刷機により基材上に印刷する、インクジェット印刷方法を提供する。本発明の第2の観点では、本発明の第1の観点に従ったインクを、インク再循環式印刷ヘッドを有するインクジェット印刷機を用いて基材上に印刷することが好ましい。

【0108】

本発明のプロセスでは、インク再循環式印刷ヘッドを有する任意のインクジェット印刷機を用いることができる。印刷ヘッドは、インク供給システムにインク再循環チャンネルを有することが好ましい。このチャンネルは、未使用のインクを噴出に利用できるようにすることを可能にし、インク供給システムの一部であるが、さらに、ノズル板の後ろに延びている特殊加工チャンネルであることができる。再始動/待ち時間の挙動に悪影響を及ぼすことなく、より揮発性が高いインクの使用が可能になるため、インク供給システムはノズル板の後ろに延びていることが好ましい。ノズル板の後ろでの再循環は、市販のFUJIFILM Dimatix印刷ヘッド、例えばSamba(登録商標)またはSG1024(登録商標)で実証されている。

40

【0109】

本発明に好ましいタイプの再循環式印刷ヘッドは、通常、噴出温度を制御するためのリザーバーヒーターおよびサーミスターを備える。段階(III)において、噴出温度は30を超えることが好ましい。

【0110】

インクジェット印刷機により施用されるインク滴体積は、1~100pLの範囲にある

50

ことが好ましい。

段階（I）で上記した第1の好ましい態様のインクを噴出させる場合、インクジェット印刷機により施用されるインク滴体積は、好ましくは20～100 pLの範囲、より好ましくは20～40 pL、特に25～35 pLの範囲にある。

【0111】

段階（I）で上記した第2の好ましい態様のインクを噴出させる場合、インクジェット印刷機により施用されるインク滴体積は、好ましくは1～20 pLの範囲、より好ましくは2～8 pLの範囲にある。

【0112】

本発明の第3の観点は、本発明の第1の観点に記載したインクを用いて、本発明の第2の観点に記載したインクジェット印刷方法により印刷された基材を提供する。この基材は、本発明の第1の観点に記載し好ましいとしたとおりである。

10

【0113】

したがって、一態様において、印刷された基材は、低密度ポリエチレンフィルムを含むことが好ましい。

第2の態様において、印刷された基材は、スパンボンドラミネートフィルム、特にポリプロピレンに基づくスパンボンドラミネートフィルムを含む基材であることが好ましい。

【0114】

より好ましくは、第2の態様において、印刷された基材は、好ましくはポリプロピレンを含む、より好ましくはポリプロピレンに基づくスパンボンドラミネートフィルムを含む、不織ワイブを含む。

20

【0115】

本発明の第4の観点に従って、本発明の第1の観点で定義したインクを含有するインクジェット印刷機用インク容器（例えば、カートリッジまたはより大きなインクタンク）を提供する。

【0116】

本発明の第5の観点は、本発明の第2の観点に記載した再循環式印刷ヘッドと、本発明の第4の観点に記載した、インクを含有するインクジェット用インク容器とを有する、インクジェット印刷機を提供する。

【0117】

本発明の第6の観点は、黒色インク、シアンインク、黄色インクおよびマゼンタインクを含むインクセットであって、該インクが、本発明の第1の観点に記載し好ましいとしたとおりである、前記インクセットを提供する。好ましくは、黒色インク中の顔料はカーボンブラックであり；シアンインク中の顔料はピグメントブルー15：3であり；黄色インク中の顔料はピグメントイエロー74（またはピグメントイエロー155）であり；マゼンタインク中の顔料はピグメントレッド122である。インクセットは、青色インクおよび赤色インクを含有することもできる。好ましくは、青色インク中の顔料はピグメントブルー60であり、赤色インク中の顔料はピグメントレッド254である。

30

【実施例】

【0118】

40

#### 実施例 1

ここで、本発明を以下の実施例により例示する。これに関し、すべての部は、そうではないと特記しない限り、重量に基づく。

【0119】

用いた自己分散性顔料は、Pro-Jet（登録商標）APD 1000ブラックであった。同一インクは、Pro-Jet（登録商標）APD 1000シアン、マゼンタ、イエローおよびイエローLF、レッドおよびブルーを用いて調製することができる。

【0120】

Surfynol（登録商標）440は、Air Productsからのアセチレン系界面活性剤である。

50

Rovene (登録商標) 6102は、Mallard Creek Polymersからのスチレンアクリル分散物である。Rovene 6102のTgは20であり、酸価は50mg KOH/gである。

## 【0121】

1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンは、LonzaからProxel (登録商標) GXL (20%溶液)として得た。

## 【0122】

## 【表1】

## 実施例インク1

成分	100% 活性での配合 (重量%)
顔料	2.00
グリセロール	3.75
エチレングリコール	1.25
2 ピロリドン 95%	5.00
Surfynol 440	0.28
1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン	0.02
Rovene 6102	7.50
PEG 20K	6.45
DI水	100まで
特性	
pH	8.39
32℃における粘度 cP	13.32
表面張力 D/cm	35.59

10

20

## 【0123】

## 【表2】

## 実施例インク2

成分	100% 活性での配合 (重量%)
顔料	2.00
グリセロール	3.75
エチレングリコール	1.25
2 ピロリドン 95%	5.00
Dynol 810	0.24
1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン	0.02
Rovene 6102	7.50
PEG 20K	6.45
DI水	100まで
特性	
pH	8.42
32℃における粘度 cP	12.95
表面張力 D/cm	35.35

30

40

## 【0124】

50

インクを、FUJIFILM DimatixからのStarFire（登録商標）SG1024再循環式印刷ヘッドを介して印刷した。StarFire（登録商標）SG1024再循環式印刷ヘッドは、水性インクと一緒に用いたときにフェースプレートが“湿る”傾向があり、したがって印刷機性能に悪影響が及ぼされるので、一般に非水性インクとだけ一緒に用いられる。

【0125】

しかしながら、実施例のインクは支障なく印刷された。JetXpertドロップウォッチャーを用いて印刷ヘッドの写真を撮影した。本発明のインクでフェースプレートが湿った証拠は見られなかった。

【0126】

【表3】

比較インク例1

成分	100 % 活性での配合 (重量%)
Pro-Jet APD 1000 ブラック	2.00
グリセロール	3.75
エチレングリコール	1.25
2 ピロリドン 95%	5.00
Surfynol 440	0.5
1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン	0.02
アクリルラテックス	5.50
PEG 20K	5.75
DI水	100まで
特性	
pH	8.4
32℃における粘度 cP	14.36
表面張力 D/cm	35.54

【0127】

10

20

30

【表 4】

## 比較インク例 2

成分	100 % 活性での配合 (重量%)
Pro-Jet APD 1000 ブラック	2.00
グリセロール	3.75
エチレングリコール	1.25
2 ピロリドン 95%	5.00
Surfynol 465	1.85
1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン	0.02
アクリルラテックス	7.50
PEG 20K	5.45
DI水	100まで
特性	
pH	8.34
32℃における粘度 cP	13.24
表面張力 D/cm	35.38

10

20

## 【0128】

インク実施例インク 1 ならびに比較インク例 1 および 2 を、ポリオレフィンフィルム上に印刷した。

F 1 5 7 1 で改訂した A S T M D 5 2 6 4 法のプロトコルを用いて、プリントの湿潤クロック堅牢度(wet crock-fastness)を評価した。

## 【0129】

結果を以下に示す。より大きな数字は、より高い湿潤クロック堅牢度を反映している。

## 【0130】

【表 5】

	湿潤クロック堅牢度
インク 1	2.90
比較インク 1	1.67
比較インク 2	1.07

30

## 【0131】

明らかに、本発明のインクは比較インクより優れた湿潤クロック堅牢度を示している。

## 発泡試験

インクの耐発泡性を試験するために、2 mL のインクを、使い捨て可能な 12 cm プラスチック試験管に導入した。その後、空気をインクに 2 分間通してバブリングして、そのまま泡沫を形成させた。インクを 2 分間放置して、そのまま泡沫を消失させた。インク上に形成した泡沫の高さの測定値を、泡沫発生中および泡沫消失中に 30 秒間隔で記録した。試験は 3 回繰り返して実施した。平均値の結果を以下の表に示す。

40

## 【0132】

【表 6】

時間	液体/泡沫の高さ 実施例インク 1	液体/泡沫の高さ 比較例インク 2
0	0.40 cm	0.40 cm
30 s	2.90 cm	3.23 cm
60 s	4.70 cm	5.33 cm
90 s	5.77 cm	7.03 cm
120 s	7.00 cm	8.53 cm
エアフロー停止		
30 s	5.87 cm	8.10 cm
60 s	4.63 cm	7.10 cm
90 s	3.13 cm	6.37 cm
120 s	1.50 cm	5.47 cm

10

## 【0133】

明らかに、本発明のインクは比較インクに比べはるかに低い発泡傾向を示し、形成した泡沫は、はるかに迅速に消失する。

20

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/GB2015/053782

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09D11/106 C09D11/322 C09D11/38 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/147373 A2 (FUJIFILM IMAGING COLORANTS INC [US]; FUJIFILM IMAGING COLORANTS LTD [G] 25 September 2014 (2014-09-25) examples 7-9 page 11, paragraph 35-37 page 24, line 12 page 2, line 29 - page 3, line 2 claims 1-4, 9, 10, 12, 14, 15 -----	1-15
X	WO 2014/147374 A1 (FUJIFILM IMAGING COLORANTS INC [US]; FUJIFILM IMAGING COLORANTS LTD [G] 25 September 2014 (2014-09-25) claims 1, 3, 9, 10, 12-15 example 3 pages 1-2 page 3, lines 29, 30 page 23, line 17 - line 19 -----	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search  19 February 2016		Date of mailing of the international search report  26/02/2016
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Haider, Ursula

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2015/053782

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2014147373 A2	25-09-2014	CN 105339444 A	17-02-2016
		EP 2976396 A2	27-01-2016
		KR 20150132550 A	25-11-2015
		TW 201443170 A	16-11-2014
		US 2016032118 A1	04-02-2016
		WO 2014147373 A2	25-09-2014
-----			
WO 2014147374 A1	25-09-2014	CN 105339440 A	17-02-2016
		EP 2976393 A1	27-01-2016
		KR 20150133763 A	30-11-2015
		TW 201446888 A	16-12-2014
		US 2016032119 A1	04-02-2016
		WO 2014147374 A1	25-09-2014
-----			



## フロントページの続き

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

(74)代理人 100120754

弁理士 松田 豊治

(72)発明者 オリアクヒ, クリストファー

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 7 2 0, ニュー・キャッスル, チェリー・レーン 2 3 3

(72)発明者 シャンカー, ラヴィ

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 7 2 0, ニュー・キャッスル, チェリー・レーン 2 3 3

(72)発明者 ウィルソン, エダ

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 7 2 0, ニュー・キャッスル, チェリー・レーン 2 3 3

(72)発明者 フィネガン, マイケル

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 7 2 0, ニュー・キャッスル, チェリー・レーン 2 3 3

(72)発明者 ベイカー, ジェロルド

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 7 2 0, ニュー・キャッスル, チェリー・レーン 2 3 3

(72)発明者 デラニー, キース

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 7 2 0, ニュー・キャッスル, チェリー・レーン 2 3 3

(72)発明者 フィウメネロ, アンソニー

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 7 2 0, ニュー・キャッスル, チェリー・レーン 2 3 3

(72)発明者 ダブル, フィリップ

イギリス国マンチェスター エム9 8ズィーエス, ブラックリー, ヘキサゴン・タワー, ピー・オー・ボックス 4 2

(72)発明者 シラジ, ハミド

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 7 2 0, ニュー・キャッスル, チェリー・レーン 2 3 3

Fターム(参考) 2C056 FC01 KB16

2H186 BA08 DA10 FB11 FB15 FB16 FB17 FB18 FB22 FB25 FB29

FB30 FB48 FB55 FB58

4J039 AD03 BE01 BE28 BE33 CA06 EA41 EA46 GA24