

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5952200号
(P5952200)

(45) 発行日 平成28年7月13日(2016.7.13)

(24) 登録日 平成28年6月17日(2016.6.17)

(51) Int.Cl.	F I	
C09B 69/10 (2006.01)	C09B 69/10	A
C09B 1/32 (2006.01)	C09B 69/10	B
C09B 11/28 (2006.01)	C09B 1/32	
C09B 29/08 (2006.01)	C09B 11/28	E
C09B 29/15 (2006.01)	C09B 29/08	A

請求項の数 15 (全 56 頁) 最終頁に続く

<p>(21) 出願番号 特願2013-2321 (P2013-2321)</p> <p>(22) 出願日 平成25年1月10日 (2013.1.10)</p> <p>(65) 公開番号 特開2013-147649 (P2013-147649A)</p> <p>(43) 公開日 平成25年8月1日 (2013.8.1)</p> <p>審査請求日 平成28年1月7日 (2016.1.7)</p> <p>(31) 優先権主張番号 13/352, 840</p> <p>(32) 優先日 平成24年1月18日 (2012.1.18)</p> <p>(33) 優先権主張国 米国 (US)</p> <p>早期審査対象出願</p>	<p>(73) 特許権者 596170170 ゼロックス コーポレイション XEROX CORPORATION アメリカ合衆国、コネチカット州 068 56、ノーウォーク、ピーオーボックス 4505、グローバー・アヴェニュー 4 5</p> <p>(74) 代理人 110001210 特許業務法人YKI国際特許事務所</p> <p>(72) 発明者 ジェフリー・エイチ・バニング アメリカ合衆国 オレゴン州 97124 ヒルズボロ ノースイースト 16番 アベニュー 484</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色剤

(57) 【特許請求の範囲】

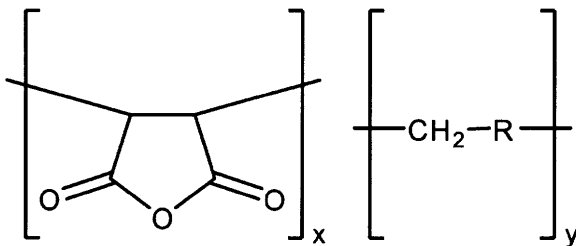
【請求項1】

(a)

- (i) カルボン酸基、
- (ii) カルボキシレート基、
- (iii) スルホン酸基、
- (iv) スルホネート基、または
- (v) これらの組み合わせのうち、少なくとも1つを有する色原体分子と、

(b) 下記式の無水マレイン酸コポリマーとを含み、

【化1】



(x は、無水マレイン酸ユニットの繰り返し数を表す整数であり、

y は、-CH₂-R-ユニットの繰り返し数を表す整数であり、

R は、

(a) 置換および非置換のアルキルを含み、アルキルにヘテロ原子が存在していてもよく、存在していなくてもよい、アルキル；

(b) 置換および非置換のアリールを含み、アリールにヘテロ原子が存在していてもよく、存在していなくてもよい、アリール；

(c) 置換および非置換のアリールアルキルを含み、アリールアルキルのアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方にヘテロ原子が存在していてもよく、存在していなくてもよい、アリールアルキル；または

(d) 置換および非置換のアルキルアリールを含み、アルキルアリールのアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方にヘテロ原子が存在していてもよく、存在していなくてもよい、アルキルアリールである。))

10

前記色原体分子および前記無水マレイン酸コポリマーが、それぞれ

(c) 金属に錯化している、
着色したレーキ錯体を含む着色剤。

【請求項 2】

前記色原体分子が、少なくとも 2 つのカルボン酸基、カルボキシレート基、スルホン酸基、スルホネート基、またはこれらの組み合わせを有する、請求項 1 に記載の着色剤。

【請求項 3】

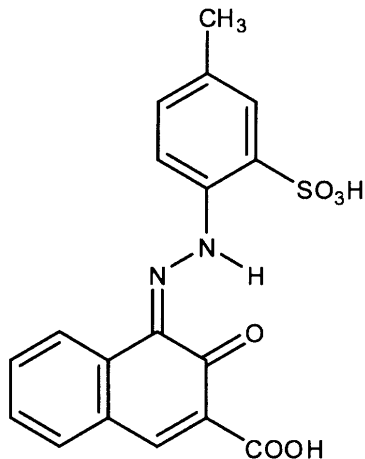
前記色原体分子が、モノアゾ化合物、ジスアゾ化合物、フタロシアニン化合物、ローダミン化合物、アントラキノン化合物、ニトロソ化合物、ニトロ化合物、スチルベン化合物、ジアリールメタン化合物、トリアリールメタン化合物、キサントン化合物、アクリジン化合物、キノリン化合物、メチン化合物、チアゾール化合物、インダミン化合物、インドフェノール化合物、アジン化合物、オキサジン化合物、チアジン化合物、アミノケトン化合物、インジゴイド化合物、またはこれらの混合物である、請求項 1 に記載の着色剤。

20

【請求項 4】

前記色原体分子が、

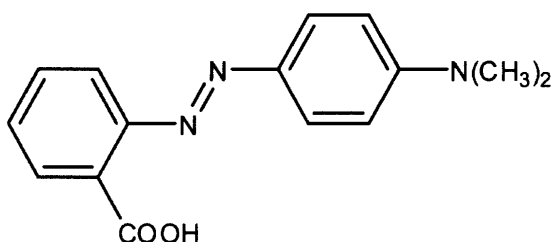
【化 2】



30

またはその金属塩、

【化 3】

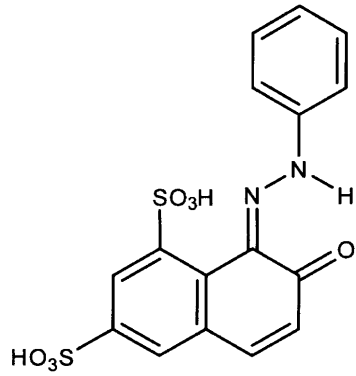


40

またはその金属塩、

50

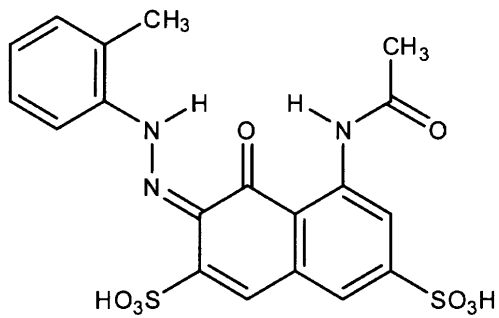
【化4】



10

またはその金属塩、

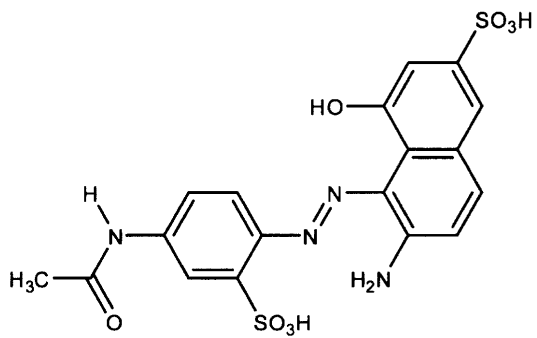
【化5】



20

またはその金属塩、

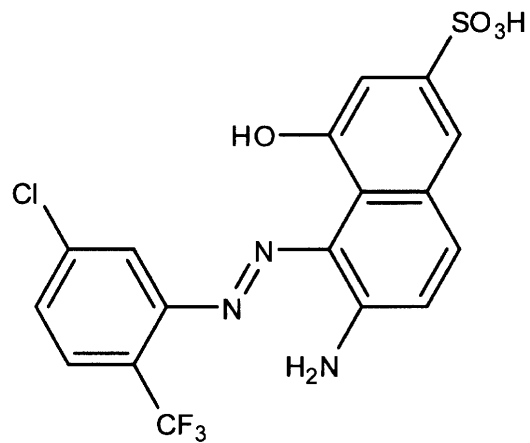
【化6】



30

またはその金属塩、

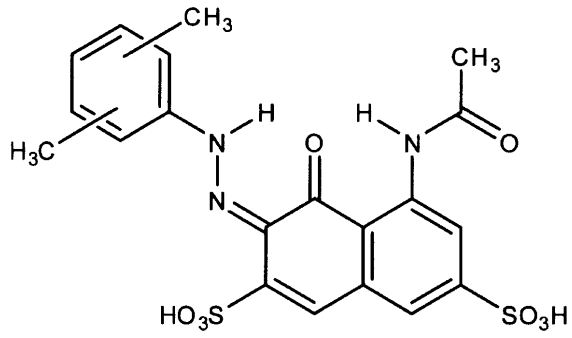
【化7】



40

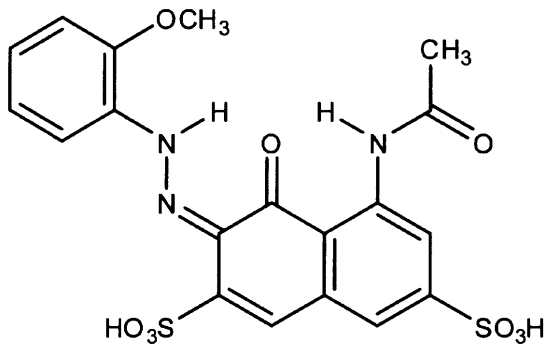
またはその金属塩、

【化 8】



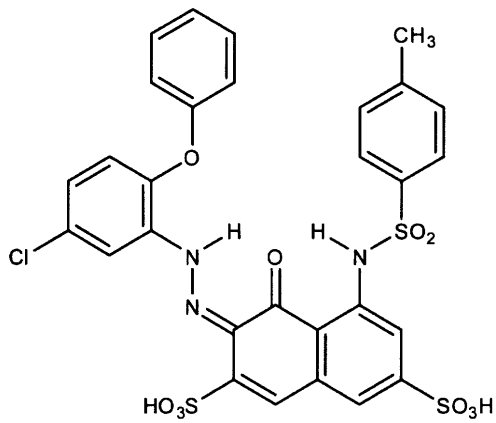
またはその金属塩、

【化 9】



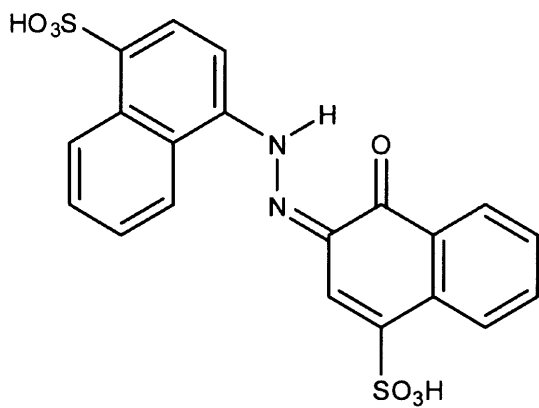
またはその金属塩、

【化 10】



またはその金属塩、

【化 11】



またはその金属塩、

10

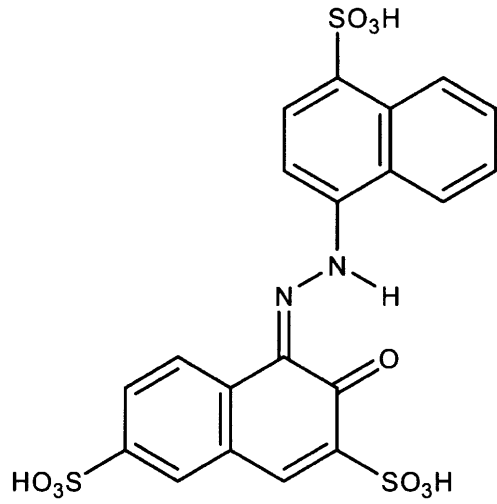
20

30

40

50

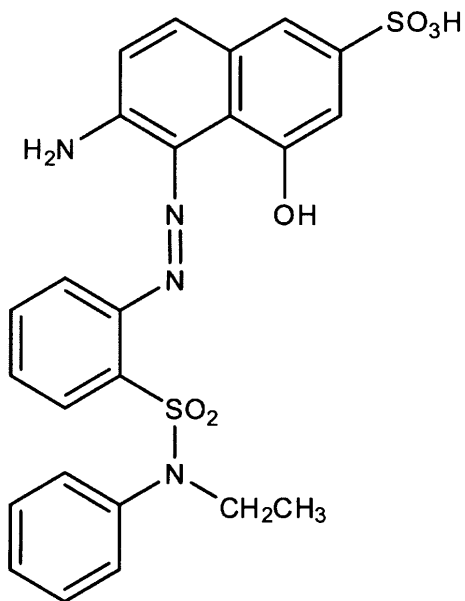
【化 1 2】



10

またはその金属塩、

【化 1 3】

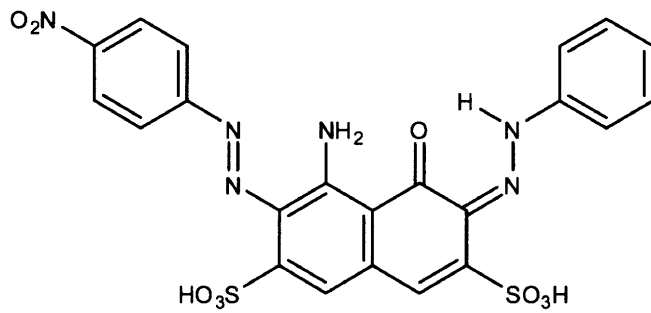


20

30

またはその金属塩、

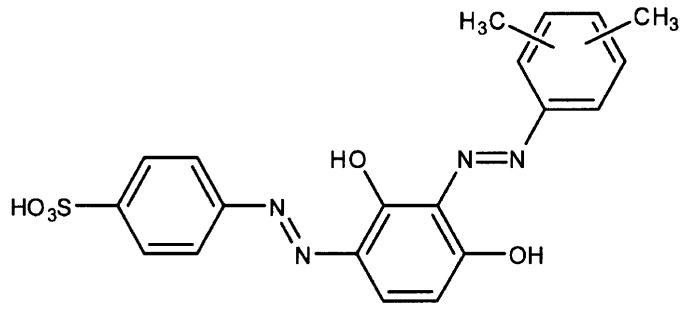
【化 1 4】



40

またはその金属塩、

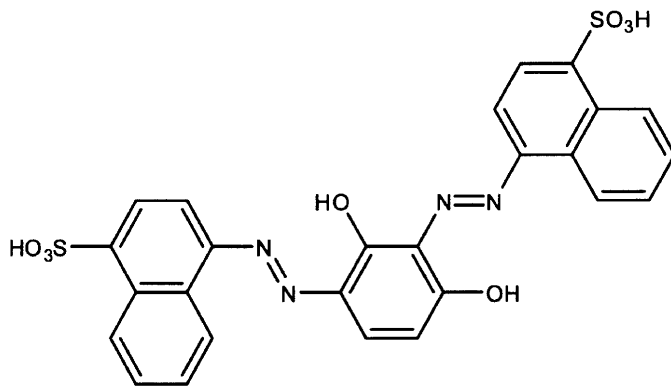
【化15】



10

またはその金属塩、

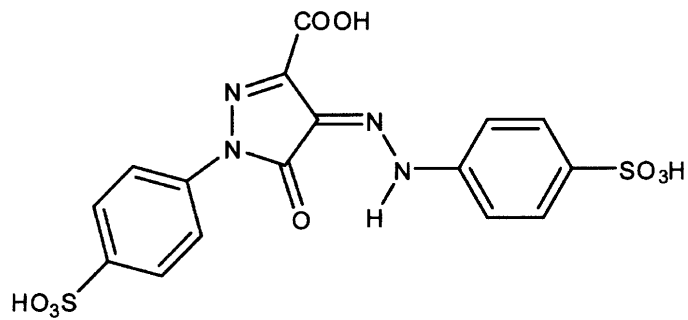
【化16】



20

またはその金属塩、

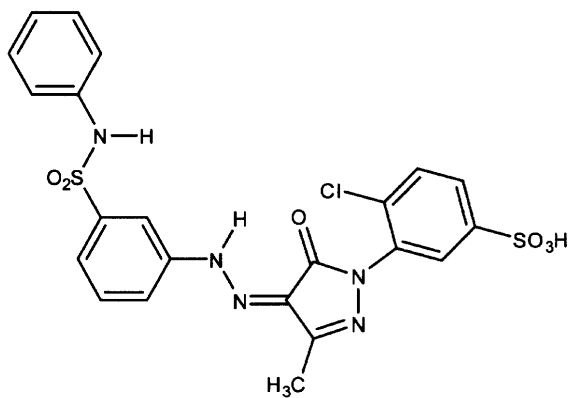
【化17】



30

またはその金属塩、

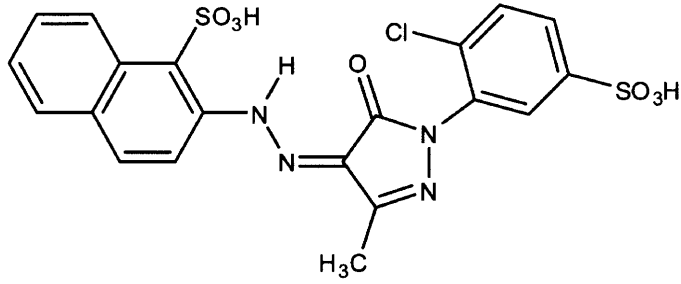
【化18】



40

またはその金属塩、

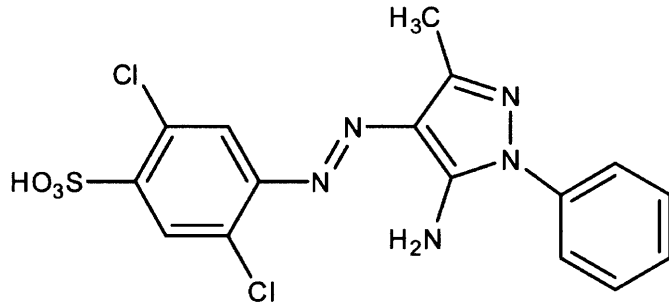
【化19】



またはその金属塩、

10

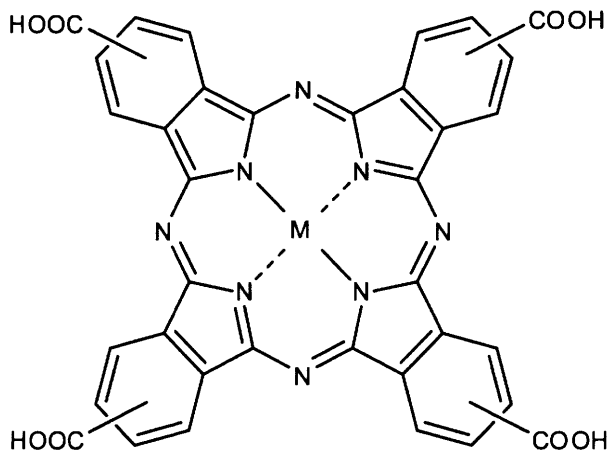
【化20】



またはその金属塩、

20

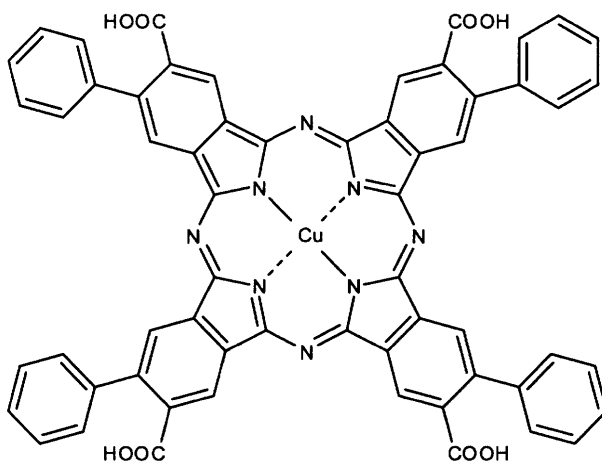
【化21】



30

(式中、MはCu²⁺、Zn²⁺である)またはこれらの混合物、またはその金属塩、

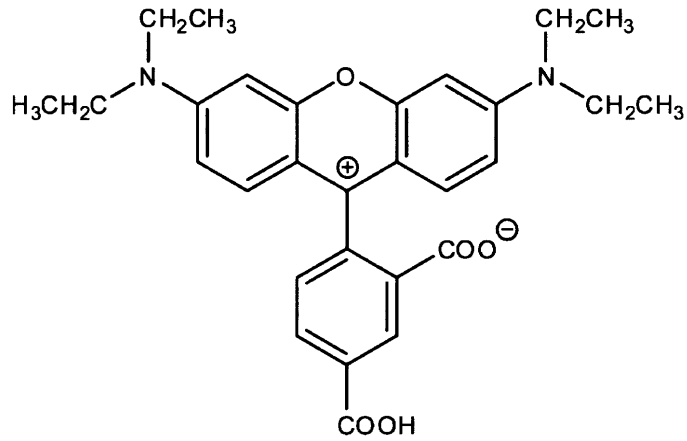
【化22】



40

またはその金属塩、

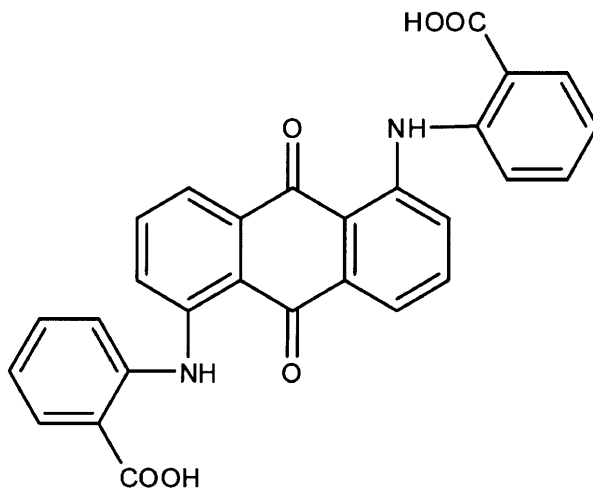
【化 2 3】



10

またはその金属塩、

【化 2 4】

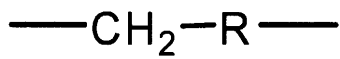


20

またはその金属塩、またはこれらの混合物である、請求項 1 に記載の着色剤。

【請求項 5】

【化 2 5】

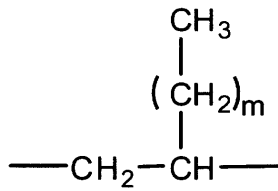


が、

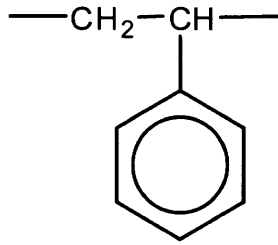
30

【化 2 6】

(a)

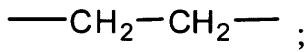


(b)

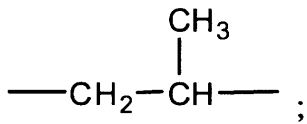


10

(c)

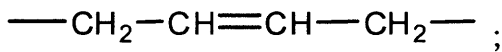


(d)

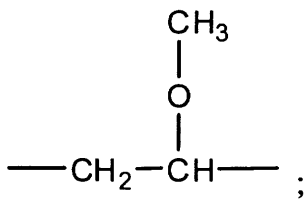


20

(e)

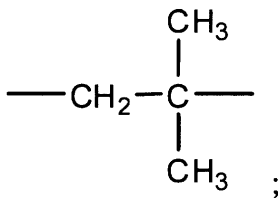


(f)

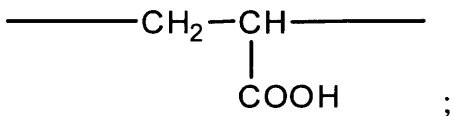


30

(g)

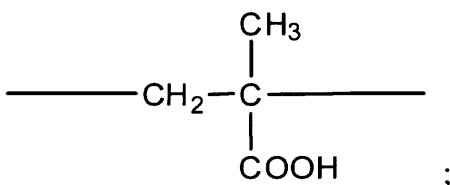


(h)



40

(i)

(mは、-CH₂-ユニットの繰り返し数を表す整数である。)

50

または

(j) これらの混合物である、請求項 1 に記載の着色剤。

【請求項 6】

前記金属が、Ca、Mg、Al、Sr、Ba、Zn、またはこれらの混合物である、請求項 1 に記載の着色剤。

【請求項 7】

粒径が 0.05 ~ 1 μm である、請求項 1 に記載の着色剤。

【請求項 8】

(a) 転相インクの担体と、

(b)

(1)

(i) カルボン酸基、

(i i) カルボキシレート基、

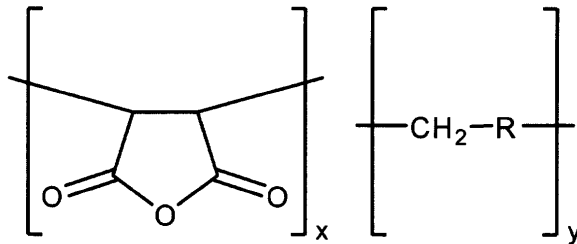
(i i i) スルホン酸基、

(i v) スルホネート基、または

(v) これらの組み合わせのうち、少なくとも 1 つを有する色原体分子と、

(2) 下記式の無水マレイン酸コポリマーとを含み、

【化 2 7】



(x は、無水マレイン酸ユニットの繰り返し数を表す整数であり、

y は、-CH₂-R-ユニットの繰り返し数を表す整数であり、

R は、

(a) 置換および非置換のアルキルを含み、アルキルにヘテロ原子が存在していてもよく、存在していなくてもよい、アルキル；

(b) 置換および非置換のアリールを含み、アリールにヘテロ原子が存在していてもよく、存在していなくてもよい、アリール；

(c) 置換および非置換のアリールアルキルを含み、アリールアルキルのアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方にヘテロ原子が存在していてもよく、存在していなくてもよい、アリールアルキル；または

(d) 置換および非置換のアルキルアリールを含み、アルキルアリールのアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方にヘテロ原子が存在していてもよく、存在していなくてもよい、アルキルアリールである。))

前記色原体分子および前記無水マレイン酸コポリマーが、それぞれ

(3) 金属に錯化している、

着色したレーキ錯体を含む着色剤と、を含む、転相インク。

【請求項 9】

前記転相インクの担体が、モノアミド、分岐したトリアミド、テトラ - アミド、またはこれらの混合物を含む、請求項 8 に記載の転相インク。

【請求項 10】

前記転相インクの担体が、

(a) ポリエチレンワックス、(b) ステアリルステアリン酸アミドワックス、(c) ダイマー酸とエチレンジアミンと 3.6 個の炭素原子を有するカルボン酸との反応生成物であるダイマー酸ベースのテトラ - アミド樹脂、(d) 2 当量のヒドロアビエチルアルコールと 1 当量のイソホロンジイソシアネートの反応から得られたウレタン樹脂、(e) 3 当量

10

20

30

40

50

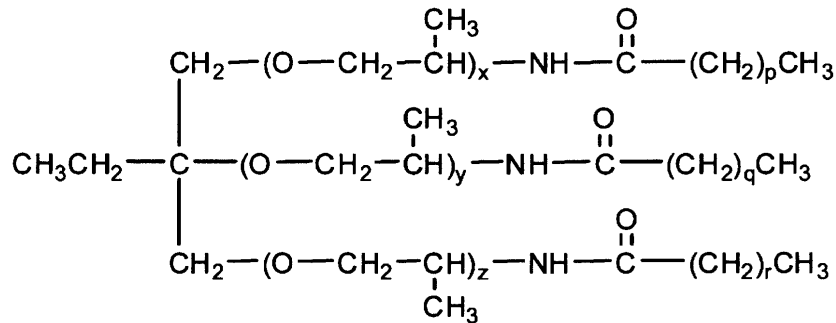
のステアリルイソシアネートと、グリセロールに由来するアルコールの付加物であるウレタン樹脂を含む、請求項 8 に記載の転相インク。

【請求項 1 1】

前記転相インクの担体が、

(a) ポリエチレンワックス、(b) ステアリルステアリン酸アミドワックス、(c) 下記式の分岐したトリアミド

【化 2 8】



10

(式中、x、y、z はそれぞれ独立してプロピレンオキシユニットの繰り返し数を表し、 $x + y + z$ は 5 ~ 6 であり、p、q および r はそれぞれ他から独立して - (CH₂) - ユニットの繰り返し数を表す整数であり、平均値が 3 5 である)、(d) 3 当量のステアリルイソシアネートと、グリセロールに由来するアルコールの付加物であるウレタン樹脂、

20

および (e) 水素化アピエチン酸のトリグリセリドを含む、請求項 8 に記載の転相インク。

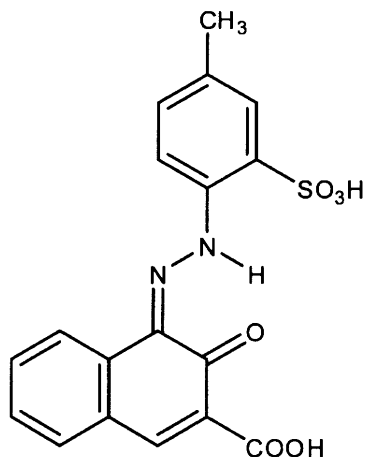
【請求項 1 2】

前記着色剤が、前記転相インクの 0 . 0 5 ~ 5 0 重量 % の量で前記転相インク中に存在する、請求項 8 に記載の転相インク。

【請求項 1 3】

前記色原体分子が、

【化 2 9】

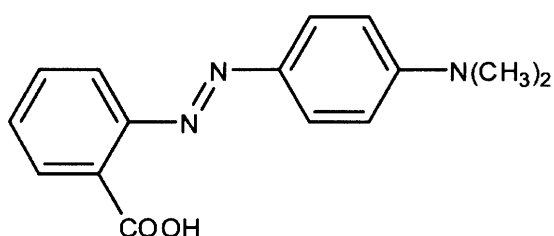


30

40

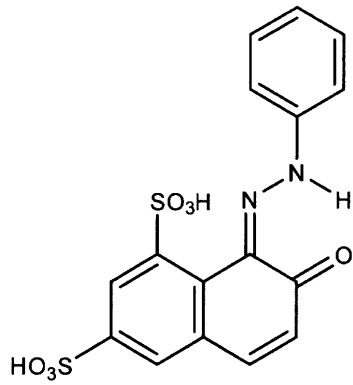
またはその金属塩、

【化 3 0】



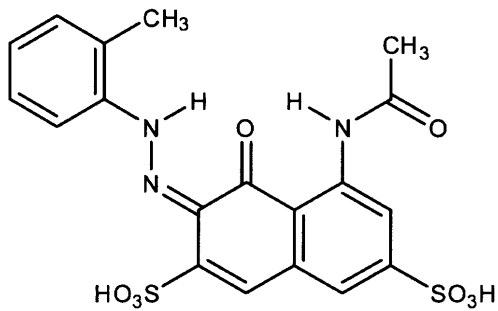
50

またはその金属塩、
【化 3 1】



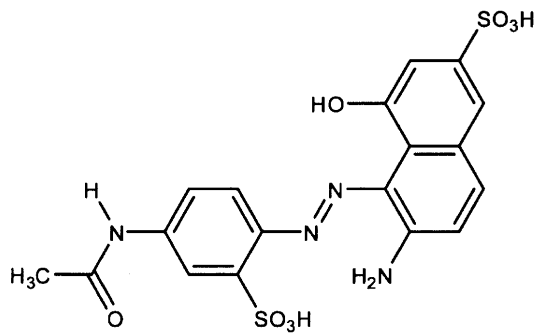
10

またはその金属塩、
【化 3 2】



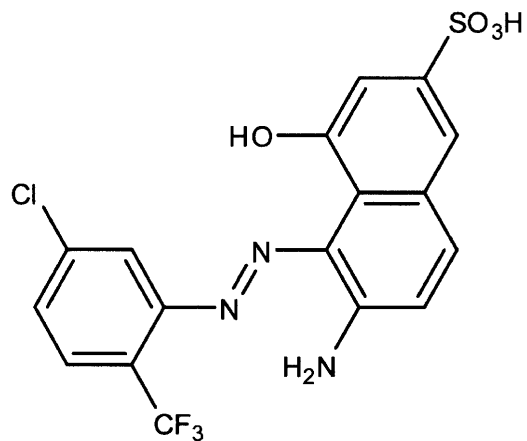
20

またはその金属塩、
【化 3 3】



30

またはその金属塩、
【化 3 4】

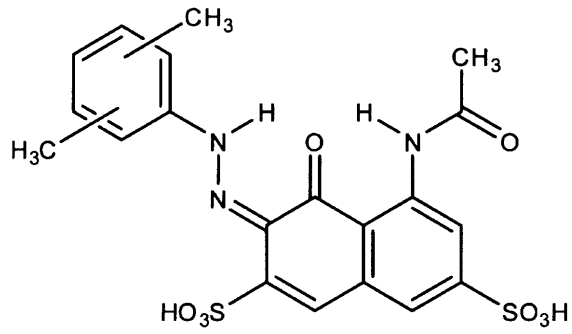


40

またはその金属塩、

50

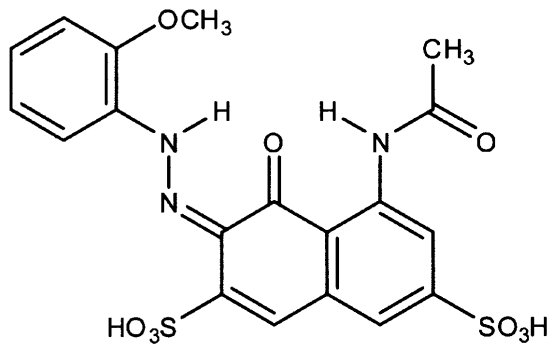
【化35】



10

またはその金属塩、

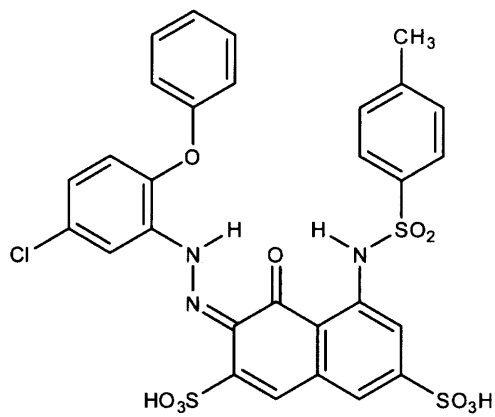
【化36】



20

またはその金属塩、

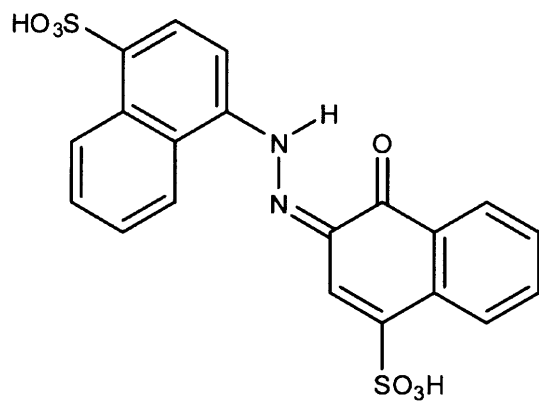
【化37】



30

またはその金属塩、

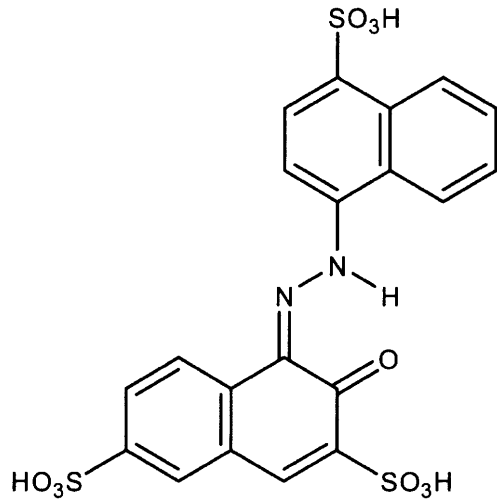
【化38】



40

またはその金属塩、

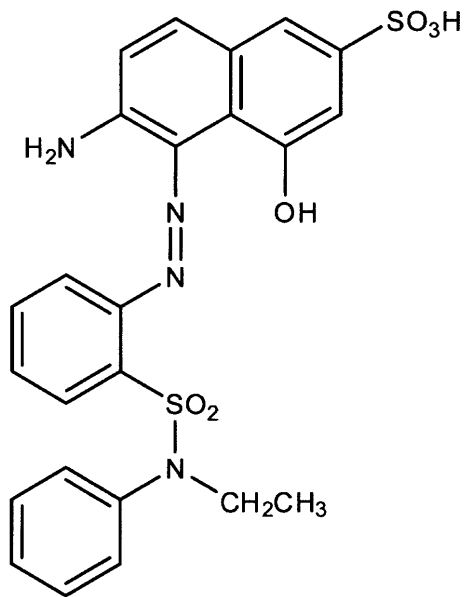
【化 3 9】



10

またはその金属塩、

【化 4 0】

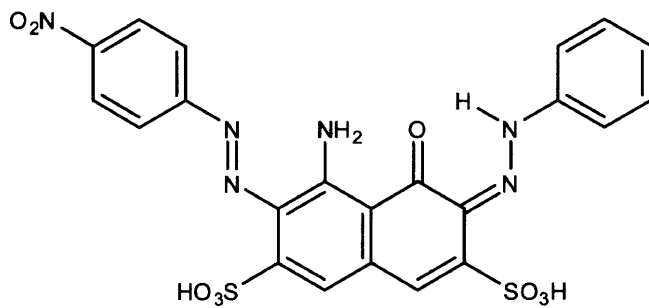


20

30

またはその金属塩、

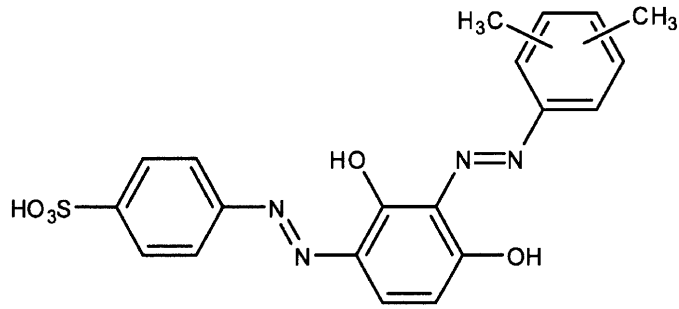
【化 4 1】



40

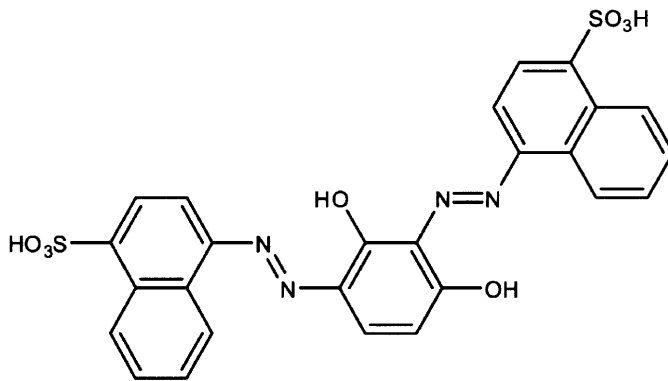
またはその金属塩、

【化 4 2】



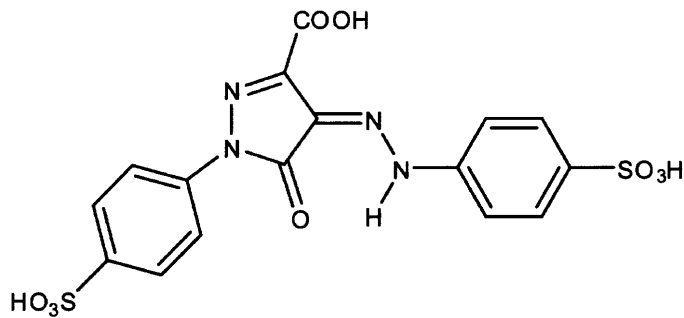
10

またはその金属塩、
【化 4 3】



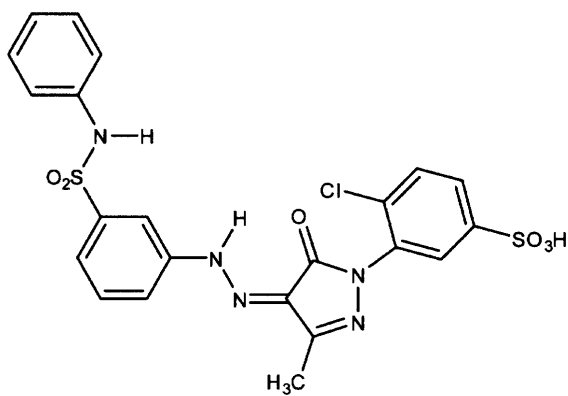
20

またはその金属塩、
【化 4 4】



30

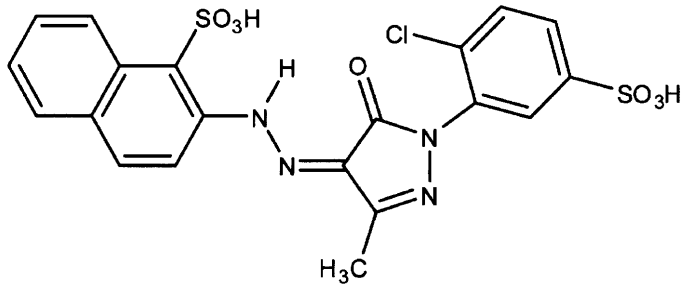
またはその金属塩、
【化 4 5】



40

またはその金属塩、

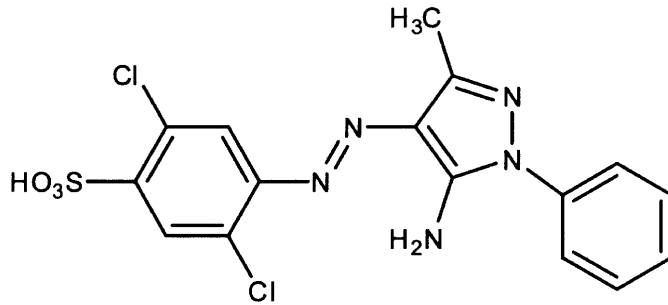
【化46】



またはその金属塩、

10

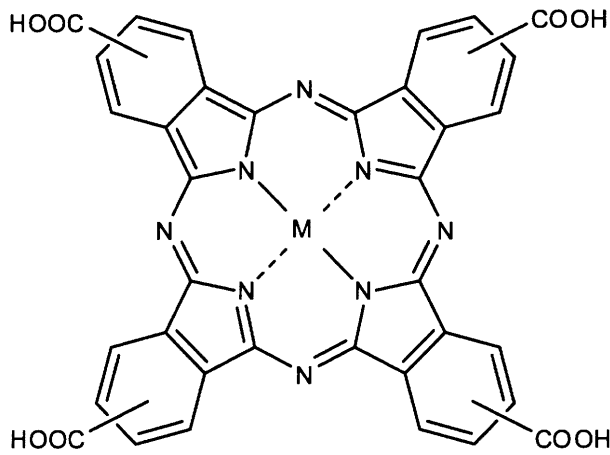
【化47】



またはその金属塩、

20

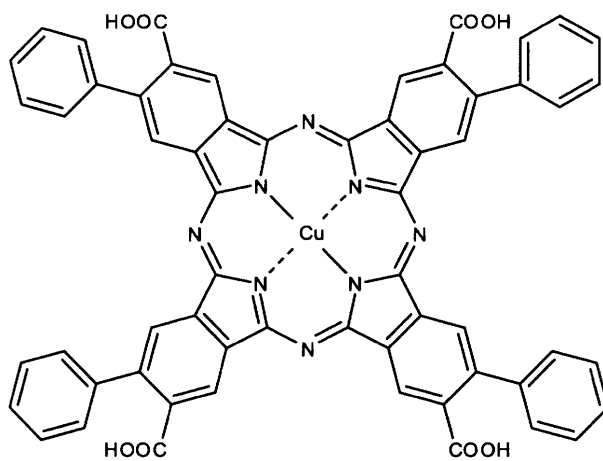
【化48】



30

(式中、MはCu²⁺、Zn²⁺である) またはこれらの混合物、またはその金属塩、

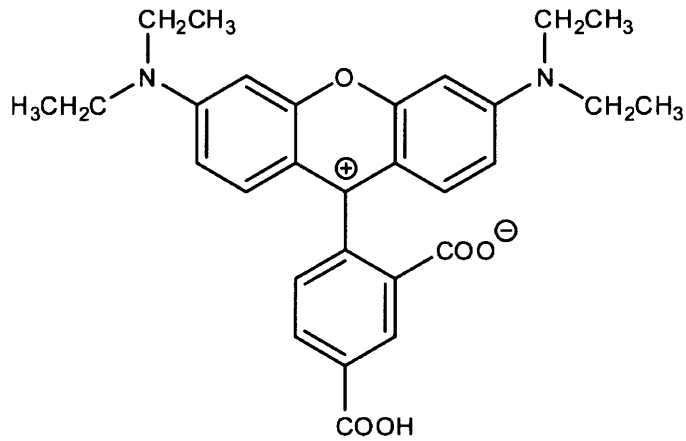
【化49】



40

またはその金属塩、

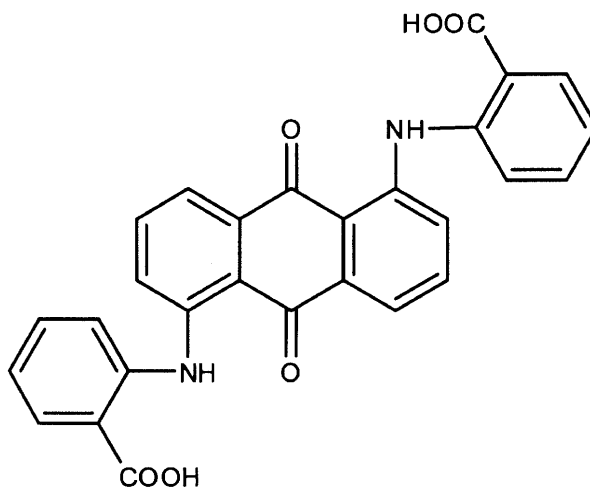
【化50】



10

またはその金属塩、

【化51】



20

またはその金属塩、またはこれらの混合物である、請求項8に記載の転相インク。

【請求項14】

30

前記金属が、Ca、Mg、Al、Sr、Ba、Zn、またはこれらの混合物である、請求項8に記載の転相インク。

【請求項15】

(a) モノアミド、分岐したトリアミド、テトラ-アミド、またはこれらの混合物を含む、転相インクの担体と、

(b)

(1)

(i) カルボン酸基、

(ii) カルボキシレート基、

(iii) スルホン酸基、

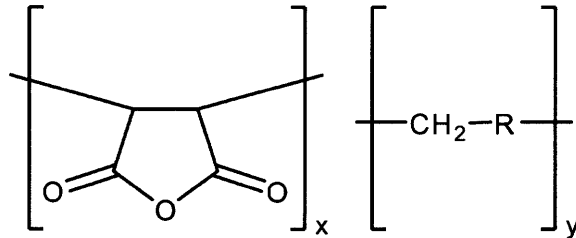
(iv) スルホネート基、または

(v) これらの組み合わせのうち、少なくとも1つを有する色原体分子と、

(2) 下記式の無水マレイン酸コポリマーとを含み、

40

【化52】



(x は、無水マレイン酸ユニットの繰り返し数を表す整数であり、

y は、 - CH₂ - R - ユニットの繰り返し数を表す整数であり、

R は、

(a) 置換および非置換のアルキルを含み、アルキルにヘテロ原子が存在していてもよく、存在していなくてもよい、アルキル；

(b) 置換および非置換のアリールを含み、アリールにヘテロ原子が存在していてもよく、存在していなくてもよい、アリール；

(c) 置換および非置換のアリールアルキルを含み、アリールアルキルのアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方にヘテロ原子が存在していてもよく、存在していなくてもよい、アリールアルキル；または

(d) 置換および非置換のアルキルアリールを含み、アルキルアリールのアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方にヘテロ原子が存在していてもよく、存在していなくてもよい、アルキルアリールである。)

前記色原体分子および前記無水マレイン酸コポリマーが、それぞれ

(3) Ca、Mg、Al、Sr、Ba、Zn、またはこれらの混合物である金属に錯化している、着色したレーキ錯体を含む着色剤と、を含み、

前記着色剤が、前記転相インクの 0.1 ~ 10 重量% の量で前記転相インク中に存在する、

転相インク。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、着色剤に関する。本明細書において、疎水性媒体における使用に適した着色剤が開示される。より詳細には、本明細書において、転相インクなどの用途における使用に適した着色剤が開示される。

【背景技術】

【0002】

特定の着色剤を転相インクに分散させるのは困難であり、分散させたとしても、長期間安定ではなく、沈殿してしまう。

【0003】

従来の顔料と同様に合成されるが、多くの様式で染料と同様の挙動を示す着色剤が非常に望ましいだろう。

【0004】

疎水性媒体への溶解性または分散性が優れる着色剤、転相インク媒体中で長期間にわたって安定な溶解性または分散性を示す着色剤、研磨、分散、粉碎、均質化などを必要としない、大きさがミクロン未満の粒子として化学的に得ることができる着色剤が依然として必要である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本明細書には、(a) (i) カルボン酸基、(i i) カルボキシレート基、(i i i) スルホン酸基、(i v) スルホネート基、または(v) これらの組み合わせのうち、少な

10

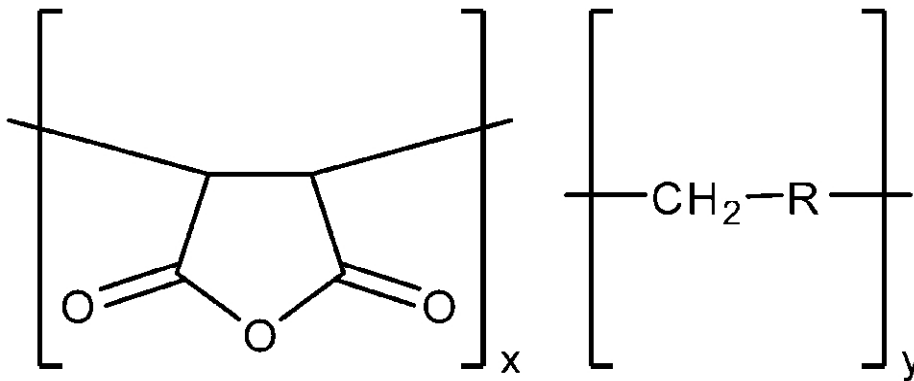
20

30

40

50

くとも1つを有する色原体分子と、(b)ポリマーとを含み、前記色原体分子および前記ポリマーが、それぞれ(c)金属に錯化している、着色したレーキ錯体を含む着色剤が開示されている。また、本明細書には、(a)転相インクの担体と、(b)(1)(i)カルボン酸基、(ii)カルボキシレート基、(iii)スルホン酸基、(iv)スルホネート基、または(v)これらの組み合わせのうち、少なくとも1つを有する色原体分子と、(2)ポリマーとを含み、前記色原体分子および前記ポリマーが、それぞれ(3)金属に錯化している、着色したレーキ錯体を含む着色剤とを含む、転相インクが開示されている。さらに、本明細書には、転相インクが開示されており、この転相インクは、(a)モノアミド、分岐したトリアミド、テトラ-アミド、またはこれらの混合物を含む転相インク担体と；(b)(1)(i)カルボン酸基、(ii)カルボキシレート基、(iii)スルホン酸基、(iv)スルホネート基、または(v)これらの組み合わせのうち、少なくとも1つを有する色原体分子と、(2)以下の式を有する無水マレイン酸コポリマー



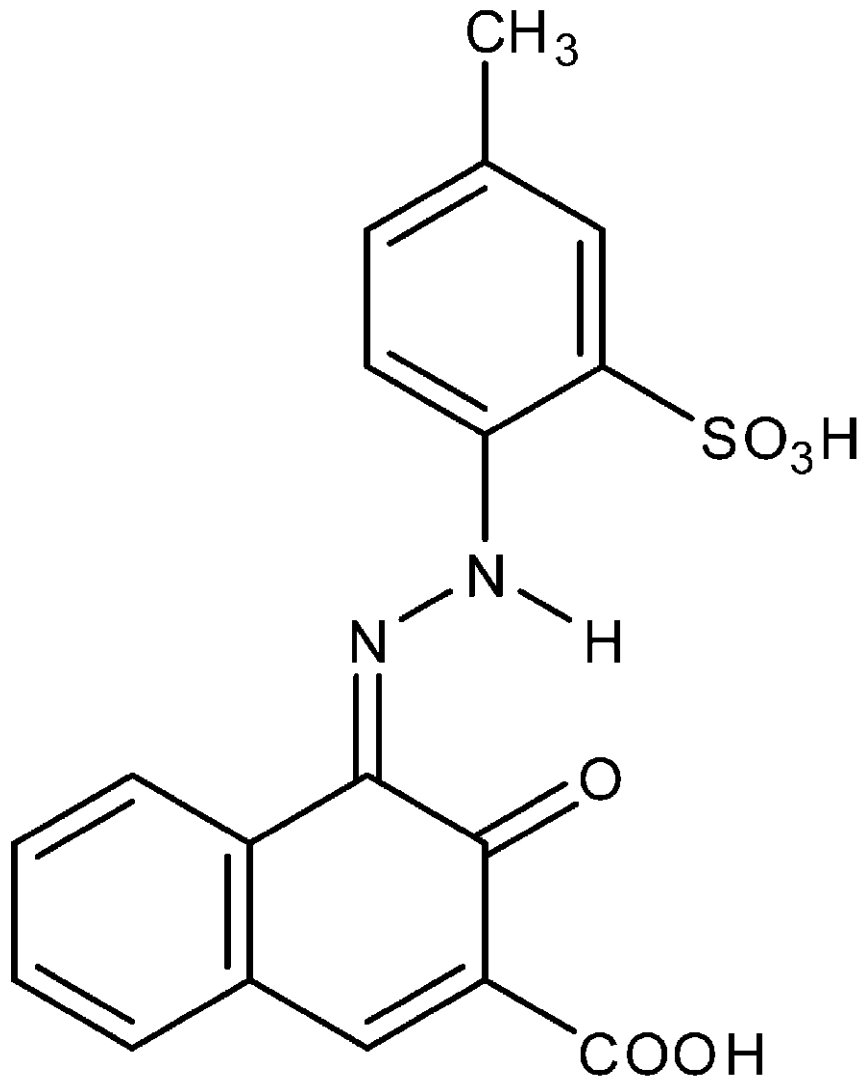
(式中、xは、無水マレイン酸繰り返し単位の数をあらわす整数であり、yは、 $-CH_2-R-$ 繰り返し単位の数をあらわす整数であり、Rは、(i)置換および非置換のアルキル基を含み、アルキル基にヘテロ原子が存在していてもよく、存在していなくてもよい、アルキル基；(ii)置換および非置換のアリール基を含み、アリール基にヘテロ原子が存在していてもよく、存在していなくてもよい、アリール基；(iii)置換および非置換のアリールアルキル基を含み、アリールアルキル基のアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方にヘテロ原子が存在していてもよく、存在していなくてもよい、アリールアルキル基；または(iv)置換および非置換のアルキルアリール基を含み、アルキルアリール基のアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方にヘテロ原子が存在していてもよく、存在していなくてもよい、アルキルアリール基である)とを含み；前記色原体分子および前記無水マレイン酸コポリマーが、それぞれ(3)Ca、Mg、Al、Sr、Ba、Zn、またはこれらの組み合わせである金属に錯化している着色したレーキ錯体を含む着色剤とを含み；この着色剤が、インク中に約0.1~約10重量%の量で存在する。

【発明を実施するための形態】

【0006】

色原体分子は、モノアゾ染料またはジスアゾ染料に由来するもの

【化2】

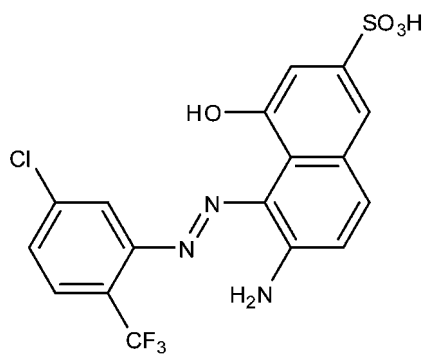
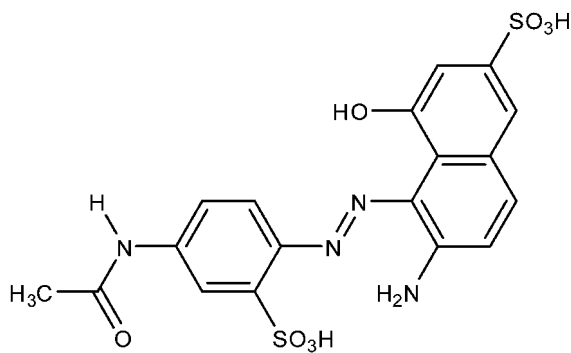
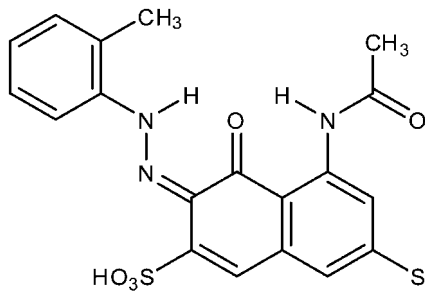
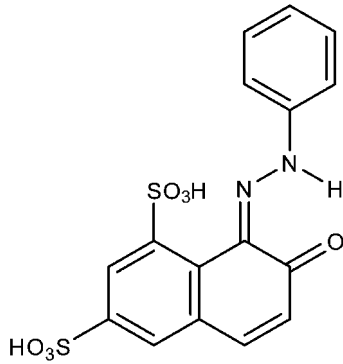
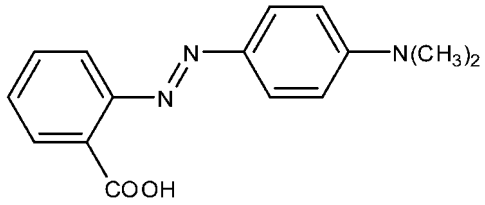


またはこれらの塩であってもよい。

【0007】

また、色原体分子は、以下の式を有する染料に由来するもの

【化 3 - 1】



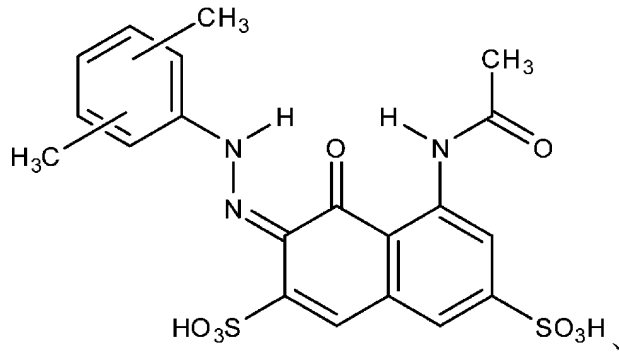
10

20

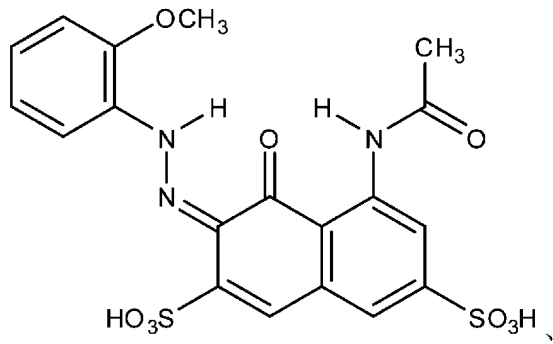
30

40

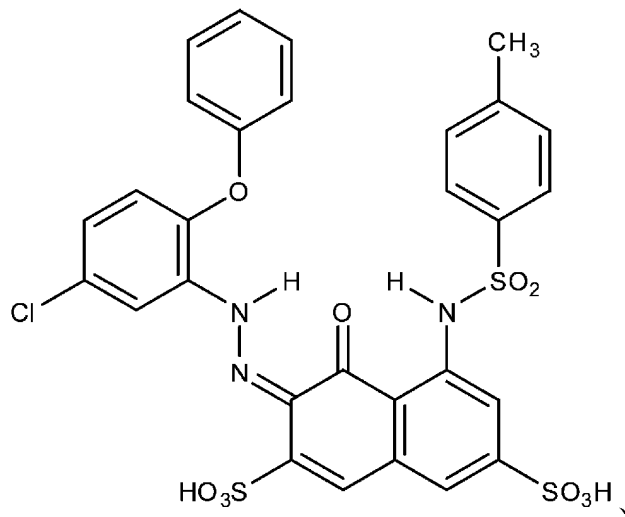
【化 3 - 2】



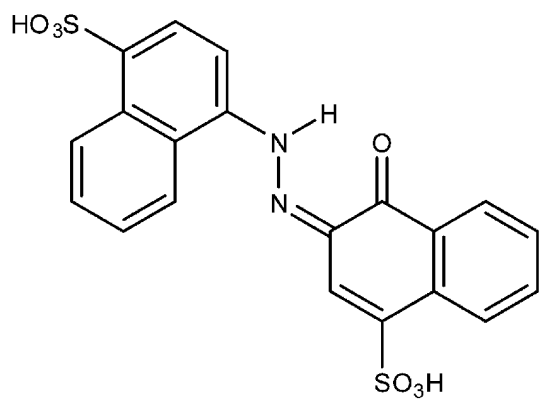
10



20

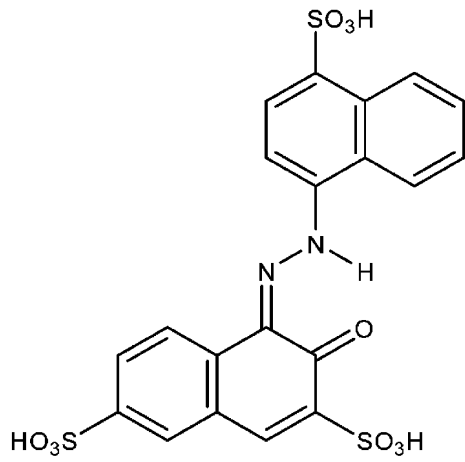


30

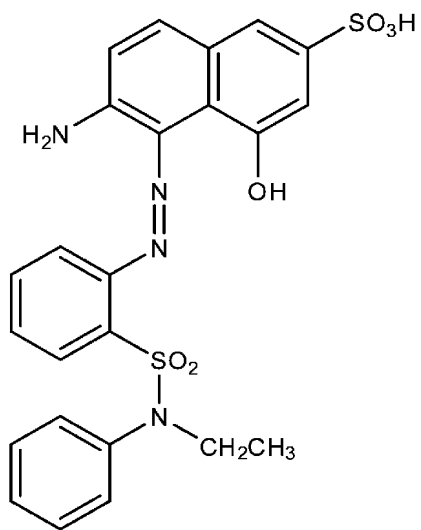


40

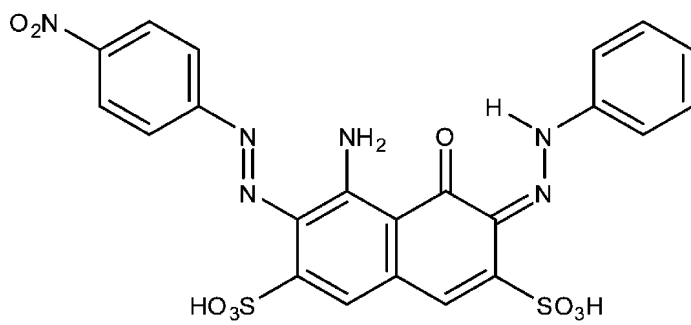
【化 3 - 3】



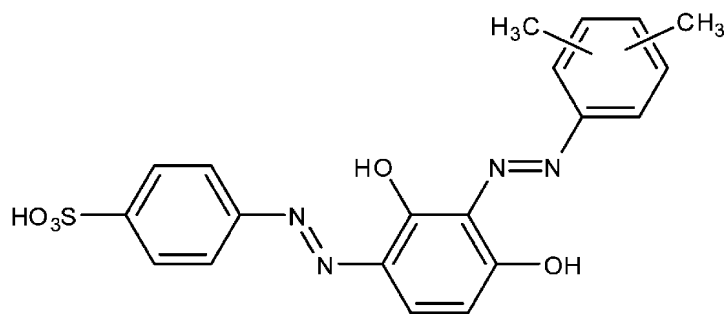
10



20

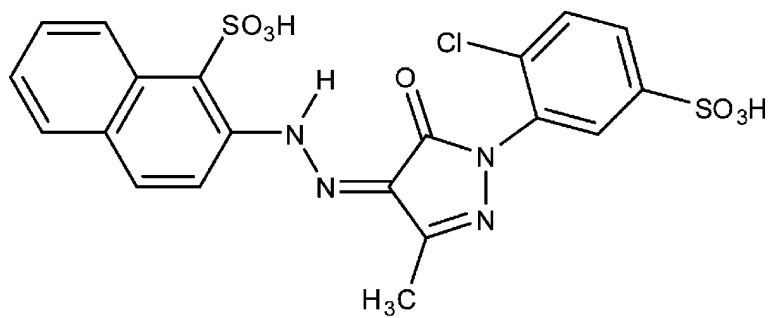
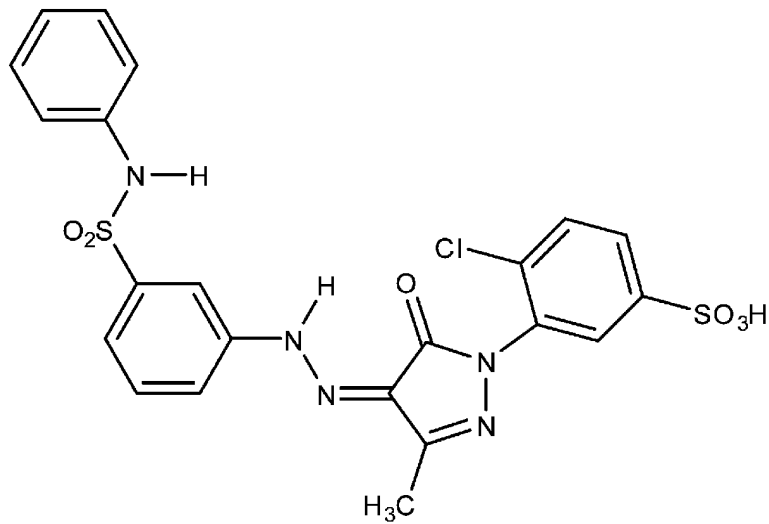
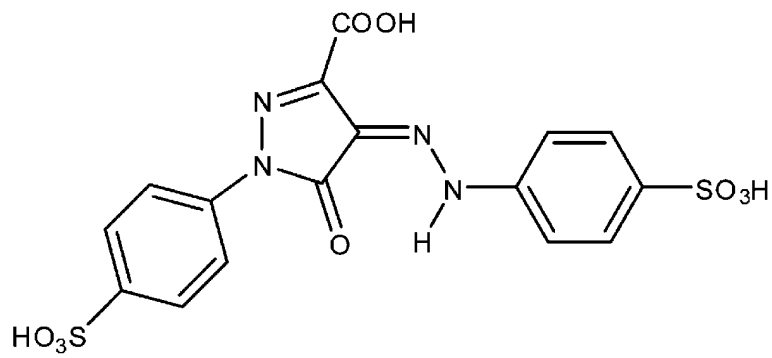
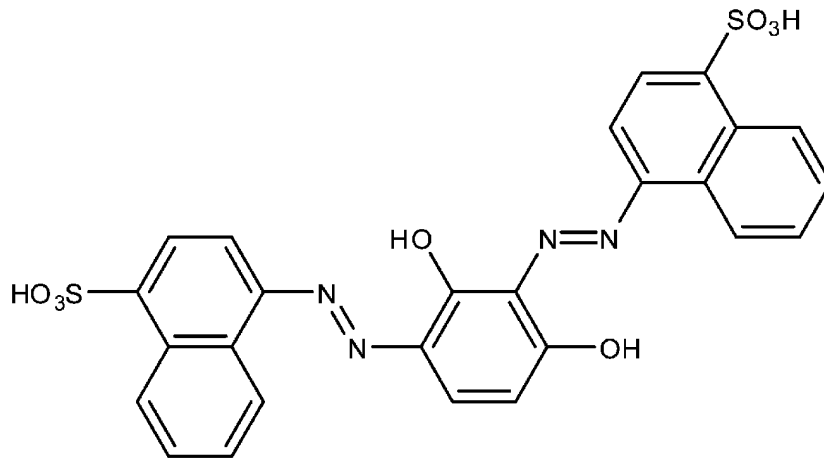


30

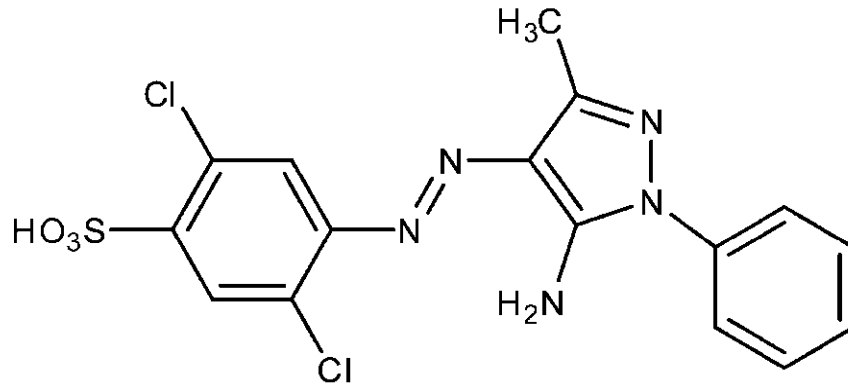


40

【化 3 - 4】



【化3-5】



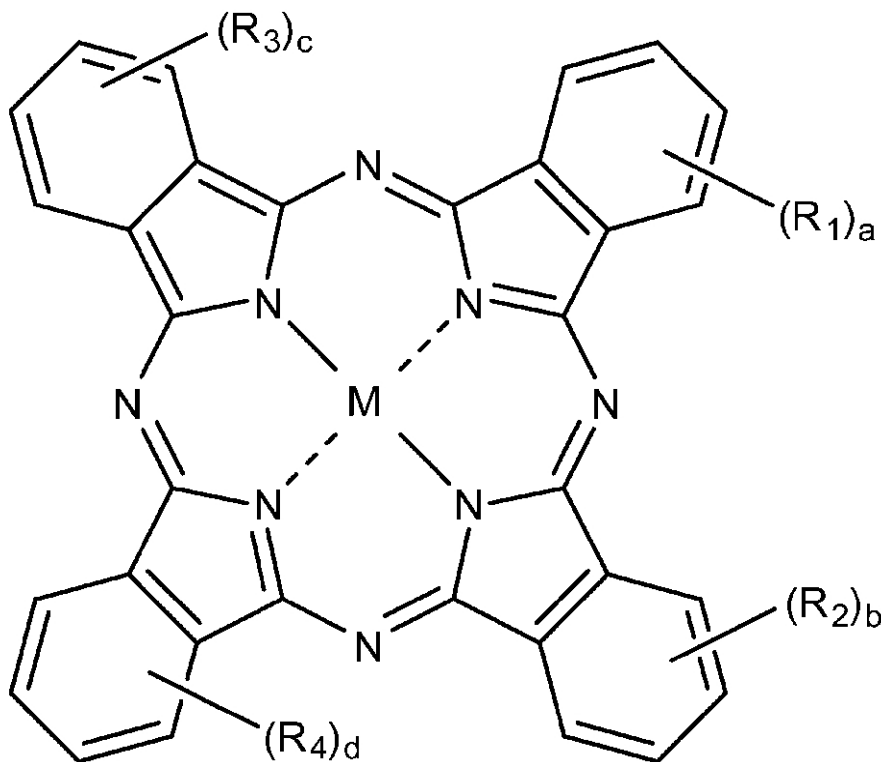
10

上の式の塩など、またはこれらの混合物であってもよい。

【0008】

色原体分子は、フタロシアニン染料に由来するものであってもよく、

【化4】



20

30

式中、a、b、cおよびdは、それぞれ独立して、0、1、2、3または4であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、それぞれ独立して、

(i) アルキル(直鎖、分枝鎖、飽和、不飽和、環状の置換および非置換のアルキルを含み、アルキルにヘテロ原子(例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素など)が存在していてもよく、存在していなくてもよい)、一実施形態では、少なくとも1個の炭素、種々の実施形態では、50個以下、30個以下、または18個以下の炭素を含むアルキル；

(ii) アリール(非置換および置換のアリールを含み、アリールにヘテロ原子(例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素など)が存在していてもよく、存在していなくてもよい)、一実施形態では、少なくとも6個の炭素、種々の実施形態では、55個以下、30個以下、または18個以下の炭素を含むアリール、例えば、フェニルなど；

50

(i i i) アリールアルキル (非置換および置換のアリールアルキルを含み、アリールアルキルのアルキル部分が、直鎖、分枝鎖、飽和、不飽和および / または環状であってもよく、アリールアルキルのアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方にヘテロ原子 (例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素など) が存在していてもよく、存在していなくてもよい)、一実施形態では、少なくとも 7 個の炭素、種々の実施形態では、55 個以下、30 個以下、または 18 個以下の炭素を含むアリールアルキル、例えば、ベンジルなど ;

(i v) アルキルアリール (非置換および置換のアルキルアリールを含み、アルキルアリールのアルキル部分は、直鎖、分枝鎖、飽和、不飽和および / または環状であってもよく、アルキルアリールのアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方にヘテロ原子 (例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素など) が存在していてもよく、存在していなくてもよい)、一実施形態では、少なくとも 7 個の炭素、種々の実施形態では、55 個以下、30 個以下、または 18 個以下の炭素を含むアルキルアリール、例えば、トリルなど ;

(v) ハロゲン ;

(v i) エステル ;

(v i i) アミド ;

(v i i i) スルホン ;

(i x) アミンまたはアンモニウム ;

(x) ニトリル ;

(x i) ニトロ ;

(x i i) ヒドロキシ ;

(x i i i) メルカプト (チオール) ;

(x i v) シアノ ;

(x v) ピリジンまたはピリジニウム ;

(x v i) エーテル ;

(x v i i) チオエーテル ;

(x v i i i) アルデヒド ;

(x i x) ケトン ;

(x x) カルボニル ;

(x x i) チオカルボニル ;

(x x i i) サルフェート ;

(x x i i i) スルフィド ;

(x x i v) スルホキシド ;

(x x v) ホスフィンまたはホスホニウム ;

(x x v i) ホスフェート ;

(x x v i i) ニトロソ ;

(x x v i i i) アシル ;

(x x i x) 酸無水物 ;

(x x x) アジド ;

(x x x i) アゾ ;

(x x x i i) シアナート ;

(x x x i i i) イソシアナート ;

(x x x i v) チオシアナート ;

(x x x v) イソチオシアナート ;

(x x x v i) ウレタン ;

(x x x v i i) 尿素 ;

(x x x v i i i) カルボン酸またはカルボキシレート ; または

(x x x i x) スルホン酸またはスルホネート ;

など、またはこれらの組み合わせであり ;

10

20

30

40

50

R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、それぞれ、中心構造にある環に接続していてもよく；
 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 のうち、2つ以上が一緒に接続して環を形成していてもよく；

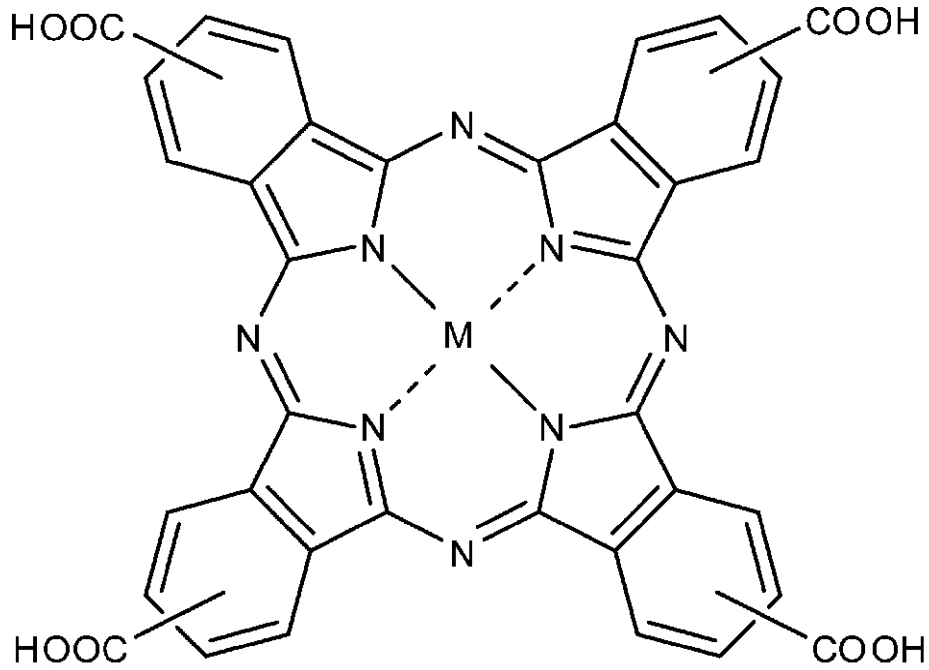
Mは、フタロシアニン分子の中心部の空洞に結合することが可能な原子または原子群であり、アキシャル位にある配位子が、場合により、Mに結合していてもよい。約70種の原子または原子群がフタロシアニン分子の中心部の空洞に結合することが知られており、2個の水素、2個のリチウム、2個のナトリウム、または2個のカリウム；二価の金属原子、例えば、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、スズ、鉛、カドミウムなど、またはこれらの混合物；二価のハロ金属またはハロ-メタロイド基、例えば、クロロ鉄(III)、クロロチタン(III)、クロロクロム(III)、クロロアルミニウム、クロロガリウム、クロロインジウム、クロロリン(III)、ジクロロチタン(IV)、ジクロロケイ素、ジクロロゲルマニウム、ジクロロスズなど、および対応するフッ化物、臭化物、ヨウ化物、およびこれらの混合物；二価のヒドロキシ金属基、例えば、ヒドロキシアルミニウム、ヒドロキシガリウム、ジヒドロキシケイ素、ジヒドロキシゲルマニウム、ジヒドロキシスズなど、またはこれらの混合物；二価のオキソ-金属基、例えば、オキソ-モリブデン(IV)、オキソ-バナジウム(IV)、オキソ-チタン(IV)など、またはこれらの混合物；二価の金属-オキシ炭化水素基またはメタロイド-オキシ炭化水素基、例えば、アルコキシアルミニウム、アルコキシガリウム、ジアルコキシケイ素、ジアリールオキシゲルマニウムなど、またはこれらの混合物、ここで、オキシ炭化水素基は、オキシアルキル、オキシアリール、オキシアルキルアリール、オキシアリールアルキル、オキシヘテロ環、またはこれらの混合物であり、典型的には、炭素を1~20個含むなど、またはこれらの混合物が挙げられ；置換アルキル基、置換アリール基、置換アリールアルキル基、置換アルキルアリール基の置換基の例としては、ヒドロキシ、ハロゲン、アミン、イミン、アンモニウム、シアノ、ピリジン、ピリジニウム、エーテル、アルデヒド、ケトン、エステル、アミド、カルボニル、チオカルボニル、サルフェート、スルホネート、スルホン酸、スルフィド、スルホキシド、ホスフィン、ホスホニウム、ホスフェート、ニトリル、メルカプト、ニトロ、ニトロソ、スルホン、アシル、酸無水物、アジド、アゾ、シアナート、イソシアナート、チオシアナート、イソチオシアナート、カルボキシレート、カルボン酸、ウレタン、尿素、シリル、シロキシル、シラン、これらの混合物などが挙げられ、2個以上の置換基が一緒に接続して環を形成していてもよい。具体例としては、以下のもの

10

20

30

【化5】

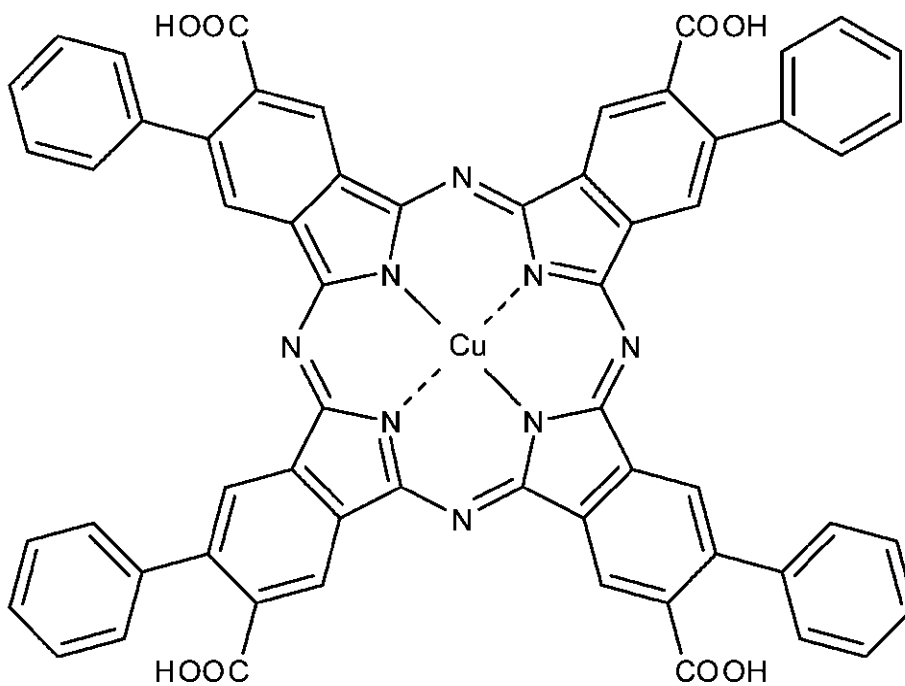


10

20

(式中、Mは、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、またはこれらの混合物である)、以下の式を有するもの

【化6】



30

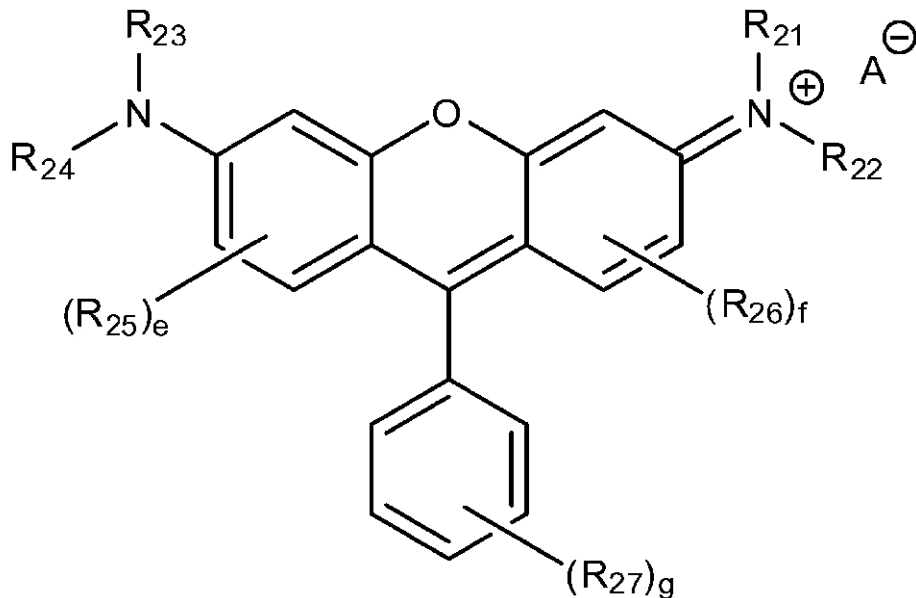
40

など、またはこれらの混合物が挙げられる。

【0009】

別の具体的な実施形態では、色原体分子は、ローダミン染料に由来するものであり、

【化7】



10

式中、

R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} および R_{24} は、それぞれ独立して、

20

(i) 水素；

(ii) 上に定義されるようなアルキルであるが、少なくとも1個、55個以下、30個以下、または20個以下の炭素を含むアルキル；

(iii) 上に定義されるようなアリールであるが、少なくとも5個または6個の炭素、種々の実施形態では、26個以下、22個以下、または18個以下の炭素を含むアリール；

(iv) 上に定義されるようなアリールアルキルであるが、少なくとも6個または7個の炭素、種々の実施形態では、55個以下、30個以下、または20個以下の炭素を含むアリールアルキル；または

(v) 上に定義されるようなアルキルアリールであるが、少なくとも6個または7個の炭素、種々の実施形態では、55個以下、30個以下、または20個以下の炭素を含むアルキルアリールであり；

30

R_{21} および R_{22} が一緒に接続して環を形成していてもよく、 R_{23} および R_{24} が一緒に接続して環を形成していてもよく、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} および R_{24} が、それぞれ、中心構造にあるフェニル環に接続していてもよく；

e および f は、それぞれ独立して、0、1または2であり；

g は、0、1、2、3または4であり；

R_{25} 、 R_{26} および R_{27} は、それぞれ独立して、

(i) 上に定義されるようなアルキルであるが、少なくとも1個、種々の実施形態では、50個以下、30個以下、または18個以下の炭素を含むアルキル；

40

(ii) 上に定義されるようなアリールであるが、少なくとも6個の炭素、種々の実施形態では、55個以下、30個以下、または18個以下の炭素を含むアリール；

(iii) 上に定義されるようなアリールアルキルであるが、少なくとも7個の炭素、種々の実施形態では、55個以下、30個以下、または18個以下の炭素を含むアリールアルキル；

(iv) 上に定義されるようなアルキルアリールであるが、少なくとも7個の炭素、種々の実施形態では、55個以下、30個以下、または18個以下の炭素を含むアルキルアリール；または、ハロゲンで始まり、スルホン酸で終わる上に定義されているような他の基であるか、または、

R_{25} 、 R_{26} および R_{27} は、それぞれ、中心構造にあるフェニル環に接続してい

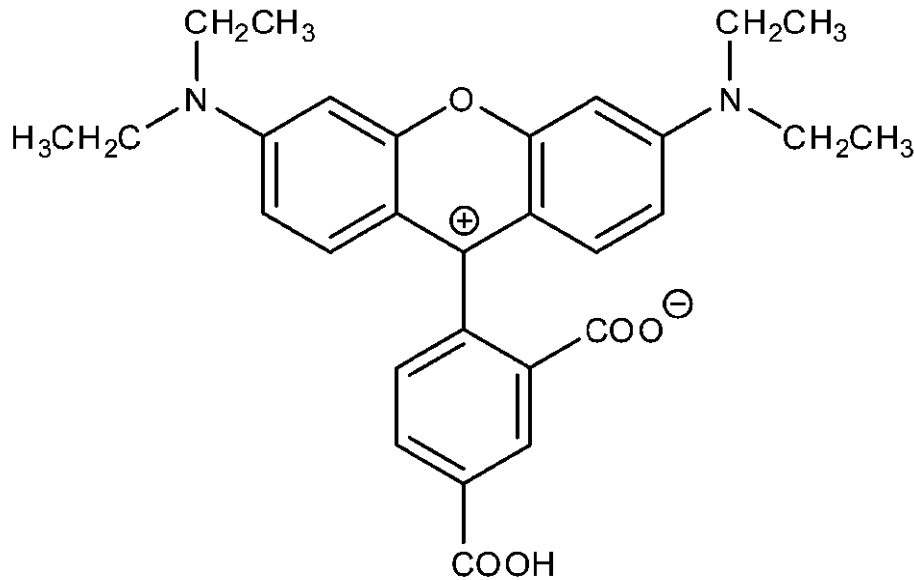
50

てもよく；

Aは、アニオン、例えば、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 HSO_4^- 、 HSO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 CH_3SO_3^- 、 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 、 NO_3^- 、 HCOO^- 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 SCN^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 SSO_3^- 、 PF_6^- 、 SbCl_6^- など、またはこれらの混合物であり；

置換アルキル基、置換アリール基、置換アリールアルキル基、置換アルキルアリール基の置換基の例は、上に定義したとおりであり、2個以上の置換基が一緒に接続して環を形成していてもよい。ローダミン染料に由来する色原体分子の具体例としては、

【化8】



10

20

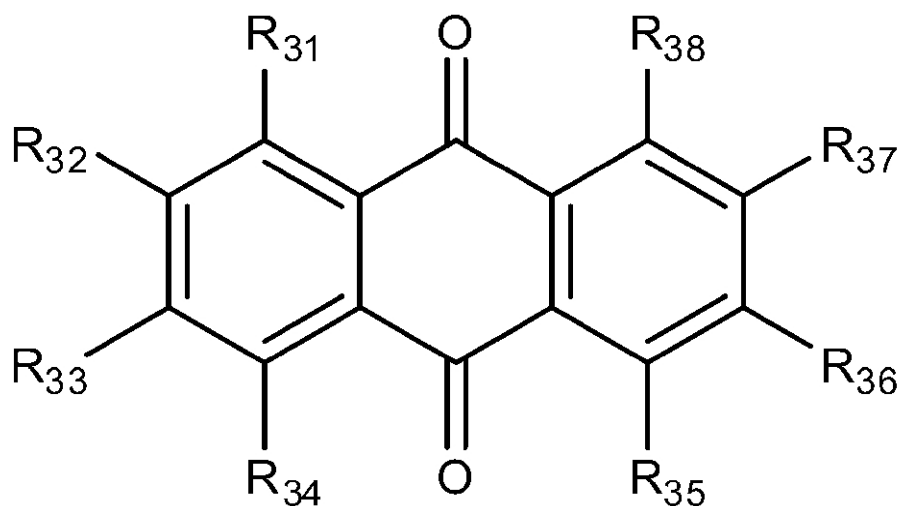
が挙げられる。

【0010】

別の具体的な実施形態では、色原体分子は、アントラキノン染料に由来するものであり、

30

【化9】



40

式中、

R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} は、それぞれ独立して、

(i) 水素；

50

(i i) 上に定義されるようなアルキルであるが、少なくとも1個、種々の実施形態では、50個以下、30個以下、または18個以下の炭素を含むアルキル；

(i i i) 上に定義されるようなアリールであるが、少なくとも6個の炭素、種々の実施形態では、55個以下、30個以下、または18個以下の炭素を含むアリール；

(i v) 上に定義されるようなアリールアルキルであるが、少なくとも7個の炭素、種々の実施形態では、55個以下、30個以下、または18個以下の炭素を含むアリールアルキル；

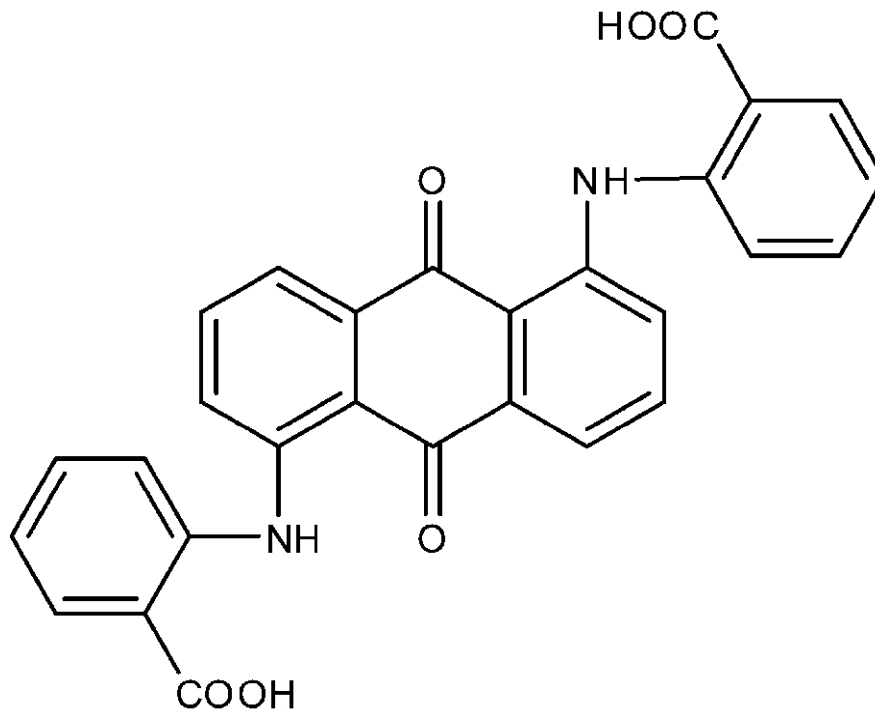
(v) 上に定義されるようなアルキルアリールであるが、少なくとも7個の炭素、種々の実施形態では、55個以下、30個以下、または18個以下の炭素を含むアルキルアリール；または、ハロゲンで始まり、スルホン酸で終わる上に定義されているような他の基であり；

R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{37} および R_{38} は、それぞれ、中心構造にある環に接続していてもよく；

R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{37} および R_{38} のうち、2個以上が一緒に結合して環を形成していてもよく、

置換アルキル基、置換アリール基、置換アリールアルキル基、置換アルキルアリール基の置換基の例は、上に定義したとおりであり、2個以上の置換基が一緒に結合して環を形成していてもよい。アントラキノン染料に由来する色原体分子の具体例としては、

【化10】



が挙げられる。

【0011】

また、他の種類の染料または顔料を色原体分子として使用することもでき、(限定されないが)、選択した色原体分子がポリマーおよび金属と錯体を形成することができる限り、ニトロソ、ニトロ、スチルベン、ジアリールメタン、トリアリールメタン、キサントン、アクリジン、キノリン、メチン、チアゾール、インダミン、インドフェノール、アジン、オキサジン、チアジン、アミノケトン、インジゴイドなど、またはこれらの混合物が挙げられる。

【0012】

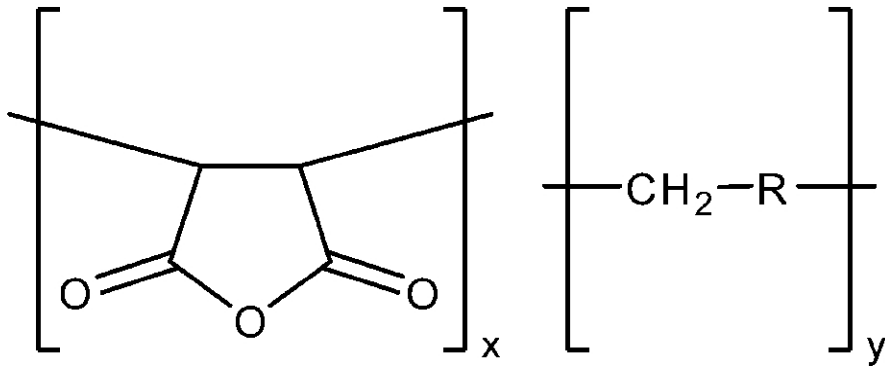
本明細書に開示されている着色剤は、ポリマーも含む。色原体分子および金属とレーキ錯体を形成することができる限り、任意のポリマーが適している。適切なポリマーは、ホ

モノポリマーおよびコポリマーを含む。ブロックポリマー、ランダムポリマー、交互ポリマーなどのポリマー、またはこれらの混合物を使用することができる。選択されたポリマーは、金属とレーキ錯体を形成することができ、ポリマー、色原体分子、金属の錯体を疎水性媒体に溶解または分散させることができる。

【0013】

適切なポリマーの具体例としては、

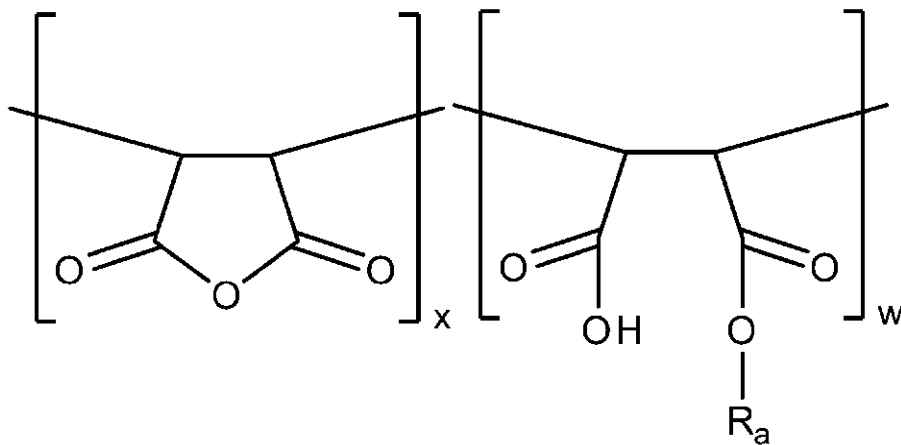
【化11】



10

を含む無水マレイン酸コポリマー、

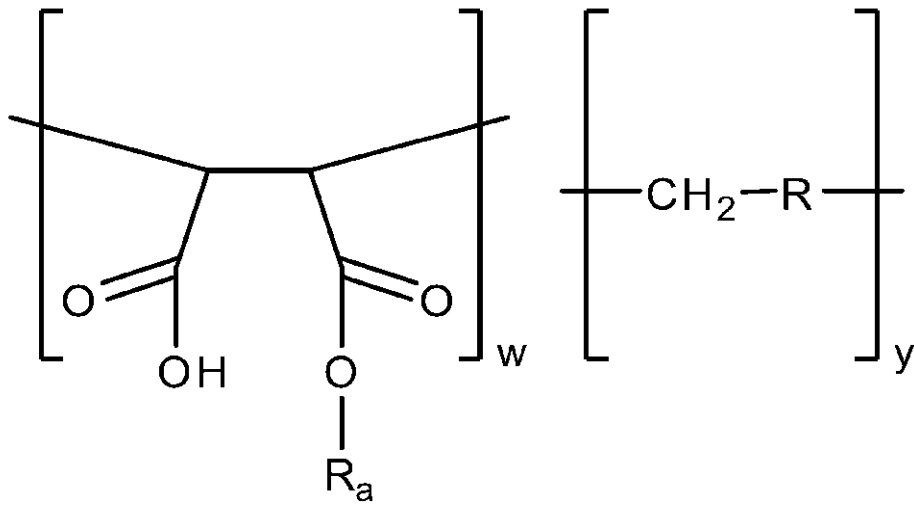
【化12】



30

を含む無水マレイン酸 - マレイン酸ハーフエステルコポリマー、

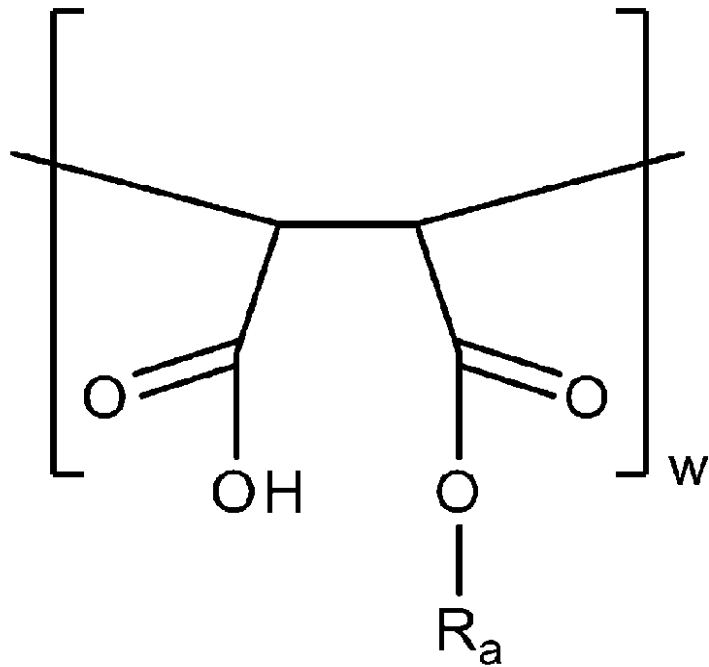
【化13】



10

を含むマレイン酸ハーフエステルコポリマー、

【化14】

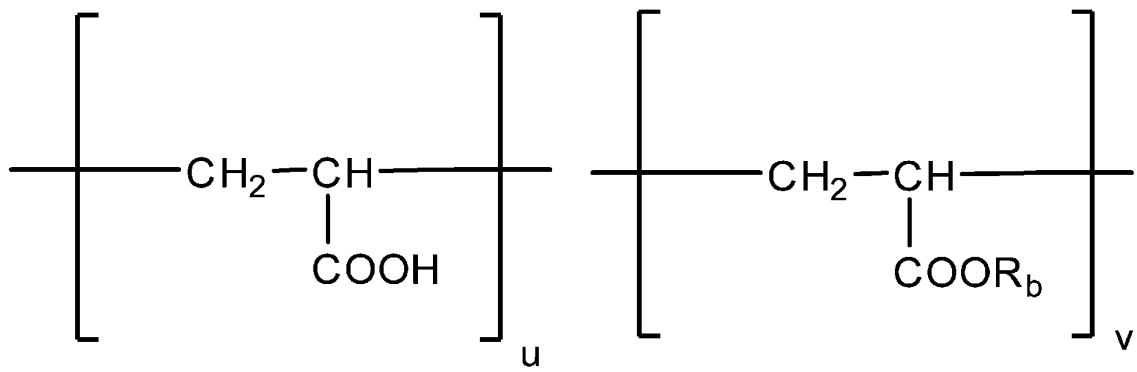


20

30

を含むマレイン酸ハーフエステルホモポリマー、

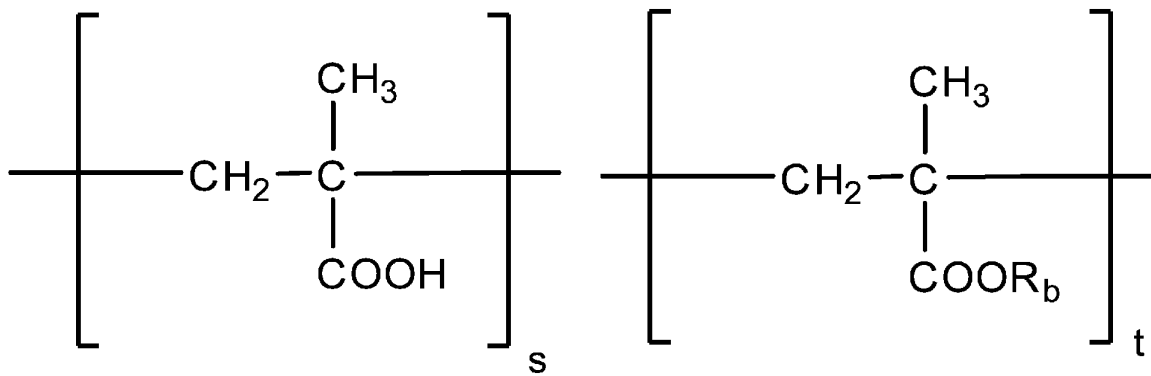
【化 1 5】



10

を含むアクリル酸 - アクリル酸エステルコポリマー、

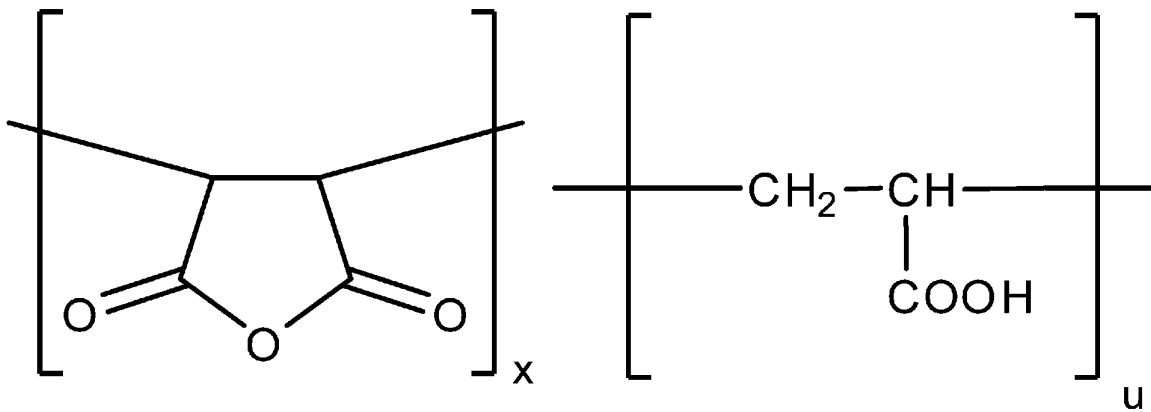
【化 1 6】



20

を含むメタクリル酸 - メタクリル酸エステルコポリマー

【化 1 7】

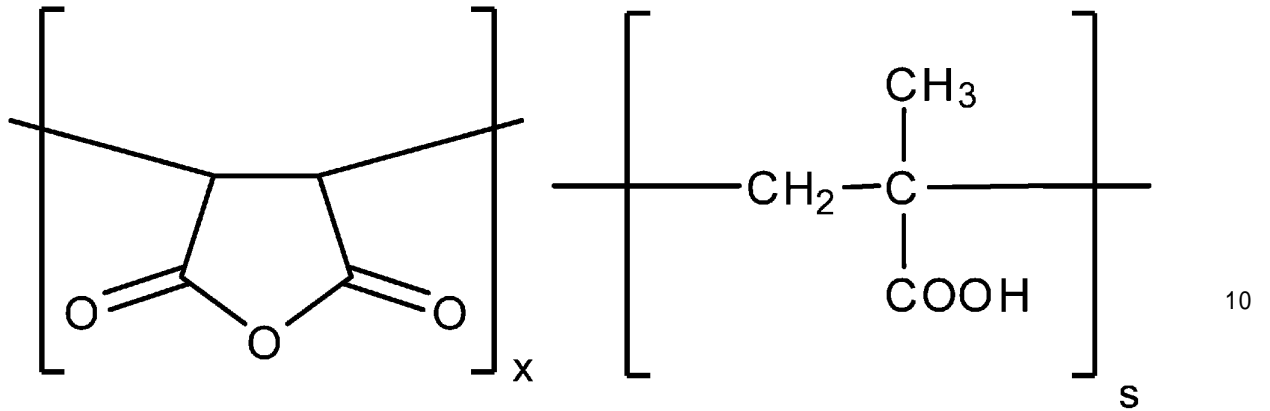


30

を含む無水マレイン酸 - アクリル酸コポリマー、

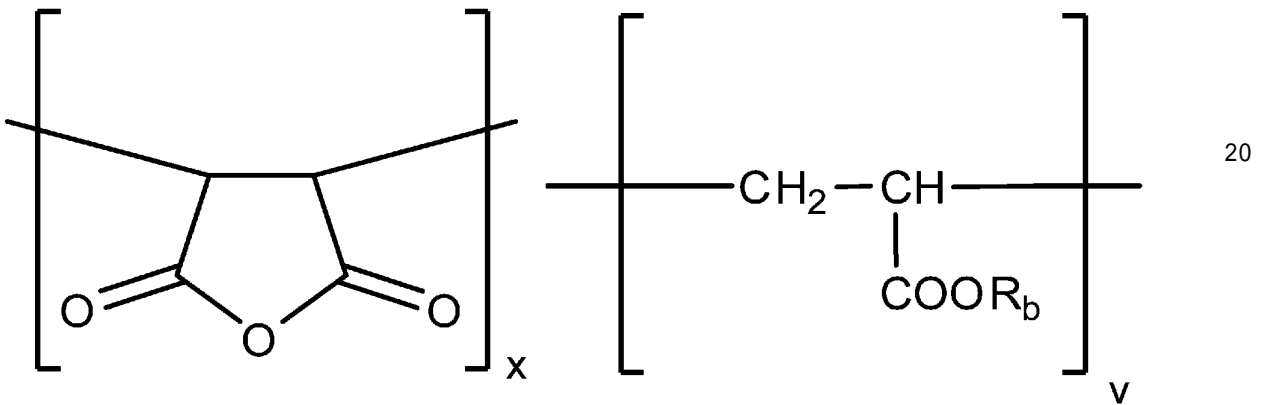
40

【化 18】



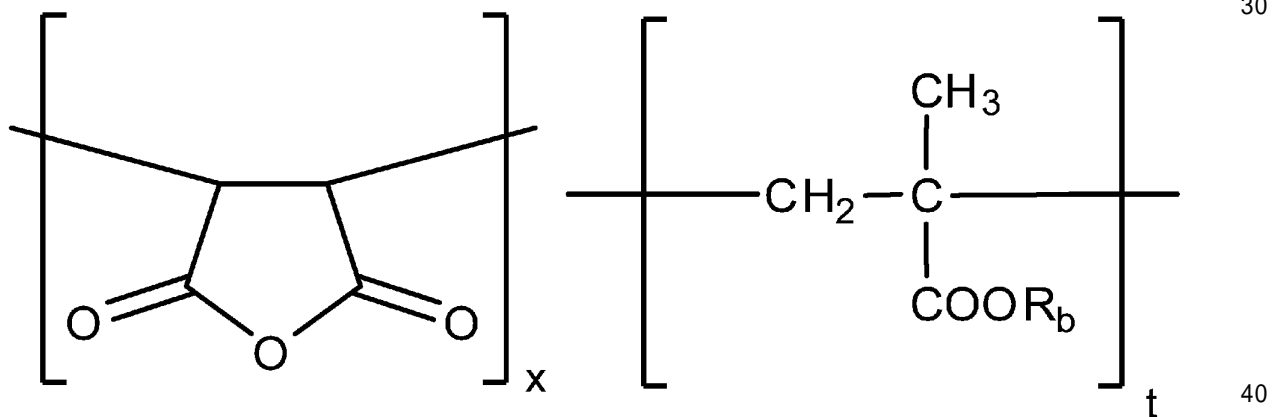
を含む無水マレイン酸 - メタクリル酸コポリマー、

【化 19】



を含む無水マレイン酸 - アクリル酸エステルコポリマー、

【化 20】



を含む無水マレイン酸 - メタクリル酸エステルコポリマーなど、および他の同様のモノマーの同様の組み合わせが挙げられ、式中、

s は、種々の実施形態では、少なくとも 1、2 または 3 であり、種々の実施形態では、20 以下、15 以下、または 10 以下であり；

t は、種々の実施形態では、少なくとも 1、2 または 3 であり、種々の実施形態では、20 以下、15 以下、または 10 以下であり；

u は、種々の実施形態では、少なくとも 1、2 または 3 であり、種々の実施形態では、20 以下、15 以下、または 10 以下であり；

v は、種々の実施形態では、少なくとも 1、2 または 3 であり、種々の実施形態では、

20以下、15以下、または10以下であり；

wは、種々の実施形態では、少なくとも1、2または3であり、種々の実施形態では、20以下、15以下、または10以下であり；

xは、種々の実施形態では、少なくとも1、2または3であり、種々の実施形態では、20以下、15以下、または10以下であり；

yは、種々の実施形態では、少なくとも1、2または3であり、種々の実施形態では、20以下、15以下、または10以下であり；

Rは、

(1)上に定義されるようなアルキルであるが、種々の実施形態では、少なくとも4個、8個または12個、種々の実施形態では、50個以下、40個以下、または30個以下の炭素を含むアルキル；

10

(2)上に定義されるようなアリールであるが、種々の実施形態では、少なくとも5個または6個の炭素、種々の実施形態では、18個以下、14個以下、または10個以下の炭素を含むアリール；

(3)上に定義されるようなアリールアルキルであるが、種々の実施形態では、少なくとも6個または7個の炭素、種々の実施形態では、30個以下、14個以下、または10個以下の炭素を含むアリールアルキル；または

(4)上に定義されるようなアルキルアリールであるが、種々の実施形態では、少なくとも6個または7個の炭素、種々の実施形態では、30個以下、14個以下、または10個以下の炭素を含むアルキルアリールであり；

20

R_aは、

(1)上に定義されるようなアルキルであるが、種々の実施形態では、少なくとも4個、8個または12個、種々の実施形態では、50個以下、40個以下、または30個以下の炭素を含むアルキル；

(2)上に定義されるようなアリールであるが、種々の実施形態では、少なくとも5個または6個の炭素、種々の実施形態では、18個以下、14個以下、または10個以下の炭素を含むアリール；

(3)上に定義されるようなアリールアルキルであるが、種々の実施形態では、少なくとも6個または7個の炭素、種々の実施形態では、30個以下、14個以下、または10個以下の炭素を含むアリールアルキル；または

30

(4)上に定義されるようなアルキルアリールであるが、種々の実施形態では、少なくとも6個または7個の炭素、種々の実施形態では、30個以下、14個以下、または10個以下の炭素を含むアルキルアリールであり；

R_bは、

(1)上に定義されるようなアルキルであるが、種々の実施形態では、少なくとも4個、8個または12個、種々の実施形態では、50個以下、40個以下、または30個以下の炭素を含むアルキル；

(2)上に定義されるようなアリールであるが、種々の実施形態では、少なくとも5個または6個の炭素、種々の実施形態では、18個以下、14個以下、または10個以下の炭素を含むアリール；

40

(3)上に定義されるようなアリールアルキルであるが、種々の実施形態では、少なくとも6個または7個の炭素、種々の実施形態では、30個以下、14個以下、または10個以下の炭素を含むアリールアルキル；または

(4)上に定義されるようなアルキルアリールであるが、種々の実施形態では、少なくとも6個または7個の炭素、種々の実施形態では、30個以下、14個以下、または10個以下の炭素を含むアルキルアリールであり；

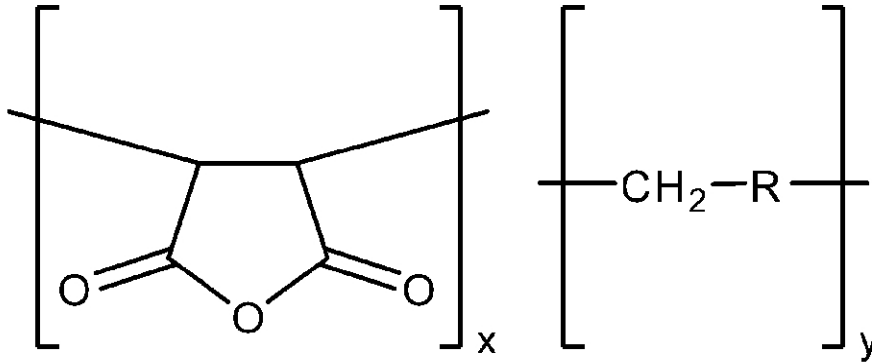
置換アルキル基、置換アリール基、置換アリールアルキル基、置換アルキルアリール基の置換基は、上に定義されるとおりであり、2個以上の置換基と一緒に結合して環を形成していてもよい。

【0014】

50

ある具体的な実施形態では、ポリマーは、以下の式を有する無水マレイン酸コポリマーである。

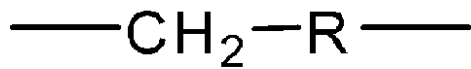
【化 2 1】



10

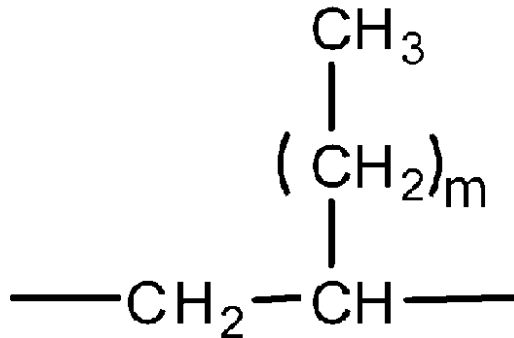
適切なコポリマーの例としては、(a) - オレフィン / 無水マレイン酸コポリマー (ここで、

【化 2 2】



20

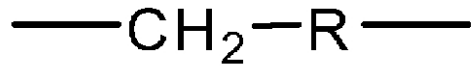
は、



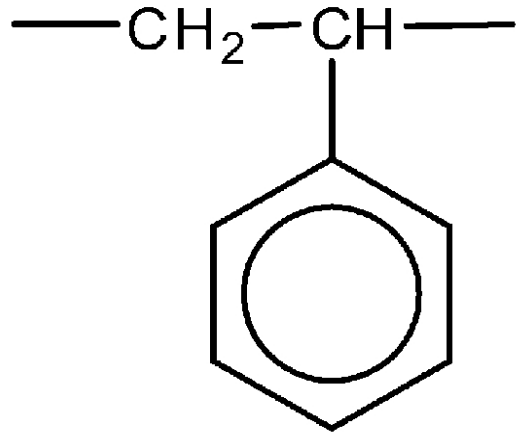
30

であり、式中、mは、種々の実施形態では、少なくとも3、7または11であり、種々の実施形態では、50以下、40以下、または30以下である) ; (b) スチレン / 無水マレイン酸コポリマー (ここで、

【化 2 3】



は、

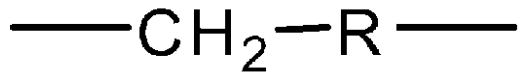


10

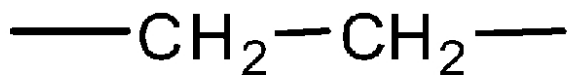
である) ;

(c) エチレン / 無水マレイン酸コポリマー (ここで、

【化 2 4】



は、

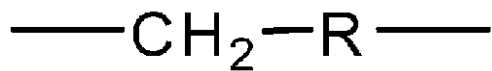


30

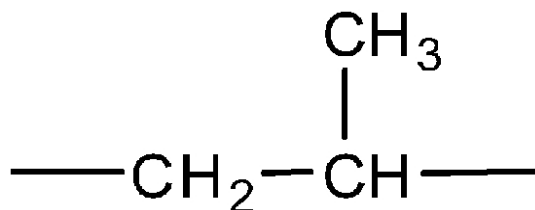
である) ;

(d) イソプロピレン / 無水マレイン酸コポリマー (ここで、

【化 2 5】



は、

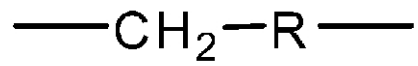


40

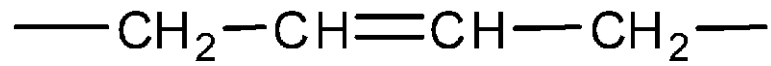
である) ;

(e) ポリブタジエン / 無水マレイン酸コポリマー (ここで、

【化 2 6】



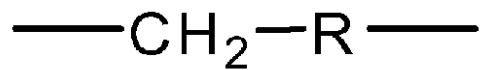
は、



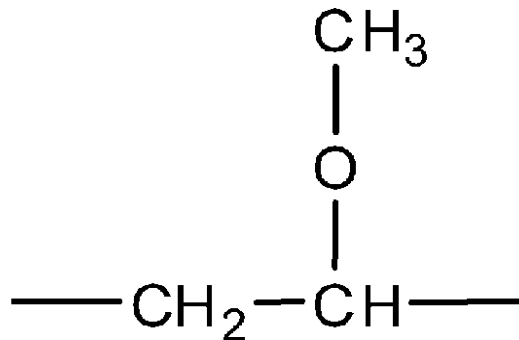
である) ;

(f) ポリメチルビニルエーテル / 無水マレイン酸コポリマー (ここで、

【化 2 7】



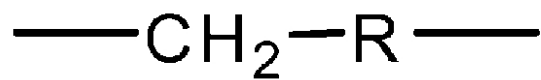
は、



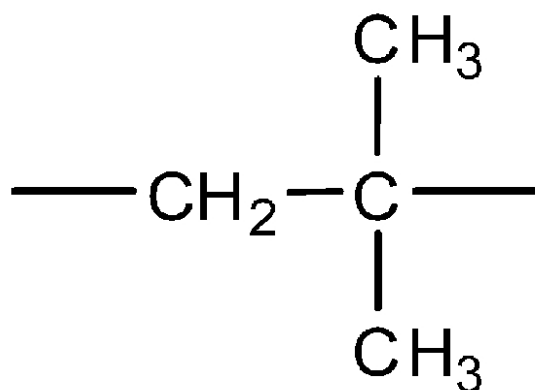
である) ;

(g) イソブチレン / 無水マレイン酸コポリマー (ここで、

【化 2 8】



は、



である) ;

(h) 種々のビニル / 無水マレイン酸コポリマー (ここで、

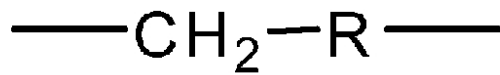
10

20

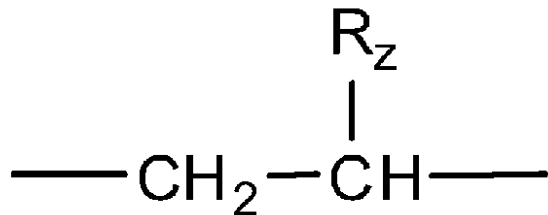
30

40

【化 2 9】



は、



10

であり、 R_z は、

(1) 上に定義されるようなアルキルであるが、種々の実施形態では、少なくとも 4 個、8 個または 12 個、種々の実施形態では、50 個以下、40 個以下、または 30 個以下の炭素を含むアルキル；

(2) 上に定義されるようなアリールであるが、種々の実施形態では、少なくとも 5 個または 6 個の炭素、種々の実施形態では、18 個以下、14 個以下、または 10 個以下の炭素を含むアリール；

20

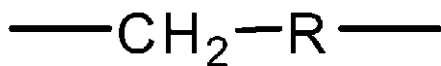
(3) 上に定義されるようなアリールアルキルであるが、種々の実施形態では、少なくとも 6 個または 7 個の炭素、種々の実施形態では、30 個以下、14 個以下、または 10 個以下の炭素を含むアリールアルキル；または

(4) 上に定義されるようなアルキルアリールであるが、種々の実施形態では、少なくとも 6 個または 7 個の炭素、種々の実施形態では、30 個以下、14 個以下、または 10 個以下の炭素を含むアルキルアリールであり；

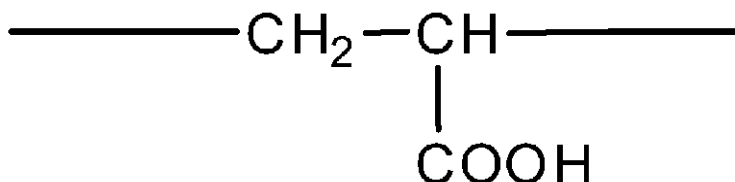
置換アルキル基、置換アリール基、置換アリールアルキル基、置換アルキルアリール基の置換基は、上に定義されるとおりであってもよく、2 個以上の置換基と一緒に結合して環を形成していてもよい。この式を有する適切な材料の具体例としては、(i) アクリル酸 / 無水マレイン酸コポリマー（ここで、

30

【化 3 0】



は、

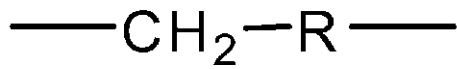


40

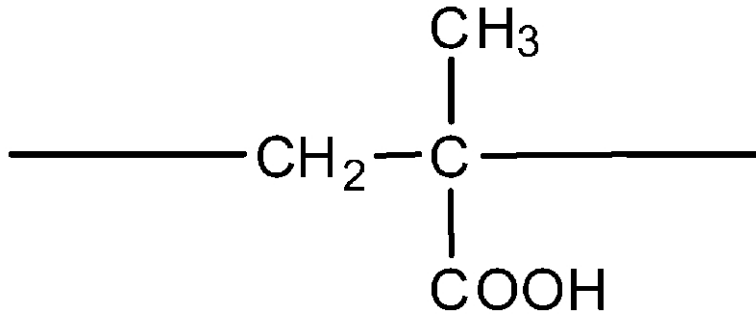
である)；

(j) メタクリル酸 / 無水マレイン酸コポリマー（ここで、

【化 3 1】



は、



10

である)；

など、またはこれらの混合物である。

【0015】

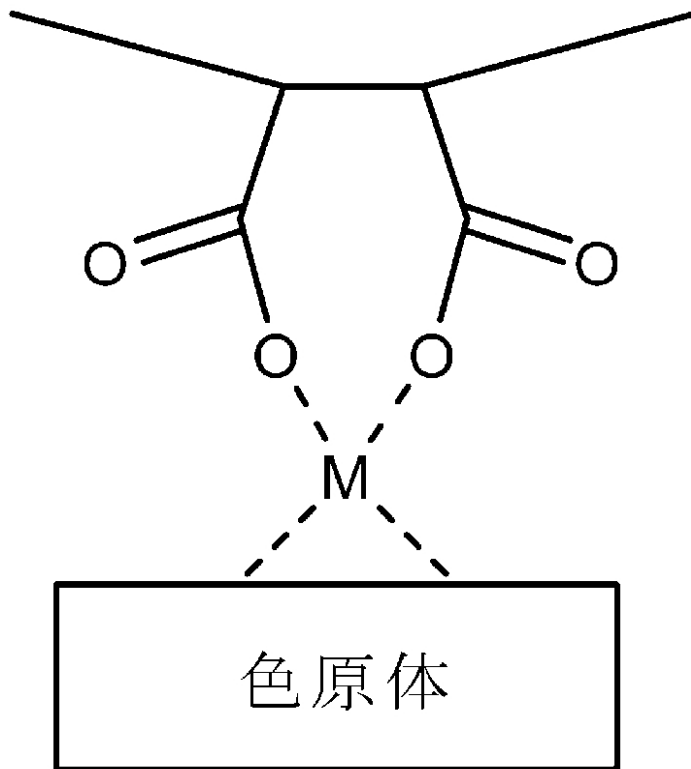
色原体およびポリマーは、金属とレーキ錯体を形成する。適切な金属の例としては、(限定されないが) Ca、Mg、Al、Sr、Ba、Zn など、またはこれらの混合物が挙げられる。金属を変えることによって、着色剤の色を精密に調整することができる。

20

【0016】

任意の特定の理論によって限定されないが、色原体分子と、ポリマーと、金属とで以下のような錯体を形成すると考えられる(ここでは、無水マレイン酸コポリマーについて示している)。

【化 3 2】



10

20

色原体分子と金属の間の2個の配位結合が一例として示されているが、これより少ない数または多い数のこのような結合が存在してもよいことが理解されるべきである。再び、任意の特定の理論によって限定されないが、金属に錯化するモノマーの割合は、種々の実施形態では、少なくとも0.5%、1%、または3%、種々の実施形態では、50%以下、30%以下、または20%以下であると考えられる。

30

【0017】

形成するレーキ錯体において、色原体分子は、種々の実施形態では、色原体分子1モルあたり、少なくとも1、2または3モルの量の無水マレイン酸/酸部分、種々の実施形態では、色原体分子1モルあたり、50モル以下、30モル以下、または20モル以下の量の無水マレイン酸/酸部分が存在する。

【0018】

レーキ錯体の形成は、任意の望ましい方法または有効な方法によって行うことができる。一実施形態では、ポリマーをまず第1の溶媒に溶解または分散させ、加熱した後、典型的には、第1の溶媒とは初期に不混和性であることが多い第2の溶媒に金属（通常は塩形態）を加え、その後、染料（場合により、同様に溶媒と混合したもの）を加えることができる。塩基（例えば、NaOH、KOH、LiOH、NH₃、または染料とレーキを形成しないが、金属に由来するレーキ性カチオンと置き換えることが可能なカチオンを有する任意の他の塩基）を上混合物に加えて染料を可溶化し、レーキ性カチオンとカチオンを交換することができる。その後、溶媒を留去し、生成物を得ることができる。

40

【0019】

このポリマーに、金属を任意の望ましい量または有効な量で、種々の実施形態では、無水マレイン酸または酸含有コポリマー中に存在する無水マレイン酸/酸部分1モルあたり、金属を少なくとも0.1、0.2または0.9モル、種々の実施形態では、無水マレイン酸または酸含有コポリマー中に存在する無水マレイン酸/酸部分1モルあたり、金属を2.0モル以下、1.5モル以下、または1.0モル以下の量で加える。

50

【0020】

上の混合物に、色原体分子を任意の望ましい量または有効な量で、種々の実施形態では、金属1モルあたり、少なくとも0.1、0.2、または0.5モル、種々の実施形態では、金属1モルあたり、1モル以下、0.8モル以下、または0.6モル以下の量で加える。

【0021】

ある実施形態では、このようにして調製した着色剤は、小さな粒子として得られることが多く、ボールミル、ホモジナイザ、グラインダ、ローター-ステータブレード、または他の機械的手段を使用して粒径をさらに小さくする必要がない。得られた粒径は、種々の実施形態では、少なくとも0.05 μm、0.1 μm、または0.2 μm、種々の実施形態では、1 μm以下、0.7 μm以下、または0.5 μm以下であってもよい。ここで、粒径は、Malvern Zetasizer Nano HTのような測定装置を用いて測定した場合、容積平均径（これは、「容積平均粒径」または「D_{50v}」とも呼ばれる）という観点で報告される。代表的なサンプリングは、以下のように行ってもよい。少量のサンプル（約1g）を得て、0.2 μmのふるいで濾過し、次いで、等張性溶液に入れ、濃度約100 ppm（重量基準）を得て、次いで、このサンプルをMalvern Zetasizer Nano HTで操作する。

10

【0022】

本明細書に開示されている転相インクは、転相担体系または組成物を含む。「担体」との用語は、本明細書で使用する場合、一般的に、着色剤以外のインク成分を指す。

20

【0023】

任意の望ましい担体組成物または有効な担体組成物を使用してもよい。適切なインク担体材料の例としては、脂肪酸アミド、例えば、モノアミド、トリアミド、テトラ-アミド、これらの混合物など、またはこれらの混合物が挙げられる。また、米国特許第6,860,930号に開示されているような分岐したトリアミドも適している。

【0024】

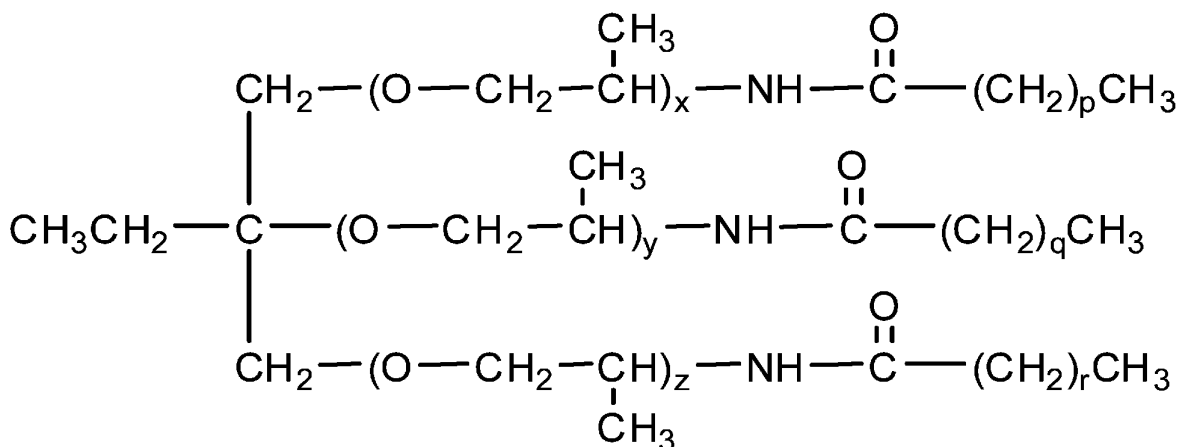
また、イソシアネートから誘導される樹脂およびワックス、例えば、ウレタンイソシアネートから誘導される材料、尿素イソシアネートから誘導される材料、ウレタン/尿素イソシアネートから誘導される材料、これらの混合物なども、転相インク担体材料として適している。

30

【0025】

ある具体的な実施形態では、転相インク担体は、ポリエチレンワックス、ステアリルステアリン酸アミドワックス、以下の式を有する分岐したトリアミド

【化33】



40

（式中、x + y + z は5 ~ 6であり、p、qおよびrは、平均値が35である）、3当量のステアリルイソシアネートおよびグリセロールに由来するアルコール、水素化アビエチン酸トリグリセリドの付加物であるウレタン樹脂を含む。

50

【0026】

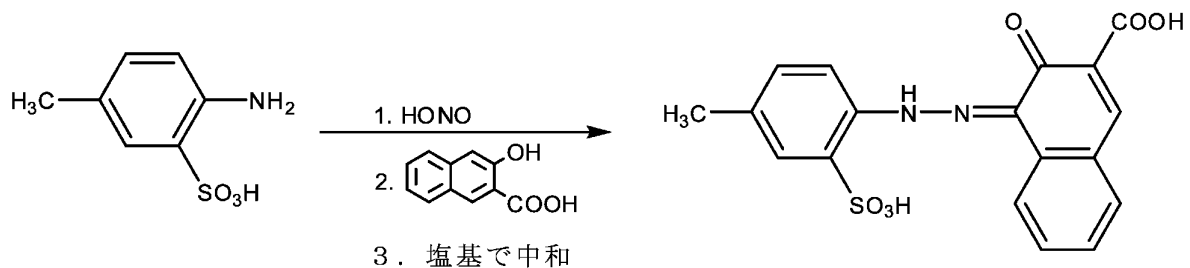
また、インクは、着色したレーキ錯体を含む上述の着色剤も含む。着色剤は、インク中に任意の望ましい量または有効な量で、種々の実施形態では、少なくとも0.05重量%、0.1重量%、または0.5重量%、種々の実施形態では、50重量%以下、10重量%以下、または5重量%以下の量で存在する。

【実施例】

【0027】

(実施例1)

【化34】



10

【0028】

200 mLのビーカーにマグネチックスターラーを設置し、これに11.2 gの4-アミノトルエン sulfonic acid、120 gの脱イオン水、13.4 gの濃NH₄OHを入れた。得られた混合物を攪拌して内容物を溶解し、次いで、氷浴の中に入れた。0℃まで冷却し、18 mLの23%亜硝酸ナトリウムを加えた。その後、500 mLの3ツ首丸底フラスコにマグネチックスターラーと氷浴を設置し、これに16.3 gの濃HClと110 g氷/水を入れた。攪拌しつつ、この丸底フラスコ中のHCl溶液に、アミノトルエン sulfonic acid溶液をゆっくりと加えた。温度を0℃未満に維持した。内容物を0℃以下で2時間攪拌し、その後、混合物はStarch-I紙を黒色にし、これは、ジアゾニウム塩溶液が生成し、カップリングする準備ができていることを示す。

20

【0029】

次いで、マグネチックスターラーを設置した1 Lのビーカーに、12.3 gの3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、400 mLの脱イオン水、30 gの濃NH₄OHまたは14 gのNa₂CO₃を加えることによって、カップリング剤溶液を調製した。内容物を溶解し、カップリングする準備をした。

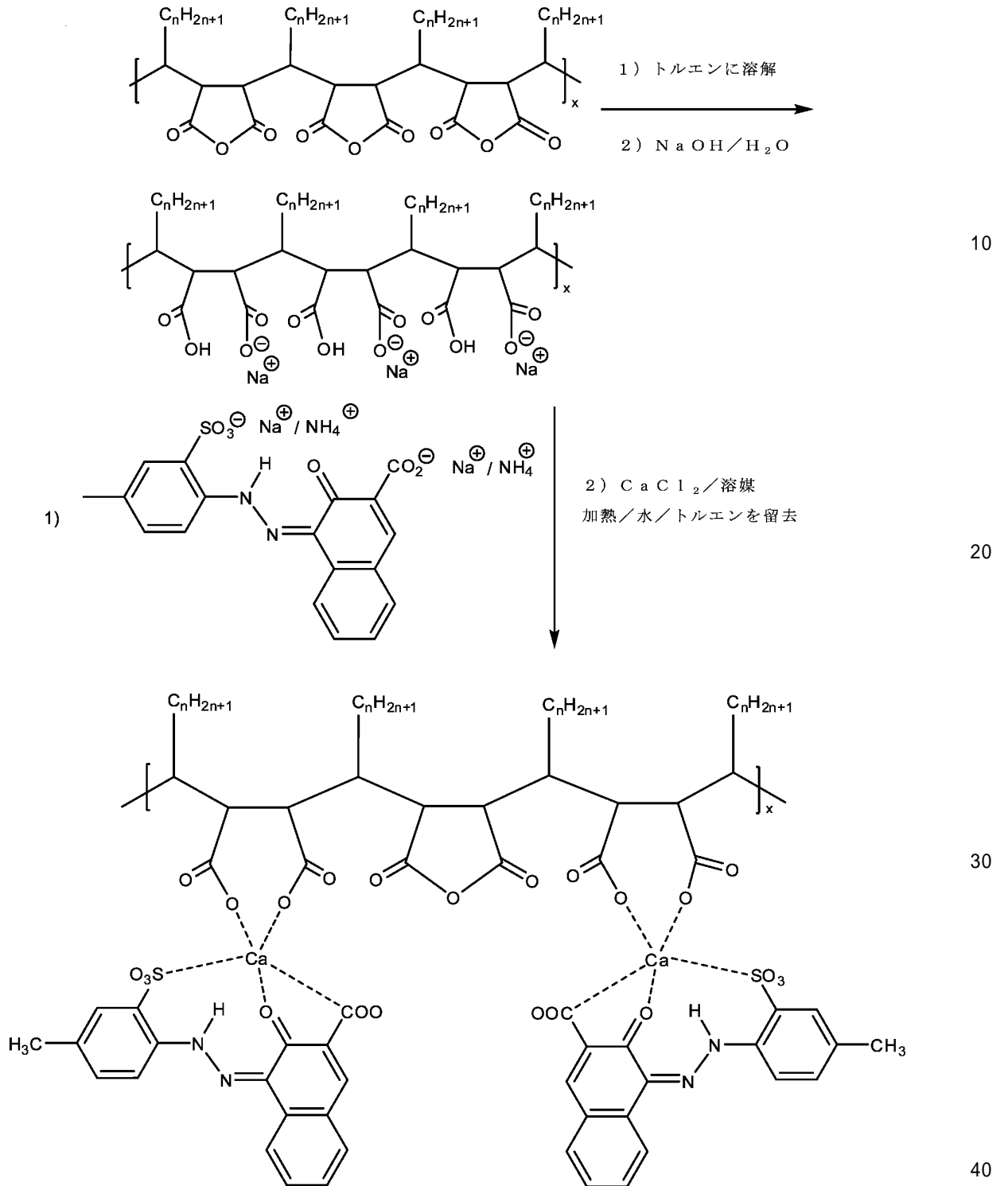
30

【0030】

攪拌しつつ、上のカップリング剤溶液にジアゾニウム塩溶液をゆっくりと注いだ。色はすぐに赤色になった。内容物は粘度が高く、濾過はゆっくりであった。この反応生成物に1 Lの水を加え、2個の1 L瓶に移した。この反応生成物は、1.5 Lの水/塩溶液中に23.3 gの「実際の」生成物(Pigment Red 57)が存在している。その後、ポリマーに対する染料のレーキ化(すなわち、化学量論/計算)は、実際の染料23.3グラムに基づいていた。

40

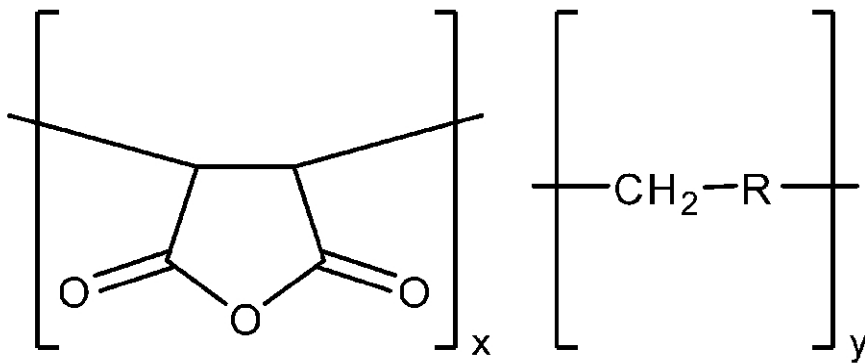
【化35】



【0031】

2 Lの3首丸底フラスコにマグネチックスターラー、凝縮器を設置し、これに約450 gのトルエン、42 gの(1) オレフィン-無水マレイン酸コポリマー(X-5400、Baker-Petrolite MW=7000)

【化36】



10

(xおよびyは、それぞれ、平均値が13であり、Rは、 $-\text{CH}[(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3]$ - であり、mは27である)、または(2) Ind Eng Chem Res Dev 1986 vol 25 p. 4539に記載されているように調製した、末端を保護したポリ(12-ヒドロキシステアリン酸)、または(3)ポリ(エチレン-コ-アクリル酸)15%アクリル酸ポリマーを入れた。このフラスコを油浴の中に入れ、加熱して環流させた(約135)。内容物が溶解した後、3.1gまたは6.2gのNaOHおよび15gの H_2O を含む溶液を加え、約2時間撹拌した。その後、6.7gの CaCl_2 または16.1gの SrCl_2 および15gの H_2O を含む溶液の3分の1を加え、反応混合物をさらに10分間撹拌した後、パートAで調製したアゾ染料と、 CaCl_2 または SrCl_2 の溶液の2つめの3分の1を加えた。さらに20分間撹拌した後、 CaCl_2 または SrCl_2 の溶液の最後の3分の1を加えた。次いで、系に N_2 を穏やかに吹き込むことによって溶媒を留去した。水を共沸によって留去するために必要ならば、さらにトルエンを加えた。内容物がほぼ乾燥したら、滑らかな撹拌を行うために、400gのポリエチレンワックス(POLYWAX 500)、S-180(ステアリルステアリン酸アミド)、または橙色および黒色の染料を加えていない米国特許第7,442,242の実施例13に開示されているようなホットメルトインク媒体配合物を徐々に加えた。次いで、内容物をアルミニウム皿に注いだ。50グラムのサンプルを4オンス瓶に注ぎ、125のオープンに14日間入れた。

20

30

【0032】

安定なミクロン未満の顔料分散物を実施例1の顔料を用いて製造することができるような条件を決定するために、X-5400、染料、NaOH、希釈剤の相対量をさまざまに変えた。

【0033】

8オンス瓶に入った60gサンプルを125のオープンに14日間入れた後、熱安定性およびエージング安定性を試験した。結果を以下に示す。「安定」とは、レーキ化染料からの無色のPOLYWAX 500の分離が観察されなかったことを示し、「不安定」とは、分離が観察されたことを示す。

40

【表1】

番号	分散剤；モル数 (g)	分散剤に加えたNaOHモル/g	分散剤および染料に加えたMCl ₂ モル/g	分散剤に加えた染料のモル数(当量) (23.1g PR 57)	希釈剤 (約400g)	熱/エージング安定性
1	X-5400 1mol	13mol	CaCl ₂ 10mol	10mol (Na塩)	PW-500	安定
2	X-5400 1mol	13mol	CaCl ₂ 5mol	5mol (Na塩)	PW-500	安定
3	X-5400 1mol	13mol	CaCl ₂ 10mol	10mol (NH ₄ ⁺ 塩)	PW-500	安定
4	X-5400 1mol	13mol ; 3.12g	CaCl ₂ 5mol	5mol (NH ₄ ⁺ 塩)	PW-500	安定
5	X-5400 1mol	13mol ; 3.12g	CaCl ₂ 10mol	10mol (NH ₄ ⁺ 塩)染料をpH=2に調節	PW-500	安定
6	X-5400 1mol	13mol ; 3.12g	CaCl ₂ 10mol	10mol (NH ₄ ⁺ 塩)	S180	安定
7	X-5400 1mol	13mol ; 3.12g	CaCl ₂ 5mol	5mol (NH ₄ ⁺ 塩)	S180	安定
8	X-5400 1mol	13mol ; 3.12g	CaCl ₂ 10mol	10mol (NH ₄ ⁺ 塩)	インク	安定
9	ポリ12HSA 1mol	0	CaCl ₂ 1mol	5mol (NH ₄ ⁺ 塩)	PW-500	不安定
10	ポリエチレン コ-アクリル酸) 15% アクリル酸 1mol	0	CaCl ₂ 1mol	5mol (NH ₄ ⁺ 塩)	PW-500	不安定
11	X-5400 1mol	0	SrSl ₂ 10mol	10mol (Na塩)	PW-500	安定
12	X-5400 1mol	0	SrSl ₂ 5mol	5mol (Na塩)	PW-500	安定

【0034】

粒径分析のためにさらに希釈するのに使用される溶媒を、以下の表に示す。記載されている場合を除き、粒径分析機で測定する前に、表の第1欄の溶媒1部を使用し、実際のサンプルを希釈した。1gのサンプルについて、110で1~2日間エージングを行った。Malvern Zetasize Nano ZS HTおよびPDIを用いてDynamic Light Scattering試験を行い、ASTM E2490-09に記載されている分散物の測定値を計算した。PDIがゼロに近いほど、粒径分布が狭い。粒径分析の視覚的な結果も表に示している。サンプルAは、Clariantから直接得たようなS180で希釈した状態の元の(粉碎していない)Pigment 57:1を含むコントロールであった。サンプルBは、Clariantから得て、S180中、ボールミルで約120で7日間粉碎し、米国特許第7,442,242号の実施例13に記載されるようにインクに組み込んだPigment 57:1を含むコントロールであった。粒径は、ナノメートル単位で報告されている。

10

20

30

40

【表 2 - 1】

番号	溶媒	エージング前の粒径	エージング前のPD I	エージング後の粒径	エージング後のPD I	視覚的な観察結果
1	S 1 8 0	1 6 9	0. 1 8	2 2 1	0. 2 8	ある程度安定
	PW-5 0 0	1 5 1	0. 4 0	3 8 4	0. 7 7	不安定；相溶性悪い
2	S 1 8 0	2 1 0	0. 2 7	5 7 0	0. 4 8	安定性悪い
	PW-5 0 0	2 6 4	0. 4 4	6 1 5	0. 7 4	安定性悪い
2 b *	S 1 8 0	1 7 8	0. 1 6	2 1 3	0. 4 9	安定性悪い
	PW-5 0 0	2 2 2	0. 1 0	2 4 8	0. 4 3	不安定
3 * *	S 1 8 0	4 0 5	0. 4 9	4 6 0	0. 5 0	ある程度安定
	PW-5 0 0-	4 4 9	0. 2 9	- - - -	- - -	粒径分布悪い；エージング中に進行しなかった
4	S 1 8 0	5 0 5	0. 3 8	4 7 4	0. 3 4	ある程度安定；良好な色強度
	PW-5 0 0-	5 4 3	0. 4 9	4 1 3	0. 1 9	ある程度安定；良好な色強度
5	S 1 8 0	1 9 2 3	0. 7 8	- - - -	- - -	粒径分布悪い；エージング中に進行しなかった
	PW-5 0 0-	- - -	- - -	- - - -	- - -	きわめて凝集；測定結果を記録することができなかった
6	S 1 8 0	7 8 2	0. 6 4	- - - -	- - -	粒径分布悪い；エージング中に進行しなかった
	PW-5 0 0-	6 5 0	0. 5 0	6 0 8	0. 4 0	ある程度安定；良好な色強度
7	- - - -	- - -	- - -	- - - -	- - -	- - - -
8	S 1 8 0	5 6 4	0. 3 7	6 3 9	0. 6 4	安定性悪い
	PW-5 0 0-	6 6 6	0. 4 2	5 6 2	0. 1 6	- - - -
9	S 1 8 0	1 4 5 8	0. 6 3	- - - -	- - -	- - - -
	PW-5 0 0-	7 5 9 4	0. 5 8	- - - -	- - -	- - - -
1 0	- - - -	- - -	- - -	- - - -	- - -	- - - -
1 1	- - - -	- - -	- - -	- - - -	- - -	- - - -

10

20

30

40

【表 2 - 2】

番号	溶媒	エージング前の粒径	エージング前のPD I	エージング後の粒径	エージング後のPD I	視覚的な観察結果
1 2	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —
A	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	ほとんどの粉末が「肉眼で見える」
B	インク	1 2 7	0. 2 1 1			非常に安定

— — — =測定していない

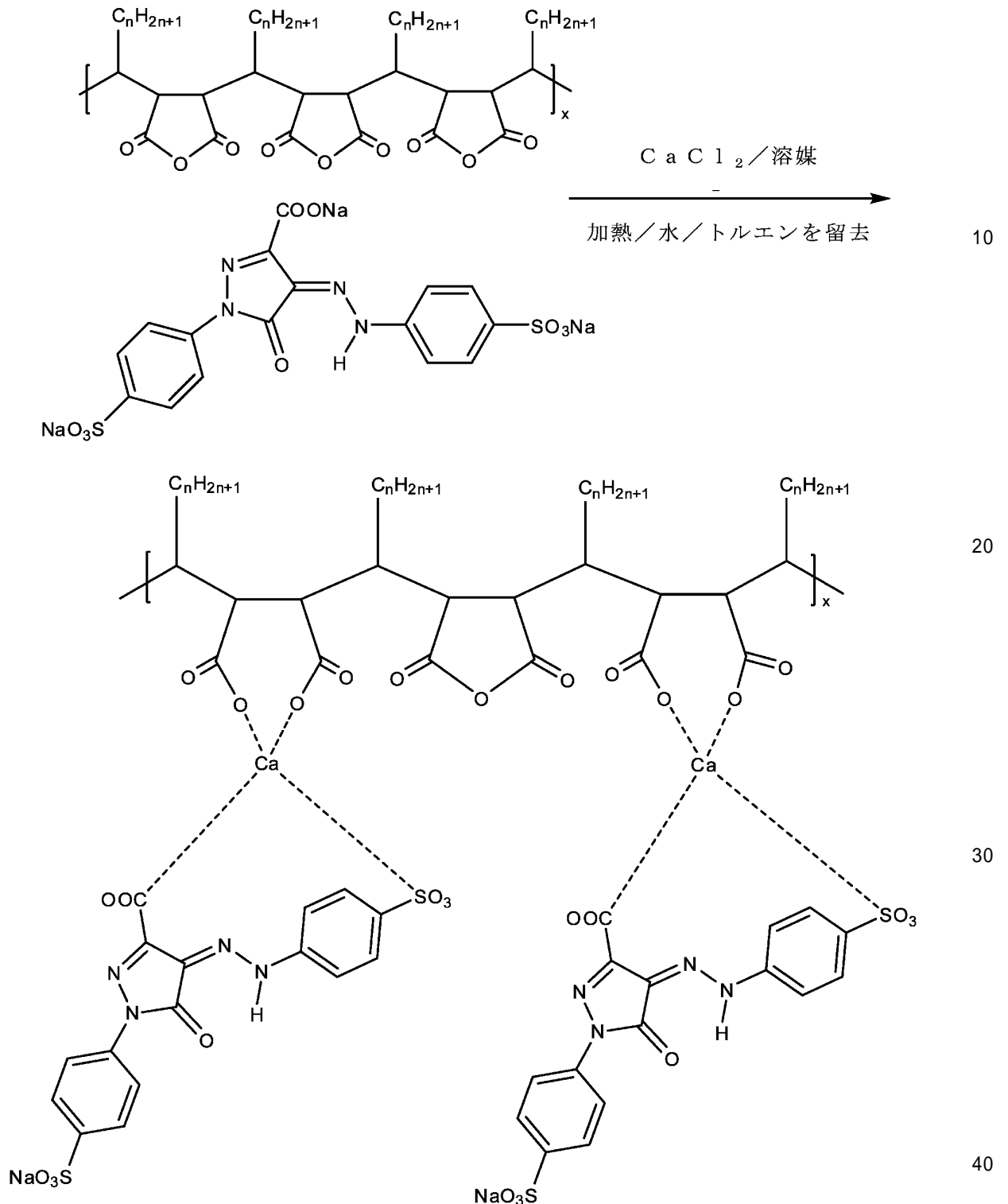
* サンプル1部に対し、溶媒5部で希釈

* * サンプル1部に対し、溶媒10部で希釈

【0035】

(実施例2)

【化 3 7】



【 0 0 3 6 】

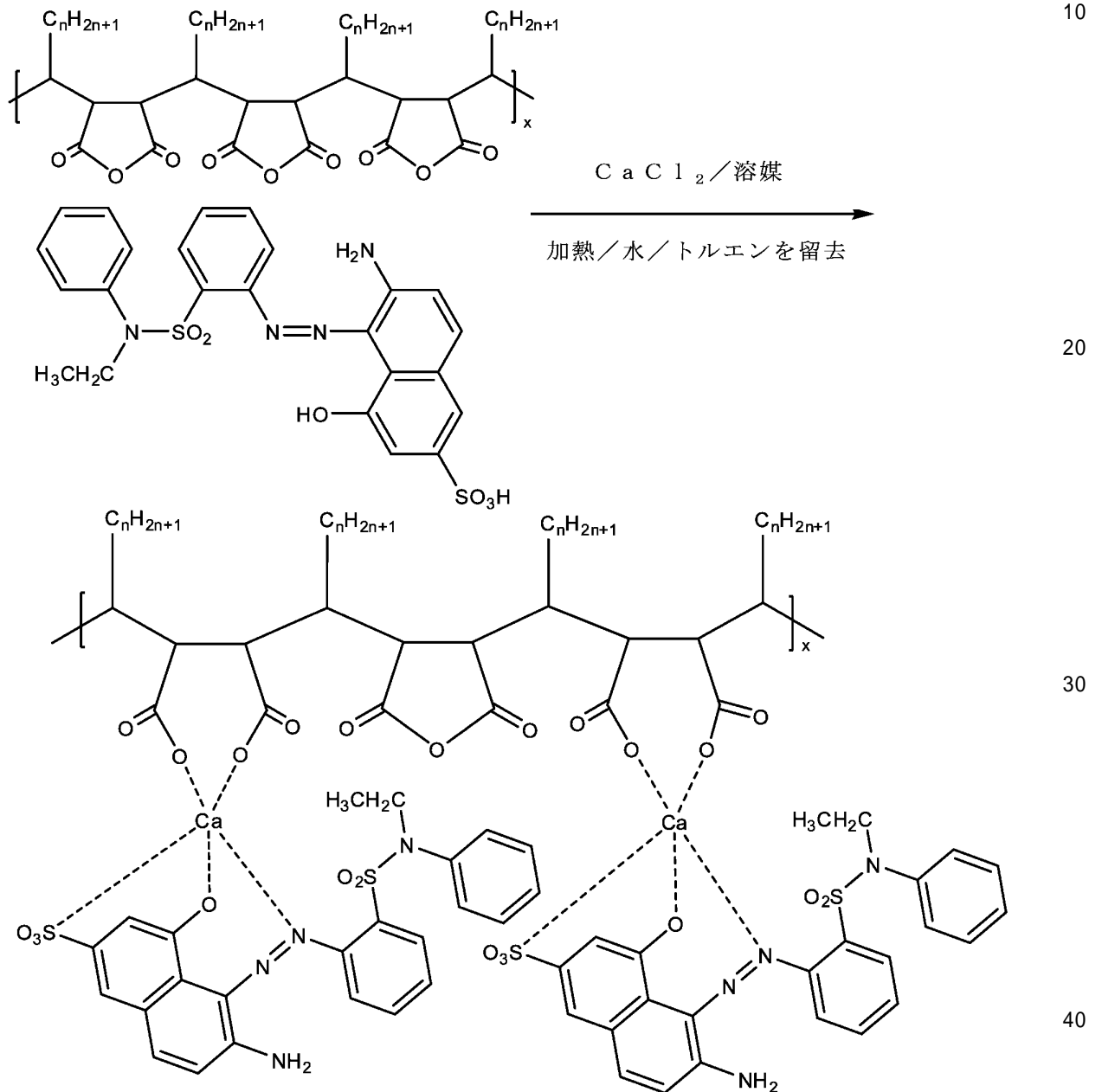
2 L の 3 ッ首丸底フラスコにマグネチックスターラー、凝縮器を設置し、これに 83 . 8 g の オレフィン - 無水マレイン酸コポリマー (X - 5 4 0 0)、約 4 5 0 g のトルエンを入れた。このフラスコを油浴の中に入れ、加熱して環流させた (約 1 3 5)。内容物が溶解した後、6 . 2 g の NaOH および 1 5 g の H₂O を含む溶液を加え、約 2 時間攪拌した。その後、6 . 7 g の CaCl₂ または 1 5 g の H₂O を含む溶液の 3 分の 1 を加え、反応混合物をさらに 1 0 分間攪拌した後、3 2 g の Acid Yellow 2 3 染料を含む水 2 5 0 mL 溶液と、CaCl₂ 溶液の 2 つめの 3 分の 1 を加えた。さらに 2

0 分間攪拌した後、 CaCl_2 溶液の最後の 3 分の 1 を加えた。次いで、系に N_2 を穏やかに吹き込むことによって溶媒を留去した。水を共沸によって留去するために必要ならば、さらにトルエンを加えた。内容物がほぼ乾燥したら、滑らかな攪拌を行うために、400 g の POLYWAX 500 を徐々に加えた。次いで、内容物をアルミニウム皿に注いだ。50 グラムのサンプルを 4 オンス瓶に注ぎ、128 のオープンに 7 日間入れた後、着色した分散顔料からの透明の POLYWAX 500 の相分離は観察されなかった。

【0037】

(実施例 3)

【化 38】



【0038】

2 L の 3 首丸底フラスコにマグネチックスターラー、凝縮器を設置し、これに 42 g の オレフィン - 無水マレイン酸コポリマー (X-5400)、約 450 g のトルエンを入れた。このフラスコを油浴の中に入れ、加熱して環流させた (約 135)。内容物が溶解した後、3.1 g の NaOH および 8 g の H_2O を含む溶液を加え、約 2 時間攪拌した。その後、3.3 g の CaCl_2 および 15 g の H_2O を含む溶液の 3 分の 1 を加え、さらに 10 分間攪拌した後、15.3 g の Acid Red 57 染料を水 250 mL お

10

20

30

40

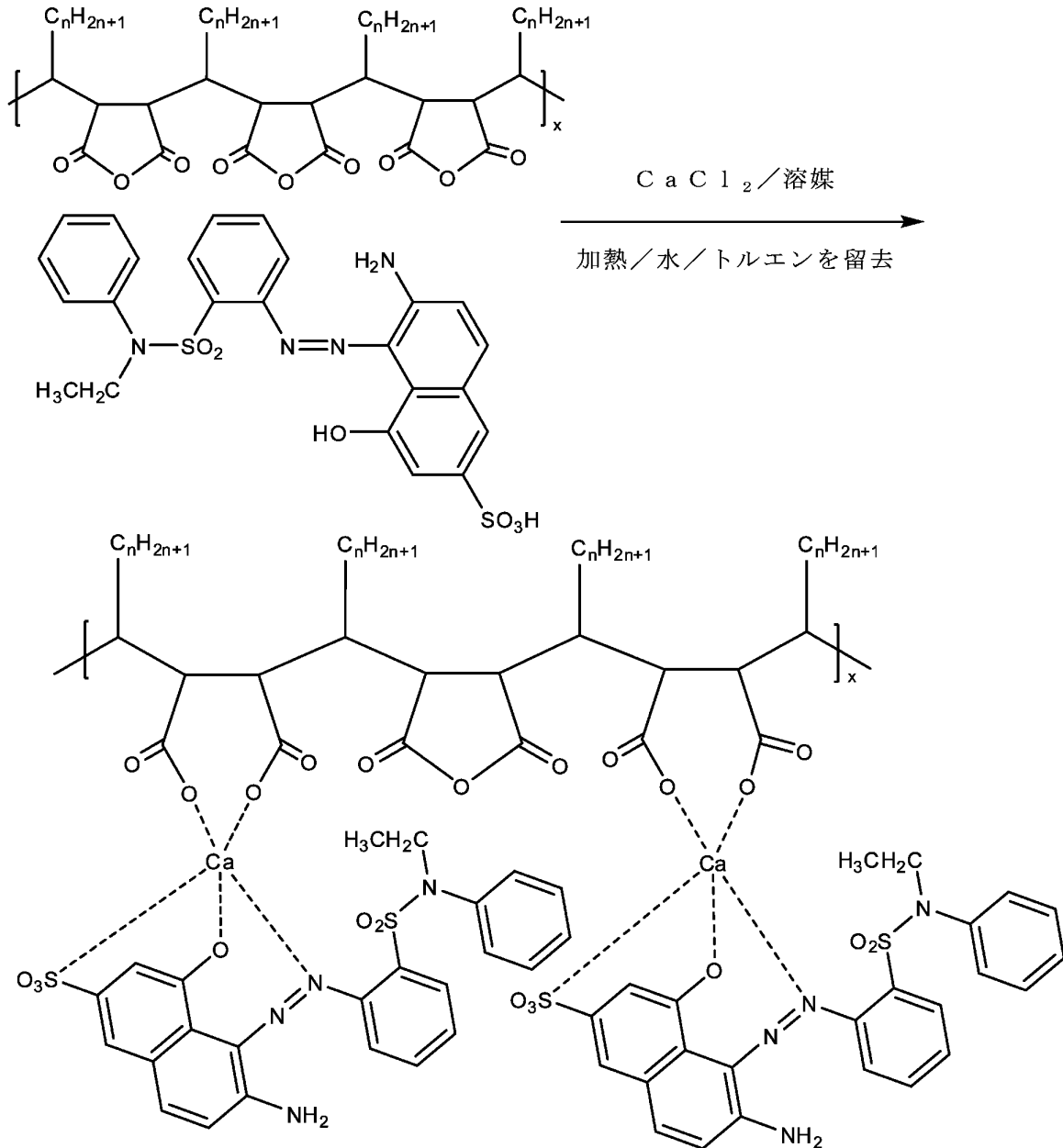
50

よび10%アセトンを含む混合物中に含む溶液と、 CaCl_2 溶液の2つめの3分の1を加えた。さらに20分間攪拌した後、 CaCl_2 溶液の最後の3分の1を加えた。次いで、系に N_2 を穏やかに吹き込むことによって溶媒を留去した。水を共沸によって留去するために必要ならば、さらにトルエンを加えた。内容物がほぼ乾燥したら、滑らかな攪拌を行うために、400gのPOLYWAX 500を徐々に加えた。次いで、内容物をアルミニウム皿に注いだ。50グラムのサンプルを4オンス瓶に注ぎ、128のオープンに7日間入れた後、着色した分散顔料からの透明のPOLYWAX 500の相分離は観察されなかった。

【0039】

(実施例4)

【化39】



【0040】

2Lの3ッ首丸底フラスコにマグネチックスターラー、凝縮器を設置し、これに42gのオレフィン-無水マレイン酸コポリマー(X-5400)、約450gのトルエンを入れた。このフラスコを135に加熱した油浴の中に入れた。内容物が溶解した後、6.2gの NaOH および8gの H_2O を含む溶液を加え、約2時間攪拌した。その後、3

10

20

30

40

50

． 3 g の CaCl_2 および 8 g の H_2O を含む溶液の 3 分の 1 を加え、さらに 10 分間攪拌した後、11.5 グラムの銅フタロシアニドテトラカルボン酸 (GB - 464, 126 に記載される方法を変形することによって調製) を、 NH_3 を含む水 250 mL に加えて染料を溶解した後、 CaCl_2 溶液の 2 つめの 3 分の 1 を加えた。さらに 20 分間攪拌した後、 CaCl_2 溶液の最後の 3 分の 1 を加えた。次いで、系に N_2 を穏やかに吹き込むことによって溶媒を留去した。水を共沸によって留去するために必要ならば、さらにトルエンを加えた。内容物がほぼ乾燥したら、滑らかな攪拌を行うために、400 g の POLYWAX 500 を徐々に加えた。次いで、内容物をアルミニウム皿に注いだ。50 グラムのサンプルを 4 オンス瓶に注ぎ、128 のオープンに 10 日間入れた後、着色した分散顔料からの透明の POLYWAX 500 の相分離は観察されなかった。

10

【0041】

(実施例 5)

X - 5400 オレフィン - 無水マレイン酸コポリマーを等モル量の Q - 0048 オレフィン - 無水マレイン酸コポリマー (同じ式であるが、m が 11 であり、x および y は、それぞれ平均値が 25 である) と置き換える以外は、実施例 1 ~ 4 を繰り返す。同様の結果が得られると考えられる。

【0042】

(実施例 6)

X - 5400 オレフィン - 無水マレイン酸コポリマーを等モル量の X - 5399 オレフィン - 無水マレイン酸コポリマー (同じ式であるが、m が 21 ~ 25 であり、x および y は、それぞれ平均値が 10 である) と置き換える以外は、実施例 1 ~ 4 を繰り返す。同様の結果が得られると考えられる。

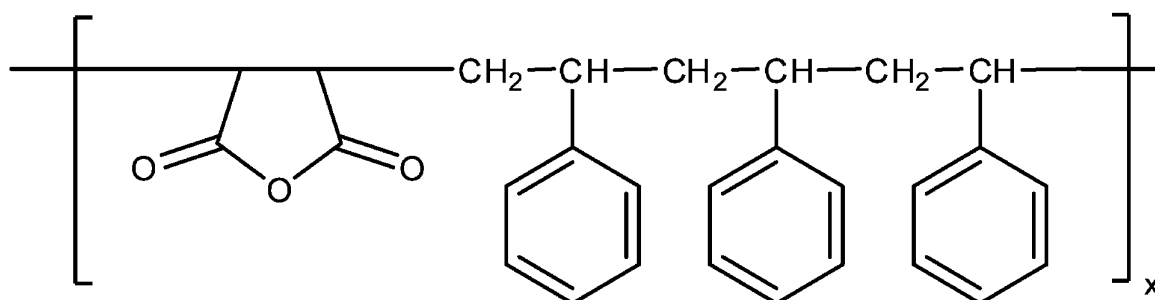
20

【0043】

(実施例 7)

X - 5400 オレフィン - 無水マレイン酸コポリマーを、以下の式を有する Atoc hem Inc. から入手可能な等モル量の SMA 3000 スチレン - 無水マレイン酸コポリマー

【化 40】



30

(式中、x は、平均値が 4.63 であり、Mw は 1900 であった) と置き換える以外は、実施例 1 ~ 4 を繰り返す。同様の結果が得られると考えられる。

【0044】

(実施例 8)

X - 5400 オレフィン - 無水マレイン酸コポリマーを Aldrich から入手可能な等モル量のポリ (アクリル酸 - コ - マレイン酸) (平均 Mw が 3,000) と置き換える以外は、実施例 1 ~ 4 を繰り返す。同様の結果が得られると考えられる。

40

【0045】

(実施例 9)

印刷試験のために、POLYWAX 500、S180、または実施例 1C で調製したような米国特許第 7,442,242 の実施例 13 から得たインク媒体で希釈した着色剤サンプルを使用した。RK Print-Coat Instruments Ltd. の K - ブルーファーを用い、インクの印刷サンプルを HAMMERMILL LASER

50

PRINT紙の上に作成した。これらのプルーフから、3種類の異なる強度のインクが紙の上を覆っているのが示された。

【0046】

(実施例10)

米国特許第7,347,892号の実施例1に記載されるように、但し、この明細書に開示されている表面修飾したカーボンブラック顔料を実施例1~8で調製した着色剤で置き換え、インク組成物を調製する。さらに具体的には、5gの乾燥した顔料粒子を、38.7gのポリエチレンワックス(POLYWAX 655、Baker Petrolite)、21.6gのステアリルステアリン酸アミド(KEMAMIDE S-180、Witco、Humko Chemical Division)、米国特許第6,174,937号の実施例1に記載されるように調製した、1当量のUniqema製C-36ダイマー酸と2当量のエチレンジアミンおよびUNICID 700(Baker Petrolite、末端にカルボン酸基を有する長鎖炭化水素)の反応から得られたテトラ-アミド樹脂15.9g、米国特許第5,782,966号の実施例1に記載されるように調製した、2当量のABITOL Eヒドロアピエチルアルコール(Hercules)と1当量のイソホロンジイソシアネートの反応から得られたウレタン樹脂11.8g、米国特許第6,309,453号の実施例4に記載されるように調製した、3当量のステアリルイソシアネートと、グリセロールに由来するアルコールの付加物であったウレタン樹脂5.0g、2.0gのNAUGARD N445酸化防止剤(Uniroyal)に加える。溶融した混合物を140で1時間混合する。このインクを、最後は0.45 μmの徐々に細くなるフィルターで濾過する。

10

20

【0047】

(実施例11)

米国特許第7,427,323号の実施例7および実施例8に記載されるように、但し、この明細書に開示されているナノ顔料を実施例1~8で調製した着色剤で置き換え、インクを調製する。Union Process製のSzegevari 01アトライタに、Hoover Precision Products、Inc.製の直径1/8インチの440C Grade 25鋼鉄球1800.0gを入れる。600mLピーカーに以下の成分を一緒に加え、120で溶融混合する。上の溶液に、114.8gのBaker Petrolite製の蒸留したポリエチレンワックス、11.1gのトリアミドワックス(米国特許第6,860,930に記載)、22.3gのArakawa製KE-100樹脂、0.3gのNAUGARD-445、8.04gのOLOA 11000(Chevron)を加え、攪拌して完全に溶解させる。得られた溶液をアトライタ容器に定量的に移す。このアトライタ容器に、実施例1~8のいずれかの顔料5.39gを加える。次いで、このアトライタに多段階インペラを取り付け、インペラチップの速度が4.5cm/sになるように速度を調節する。着色した混合物を19時間かけて一晚磨砕し、その後、得られたインク濃縮物を取り出し、溶融状態で鋼鉄球と分離する。

30

【0048】

この濃縮物82.8gを、28.4gのBaker Petrolite製の蒸留したポリエチレンワックス、8.74gのトリアミドワックス(米国特許第6,860,930に記載)、8.95gのS-180、22.3gのArakawa製KE-100樹脂、0.3gのNaugard-445、0.62gのChevron製OLOA 11000の希釈溶液を溶融し、十分に混合したもの57.2gで希釈する。加熱した分液漏斗にこの溶液を加え、次いで、濃縮物をオープン中、400rpmで攪拌しつつ、濃縮物82.8gにこの溶液を滴下する。濃縮物に希釈物を加えた後、インクの顔料濃度は2重量%である。このインクを3.5時間攪拌し続ける。

40

【0049】

(実施例12)

米国特許第7,780,774号の実施例1に記載されるように、但し、この明細書に開示されているHOSTAPERMBLueB4Gを実施例1~8で調製した着色剤

50

で置き換え、インクを調製する。Szegvari 01アトライタに直径1/8インチの鋼鉄球を入れ、これを120℃まで加熱し、トリアミド樹脂(113.4g)、SOLSPERSE 13240(高温で減圧することによってSOLSPERSE 13240中のトルエンを除去したもの)(21.0g)、NAUGARD 445(0.25g)を含むあらかじめ溶融させておいた混合物を入れる。この攪拌した混合物に、実施例1~8のいずれかの顔料(21.0g)をゆっくりと加え、次いでSOLSPERSE 5000(0.42g)を共力剤として加える。この混合物を120℃、250rpmで16時間攪拌する。KE100(36.0g)、KEMAMIDE S-180(40.5g)、ウレタン樹脂(12.0g)、NAUGARD 445(0.25g)、ポリエチレンワックス(156.0g)の希釈溶液を120℃であらかじめ溶融させておく。次いで、溶融した希釈溶液を、上の攪拌したインク濃縮物(55.7g)にゆっくりと注ぎ、120℃でさらに1時間攪拌する。インクを濾過し、固化させ、インクスティックを作成する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 9 B	29/16 (2006.01)	C 0 9 B	29/15
C 0 9 B	29/30 (2006.01)	C 0 9 B	29/16
C 0 9 B	29/50 (2006.01)	C 0 9 B	29/30
C 0 9 B	29/48 (2006.01)	C 0 9 B	29/50
C 0 9 B	33/10 (2006.01)	C 0 9 B	29/48
C 0 9 B	33/04 (2006.01)	C 0 9 B	33/10
C 0 9 B	47/24 (2006.01)	C 0 9 B	33/04
C 0 9 B	45/12 (2006.01)	C 0 9 B	47/24
C 0 9 B	45/22 (2006.01)	C 0 9 B	45/12
C 0 9 B	45/32 (2006.01)	C 0 9 B	45/22
C 0 9 B	63/00 (2006.01)	C 0 9 B	45/32
C 0 9 B	67/02 (2006.01)	C 0 9 B	63/00
C 0 9 D	11/00 (2014.01)	C 0 9 B	67/02 A
		C 0 9 D	11/00

- (72)発明者 ケリー・エー・ムーア
アメリカ合衆国 オレゴン州 9 7 3 0 4 セイラム ハーディングス・コート・ノースウエスト
2 8 5 8
- (72)発明者 ランドール・アール・ブリッジマン
アメリカ合衆国 オレゴン州 9 7 0 6 2 テュアラティン サウス・ウエスト・ドッグウッド・
ストリート 1 0 4 8 7
- (72)発明者 スコット・エム・ブローズ
アメリカ合衆国 オレゴン州 9 7 1 3 2 ニューバーグ ノースイースト・スロープ・レーン
1 7 1 8 0
- (72)発明者 スティーブン・ヴィ・ドラッペル
カナダ国 オンタリオ州 エム5アール 2ジ-3 トロント アベニュー・ロード 5 5 エー
アパートメント 3 0 8
- (72)発明者 マイケル・ビー・メイナード
アメリカ合衆国 オレゴン州 9 7 0 3 5 レイク・オスウィーゴ 1 / 2 マウンテン・サークル
1 7
- (72)発明者 ジュール・ダブリュ・トーマス・ジュニア
アメリカ合衆国 オレゴン州 9 7 0 6 8 ウエスト・リン キラーニー・ドライブ 1 7 5 0

審査官 土橋 敬介

- (56)参考文献 特開2011-178865(JP,A)
特開2006-063306(JP,A)
特開2005-060698(JP,A)
特開平03-163169(JP,A)
特開2006-008789(JP,A)
特公平5-62153(JP,B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 B