

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6109671号
(P6109671)

(45) 発行日 平成29年4月5日 (2017.4.5)

(24) 登録日 平成29年3月17日 (2017.3.17)

(51) Int.Cl.

F I

C09D 11/34 (2014.01)
B41M 5/00 (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01)
C08H 7/00 (2011.01)

C O 9 D 11/34
 B 4 1 M 5/00 1 2 0
 B 4 1 J 2/01 5 0 1
 C O 8 H 7/00

請求項の数 4 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2013-156061 (P2013-156061)
 (22) 出願日 平成25年7月26日 (2013.7.26)
 (65) 公開番号 特開2014-31512 (P2014-31512A)
 (43) 公開日 平成26年2月20日 (2014.2.20)
 審査請求日 平成28年7月14日 (2016.7.14)
 (31) 優先権主張番号 13/565,944
 (32) 優先日 平成24年8月3日 (2012.8.3)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 596170170
 ゼロックス コーポレーション
 XEROX CORPORATION
 アメリカ合衆国、コネチカット州 068
 56、ノーウォーク、ビーオーボックス
 4505、グローバー・アヴェニュー 4
 5
 (74) 代理人 110001210
 特許業務法人YKI国際特許事務所
 (72) 発明者 ミハエラ・マリア・ピラウ
 カナダ国 オンタリオ州 エル5ビー 4
 エヌ4 ミシサガ ビュルナントールプ・
 ロード・ウエスト 220 アパートメン
 ト 912

最終頁に続く

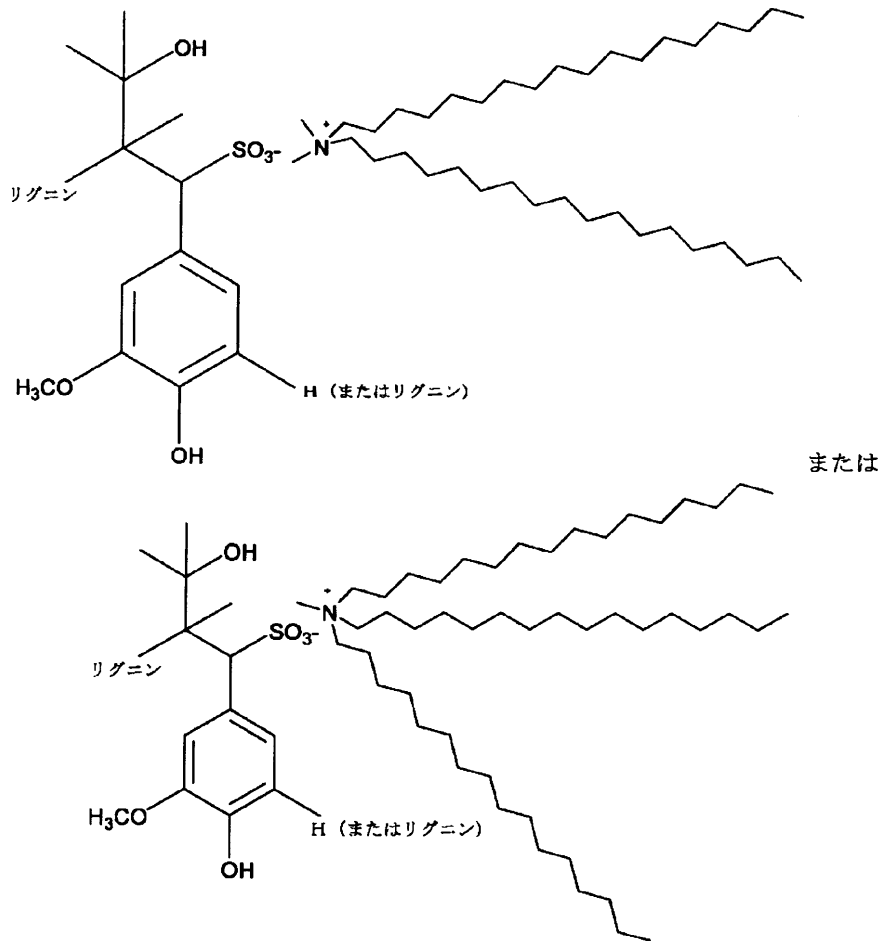
(54) 【発明の名称】 固体インク用途のためのリグノスルホネート化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の式の相転移インク用リグノスルホネート化合物。

【化 1】



10

20

【請求項 2】

請求項 1 に記載の相転移インク用リグノスルホネート化合物を調製するためのプロセスであって、リグノスルホネート金属塩と、窒素 - アルキルカチオン性対イオン化合物とを接触させ、改質リグノスルホネート化合物を製造することを含む、プロセス。

30

【請求項 3】

前記リグノスルホネート金属塩を水に溶解することと、
前記窒素 - アルキルカチオン性対イオン化合物を前記水に加えることと、
場合により、前記改質リグノスルホネート化合物を単離することを含む、請求項 2 に記載のプロセス。

【請求項 4】

前記溶解は、20 ～ 80 の温度で行われるか、または前記溶解は、20 ～ 80 の温度で 30 分間～ 2 時間かけて行われる、請求項 3 に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本明細書は、リグノスルホネート化合物に関する。さらに具体的には、本明細書には、多くの複写デバイスおよび印刷デバイスで使用可能な固体の相転移インクまたはホットメルトインクで使用するのに適した改質リグノスルホネート化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

有機顔料および有機染料または顔料 / 分散剤パッケージを含有する固体インクは、インクジェット印刷ヘッド上で、不良な液垂れ挙動を示し、受け入れられない表面の染み発生を示すことがある。固体インクにおける液垂れ性能を高めようとする試みには、顔料を変

50

えること、分散剤を変えること、顔料と共に用いて分散物を安定化することが可能な種々の共力剤を使用することが含まれる。この液垂れおよび染み発生の問題に対処するために棚から取り出して利用可能な化合物は、固体インク中で望ましくない程度の強いゲル化挙動を示した。特定の酸性化合物（例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（DDBSA））を着色したインクに組み込んでも、液垂れ性能は向上しなかった。

【0003】

液垂れおよび染み発生の特徴を向上させることが可能な、固体インク配合物で使用可能な改良された化合物が依然として必要である。さらに、前面での液垂れおよび染み発生の特徴を向上させることが可能な、着色した固体インク組成物のための環境に優しい添加剤または生体再生可能な添加剤が依然として必要である。

10

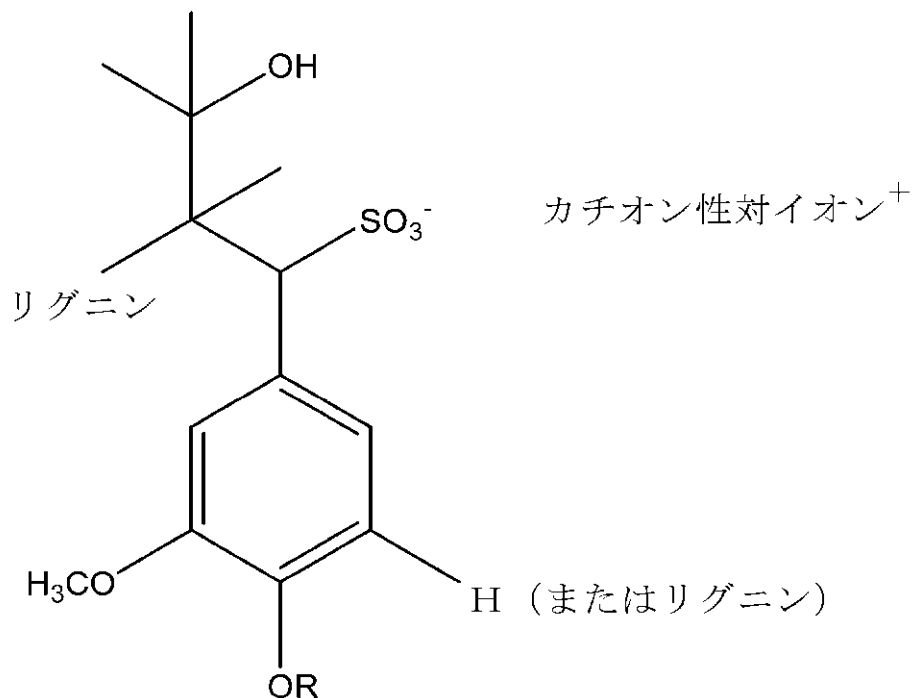
【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0004】

以下の式の相転移インク用リグノスルホネート化合物、

【化1】

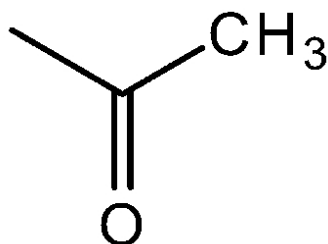


20

30

であって、式中、Rは、水素または

【化2】



40

であり、カチオン性対イオン⁺は、窒素-アルキルカチオン性対イオン、窒素-アリールカチオン性対イオン、窒素-アルキルアリールカチオン性対イオン、または窒素アリールアルキルカチオン性対イオンであり、カチオン性対イオンは、少なくとも8個の炭素原子を含む、相転移インク用リグノスルホネート化合物が記載される。

【0005】

相転移インク用リグノスルホネート化合物を調製するためのプロセスであって、リグノ

50

スルホネート金属塩と、窒素 - アルキルカチオン性対イオン、窒素 - アリールカチオン性対イオン、窒素 - アルキルアリールカチオン性対イオン、または窒素アリールアルキルカチオン性対イオンとを接触させ、改質リグノスルホネート化合物を製造することを含み、カチオン性対イオンは、少なくとも 8 個の炭素原子を含むようなプロセスも記載される。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 6 】

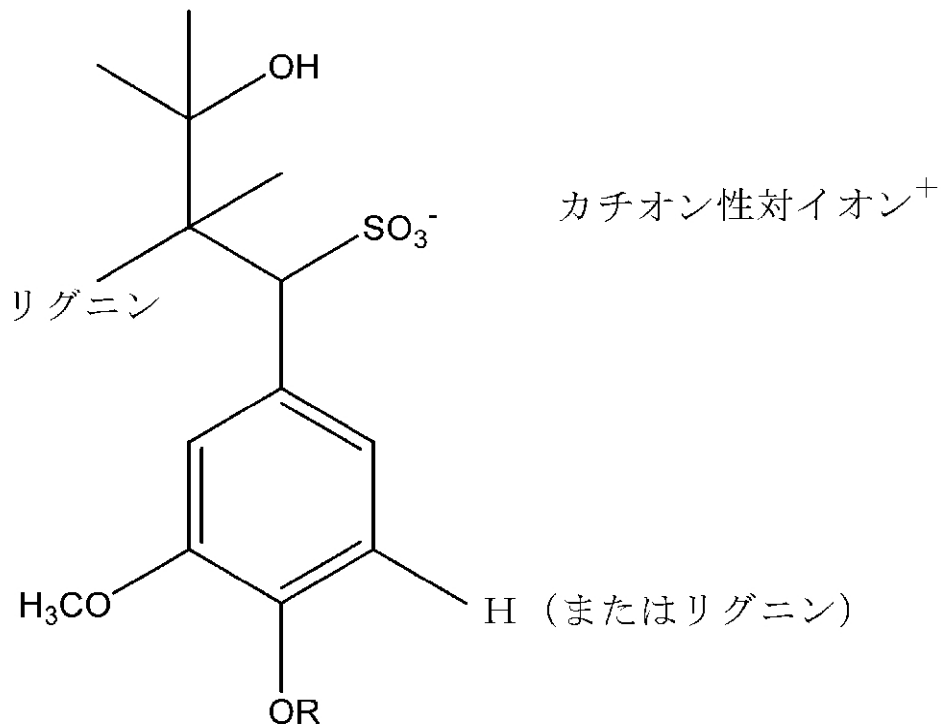
【図 1】図 1 は、本明細書のナトリウムリグノスルホネートおよび改質リグノスルホネートの赤外線スペクトルを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 7 】

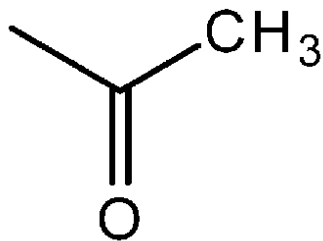
以下の式の相転移インク用リグノスルホネート化合物、

【化 3】



が提供され、式中、R は、水素または

【化 4】



であり、カチオン性対イオン⁺は、窒素 - アルキルカチオン性対イオン、窒素 - アリールカチオン性対イオン、窒素 - アルキルアリールカチオン性対イオン、または窒素アリールアルキルカチオン性対イオンであり、カチオン性対イオンは、少なくとも 8 個の炭素原子を含む。

【 0 0 0 8 】

いくつかの実施形態では、リグノスルホネート化合物のカチオン性対イオンは、少なくとも 8 個の炭素原子を含むアルキル基を含む。

【 0 0 0 9 】

いくつかの実施形態では、リグノスルホネート化合物のカチオン性対イオンは、2 個の

ルアンモニウムヨード、ベンジルトリメチルアンモニウムヨード、ベンジルトリメチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、およびこれらの混合物および組み合わせ（未希釈または溶液の状態）からなる群から誘導される。いくつかの実施形態では、カチオン性対イオンは、ベンジルトリブチルアンモニウム、ベンジルトリエチルアンモニウム、ベンジルトリメチルアンモニウム、およびこれらの混合物および組み合わせからなる群から選択される。

【0014】

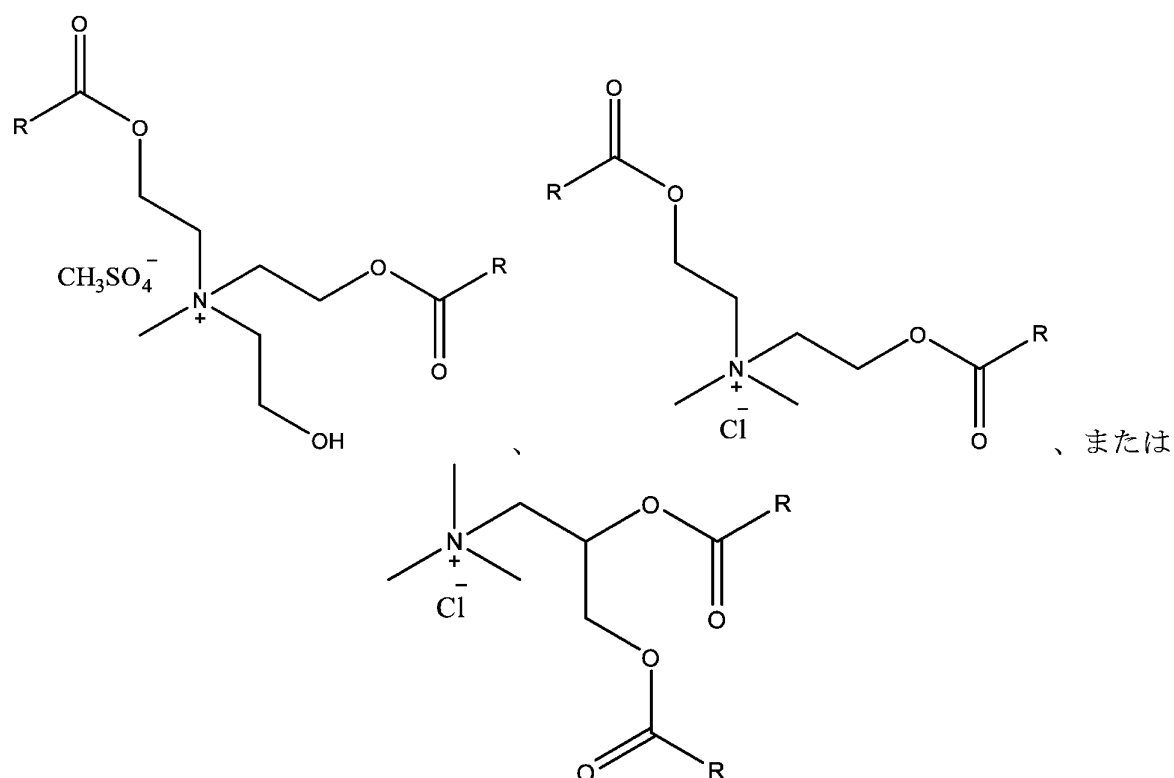
いくつかの実施形態では、リグノスルホネート化合物は、窒素 - アリールカチオン性対イオンを含むカチオン性対イオンを含む。他の実施形態では、リグノスルホネート化合物は、窒素 - アルキルアリールカチオン性対イオンを含むカチオン性対イオンを含む。

10

【0015】

いくつかの実施形態では、本明細書の四級アンモニウムカチオン性対イオンは、以下の式、

【化6】



20

30

のエステルクアット (esterquat) であってもよく、式中、R は、n - ヘプシル、n - ノニル、n - ウンデシル、n - トリデシル、n - ペンタデシル、n - ヘプタデシル、n - ノナデシル、n - ヘンエイコシル、およびこれらの混合物である。

【0016】

エステルクアットの例としては、Kao Chemicals Inc. から入手可能なもの、トリエタノールアミンと反応した脂肪酸 C10 - C20 および不飽和 C16 - C18 の四級アンモニウム塩 (CAS No. 91995 - 81 - 2)、トリエタノールアミンと反応したタロー脂肪酸の四級アンモニウム塩 (CAS No. 93334 - 15 - 7)、トリエタノールアミンと反応した脂肪酸 C12 - C20 の四級アンモニウム塩 (CAS No. 91032 - 11 - 0)、トリエタノールアミンと反応した9 - オクタデセン酸 (Z) の四級アンモニウム塩 (CAS No. 94095 - 35 - 9)、トリエタノールアミンと反応したオクタデセン酸の四級アンモニウム塩 (CAS No. 85408 - 12 - 4) が挙げられる。エステルクアットの他の例としては、ジメチルビス [2 - [(1 - オキシオクタデシル) オキシ] エチル] アンモニウムクロリド (CAS No. 67846 - 68 - 8)、ジメチルビス [2 - [(1 - オキソヘキサデシル) オキシ] エチ

40

50

ル]アンモニウムクロリド(97158-31-1)、(Z)-2-ヒドロキシ-3-[(1-オキソ-9-オクタデセニル)オキシ]プロピルトリメチルアンモニウムクロリド(CAS No. 19467-38-0)が挙げられる。

【0017】

いくつかの実施形態では、カチオン性対イオンは、テトラオクチルアンモニウム、テトラデシルアンモニウム、テトラオクタデシルアンモニウム、セチルトリメチルアンモニウム、N,N-ジメチルジオクタデシルアンモニウム、N,N-ジメチルジオクチルアンモニウム、N,N-ジメチルドデシルアンモニウム、1-ヘキサデカンアミニウム、N,N-ジヘキサセシル-N-メチルアンモニウム、およびこれらの混合物からなる群から選択される。

10

【0018】

種々の着色した固体インクによるインクジェット印刷ヘッド前面の液垂れおよび染み発生を減らすか、またはなくす方法は、本発明の改質リグノスルホネート化合物の使用を含む。本発明のリグノスルホン酸化合物は、水に不溶性になるように改質され、固体インク用途に適している。いくつかの実施形態では、リグノスルホネート化合物またはリグノスルホン酸塩化合物は、少なくとも1つの長い脂肪族の尾部を含む対イオンを含む。いくつかの実施形態では、本発明のリグノスルホン酸化合物は、8個以上の炭素原子を含む尾部を有する対イオンを含む。

【0019】

インクの液垂れは、制御できず、与えられていない量のインクが、ページサイクル中に加えられる圧力がゼロになった後に、所与の印刷ヘッドのノズルを通して流れ続けるときに引き起こされる望ましくない現象である。リファレンスインク基剤の液垂れを引き起こすような加えられた圧力を測定し、圧力ゲージによって測定する場合、2.1~2.8インチの範囲の水であった。これらの値は、種々の印刷ヘッド上で行われた試験履歴にある程度依存して変わるが、リファレンスインク基剤はすべて、望ましい加えられた最小圧力の基準値である約1.5インチの水を超えると液垂れした。この例では、Omega Engineering, Inc. から入手可能なDPI S 8型モデルの圧力変換器を用いて液垂れ圧を測定し、マノメーターによって校正した。しかし、他の種類の圧力変換器を用いて液垂れ圧を測定してもよい。

20

【0020】

まず、インク基剤に使用する範囲の圧力を加えることによって、所与の試験インクの液垂れ圧の閾値を決定した。液垂れが観察されたら、この試験インクの液垂れ圧の閾値は、圧力を徐々に下げていくことによって決定されるだろう。リファレンスインク基剤と試験インクサンプルについて測定した液垂れ圧の閾値の差によって、所与の試験インクの液垂れ圧も計算した。

30

(液垂れ圧) = 液垂れ圧(サンプル) - 液垂れ圧(リファレンス)

【0021】

最適な吐出性能および印刷性能を実現することができるよう、所与のインクの液垂れ圧をできる限り小さくすることが望ましい。

【0022】

40

ゲージ圧は、大気圧より大きな、プリンターの低圧によるサイクルにおける実際の測定圧力である。サンプルインクの液垂れ圧は、印刷ヘッドのノズルの少なくとも一部からインクが吹き出すときの実際のゲージ圧であり、マイクロ圧力ゲージによって正確に測定することができる。印刷ヘッド中のインクの液垂れは、望ましくないノズル間の色の混合およびインク保持部から出るインクが望ましくない程度に消耗するために、吐出プロセスを複雑にする。リファレンスインクの液垂れ圧は、印刷ヘッドのノズルの少なくとも一部からリファレンスインクが吹き出すときの実際のゲージ圧であり、マイクロ圧力ゲージによって測定することができる。典型的には、この圧力値は、プリンターの寿命を超えて起こる何回にもわたるページおよび拭き取り洗浄サイクルにわたって首尾良く吐出するための要求事項を満足する。印刷ヘッドの染み発生は、インクまたはインクの少なくとも一部に

50

よる前面の望ましくない付着物であり、目視観察によって定性的に評価することができる。例えば、染み発生は、前面の表面を汚すインクとして見ることができる。したがって、望ましい観察結果は、前面にほとんどインクがみられないか、またはまったくみられないときの観察結果である。インクまたはインクの一部による染み発生によって非常に望ましくない程度まで汚された印刷ヘッドは、通常のプリンターの一連のバージおよび拭き取り洗浄サイクルの間に小さな圧力が加えられた場合であっても、インクが液垂れする可能性が高くなるだろう。この実施形態では、プリンターにおける液垂れ圧が少なくとも 1 . 5 インチの水である相転移インク組成物が提供される。いくつかの実施形態では、この組成物は、液垂れ圧が、約 1 . 5 インチの水 ~ 約 6 . 0 インチの水、または約 2 . 8 インチの水 ~ 約 6 . 0 インチの水である。

10

【 0 0 2 3 】

顔料インクは、担体と着色剤とを含むインク組成物であり、インク基剤は、着色剤を含まないインク担体である。

【 0 0 2 4 】

インクが前面に付着すると、印刷ヘッドの前面に染みが発生し、典型的なプリンターのバージ - 拭き取り洗浄サイクルでは取り除くことができない。染み発生は、目視観察によって測定することができる定性的な試験である。本発明の改質リグノスルホネート化合物を含有する相転移インクは、目視観察で測定した場合、染み発生または付着物がほとんどないか、まったくない。

【 0 0 2 5 】

20

顔料を含有するほとんどの固体インクは、基剤インクと比較して 液垂れ圧が約 - 2 インチになるか、または約 - 2 インチに近づく液垂れ圧から、前面に液垂れを起こし、染みが発生する。改良された液垂れ性能を有する固体顔料インクが非常に望ましい。

【 0 0 2 6 】

着色した固体インクによる前面の液垂れおよび染み発生に対処する 1 つの手法は、インク配合物に酸基を含有する化合物を使用することを含む。例えば、市販の共力剤、例えば、Solisperse (登録商標) 5000 (誘導体化されたスルホン酸化銅フタロシアン) および Solisperse (登録商標) 22000 (米国特許公開番号第 2008 / 0308004 号に開示されているような、誘導体化されたスルホン酸化 Pigment Yellow 12) を見かけのインク保有量が 1 重量%未満 (共力剤のみ) であるように調製したインクは、液垂れまたは染み発生の挙動を示さなかった。共力剤自体の着色剤としての概念を調べる目的で、共力剤の保有量を 2 . 5 重量% (共力剤のみ) に増やすか、またはこれより多くなるように増やすと、インクは、強いゲル化挙動を示し、インクジェットインクとして適切ではなかった。市販の共力剤を着色剤または液垂れ防止性添加剤として使用することはできないことを発見した。

30

【 0 0 2 7 】

リグノスルホネートまたはスルホン酸化リグニンとは、亜硫酸蒸解を用いた木材パルプの製造から得られる水溶性副生成物である。亜硫酸蒸解中のほとんどの脱リグニンは、リグニンの構成要素の多くを接続するエーテル結合の酸による開裂を含む。エーテル開裂中に生成する求電子性カルボカチオンは、硫酸水素イオン (HSO_3^-) と反応し、リグニンスルホネートを与える。

40



式中、R は、リグニンから生じる脱離基であり、

L⁺ は、正電荷を有するリグニンである。

【 0 0 2 8 】

リグニンは、異なるさまざまな分子量を有していてもよい。リグニンは、分子量が 10 , 000 原子質量単位を超える、架橋したラセミ高分子である。リグニンは、比較的疎水性であり、芳香族の性質を有する。抽出中にフラグメント化し、分子が、無秩序な様式で繰り返されると思われるさまざまな種類の副構造からなるため、重合度の性質を測定する

50

のは難しい。異なる種類のリグニンは、単離手段によって記述されてきた。さまざまな程度までメトキシ化された、p - クマリルアルコール、コニフェリルアルコール、シナピルアルコールという3種類のモノリグノールモノマーが存在する。これらのリグノールを、それぞれ、フェニルプロパノイドであるp - ヒドロキシフェニル (H)、グアイアシル (G)、シリングル (S) の形態で、リグニンに組み込む。チオグリコール分解は、リグニンを定量するための分析技術である。リグニン構造をコンピューターシミュレーションによって調べることもできる。

【0029】

リグノスルホン酸ナトリウム塩は、酸官能基を含み、水溶性の化合物である。使用したパルプ液を過剰量の金属水酸化物で処理することによって、リグノスルホネートを回収することができる。得られたリグノスルホネートを、典型的には、原料、染料および工業用洗浄剤のような生成物中、分散剤として使用する。水中で、分子の疎水性部分が粒子と結合し、一方、親水性部分は水に結合し、それによって粒子が溶液中に保持される。リグノスルホネート金属塩が水溶性であるため、低極性の固体インク組成物で使用することができない。

10

【0030】

いくつかの実施形態では、長鎖および/または嵩高いN - アルキル/アリールカチオン性対イオンを有する改質リグノスルホン酸化合物が提供される。いくつかの実施形態では、少なくとも8個の炭素原子のアルキル鎖を含むN - アルキル化カチオン性対イオン、いくつかの実施形態では、8個よりも多い炭素原子のアルキル鎖を含むN - アルキル化カチオン性対イオンが提供される。いくつかの実施形態では、カチオン性対イオンは、テトラオクチルアンモニウム、テトラデシルアンモニウム、テトラオクタデシルアンモニウム、トリメチルセチルアンモニウム、N, N - ジメチルジオクタデシルアンモニウム、N, N - ジメチルジオクチルアンモニウム、N, N - ジメチルドデシルアンモニウム、これらの混合物からなる群から選択される。

20

【0031】

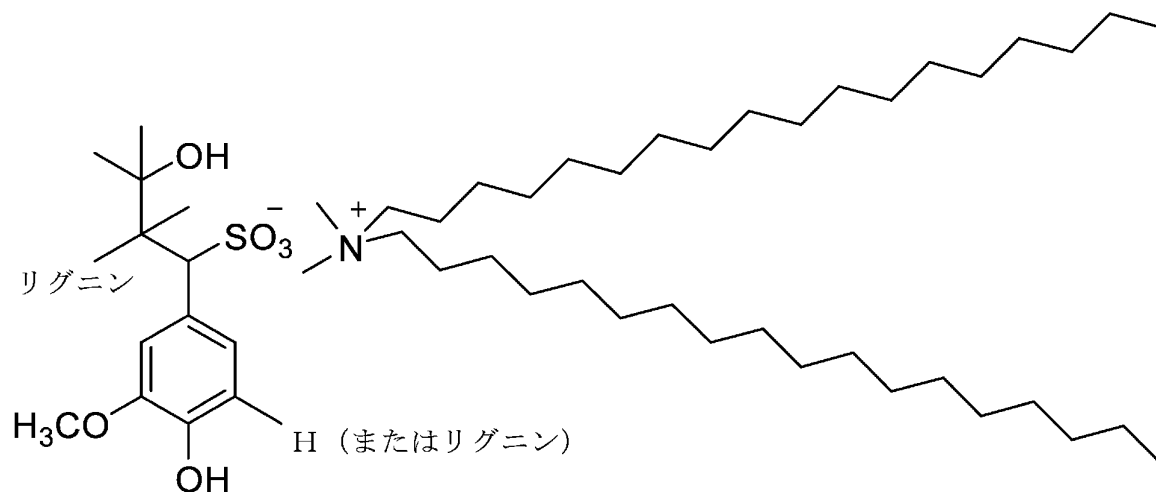
いくつかの実施形態では、リグノスルホネートを固体インクに溶解させるために、四級アンモニウム化合物が提供される。アルキルトリメチルアンモニウムクロリドを含む四級アンモニウム化合物は、式 $R - N(CH_3)_3 Cl$ によってあらわすことができ、式中、Rは、少なくとも8個の炭素原子を含む長鎖アルキル基である。窒素原子に接続した長鎖アルキル基の長さおよび数をさまざまに変えたこの種の種々の化合物は、入手可能である。

30

【0032】

いくつかの実施形態では、以下の式を有するN, N - ジメチルジオクタデシルカチオン性対イオンを含む改質リグノスルホン酸が提供される。

【化 7】



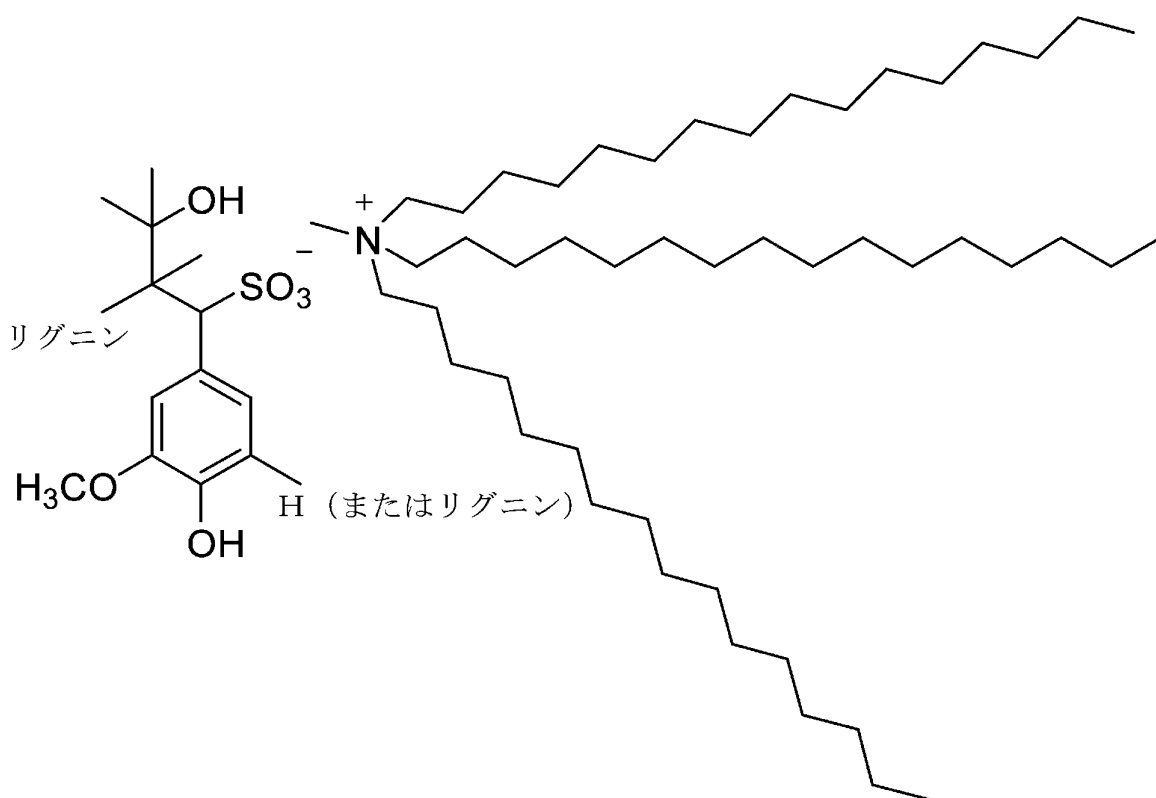
10

【 0 0 3 3】

いくつかの実施形態では、以下の式を有する四級アンモニウムカチオン性対イオンを含む改質リグノスルホン酸、いくつかの実施形態では、Akzo Nobelから入手可能なArquad (登録商標) 316 が提供される。

20

【化 8】



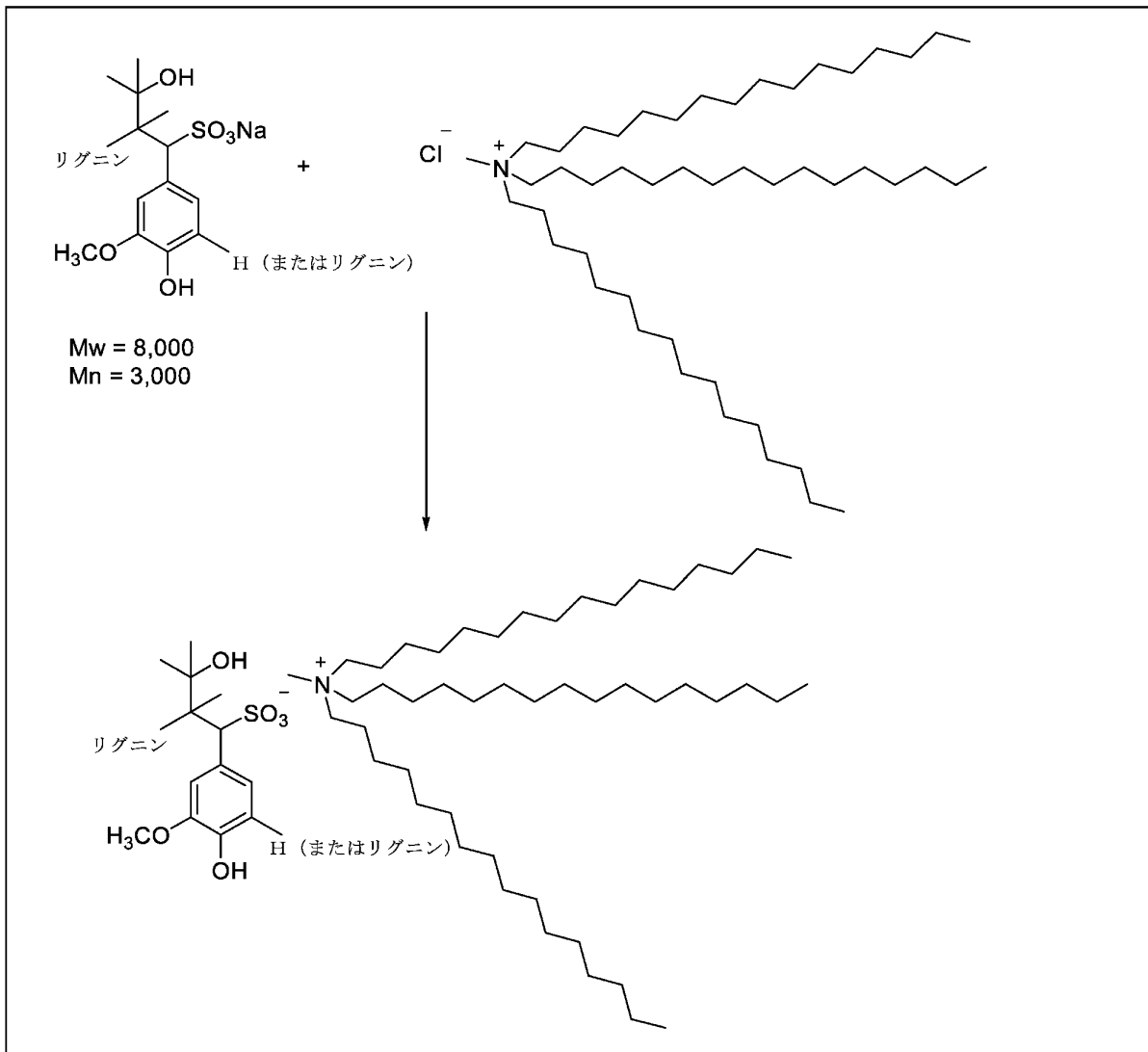
30

40

【 0 0 3 4】

いくつかの実施形態では、Arquad (登録商標) 316 によるリグノスルホネートの概略的な改質は、以下の通りである。

【化 9】



【 0 0 3 5 】

本発明の改質リグノスルホネート化合物を任意の適切な方法によって調製することができる。いくつかの実施形態では、相転移インク用リグノスルホネート化合物を調製するプロセスは、リグノスルホネート金属塩を、ある化合物と接触させ、窒素 - アルキルカチオン性対イオン、窒素 - アリールカチオン性対イオン、窒素 - アルキルアリールカチオン性対イオン、または窒素アリールアルキルカチオン性対イオン（カチオン性対イオンは、少なくとも 8 個の炭素原子を含む）を得て、改質リグノスルホネート化合物を製造することを含む。いくつかの実施形態では、このプロセスは、加熱しつつ、水に溶解可能なリグノスルホネート金属塩を溶解することと、この化合物を加え、窒素 - アルキルカチオン性対イオン、窒素 - アリールカチオン性対イオン、窒素 - アルキルアリールカチオン性対イオン、または窒素アリールアルキルカチオン性対イオン（カチオン性対イオンが少なくとも 8 個の炭素原子を含む）を得ることと、場合により、改質リグノスルホネート化合物を例えば濾過によって単離することとを含む。

【 0 0 3 6 】

このプロセスは、さらなる処理工程を含んでもよい。このプロセスは、生成物の冷却および単離のようなさらなる処理工程を含んでもよく、このような工程は、当業者の知識にしたがって行うことができる。これらの処理工程のための種々の技術が、化学分野で知られている。

【 0 0 3 7 】

リグノスルホネート金属塩を商業的に得ることができる。例えば、リグノスルホン酸ナ

トリウム塩、リグノスルホン酸カルシウム塩、リグノスルホン酸酢酸ナトリウム塩を Sigma Aldrich から得ることができる。

【0038】

リグノスルホネート金属塩を改質するためのカチオン性対イオン成分は、商業的に得ることができる。四級アンモニウム化合物は、商標名 ARQUAD (登録商標) で Akzo Nobel N.V. から入手可能である。

【0039】

リグノスルホネートとアンモニウムカチオン性対イオンとを含有する混合物を任意の適切な温度まで加熱してもよく、例えば、室温または 20 から 80 まで加熱してもよい。いくつかの実施形態では、20 から 80 まで 30 分 ~ 2 時間かけて加熱することを含む。

10

【0040】

カチオン性対イオン成分の量は、任意の適切な量であってもよい。例えば、本発明の改質リグノスルホン酸の調製に用いられる四級アンモニウム塩の量は、出発物質中に存在するナトリウム含有量の関数として決定することができる。リグノスルホネートを加熱しつつ水に溶解してもよく、攪拌しつつ、四級アンモニウム塩を徐々に加えてもよい。得られた不溶性生成物を例えば濾過によって単離してもよい。

【0041】

以下のインク組成物を、以下の実施例 1 に記載されるように合わせた。インク配合物中のパーセントは、重量基準である。Xerox (登録商標) 印刷ヘッドにおける液垂れについて、改質リグノスルホン酸を含む状態、または含まない状態で、さまざまな分散剤を含むいくつかのインクおよびインク基剤を評価した。

20

【0042】

本発明のポリエチレンワックスは、平均ピーク分子量が 350 ~ 730 グラム / モルであり、多分散性が 1.03 ~ 3.0 であり、高分子量末端の方へ歪んだ非対称な分子量分布を有するポリエチレンワックスであり、Baker Petrolite から得られ、米国特許第 7,407,539 に記載されるように改質したポリエチレンワックスである。

【0043】

米国特許第 6,860,930 号の実施例 1 で調製したようなトリアミドワックスワックス。

30

【0044】

Chemtura Corporation から入手可能な KEMAMIDE (登録商標) S-180、ステアシルステアリン酸アミド。

【0045】

Arakawa Chemical Industries から入手可能な KE-100、水素化アピエチン酸トリグリセリド。

【0046】

米国特許第 6,309,453 号の実施例 4 で調製されるようなウレタン樹脂。

【0047】

Chemtura Corporation から入手可能な Naugard (登録商標) 445、芳香族アミン酸化防止剤。

40

【0048】

Akzo Nobel から入手可能な Arquad (登録商標) 316、トリセチルアンモニウムクロリド。

【0049】

Sigma-Aldrich Co. LLC から入手可能なリグノスルホン酸ナトリウム塩および N,N-ジメチルジオクタデシルブロミド。

【0050】

The Lubrizol Corporation から入手可能な Solspers

50

e (登録商標) 13240 および Solspers e (登録商標) 11000 分散剤、未希釈で使用した。

【0051】

米国特許第7,973,186号に記載した分散剤。

【実施例】

【0052】

(実施例1)

標準的なインク配合物。500ミリリットルビーカーに、86.7グラム(54.2%)の蒸留ポリエチレンワックス、米国特許第6,860,930号の実施例1で調製された20.4グラム(12.75%)のトリアミドワックス、28.56グラム(17.85%)のKEMAMIDE(登録商標)S-180、20.4グラム(12.75%)のKE-100、米国特許第6,309,453号の実施例1で調製したような3.59グラム(2.24%)のウレタン樹脂、0.34グラム(0.21%)のNaugard(登録商標)445を入れた。すべての成分が溶融するまで、固体を130のオーブンで溶融させた。得られたインク基剤を5μmステンレス鋼メッシュによって濾過した。

【0053】

(比較例2)

S11000(登録商標)を未希釈の状態を含むインク基剤。500ミリリットルビーカーに、82.16グラム(51.38%)の蒸留ポリエチレンワックス、米国特許第6,860,930号の実施例1で調製された21.55グラム(13.47%)のトリアミドワックス、27.84グラム(17.4%)のKEMAMIDE(登録商標)S-180、21.5グラム(13.47%)のKE-100、米国特許第6,309,453号の実施例4で調製したような3.84グラム(2.4%)のウレタン樹脂、0.496グラム(0.31%)のNaugard(登録商標)445、2.56グラム(1.6%)のSolspers e(登録商標)11000を入れた。すべての成分が溶融するまで、固体を130のオーブンで溶融させた。得られたインク基剤を5μmステンレス鋼メッシュによって濾過した。

【0054】

(比較例3)

S13240(登録商標)を未希釈の状態を含むインク基剤。500ミリリットルビーカーに、84.94グラム(53.1%)の蒸留ポリエチレンワックス、米国特許第6,860,930号の実施例1で調製された20.0グラム(12.5%)のトリアミドワックス、28.0グラム(17.5%)のKEMAMIDE(登録商標)S-180、20.0グラム(12.5%)のKE-100、米国特許第6,309,453号の実施例4で調製したような3.52グラム(2.2%)のウレタン樹脂、0.336グラム(0.21%)のNaugard(登録商標)445、3.2グラム(2%)のSolspers e(登録商標)13240を入れた。すべての成分が溶融するまで、混合物を130のオーブンで溶融させた。得られたインク基剤を5μmステンレス鋼メッシュによって濾過した。

【0055】

(実施例4)

未希釈のSolspers e(登録商標)13240と改質リグノスルホン酸とを含むインク基剤。500ミリリットルビーカーに、79.98グラム(49.99%)の蒸留ポリエチレンワックス、米国特許第6,860,930号の実施例1で調製された21.0グラム(13.1%)のトリアミドワックス、27.2グラム(17.0%)のKEMAMIDE(登録商標)S-180、21グラム(13.1%)のKE-100、米国特許第6,309,453号の実施例4で調製したような4.0グラム(2.5%)のウレタン樹脂、0.496グラム(0.31%)のNaugard(登録商標)445、3.2グラム(2%)のSolspers e(登録商標)13240を入れた。すべての成分が溶融するまで、混合物を130のオーブンで溶融させた。混合物が均一に見えたら、

10

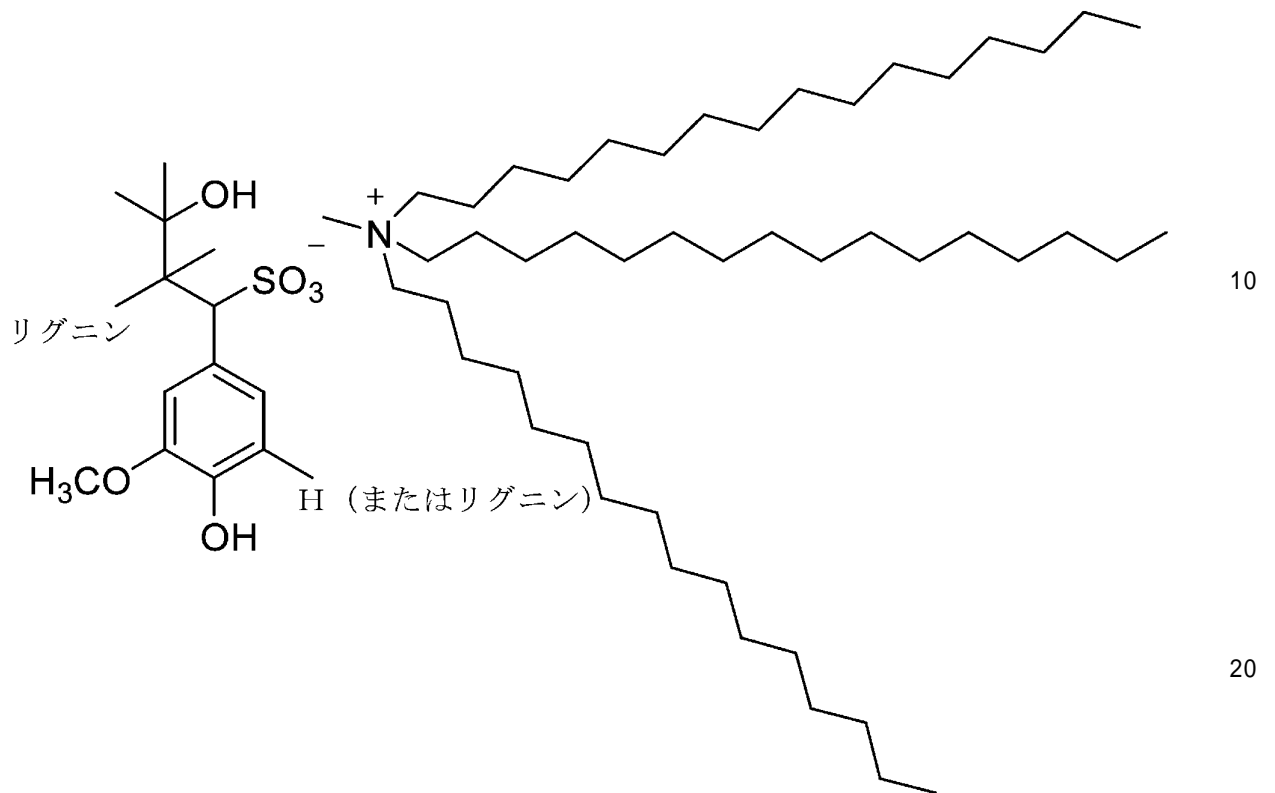
20

30

40

50

3.2グラム(2.0%)の以下の式を有する改質リグノスルホン酸、
【化10】



を攪拌しつつ加えた。得られた混合物を26μmステンレス鋼のメッシュで濾過した後、5μmステンレス鋼のメッシュで濾過し、改質していないリグニンを除去した。

【0056】

(比較例5)

500ミリリットルのビーカーに、84.78グラム(53.0%)の蒸留ポリエチレンワックス、米国特許第6,860,930号の実施例1で調製された20グラム(12.5%)のトリアミドワックス、28グラム(17.5%)のKEMAMIDE(登録商標)S-180、20グラム(12.5%)のKE-100、米国特許第6,309,453号の実施例4で調製したような3.6g(2.25%)のウレタン樹脂、0.336グラム(0.21%)のNaugard(登録商標)445、米国特許第7,973,186号の実施例1で調製したような3.28グラム(2.05%)の分散剤化合物を入れた。すべての成分が溶融するまで、混合物を130のオーブンで溶融させた。得られたインク基剤を5μmステンレス鋼メッシュによって濾過した。

【0057】

(実施例6)

500ミリリットルのビーカーに、80.27グラム(50.17%)の蒸留ポリエチレンワックス、米国特許第6,860,930号の実施例1で調製された20.48グラム(12.8%)のトリアミドワックス、28.27グラム(17.67%)のKEMAMIDE(登録商標)S-180、20.48グラム(12.8%)のKE-100、米国特許第6,309,453号の実施例4で調製したような3.6グラム(2.25%)のウレタン樹脂、0.336グラム(0.21%)のNaugard(登録商標)445、米国特許第7,973,186号の実施例1で調製したような3.28グラム(2.05%)の分散剤化合物を入れた。すべての成分が溶融するまで、混合物を130のオーブンで溶融させた。混合物が均一に見えたら、3.28グラム(2.05%)の以下の式を有する改質リグノスルホン酸、

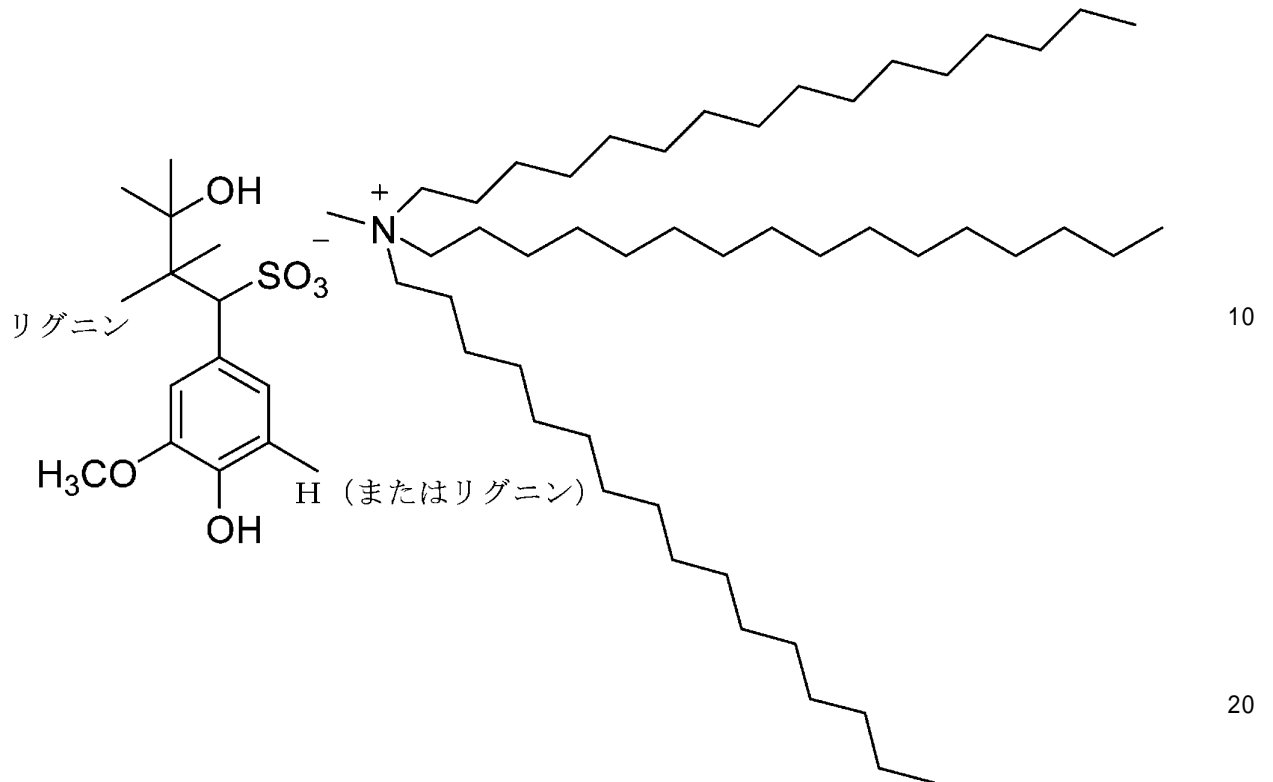
10

20

30

40

【化 1 1】



を攪拌しつつ加えた。得られた混合物を26 μmステンレス鋼のメッシュで濾過した後、5 μmステンレス鋼のメッシュで濾過し、改質していないリグニンを除去した。

【0058】

(比較例7)

500ミリリットルのビーカーに、84.86グラム(53.04%)の蒸留ポリエチレンワックス、米国特許第6,860,930号の実施例1で調製された20.0グラム(12.5%)のトリアミドワックス、28.0グラム(17.5%)のKEMAMIDE(登録商標)S-180、20グラム(12.5%)のKE-100、米国特許第6,309,453号の実施例4で調製したような3.52グラム(2.2%)のウレタン樹脂、0.336グラム(0.21%)のNaugard(登録商標)445、米国特許第7,973,186号の実施例2で調製したような3.2グラム(2%)の分散剤化合物を入れた。すべての成分が溶融するまで、混合物を130のオープンで溶融させた。得られたインク基剤を5 μmステンレス鋼メッシュによって濾過した。

【0059】

(実施例8)

500ミリリットルのビーカーに、80.27グラム(50.17%)の蒸留ポリエチレンワックス、米国特許第6,860,930号の実施例1で調製された20.48グラム(12.8%)のトリアミドワックス、28.27グラム(17.67%)のKEMAMIDE(登録商標)S-180、20.48グラム(12.8%)のKE-100、米国特許第6,309,453号の実施例4で調製したような3.6グラム(2.25%)のウレタン樹脂、0.336グラム(0.21%)のNaugard(登録商標)445、米国特許第7,973,186号の実施例2で調製したような3.28グラム(2.05%)の分散剤化合物を入れた。すべての成分が溶融するまで、混合物を130のオープンで溶融させた。混合物が均一に見えたら、3.28グラム(2.05%)の以下の式を有する改質リグノスルホン酸、

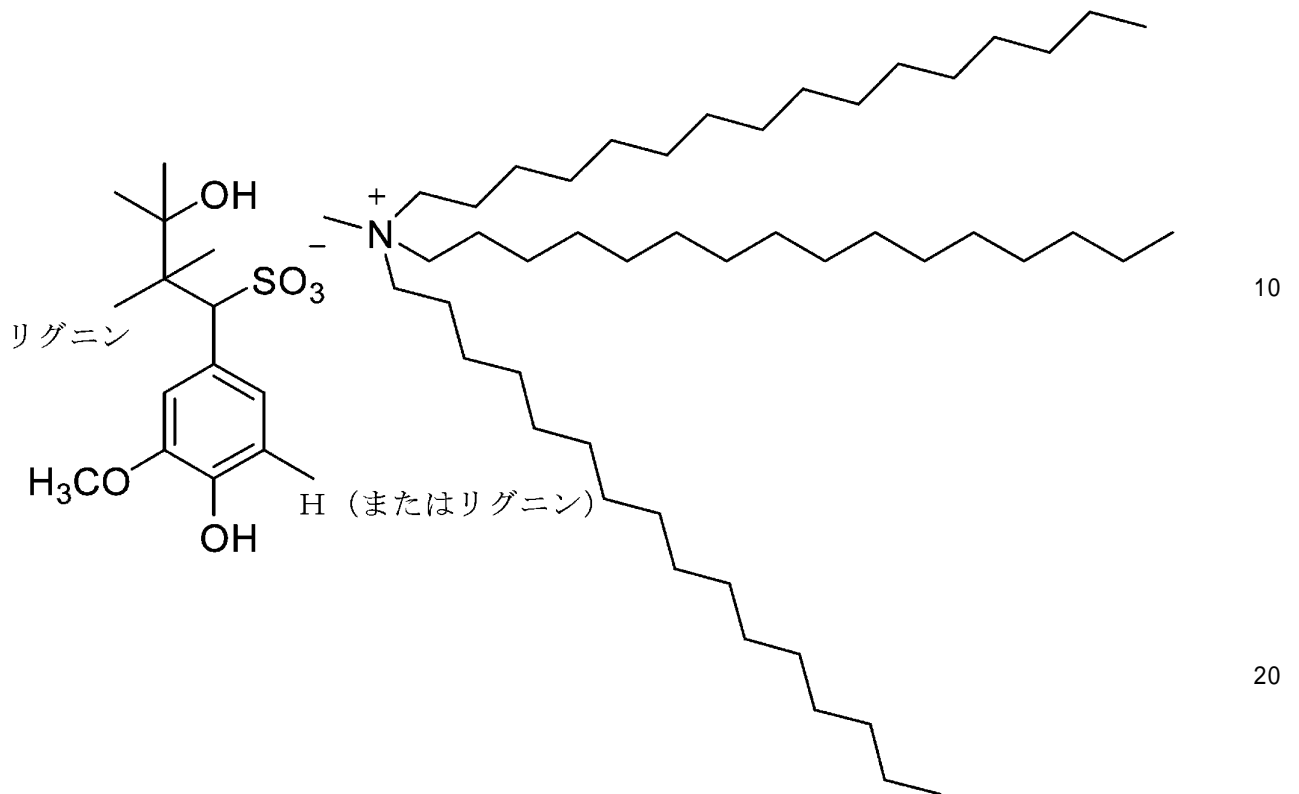
10

20

30

40

【化 1 2】



を攪拌しつつ加えた。得られた混合物を26 μmステンレス鋼のメッシュで濾過した後、5 μmステンレス鋼のメッシュで濾過し、改質していないリグニンを除去した。

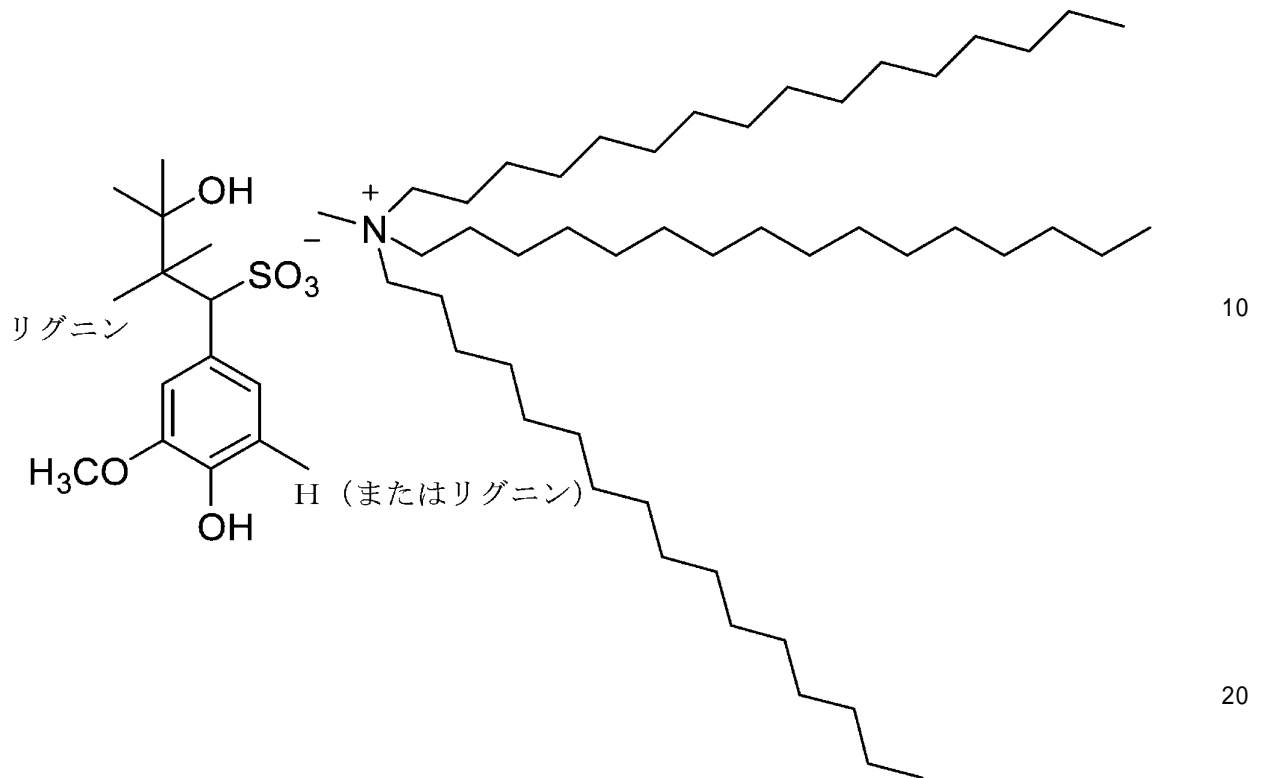
【0060】

(実施例9)

500ミリリットルのビーカーに、79.68グラム(49.8%)の蒸留ポリエチレンワックス、米国特許第6,860,930号の実施例1で調製された19.46グラム(12.16%)のトリアミドワックス、27.65グラム(17.28%)のKEMAMIDE(登録商標)S-180、19.0グラム(12.16%)のKE-100、米国特許第6,309,453号の実施例4で調製したような3.6グラム(2.25%)のウレタン樹脂、0.336グラム(0.21%)のNaugard(登録商標)445、米国特許第7,973,186号の実施例2で調製したような3.28グラム(2.05%)の分散剤混合物を入れた。すべての成分が溶融するまで、混合物を130のオーブンで溶融させた。混合物が均一に見えたら、6.54グラム(4.09%)の以下の式を有する改質リグノスルホン酸、

30

【化 13】



を攪拌しつつ加えた。得られた混合物を26 μmステンレス鋼のメッシュで濾過した後、5 μmステンレス鋼のメッシュで濾過し、改質していないリグニンを除去した。

【0061】

(比較例10)

600ミリリットルのビーカー中、一緒に記載している重量%には、その後の混合工程で加えられる顔料、分散剤、顔料共力剤が含まれるように、以下の材料を計量した。81.25グラム(50.78%)の蒸留ポリエチレンワックス(ポリエチレンワックスは平均ピーク分子量が約350~約730グラム/モル、多分散性が約1.03~約3.0であり、高分子量末端の方へ歪んだ非対称な分子量分布を有し、Baker Petroleumから得られ、米国特許第7,407,539号に記載されるように改質)、米国特許第6,860,930号の実施例1で調製された19.95グラム(12.47%)のトリアミドワックス、27.79グラム(17.37%)のKEMAMIDE(登録商標)S-180、19.95グラム(12.47%)のKE-100樹脂、米国特許第6,309,453号の実施例4で調製したような3.76グラム(2.3%)のウレタン樹脂、0.5グラム(0.31%)のNaugard(登録商標)445、2.56グラム(1.8%)のSolsperser(登録商標)11000。材料を120のオープンで溶解させ、十分に混合し、次いで、Union Processから入手可能なSzevari 01アトライターに移し、これをさらに120まで加熱し、Hoover Precision Productsから入手可能な1800グラムの440 C型の直径の1/8インチのステンレス鋼球を入れた。この集合体に加熱したインペラーを取り付け、ステンレス鋼球が容器の上部で穏やかに互いに回り出すようにインペラーの速度を調節した。この攪拌溶液に、Clariant Corporationから市販されている3.2グラム(2%)のC.I. Pigment Blue 15:3顔料、Sun Chemical Corporationから市販されている0.8グラム(0.5%)のシアン顔料共力剤を入れた。着色したインクをアトライターで毎分250回転で18時間混合し、このとき、アトライターで混合した最終混合物をステンレス鋼球と分離し、Advantec Corporationから市販されているKST-47濾過装置

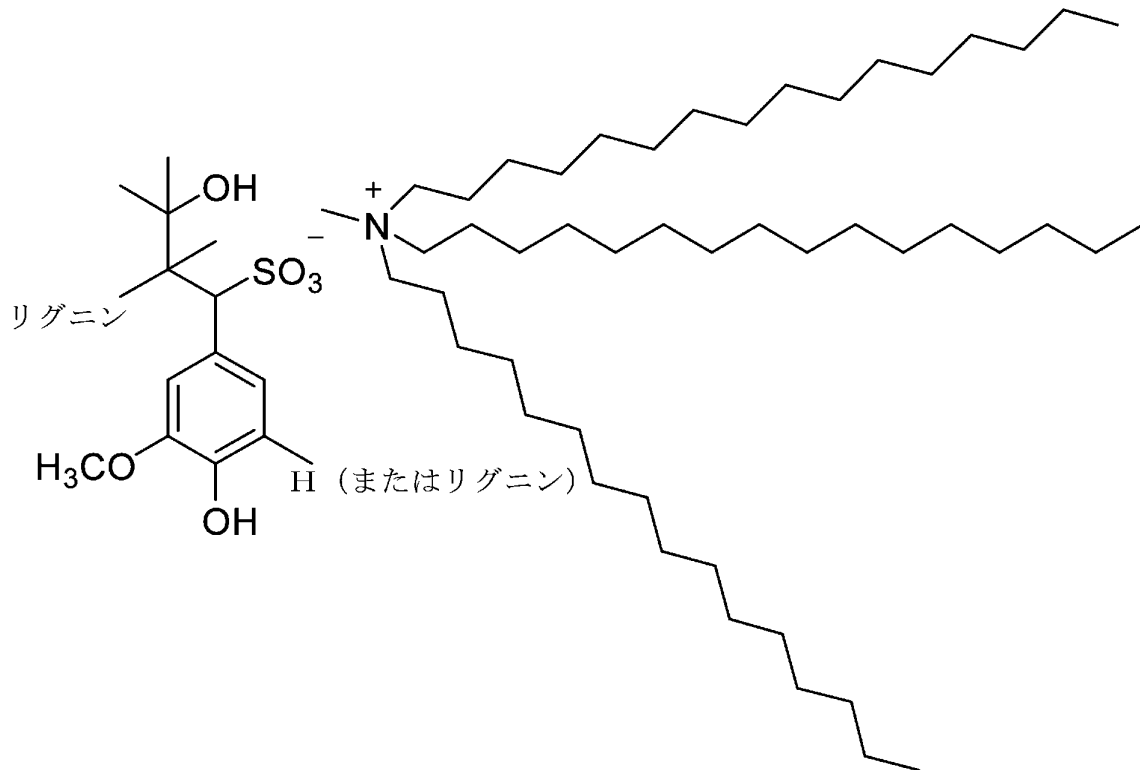
を用い、5ミクロンステンレス鋼メッシュで濾過した。

【0062】

(実施例11)

リグノスルホン酸を含有するシアンインクを比較例10と同様に調製したが、3.6グラム(最終インクの2.25%)の以下の式を有するリグノスルホン酸誘導体、

【化14】



を加え、実施例10と同様の様式でアトライターで混合し、濾過した。

【0063】

図1は、本明細書のナトリウムリグノスルホネート10および改質リグノスルホネート12の赤外線スペクトルを示すグラフである。Arquard(登録商標)316で改質した改質リグノスルホネート化合物12は、ナトリウムをArquard(登録商標)316で置換したことから、C-Hの sp^3 伸縮に起因し、 2922.69 cm^{-1} および 2852.39 cm^{-1} の波長に強いピークを含んでいる。改質していないリグノスルホネート10は、 2936.71 cm^{-1} の波長に比較的良好なピークを有する。

【0064】

(液垂れ試験および結果)

インクの液垂れは、ページサイクル中に加えられる圧力がゼロになった後に、所与の印刷ヘッドのノズルを通して流れ続けるような、制御できず、与えられていない量のインクの量として記述されてもよい。染み発生(望ましくない現象ともいう)は、何回かのプリンターページ/拭き取りサイクルの後でさえ、印刷ヘッドの前面に残っている潜像インクのすべてまたは一部分として記述されてもよい。液垂れ耐性を評価するために、インクをXerox(登録商標)印刷ヘッドで使用した。

【0065】

リファレンスインク基剤の液垂れを生じるような加えられた圧力を測定し、圧力ゲージによって測定する場合、2.1~2.8インチの範囲の水であった。これらの値は、種々の印刷ヘッド上で行われた試験履歴にある程度依存して変わるが、リファレンスインク基剤はすべて、望ましい加えられた最小圧力の基準値である約1.5インチの水を超えると液垂れした。この例では、Omega Engineering, Inc. (Stamford, Connecticut)から入手可能なDPIS 8型モデルの圧力変換器を用

いて液垂れ圧を測定し、マノメーターによって校正した。しかし、他の種類の圧力変換器を用いて液垂れ圧を測定してもよい。

【 0 0 6 6 】

まず、インク基剤に使用する範囲の圧力を加えることによって、所与の試験インクの液垂れ圧の閾値を決定した。液垂れが観察されたら、この試験インクの液垂れ圧の閾値は、圧力を徐々に下げていくことによって決定されるだろう。

【 0 0 6 7 】

リファレンスインク基剤と試験インクサンプルについて測定した液垂れ圧の閾値の差によって、所与の試験インクの液垂れ圧も計算した。

【 0 0 6 8 】

インク液垂れの定性化は、以下のように決定した。

$$(\text{液垂れ圧}) = \text{液垂れ圧}(\text{サンプル}) - \text{液垂れ圧}(\text{リファレンス})$$

【 0 0 6 9 】

したがって、インク基剤に対し、負の異なるインチの水を有する試験インクは、加えられる圧力が小さいときに液垂れする。例示的なインク基剤およびインクに関する液垂れおよび前面の付着物に関する試験結果を以下の表に示す。

【表 1】

実施例	種類	分散剤 (インクの 2 %)	重量% 改質リグノ スルホン酸	液垂れ圧 (ゲージ) 、 水のインチ数	Δ圧力としての 液垂れ (水の インチ数)	付着物の 目視観察
1	インク基剤	なし	0	2. 2 0	0	なし
比較例 2	インク基剤	S o l s p e r s e (登録商標) 1 1 0 0 0	0	0. 7 1	- 1. 5	あり
比較例 3	インク基剤	S o l s p e r s e (登録商標) 1 3 2 4 0	0	0. 2 3	- 1. 9 7	あり
4	インク基剤	S o l s p e r s e (登録商標) 1 3 2 4 0	2	1. 5 3	- 0. 6 7	なし
比較例 5	インク基剤	¹ 分散剤化合物 1	0	1. 5 6	- 0. 6 4	あり
6	インク基剤	¹ 分散剤化合物 1	2	2. 2 0	0	なし
比較例 7	インク基剤	² 分散剤化合物 2	0	1. 0 1	- 1. 2	あり
8	インク基剤	² 分散剤化合物 2	2	1. 4 5	- 0. 7 5	わずか
9	インク基剤	² 分散剤化合物 2	4	2. 2 0	0	なし
比較例 1 0	シアンインク	S o l s p e r s e (登録商標) 1 1 0 0 0	0	1. 0 5	- 1. 2	あり
1 1	シアンインク	S o l s p e r s e (登録商標) 1 1 0 0 0	1	1. 7 1	- 0. 4 9	なし

¹ 米国特許第 7, 9 7 3, 1 8 6 号の実施例 1 で調製されるような分散剤化合物。

² 米国特許第 7, 9 7 3, 1 8 6 号の実施例 2 で調製されるような分散剤化合物。

【 0 0 7 0 】

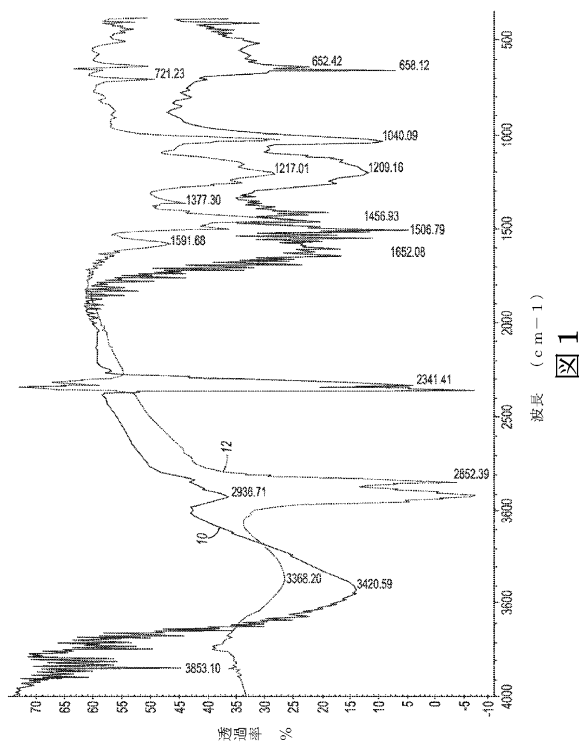
液垂れ圧値が約 - 0 . 8 ~ 0 インチの水であることが特に好ましい。これらの値が、ページノ拭き取りサイクルのときのインクの最適な性能のための通常の印刷ヘッドの値を示すためである。表からわかるだろうが、改質リグノスルホン酸化合物を組み込んだ本明細書の例は、約 - 0 . 8 ~ 0 インチの水の液垂れ圧値を与え、この値は、改質リグノスルホン酸化合物を組み込んでいなかった比較例よりも顕著に向上していた。例えば、実施例 3 は、S o l s p e r s e (登録商標) 1 3 2 4 0 を含むが、悲劇的な故障を引き起こし、印刷ヘッドの自然な液垂れおよびひどい付着物がみられた。本明細書の改質リグノスルホン酸化合物をちょうど 2 重量%加え(実施例 4 のインクを作成)すると、液垂れ圧の差はかなり小さくなり、印刷ヘッドの付着物は観察されなかった。さらに、本明細書の改質リグノスルホン酸化合物を、S o l s p e r s e (登録商標) 1 1 0 0 0 を含むシアンインクにちょうど 1 重量%加えると、液垂れ圧の差は、許容され得る範囲内にまで顕著に

小さくなった。

【 0 0 7 1 】

したがって、改良された改質リグノスルホン酸化合物は、固体インク配合物中で使用するのに適合性であり、固体インクの改良された液垂れ特徴および染み発生特徴を与えることが記述されている。さらに、着色した固体インクについて、前面の液垂れおよび染み発生といった特徴が向上した、環境に優しいか、または生体再生可能な改質リグノスルホン酸添加剤を記述する。

【 図 1 】



フロントページの続き

- (72)発明者 シー・ジェフリー・アレン
カナダ国 オンタリオ州 エル0アール 2エイチ5 ウォーターダウン ヒースフィールド・クレセント 8
- (72)発明者 サルマ・ファラー・トゥーシ
カナダ国 オンタリオ州 エル5エム 0エヌ9 ミシサガ ウィンストン・チャーチル・ブルバード 5100 アpartment 110
- (72)発明者 ビビー・エスター・エイブラハム
カナダ国 オンタリオ州 エル5エム 7イー2 ミシサガ ファンテイン・パーク・アベニュー 3377
- (72)発明者 ピーター・ジー・オデール
カナダ国 オンタリオ州 エル5ジェイ 1エル3 ミシサガ バルサム・アベニュー 1855

審査官 吉岡 沙織

- (56)参考文献 特表平10-505019(JP,A)
米国特許出願公開第2012/0180694(US,A1)
米国特許第06001904(US,A)
特開2012-122069(JP,A)
特開昭62-091531(JP,A)
米国特許第04177313(US,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D 11/
B41J
B41M
C08H