

(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2004-506806

(P2004-506806A)

(43) 公表日 平成16年3月4日(2004.3.4)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C09D 11/00	C09D 11/00	2C056
B41J 2/01	B41J 3/04 1O1Y	4J039

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 47 頁)

(21) 出願番号	特願2002-521597 (P2002-521597)	(71) 出願人	500060825 アベシア・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成13年7月26日 (2001.7.26)		イギリス国マンチェスター エム9・8ズ
(85) 翻訳文提出日	平成15年2月24日 (2003.2.24)		イーエス, ブラックリー, ヘクサゴン・ハ
(86) 国際出願番号	PCT/GB2001/003355		ウス
(87) 国際公開番号	W02002/016512	(74) 代理人	100089705 弁理士 社本 一夫
(87) 国際公開日	平成14年2月28日 (2002.2.28)	(74) 代理人	100076691 弁理士 増井 忠式
(31) 優先権主張番号	0020785.2	(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(32) 優先日	平成12年8月24日 (2000.8.24)	(74) 代理人	100080137 弁理士 千葉 昭男
(33) 優先権主張国	イギリス (GB)	(74) 代理人	100096013 弁理士 富田 博行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 方法及び組成物

(57) 【要約】

被印刷物に対して：

(a) ポリエチレンオキシドセグメント(単一または複数)を含んでなる、水散逸性ポリエステル；

(b) 顔料；

(c) 水；及び

(d) 水混和性溶媒；

を含んでなる組成物を適用することを含んでなる、被印刷物上にイメージをインクジェット印刷するための方法、及び自己分散性顔料又は分散剤で被覆された顔料を含んでなる組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

被印刷物に対して：

(a) ポリエチレンオキシドセグメント (単一または複数) を含んでなる、水散逸性ポリエステル；

(b) 顔料；

(c) 水；及び

(d) 水混和性溶媒；

を含んでなる組成物を適用することを含んでなる、被印刷物上にイメージをインクジェット印刷するための方法。

10

【請求項 2】

前記水散逸性ポリエステルが、ポリエステルの合計重量に基づいて 0 . 1 ないし 2 5 重量 % のポリエチレンオキシドセグメントを含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記水散逸性ポリエステルが、更にイオン化されたカルボキシ基及び / 又はスルホネート基を含んでなる、請求項 1 又は 2 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 4】

ポリエチレンオキシドセグメント (単一または複数) を含んでなる前記水散逸性ポリエステルが、メトキシポリエチレングリコールから誘導されるポリエチレンオキシドセグメント (単一または複数) を含んでなる、請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 5】

ポリエチレンオキシドセグメント (単一または複数) を含んでなる前記水散逸性ポリエステルが、3 0 , 0 0 0 までの M n を有する、請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記顔料が、黄、赤、橙、緑、紫、藍、白、青、又は黒の有機及び / 又は無機顔料から選択される、請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記顔料が、自己分散性顔料又は分散剤で被覆された顔料である、請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 8】

前記組成物が、顔料に結合したものを除いて、前記組成物の合計重量に対して 5 0 0 0 重量 p p m より低い合計濃度の二価及び三価の金属イオンを有する、請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

前記組成物が、2 0 において 1 0 0 c p より低い粘度を有する、請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 0】

前記組成物が、以下の特性：

(i) 2 0 における 1 0 0 c p より低い粘度；

40

(i i) 組成物が、1 0 μ m より小さい平均細孔の大きさを有するフィルターを通して濾過されている；そして

(i i i) 顔料に結合したものを除き、組成物の合計重量に対して、5 0 0 0 重量 p p m より低い二価及び三価の金属イオンの合計濃度；

を有する、請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 1】

前記組成物が：

(i) 0 . 1 ないし 2 0 部の成分 (a) ；

(i i) 0 . 1 ないし 2 0 部の成分 (b) ；

(i i i) 0 . 1 ないし 9 9 . 7 部の成分 (c) ；

50

(i v) 0 . 1 ないし 9 9 . 7 部の成分 (d) ;
 を含んでなり、ここにおいて全ての部は重量により、そして (i) + (i i) + (i i i) + (i v) の重量部が合計 1 0 0 となる、請求項 1 ないし 1 0 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 2】

(a) ポリエチレンオキシドセグメント (単一または複数) を含んでなる、水散逸性ポリエステル ;

(b) 自己分散性顔料又は分散剤で被覆された顔料 ;

(c) 水 ; 及び

(d) 水混和性溶媒 ;

を含んでなる組成物。

10

【請求項 1 3】

前記水散逸性ポリエステルが、ポリエステルの合計重量に基づいて 0 . 1 ないし 2 5 重量 % のポリエチレンオキシドセグメントを含んでなる、請求項 1 2 に記載の組成物。

【請求項 1 4】

前記水散逸性ポリエステルが、更にイオン化されたカルボキシ基及び / 又はスルホネート基を含んでなる、請求項 1 2 又は 1 3 に記載の組成物。

【請求項 1 5】

ポリエチレンオキシドセグメント (単一または複数) を含んでなる前記水散逸性ポリエステルが、メトキシポリエチレングリコールから誘導されるポリエチレンオキシドセグメント (単一または複数) を含んでなる、請求項 1 2 ないし 1 4 のいずれか 1 項に記載の組成物。

20

【請求項 1 6】

ポリエチレンオキシドセグメント (単一または複数) を含んでなる前記水散逸性ポリエステルが、3 0 , 0 0 0 までの M n を有する、請求項 1 2 ないし 1 5 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 1 7】

前記顔料が、黄、赤、橙、緑、紫、藍、白、青、又は黒の有機及び / 又は無機顔料から選択される、請求項 1 2 ないし 1 6 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 1 8】

前記顔料が、イオン性基をその表面に保持する、請求項 1 2 ないし 1 7 のいずれか 1 項に記載の組成物。

30

【請求項 1 9】

前記組成物が、顔料に結合したものを除いて、前記組成物の合計重量に対して 5 0 0 0 重量 p p m より低い合計濃度の二価及び三価の金属イオンを有する、請求項 1 2 ないし 1 8 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 2 0】

前記組成物が、2 0 において 1 0 0 c p より低い粘度を有する、請求項 1 2 ないし 1 9 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 2 1】

前記組成物が、以下の特性 :

(i) 2 0 における 1 0 0 c p より低い粘度 ;

(i i) 組成物が、1 0 μ m より小さい平均細孔の大きさを有するフィルターを通して濾過されている ; そして

(i i i) 顔料に結合したものを除き、組成物の合計重量に対して、5 0 0 0 重量 p p m より少ない二価及び三価の金属イオン合計濃度 ;

を有する、請求項 1 2 ないし 2 0 のいずれか 1 項に記載の組成物。

40

【請求項 2 2】

前記組成物が :

(i) 0 . 1 ないし 2 0 部の成分 (a) ;

50

(i i) 0 . 1 ないし 2 0 部の成分 (b) ;

(i i i) 0 . 1 ないし 9 9 . 7 部の成分 (c) ;

(i v) 0 . 1 ないし 9 9 . 7 部の成分 (d) ;

を含んでなり、ここにおいて全ての部は重量により、そして (i) + (i i) + (i i i) + (i v) の重量部が合計 1 0 0 となる、請求項 1 2 ないし 2 1 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 2 3】

請求項 1 2 ないし 2 2 のいずれか 1 項に記載の組成物を含んでなる、インク又は液体染料濃縮物。

【請求項 2 4】

請求項 1 2 ないし 2 3 のいずれか 1 項に記載の組成物で、又は請求項 1 ないし 1 1 のいずれか 1 項に記載の方法によって印刷された、紙、オーバーヘッドプロジェクターのスライド、織物生地、プラスチック、ガラス及び金属。

【請求項 2 5】

容器及び組成物を含んでなるインクジェット印刷機用カートリッジであって、ここにおいて前記組成物は容器内にあり、そして前記組成物は請求項 1 ないし 2 4 のいずれか 1 項に記載された通りである、前記インクジェット印刷機用カートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、インクジェット印刷のための方法、インクジェット印刷のための組成物、前記方法又は組成物を使用して印刷された被印刷物 (s u b s t r a t e)、及びインクジェット印刷機用カートリッジに関する。

【0002】

インクジェット印刷は、微細なノズルから被印刷物上に噴出されるインクの液滴を使用して、微細なノズルを被印刷物と接触させることなく、イメージを被印刷物上に印刷することに関する。

【0003】

インクジェット印刷に使用される着色剤及びインクに対して、多くの過酷な性能の要求が存在する。例えばこれらは、好ましくは良好な耐水堅牢性、耐光堅牢性及び光学濃度を有する鮮明な、にじみのないイメージを与える。インクは、被印刷物に適用された場合に、にじみを防止するために急速に乾燥することがしばしば要求されるが、しかしこれらは、微細なノズルの先端を閉塞し、そして印刷工程を妨げるものである硬皮を形成してはならない。インクは、更に、微細なノズルを閉塞することが更にできる、分解又は沈殿を形成することなく、長時間の保存に対して安定でなければならない。

【0004】

熱式及び圧電式インクジェット印刷機が広く使用され、従って高い色彩強度を有し、そして典型的な被印刷物に印刷された場合、高い耐光堅牢性及び耐水堅牢性を有するイメージを与える、両方の型の印刷機における使用に適したインクに対する必要性が存在する。

【0005】

写真的に写実的な品質の印刷に対する特別な問題は、その耐光堅牢性である。印刷物は、しばしば昼光に長時間暴露され、そしてイメージが可能な限り良好な耐光堅牢性を有する必要性が存在する。この分野における顔料の使用は、増加された耐光堅牢性を提供するが、しかし不良な物理的なイメージの耐久性 (耐摩擦堅牢性) 及び光沢をしばしば犠牲にしていることが認められている。本発明は、インクジェット印刷物の耐光堅牢性、光沢及び / 又は耐摩擦堅牢性の改良に導く顔料製剤を使用するインクジェット印刷法に関する。

【0006】

本発明によれば、イメージ (i m a g e) を被印刷物上にインクジェット印刷するための

(a) ポリエチレンオキシドセグメント (単一または複数) を含んでなる、水散逸性ポリエステル ;

10

20

30

40

50

- (b) 顔料；
- (c) 水；及び
- (d) 水混和性溶媒；

を含んでなる組成物を被印刷物に適用することを含んでなる方法が提供される。

【0007】

水散逸性ポリエステルは、ポリエステル合成のために有効であることが既知である慣用的な重合手順を使用して調製することができる。従って、ポリエステルがカルボニルオキシ（即ち - C (= O) - O - ）連結基を含有し、そして酸成分（そのエステル形成誘導体を含む）がヒドロキシル成分と反応する、重縮合法によって調製することができることは公知である。酸成分は、一つ又はそれより多い多塩基性カルボン酸、例えばジ - 及びトリ - カルボン酸或いはそのエステル形成誘導体、例えば酸ハロゲン化物、無水物又はエステルから選択することができる。ヒドロキシル成分は、一つ又はそれより多い多価アルコール又はフェノール（ポリオール）、例えば、ジオール、トリオール、等であることができる。然しながら、ポリエステルが、所望する場合には、“ヒドロキシル成分”の一部としてアミド連結のような適当なアミノ官能基反応物を含むことによって、一定の割合のカルボニルアミノ連結基 - C (= O) - N H - （即ちアミド連結基）を含有することができることは了解されるべきである。ポリエステルの形成するための反応は、一つ又はそれより多い反応段階で行うことができる。例えば酸成分の一部としてオレフィンの不飽和なジカルボン酸又は無水物を使用することによって、ポリエステルの鎖中に不飽和（in-chain saturation）を導入することも更に可能である。

10

20

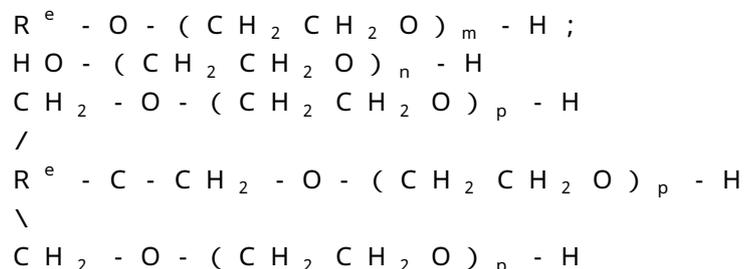
【0008】

ポリエチレンオキシドセグメントは、ポリエステル骨格内（即ち鎖中組み込み）及び/又は鎖のペンダント又は末端基として存在することができる。このような基は、ポリエステルの分散安定性又は水溶解性にさえ寄与するように作用することができる。水散逸性ポリエステル中のこれらの存在は、はるかに大きい範囲の本発明に基づく製剤の製造を可能にすることができる。特にこれらの基を含有する水散逸性ポリエステルは、特に多価電解質の存在中で、本発明の組成物のコロイドの安定性を援助することができる。水散逸性ポリエステル中のこれらの基の存在は、低粘度の組成物を、更に容易に製造することを可能にすることができる。

30

【0009】

ポリエチレンオキシド鎖は、エチレンオキシド含有モノ、ジ又はそれより高い官能価のヒドロキシ化合物、特にポリエチレングリコール及びその例が：



を含むポリエチレングリコールのアルキルエーテルを、ヒドロキシル成分の一部として使用することによって、ポリエステル中に、その合成中に導入することができる。式中、 R^e は、 C_{1-20} -アルキル、好ましくは C_{1-4} -アルキル、更に好ましくはメチルであり； m は1ないし500（好ましくは3ないし50）であり、 n は3ないし500（好ましくは3ないし50）であり；そして p は1ないし100（好ましくは3ないし50）である。

40

【0010】

別の方法として、ポリエチレンオキシド鎖は、HuntsmanからのJeffamine[®] M1000のようなアミン末端ポリエチレングリコールを使用することによって、ポリエステル中に、その合成中に、導入することができる。最も好ましくはポリエチレンオキシドセグメント（単一または複数）は、メトキシポリエチレングリコールから誘導

50

され、好ましくはここにおいてmは5ないし50の範囲である。

【0011】

このような非イオン性基中の、ポリエチレンオキシド鎖の小さいセグメントは、プロピレンオキシド又はブチレンオキシド鎖によって置換することができるが、しかしエチレンオキシドを鎖の主要な部分としてなお含有していなければならない。

【0012】

ポリエチレンオキシド鎖含有率は、受容不可能な水感受性を回避するために、ポリエステル合計重量に基づいて、好ましくは25重量%を超えてはならず、そして更に好ましくは15重量%を超えてはならない。従って水散逸性ポリエステルは、ポリエステルの合計重量に基づいて、好ましくは0.1ないし25重量%、更に好ましくは0.1ないし15重量%のポリエチレンオキシドセグメントを含んでなる。

10

【0013】

好ましくは水散逸性ポリエステルは、更にイオン化されたカルボキシ基及び/又はスルホネート基(sulphonate group)を含んでなる。

イオン化されたスルホネート基を保有するポリエステルは、ポリエステルの合成において、エステル縮合反応を容易に受けるものである二つ又はそれより多い官能基(例えばカルボキシル基、ヒドロキシル基又はエステル化が可能なこれらの誘導体)を有する少なくとも一つのモノマー、及び一つ又はそれより多いスルホン酸基(ポリエステル形成後それに続く中和に対して)或いはイオン化されたスルホネート基(即ちスルホン酸の中和がモノマー中ですで行われている)を使用することによって調製することができる。ある場合には、スルホン酸基を、これらが、塩基の添加がなくてさえ水中で相当にイオン化されているように十分に強い酸基であることができるために、中和する必要はない。しばしば、スルホン酸又はイオン化されたスルホネートを含有するモノマーは、少なくとも一つのイオン化されたスルホネート置換基を有し、これによってポリエステルの形成に続く中和を行ういかなる必要性をも回避される、ジカルボン酸モノマーである。別の方法として、アルキルカルボン酸エステル基を、エステル形成基としてカルボン酸基の代わりに使用することができる。従ってこのようなモノマーは、ポリエステル合成において使用される酸成分の一部であるものである。

20

【0014】

ポリエステルの形成するために使用することができる好ましい多塩基性カルボン酸は、二つ又は三つのカルボン酸基を有する。例えば、二つ又はそれより多いカルボキシ基を有するC₄ないしC₂₀脂肪族、脂環族及び芳香族化合物、又はこれらのエステル形成誘導体(例えばエステル、無水物及び酸塩化物)、並びにC₃₆ダイマー酸のようなダイマー酸を使用することができる。特定の例は、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、セバシン酸、ノナン二酸(nonanedioic acid)、デカン二酸(decanedioic acid)、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸及びテトラヒドロフタル酸並びにこれらの酸塩化物を含む。無水物は、コハク酸、マレイン酸、フタル酸及びヘキサヒドロフタル酸無水物を含む。

30

【0015】

ポリエステルの形成するために使用することができる好ましいポリオールは、分子当たり2ないし6個、更に好ましくは2ないし4個、そして特に2個のヒドロキシル基を有するものを含む。分子当たり二つのヒドロキシ基を有する適したポリオールは、1,2-エタンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール(ネオペンチルグリコール)、1,2-、1,3-及び1,4-シクロヘキサジオール並びに対応するシクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールのようなジオール、並びにアルコキシ化されたビスフェノールA生成物、例えばエトキシ化又はプロポキシ化ビスフェノールAのようなジオールを含む。分子当たり三つのヒドロキシ基を有する適したポリオールは、トリメチロールプロパン(1,1,1-トリス(ヒドロキシメチル)エ

40

50

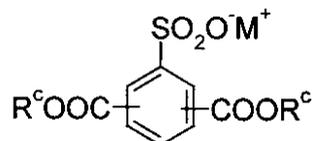
タン)のようなトリオールを含む。分子当たり四つ又はそれより多いヒドロキシ基を有する適したポリオールは、ペンタエリトリール(2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール)及びソルビトール(1,2,3,4,5,6-ヘキサヒドロキシヘキサン)を含む。

【0016】

エステル縮合反応を容易に受ける二つ又はそれより多い基を有し、そして一つ又はそれより多いスルホネート基を有する化合物は、少なくとも一つのイオン化されたスルホネート基を有するジカルボン酸モノマーである。このような化合物の例は、イオン化されたスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸、例えば以下の式：

【0017】

【化1】



10

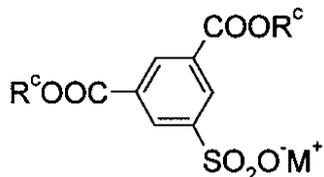
【0018】

のものであり、式中、Mはカチオン(好ましくはナトリウム、リチウム又はカリウム)であり、そしてそれぞれのR^cは、独立にH、カチオン又はC₁₋₄-アルキル(好ましくはメチル又はエチル)である。上記の式の好ましい化合物は、以下の式：

20

【0019】

【化2】



【0020】

であり、式中、M及びR^cは、上記で定義した通りである。特に好ましいものは、モノナトリウム塩(一つのR^cがHであり、他がNaである)であり、この物質は、ソジオ-5-スルホイソフタル酸(SSIPA)として知られている。

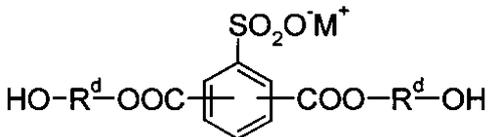
30

【0021】

エステル縮合反応を容易に受ける二つ又はそれより多い基を有し、そして一つ又はそれより多いスルホネート基を有する他の有用な化合物は、少なくとも一つのスルホネート基を有するジヒドロキシモノマー、特に以下の式：

【0022】

【化3】



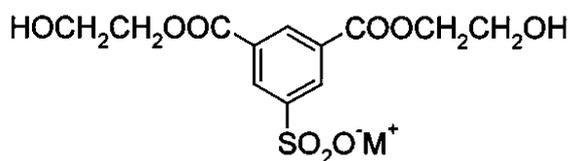
40

【0023】

のものであり、式中、Mは本明細書中で上記で定義した通りであり、そしてそれぞれのR^dは、独立にアルキレン、好ましくはC₂₋₄-アルキレンである。上記の式の好ましい化合物は、以下の式：

【0024】

【化4】



【 0 0 2 5 】

であり、式中、Mは本明細書中で先に定義した通りである。

イオン化されたカルボキシ基を保有するポリエステルは、各種の手段によって調製することができる。例えば、反応物のヒドロキシル成分が酸成分の化学量論的な過剰である場合、ヒドロキシル末端のポリエステルを形成することができ、これは、その後ヒドロキシル基を、適当な試薬（例えば酸無水物又はジカルボン酸）と全て又は部分的に反応させることによって、カルボキシ末端のポリエステルに転換することができる。別の方法として、末端カルボキシ官能基は、適当な化学量論的過剰の酸成分反応物を使用することによって直接導入することができる。もう一つの別の方法において、鎖のペンダントなカルボキシ基を、ジメチロールプロピオン酸（DMPA）のような試薬を使用して導入することができ、これは、適当な反応条件（例えば150より低い重合温度）が使用された場合、その障害的カルボキシ基が、ポリエステル合成中にエステル形成反応にいかなる有意な程度にも貢献せず、そしてDMPAが単純なジオールとして効果的に行動するためである。鎖のペンダント及び/又は末端カルボキシ基は、更にポリエステルの合成中にトリ-又はそれより高い官能価のカルボン酸或いは無水物、例えばトリメリト酸又は無水物を使用することによって導入することができる。上記の手順の組み合わせも、更に使用することができる。このようにして、末端又は側鎖カルボキシ基或いは両方は、所望するように導入することができる。これらは、イオン化されたカルボキシ基を得るために適当な塩基で完全に又は部分的に中和することができる。使用される対イオンは、スルホネート基に対して先に記載した通り（ H^+ を別として、カルボン酸基それ自体が通常有意な量のイオン化されたカルボン酸基を得るためには不十分にイオン化されているため-F置換基が酸の強度を増加するものであるが）であることができ、 Na^+ 、 Li^+ 及び K^+ のようなアルカリ金属イオンが再び特に好ましく、そしてアンモニウム及び有機アミン誘導カチオンは、あるものが好ましくない匂いを有するために、それほど好ましくない。

10

20

【 0 0 2 6 】

ポリエステル中に存在するイオン化されたスルホネート及び/又はカルボキシ基の量は、ポリエステルの水散逸性（water-dissipability）を与え又はそれに寄与するために充分でなければならないが、得られたポリエステルが受容不可能に水感受性になるほど高くなってはならない。この量は、特にポリエステル合成における他のモノマー又はいかなる界面活性剤（使用される場合）によっても与えられる単位の親水性/疎水性、そして更にイオン化されたスルホネート/カルボキシ基の相対的比率のような要素に依存するものである。最後に述べた点に関して、イオン化されたスルホネート基は、水散逸性を与え又はそれに寄与することにおいてイオン化されたカルボキシ基より有効であり、そして従ってイオン化されたカルボキシ基と比較してかなり低い水準で使用することができる。

30

40

【 0 0 2 7 】

ポリエステルが、全て又は主としてスルホネートで安定化された（これによって水発散性を与える基が、イオン化されたスルホネート基によって全て又は主として与えられていることを意味する）場合。イオン化されたスルホネート基の含有率は、好ましくは100gのポリエステル当たり、7.5ないし100ミリ当量（更に好ましくは10ないし75ミリ当量、そして特に11ないし56ミリ当量）の範囲内である。SSIP Aをイオン化されたスルホネート基を与えるためのモノマーとして使用する場合、ポリエステル合成に使用されるこのモノマーの量は、ポリエステル合成に使用される全てのモノマーの重量に基づいて、普通は2ないし20重量%（更に普通には3ないし15重量%）の範囲内であるものである。ポリエステルのカルボン酸値（AV）は、一般的に0ないし100mg KO

50

H / g、更に好ましくは 0 ないし 50 mg KOH / g、特に 0 ないし 25 mg KOH / g、更に特に 0 ないし 10 mg KOH / g の範囲内であるものであり、これは、主としてスルホネート安定化、即ちカルボン酸基のみ（スルホン酸基を除く）に基づいた AV である。

【0028】

ポリエステルが主としてイオン化されたカルボキシ基で安定化された場合、ポリエステルのカルボン酸値 AV は、好ましくは 20 ないし 140 mg KOH / g（更に好ましくは 30 ないし 100 mg KOH / g）の範囲内である。

【0029】

通常、ポリエステルは、主としてスルホネート安定化又は主としてカルボン酸塩安定化のいずれかである（好ましくは前者）。

水散逸性ポリエステルは、好ましくは 30,000 までの数平均分子量（即ち）Mn を有する。Mn は、好ましくは 500 ないし 30,000、更に好ましくは 1,000 ないし 25,000、特に 2,000 ないし 20,000 の範囲である。これらの Mn は、得られるインクに対する特に良好な保存安定性に導く。Mn の測定は、当業者にとって公知であり、そして例えば、既知の分子量のポリスチレン又はポリメチルメタクリレートのような標準的ポリマーに対するゲル透過クロマトグラフィーを使用して行うことができる。

【0030】

水散逸性ポリエステルは、好ましくは 0 ないし 225 mg KOH / g、更に好ましくは 0 ないし 125 mg KOH / g、特に 0 ないし 50 mg KOH / g のヒドロキシル価を有する。別の態様において、ヒドロキシル価は、10 ないし 350 mg KOH / g 又は 10 ないし 200 mg KOH / g である。

【0031】

水散逸性ポリエステルの Tg（即ちポリマーがガラス状の碎けやすい状態から可塑性のゴム状状態に変化する温度）は、好ましくは -38 ないし 105、更に好ましくは -20 ないし 70、特に -10 ないし 60 の範囲である。

【0032】

本発明の組成物中に使用するためのポリエステルの製造するためのエステル化重合法は、既知であり、そして本明細書中で更に詳細に記載する必要はない。これらは、通常溶融物中で触媒、例えばスズ基剤触媒を使用して行われ、そして縮合反応から形成されたいかなる水又はアルコールを除去することを条件とすることを述べるだけで充分である。

【0033】

水散逸性ポリエステルは、固化した溶融物を直接水中に加えることによって水中に散逸させることができる。固化した溶融物は、好ましくはフレーク（これはしばしば溶融物から直接得ることができる）又は粉碎した固体（例えば粉碎によって得られた）のような形態である。別の方法として、水は、熱ポリエステル中に、所望する固体含有率 / 粘度に達するまで、直接加えることができる。なお更に、ポリエステルは、ポリエステルの水性予備散逸物（又は有機溶媒溶液）を水相に加えることによって、水中に散逸することができる。

【0034】

水散逸性ポリエステルは、水中に散逸する場合、通常外部の界面活性剤を必要としないが、このような界面活性剤を、所望する場合散逸を補助するために使用することができ、そしてある場合には付加的な界面活性剤が散逸性基（即ちスルホネート、及びポリエチレンオキシド鎖）の要求される量を減少するために、これに関して有用であることができる。

【0035】

水散逸性ポリエステルは、更にオレフィンの（olefinically）不飽和なモノマーの、ポリエステルの存在中における遊離ラジカル重合を行うことによって形成することができる。これは、ポリエステル - アクリル樹脂ハイブリッドと呼ぶことができるものを与える。使用することができるオレフィンの不飽和なモノマーは、オレフィンの不飽和なカルボキシ官能性モノマー、例えばアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、イタ

10

20

30

40

50

コン酸及びアクリル酸 - カルボキシエチル；カルボキシ及びヒドロキシ基を含まないオレフィンの不飽和なモノマー、例えば1,3-ブタジエン、イソプレン、スチレン、ハロゲン化ビニリデン、ビニリデンエステル並びにアクリル酸及びメタクリル酸のエステル、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル及び(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル；並びにヒドロキシ基を有するオレフィンの不飽和なモノマー、例えばN-メチロール(メタ)アクリルアミド及び(メタ)アクリル酸のヒドロキシC₂₋₈-アルキルエステルを含む。ポリエステルが、不飽和をその中に有する成分、例えばフマル酸、マレイン酸又はムコン酸或いはアリル含有ジヒドロキシ又はジカルボキシ化合物を使用して調製された場合、ポリエステル化反応の生成物は、その構造中に組み込まれた不飽和を有するものであり、これは、遊離ラジカル重合中でグラフトコポリマーを与えるために貢献する。遊離ラジカル重合は、(例えば)レドックスラジカル開始剤系(redox radical initiator system)第三ブチルヒドロシド/イソアスコルビン酸のような遊離ラジカル発生開始剤系を使用し、そして溶融物中ではなく水相中で起こるものである。然しながら、アクリル酸ポリマーの過剰量(不飽和を有するか又は不飽和を含まないポリエステルの存在中で形成されたか否かを問わず)が、しばしばインクの特性を劣化に導き、そしてアクリル酸ポリマーが存在しないか、又は存在する場合その量が、ポリエステルの重量に対して、40%より少なく、好ましくは30%より少なく、更に好ましくは10重量%より少ないことが好ましい。

10

20

30

40

50

【0036】

好ましくはポリエステルはウレタン基を含まない。

顔料(成分(b))は、好ましくは水不溶性着色料、好ましくは無機質又は更に好ましくは有機質である。好ましい無機顔料は、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化クロム、酸化鉄及びこれらの組み合わせを含む。

【0037】

好ましい有機顔料は、フタロシアニン、アントラキノン、ペリノン、インジゴイド、ペリレン、アゾ、カーボンブラック、イオン性基を保持するカーボンブラック顔料、アゾメチン、縮合環顔料及び、本明細書中に参考文献として援用される、Colour Index International, Third Edition (1982) Pigment and Solvent dyes, 10ないし143ページに述べられているような顔料を含む。好ましい顔料は、黄、赤、橙、緑、紫(violet)、藍(indigo)、白、青、又は黒の有機及び/又は無機顔料である。特に着色された顔料(即ち黒ではない)を使用した場合、インクを使用して調製された印刷物の耐光堅牢性(light-fastness)が大きく改良されることが見出されている。この改良は、黒の顔料以外の着色された無機及び/又は有機顔料、例えば黒顔料より低い耐光堅牢性を有する傾向がある、黄、赤、橙、緑、紫、藍、及び青色の顔料で特に顕著である。

【0038】

インクジェット印刷に使用される場合、顔料の粒子の大きさは、受容可能なインクを達成することにおいて重要である。従って、顔料が約5ないし500nm、更に好ましくは5ないし200nmの平均の粒子の大きさを有することが好ましい。然しながら、インクジェット印刷機のノズルの直径によっては、この範囲外の粒子の大きさを使用することができる。

【0039】

顔料は、好ましくは自己分散性顔料又は分散剤で被覆された顔料のいずれかである。

好ましくは顔料は、イオン性基、例えばアニオン性及び/又はカチオン性基をその表面に保持する。アニオン性基は、好ましくはカルボン酸、スルホン酸又はホスホン酸基を含んでなる。カチオン性基は、好ましくは第四アンモニウム基を含んでなる。この種の顔料分散物は、Rohm and HaasによってAcryjetの商標名で、例えばAcryjetTM黒-357、橙-57、マゼンタ-127、黄-1547、緑-367、シアン-157及び黄-747で市販されている。

【0040】

安定した分散物を得るための別の方法は、外部の安定化剤を使用することである。本発明の組成物において使用される顔料は、所望により二つ又はそれより多い顔料の混合物を含んでなる。顔料は、組成物中にいかなる有効な量でも、好ましくは組成物の0.1ないし20パーセント、更に好ましくは0.1ないし10パーセント、特に0.1ないし5重量パーセントで存在する。

【0041】

適した水混和性有機溶媒は、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、イソブタノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アセトン、ジアセトンアルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ペンチレングリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、チオジグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール、2-メトキシエタノール、2-(2-メトキシエトキシ)エタノール、2-(2-エトキシエトキシ)エタノール、2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール、3-ブトキシプロパン-1-オール、2-[2-(2-メトキシエトキシ)-エトキシ]エタノール、2-[2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ]-エタノール、所望により置換されたピロリドン、スルホラン及び二つ又はそれより多い上記の水混和性有機溶媒を含有する混合物を含む。好ましい水混和性有機溶媒は、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ペンチレングリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、所望により置換されたピロリドン及びスルホランである。

10

20

【0042】

好ましくは水混和性溶媒は、2種類又はそれより多い、特に2ないし8種類の水混和性溶媒を含んでなる。

本発明による組成物は、成分(a)、(b)、(c)及び(d)をいかなる順序でも又は同時に混合することによって調製することができる。適した混合技術は、当技術において公知であり、例えば全ての成分のかきまぜ、練磨、混練、超音波処理及び/又は攪拌である。好ましくは成分(a)、(b)、(c)及び(d)は、安定性を確保し、そして凝集を回避する条件下でいっしょに混合される。組成物の好ましいpHは、5ないし11、更に好ましくは5.5ないし8である。

30

【0043】

好ましくは組成物は：

(i) 0.1ないし20部、更に好ましくは0.1ないし10部、特に0.1ないし5部の成分(a)；

(ii) 0.1ないし20部、更に好ましくは0.1ないし10部、特に0.1ないし5部の成分(b)；

(iii) 0.1ないし99.7部、更に好ましくは40ないし90部、特に60ないし80部の成分(c)；

(iv) 0.1ないし99.7部、更に好ましくは10ないし60部、特に20ないし40部の成分(d)；

40

を含んでなり、ここにおいて全ての部は重量により、そして(i)+(ii)+(iii)+(iv)の重量部が合計100となる。

【0044】

成分(a)、(b)、(c)及び(d)に加えて、組成物は、所望により殺生物剤、例えばProxel GXL(ProxelはAvecia Limitedの商標名)又はKathon(KathonはRohm and Haasの商標名)、殺真菌剤、レオロジー剤(rheological agent)、例えば蠟(例えば蜜蠟)、粘土(例えばベントナイト)、IR吸収剤、又は蛍光増白剤、例えばC.I. Fluorescent Brightener 179及び/又はUV吸収剤、例えばヒドロキシフェニル

50

ベンゾトリアゾールのような他の成分を含有する。更に組成物は、所望により表面活性剤、湿潤剤及び/又は乳化剤、例えば McCutcheon's Emulsifiers and Detergents 1996 International Edition 中に又は Surfactants Europa 3rd Edition 1996 中に記載されているものを含有し、これらのそれぞれは、本明細書中において援用される。染料も、所望する場合色調を変化するために更に組成物に加えることができる。

【0045】

好ましくは組成物は水非混和性溶媒を含まず、組成物がベンジルアルコールを含まないことが特に好ましい。

組成物の粘度は、好ましくは20 において、100 cpより低く、更に好ましくは50 cpより低く、特に20 cpより低く、更に特に15 cpより低く、そして最も好ましくは10 cpより低い。

【0046】

好ましくは組成物は、10 mmより小さい、好ましくは5 mmより小さい、更に好ましくは2 mmより小さい、特に0.5 mmより小さい平均の細孔の大きさを有するフィルターを通して濾過されている。この方法により、さもなければインクジェット印刷機の微細なノズルを閉塞し得る粒子状物質が除去される。

【0047】

組成物は、好ましくは顔料に結合したものを除いて、組成物の合計重量に対して、5000より低い、更に好ましくは1000より低い、特に100より低い、更に特に20重量 ppmより低い二価及び三価金属イオンの合計濃度を有する。この型の純粋な組成物は、高純度の成分を使用することによって及び/又はこれが調製された後で組成物を精製することによって調製することができる。

【0048】

適した精製技術は、公知であり、例えば限外濾過、逆浸透、イオン交換及びこれらの組み合わせである。

上記の優先順の観点から、好ましい組成物は、以下の特性；

(i) 20 における100 cpより低い粘度；

(ii) 組成物が、10 μmより小さい平均細孔の大きさ (mean pore size) を有するフィルターを通して濾過されている；そして

(iii) 顔料に結合したものを除く、組成物の合計重量に対して、5000重量 ppm (parts per million) より低い二価及び三価の金属イオンの合計濃度；

を有する。

【0049】

好ましくは組成物は、インク又は液体染料濃縮物、更に好ましくはインクジェット印刷機における使用に適したインクである。

これらの組成物は、これらが圧電式インクジェット印刷機における使用だけでなく、更に熱式及び連続式インクジェット印刷機においても適しているという利益を有する。このような組成物は、僅かな拡散の傾向しか伴わずに、被印刷物上に分離した液滴を形成する。優れた印刷品質及び隣り合って印刷された色間の、あったとしても僅かなにじみを伴なう、結果としての鮮明なイメージを得ることができる。更に組成物は、良好な保存安定性、耐水及び耐光堅牢性、良好な光沢並びに耐摩擦性を示す。

【0050】

インクジェット印刷機は、好ましくは組成物を、小さいノズルを通して被印刷物上に噴出される液滴の形態で、被印刷物上に適用する。好ましいインクジェット印刷機は、圧電式インクジェット印刷機及び熱式インクジェット印刷機である。熱式インクジェット印刷機において、プログラムされた熱のパルスが、貯蔵器中の組成物にノズルに隣接した抵抗器によって適用され、これによって組成物が小さい液滴の形態で被印刷物及びノズル間の相対的な動きの中で、被印刷物に向かって噴出されることを起こす。圧電式インクジェット

印刷機においては、小さい結晶の振動がノズルからの組成物の噴出を起こす。国際特許出願公開W O 0 0 / 4 8 0 3 8 及びW O 0 0 / 5 5 0 8 9 において、圧電技術の新しい形態が記載され、ここで、インクは、インク噴出ノズル容器から、噴出ノズル容器からのインクの液滴の噴出のために、容器の噴出ノズルに対して移動するパドル又はプランジャーに接続された電子機械式作動機を使用して噴出される。

【 0 0 5 1 】

被印刷物は、好ましくは紙、プラスチック、又は織物生地 (t e x t i l e m a t e r i a l)、更に好ましくは紙、オーバーヘッドプロジェクターのスライド又は織物生地、特に紙である。

【 0 0 5 2 】

好ましい紙は、普通紙、塗被紙又は酸性、アルカリ性若しくは中性の特質を有することができる処理紙である。最も好ましい被印刷物は塗被紙である。

本発明の第 2 の側面は：

(a) ポリエチレンオキシドセグメント (単一または複数) を含んでなる、水散逸性ポリエステル；

(b) 自己分散性顔料又は分散剤で被覆された顔料；

(c) 水；及び

(d) 水混和性溶媒；

を含んでなる組成物を提供する。

【 0 0 5 3 】

ポリエチレンオキシドセグメント (単一または複数) を含んでなる水散逸性ポリエステル (成分 (a)) は、好ましくは本発明の第 1 の側面において記載されたように調製される。

【 0 0 5 4 】

好ましくは水散逸性ポリエステルは、本発明の第 1 の側面における好ましいものである。自己分散性顔料又は分散剤で被覆された顔料 (成分 (b)) は、液体中に混合した場合いかなる付加的な分散剤の添加もなしで分散することが可能な無機又は有機顔料であることができる。付加的な分散剤は、顔料の分散性を改良するために所望により加えることができる。

【 0 0 5 5 】

好ましい顔料の種類は、本発明の第 1 の側面において好ましいものである。

好ましくは自己分散性顔料又は分散剤で被覆された顔料は、イオン性基、例えばアニオン性及び / 又はカチオン性基をその表面に保持する。アニオン性基は、好ましくはカルボン酸、スルホン酸又はホスホン酸基を含んでなる。カチオン性基は、好ましくは第四アンモニウム基を含んでなる。分散剤で被覆された顔料は、R o h m a n d H a a s によって A c r y j e t の商標名で、例えば A c r y J e t ^{T M} 黒 - 3 5 7、橙 - 5 7、マゼンタ - 1 2 7、黄 - 1 5 4 7、緑 - 3 6 7、シアン - 1 5 7 及び黄 - 7 4 7 で市販されている。自己分散性顔料は、C a b o t によって C A B - O - J E T ^{T M} の商標名で、例えば C A B - O - J E T ^{T M} I J X 2 6 6 D、C A B - O - J E T ^{T M} I J X 2 7 3 B、C A B - O - J E T ^{T M} I J X 3 1 8、C A B - O - J E T ^{T M} I J X 1 5 7 で市販されている。

【 0 0 5 6 】

インクジェット印刷に使用される場合、顔料の粒子の大きさは、受容可能なインクを達成することにおいて重要である。従って、顔料が約 5 ないし 5 0 0 n m、更に好ましくは 5 ないし 2 0 0 n m の平均の粒子の大きさを有することが好ましい。然しながら、インクジェット印刷機のノズルの直径によっては、この範囲外の粒子の大きさを使用することができる。

【 0 0 5 7 】

好ましい水混和性溶媒は、本発明の第 1 の側面の通りである。

好ましくは水混和性溶媒は、2 種類又はそれより多い、特に 2 ないし 8 種類の水混和性溶

10

20

30

40

50

媒を含んでなる。

【0058】

本発明の第2の側面による組成物は、成分(a)、(b)、(c)及び(d)をいかなる順序でも又は同時に混合することによって調製することができる。適した混合技術は、当技術において公知であり、例えば全ての成分のかきまぜ、練磨、混練、超音波処理及び/又は攪拌である。好ましくは成分(a)、(b)、(c)及び(d)は、安定性を確保し、そして凝集を回避する条件下でいっしょに混合される。組成物の好ましいpHは、5ないし11、更に好ましくは5.5ないし8である。

【0059】

好ましくは本発明の第2の側面の組成物は：

(i) 0.1ないし20部、更に好ましくは0.1ないし10部、特に0.1ないし5部の成分(a)；

(ii) 0.1ないし20部、更に好ましくは0.1ないし10部、特に0.1ないし5部の成分(b)；

(iii) 0.1ないし99.7部、更に好ましくは40ないし90部、特に60ないし80部の成分(c)；

(iv) 0.1ないし99.7部、更に好ましくは10ないし60部、特に20ないし40部の成分(d)；

を含んでなり、ここにおいて全ての部は重量により、そして(i)+(ii)+(iii)+(iv)の重量部が合計100となる。

【0060】

成分(a)、(b)、(c)及び(d)に加えて、本発明の第2の側面の組成物は、所望により殺生物剤、例えばProxel GXL (ProxelはAvecia Limitedの商標名)又はKathon (KathonはRohm and Haasの商標名)、殺真菌剤、レオロジー剤、例えば蠟(例えば蜜蠟)、粘土(例えばベントナイト)、IR吸収剤、又は蛍光増白剤、例えばC.I. Fluorescent Brightener 179及び/又はUV吸収剤、例えばヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールのような他の成分を含有する。更に組成物は、所望により表面活性剤、湿潤剤及び/又は乳化剤、例えばMcCutcheon's Emulsifiers and Detergents 1996 International Edition中に又はSurfactants Europa 3rd Edition 1996中に記載されているものを含有し、これらのそれぞれは、本明細書中において援用される。染料も、所望する場合色調を変化するために更に組成物に加えることができる。

【0061】

好ましくは本発明の第2の側面の組成物は、水非混和性溶媒を含まず、組成物がベンジルアルコールを含まないことが特に好ましい。

好ましくは本発明の第1の側面の方法において使用される組成物及び本発明の第2の側面による組成物は、ポリウレタンを含まない。

【0062】

本発明の第2の側面の組成物の粘度は、好ましくは20において、100cpより低く、更に好ましくは50cpより低く、特に20cpより低く、更に特に15cpより低く、そして最も好ましくは10cpより低い。

【0063】

好ましくは本発明の第2の側面の組成物は、10mmより小さい、好ましくは5mmより小さい、更に好ましくは2mmより小さい、特に0.5mmより小さい平均の細孔の大きさを有するフィルターを通して濾過されている。この方法により、さもなければインクジェット印刷機の微細なノズルを閉塞することができる粒子状物質が除去される。

【0064】

本発明の第2の側面の組成物は、好ましくは顔料に結合したものを除いて、組成物の合計重量に対して、5000より低い、更に好ましくは1000より低い、特に100より低

10

20

30

40

50

い、更に特に20重量ppmより低い二価及び三価金属イオンの合計濃度を有する。この型の純粋な組成物は、高純度の成分を使用することによって及び/又はこれが調製された後で組成物を精製することによって調製することができる。

【0065】

適した精製技術は、公知であり、例えば限外濾過、逆浸透、イオン交換及びこれらの組み合わせである。

上記の優先順の観点から、本発明の第2の側面の好ましい組成物は、以下の特性；

(i) 20 における100cpより低い粘度；

(ii) 組成物が、10 μ mより小さい平均細孔の大きさを有するフィルターを通して濾過されている；そして

10

(iii) 顔料に結合したものを除く、組成物の合計重量に対して、5000重量ppmより低い二価及び三価の金属イオンの合計濃度；

を有する。

【0066】

好ましくは本発明の第2の側面の組成物は、インク又は液体染料濃縮物、更に好ましくはインクジェット印刷機における使用に適したインクである。

本発明による組成物は、これらが圧電式インクジェット印刷機における使用だけでなく、更に熱式及び連続式インクジェット印刷機においても適しているという利益を有する。このような組成物は、僅かな拡散の傾向しか伴わずに、被印刷物上に分離した液滴を形成する。優れた印刷品質及び隣り合って印刷された色間の、あったとしても僅かなにじみを伴う、結果としての鮮明なイメージを得ることができる。更に組成物は、良好な保存安定性、耐水及び耐光堅牢性、良好な光沢並びに耐摩擦性、そして酸性及びアルカリ性の両方の蛍光ペンに対する堅牢性を示す。

20

【0067】

本発明の第3の側面は、本発明の第2の側面に記載された通りの組成物で、又は本発明の第1の側面に記載された通りの方法によって印刷された被印刷物、特に紙、オーバーヘッドプロジェクターのスライド、織物生地、プラスチック、ガラス及び金属を提供する。

【0068】

本発明の第4の側面は、容器及び組成物を含んでなるインクジェット印刷機用カートリッジを提供し、ここにおいて組成物は容器内にあり、そして組成物は本発明の第1及び第2の側面において記載された通りである。

30

【0069】

本発明は、ここに実施例によって説明のみされるものである。全ての部及びパーセントは、他に規定されない限り重量による。

実施例 1

水散逸性ポリエステルの調製

【0070】

【表 1】

モノマー	略語	重量(g)
段階1		
ジエチレングリコール	A	273.6
ネオペンチルグリコール (100%)	B	725
5-ソジオスルホイソフタル酸	C	432
イソフタル酸	D	850
Fastcat 4101	E	3
酢酸ナトリウム	F	8
水	G	11.5
1,6ヘキサジオール	H	400
メトキシポリエチレングリコール 750	I	400
段階2		
イソフタル酸	J	1025
Fastcat 4101	K	1

10

【0071】

20

段階1

反応器を、攪拌機、凝縮器及び窒素分散管で組み立てた。反応器を窒素で散布し、そして反応物AないしIを入れた。反応温度を170 に上昇し、そして反応物が攪拌可能になると直ぐに攪拌を開始した。約170 で反応が開始し、そして反応温度を170 から230 へ徐々に増加(約10 / 30分の速度で)することによって、カラムの頂部温度を100 に維持した。反応温度を、カラムの頂部温度が減少を示し、そして酸価が、 $< 3 \text{ mg (KOH) g}^{-1}$ になるまで230 に維持した。ヒドロキシ価を確認し、そして $280 \pm 5 \text{ mg (KOH) g}^{-1}$ であることを見出した。

【0072】

段階2

30

反応器を120 に冷却させ、そして成分J及びKを溶融した形態で加えた。反応温度を攪拌しながら200 に上昇し、そして反応温度を200 から230 に徐々に増加することによって、カラム頂部温度を100 に維持した。カラム頂部温度が落ち始めた時点で、真空を適用し、そして反応混合物の酸価及び粘度を時々試料採取(真空を窒素で破って)して、所望する終点が達成されるまで維持した。最終的な物質は、以下の特性を有する固体の樹脂である。

【0073】

【表2】

酸価 mgHOH/g (ジクロロメタン)	10
ヒドロキシル価 mgKOH/g	7.4
ICI C/P 熔融物粘度 (ポアズ)	
125°C	>500
150°C	>500
165°C	260
185°C	120
200°C	68
T _g 開始/°C	25

10

【0074】

実施例 2

二組の黄、マゼンタ及びシアンのインクジェット用インクを、顔料分散物の範囲のAcryJet[®]に基づいて製造した。これらの組は、一つの組が実施例1のポリエステル樹脂を含むことにおいて異なっていた。

【0075】

20

Table 1 インクの処方

【0076】

【表3】

成分	樹脂無し (重量%)	樹脂有り (重量%)
顔料	3	3
ブチルグリコール	10	10
2-ピロリドン	4	4
グリセリン	10	10
Surfynol 465	1	1
実施例1のポリエステル	0	2
水	72	70

30

顔料: AcryJet[®] 122 マゼンタAcryJet[®] 747 黄AcryJet[®] 157 シアン。

【0077】

全てのインクを、0.45ミクロンのフィルターを通して濾過し、そしてある範囲の媒体の種類にEpson 660印刷機を使用して個々のブロック印刷物として印刷した。印刷物を二つに分割した。半分を暗所に保存し、他の半分を、B10092-3000 Watt Water Cooled Long Arc Xenon Lamp並びにホウケイ酸塩の内部フィルター及びソーダ石灰の外部フィルターを持つAtlas Ci 5000 Weatherometerに、16及び40%の相対湿度で100時間暴露した。これらの条件は、窓ガラスの背後の連続光への暴露を模倣する。

40

【0078】

耐光堅牢性を、暗所に保存した印刷物及びWeatherometerに暴露したものの吸光の差(E)を測定することによって決定した。結果を以下のTable 2に示す。

【0079】

Table 2 耐光安定性

50

【 0 0 8 0 】

【 表 4 】

媒体	耐光安定性 100時間後のΔE		
	Xerox 4024 Plain Paper	Epson Glossy Film	Epson Photo Paper
マゼンタ、ポリエステル無し	5.7	6.4	5.9
マゼンタ+ポリエステル	1.7	0.8	3.2
黄、ポリエステル無し	5.9	7.2	4.8
黄+ポリエステル	0.7	1.3	2
シアン、ポリエステル無し	5.2	9.5	4.9
シアン+ポリエステル	3.6	1.7	3.3

10

【 0 0 8 1 】

100時間の暴露後の光学密度の変化(ΔE)が大きければ大きいほど、印刷物の耐光堅牢性はそれだけ不良となる。従って、全ての三つのインク中のポリエステルの存在は、三つの異なった媒体上の全ての三つのインクの耐光堅牢性を改良した。

【 0 0 8 2 】

20

実施例 3

実施例 2 のインクを、Epson Glossy Film上にブロック印刷し、そして乾燥させた。耐摩擦性を、親指を印刷物に当て、そして横方向にこすることによって決定した。良好は、移動がないか又は印刷されていない部分への限られたインクの移動に等しく、不良は、有意な移動に等しい。

【 0 0 8 3 】

Table 3 耐摩擦性及び光沢

【 0 0 8 4 】

【 表 5 】

Epson Glossy Film	耐摩擦性	光沢—入射光の角度		
		20°	60°	85°
マゼンタ (AcryJet ^R 122)	不良	30	45	60
マゼンタ+ポリエステル	良好	45	65	93
黄 (AcryJet ^R 747)	不良	22	47	64
黄+ポリエステル	良好	46	50	91
シアン (AcryJet ^R 157)	不良	28	49	62
シアン+ポリエステル	良好	48	52	91

30

40

【 0 0 8 5 】

水散逸性ポリエステルを含んでなるこれらのインクの耐摩擦性及び光沢は、ポリエステルの欠くインクに比べて優れている。

実施例 4

二組の黄、マゼンタ、シアン及び黒のインクジェット用インクを、感応化された(functionalised)自己分散性着色顔料の範囲のCAB-O-JETTMに基づいて製造した。これらの組は、一つの組が実施例 1 のポリエステルを含有することにおいて異なっていた。

【 0 0 8 6 】

Table 4 インクの処方

50

【 0 0 8 7 】

【 表 6 】

成分	全成分、固体の重量%							
CAB-O-JET™ IJX 266D マゼンタ	4				4			
CAB-O-JET™ IJX 273B 黄		3				3		
CAB-O-JET™ IJX 318 シアン			3				3	
CAB-O-JET™ IJX 157 黒				4				4
ブチルグリコール	10	10	10	10	10	10	10	10
2-ピロリドン	4	4	4	4	4	4	4	4
グリセリン	10	10	10	10	10	10	10	10
Surfynol 465	1	1	1	1	1	1	1	1
ポリエステル	0	0	0	0	5	5	5	5
水	71	72	72	71	66	67	67	66

10

【 0 0 8 8 】

全てのインクを、0.45ミクロンのフィルターを通して濾過し、そして個々のブロック印刷物として、Epson Glossy Photo Paperに、Epson 900印刷機を使用して印刷した。印刷物を二つに分割した。半分を暗所に保存し、そして他の半分を、1ppmのオゾンに、40及び50%の相対湿度で、Hamden Test Equipment Ozone Model 903を使用して24時間暴露した。

20

【 0 0 8 9 】

耐オゾン性を、暗所に保存した印刷物及びオゾンに暴露したものの吸光の差(ΔE)を測定することによって決定した。結果を以下のTable 5に示す。

Table 5 耐オゾン性

【 0 0 9 0 】

【 表 7 】

30

顔料、インクの色	ΔE、オゾン中24時間 ポリエステル無し	ΔE、オゾン中24時間 ポリエステル有り
マゼンタ 266D	3.9	1.5
黄 273B	1.7	0.4
シアン 318	10.7	1.8
黒 157	0.7	0.7

【 0 0 9 1 】

オゾンに対する暴露後の光学密度の変化が大きければ大きいほど、印刷物の耐オゾン性はそれだけ不良となる。従ってポリエステルを含んでなるマゼンタ、黄及びシアンのインクは、水散逸性ポリエステルを欠く対応するインクより良好な耐オゾン性を表示する。

40

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
28 February 2002 (28.02.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/16512 A1

- (51) International Patent Classification: **C09D 11/00**
- (21) International Application Number: PCT/GB01/03355
- (22) International Filing Date: 26 July 2001 (26.07.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
0020785.2 24 August 2000 (24.08.2000) GB
- (71) Applicant (for all designated States except US): **AVECIA LIMITED** [GB/GB], Hexagon House, Blackley, Manchester M9 8ZS (GB).
- (72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants (for US only): **CORDWELL, Richard, John** [GB/GB], P.O. Box 42, Hexagone House, Blackley, Manchester M9 8ZS (GB). **COTTRELL, David** [GB/GB], Hexagon House, P.O. Box 42, Blackley, Manchester M9 8ZS (GB). **EWING, Paul, Nicholas** [GB/GB], Hexagon House, P.O. Box 42, Blackley, Manchester M9 8ZS (GB). **MAHON, Paul, Francis** [GB/GB], Hexagon House, P.O. Box 42, Blackley, Manchester M9 8ZS (GB). **YEATES, Stephen, George** [GB/GB], Hexagon House, P.O. Box 42, Blackley, Manchester M9 8ZS (GB).
- (74) Agents: **MAYALL, John** et al., Intellectual Property Group, Avecia Limited, Hexagon House, Blackley, P.O. Box 42, Manchester M9 8ZS (GB).
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZB), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BI, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:
— with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/16512 A1

(54) Title: PROCESS FOR INK-JET PRINTING AND COMPOSITIONS FOR INK-JET PRINTING

(57) Abstract: A process for ink-jet printing an image on a substrate comprising applying thereto a composition comprising: (a) a water-dissipatable polyester comprising polyethylene oxide segment(s); (b) pigment; (c) water; and (d) water miscible solvent and a composition comprising a self dispersible pigment or a pigment coated with a dispersant.

WO 02/16512

PCT/GB01/03355

PROCESS FOR INK-JET PRINTING AND COMPOSITIONS FOR INK-JET PRINTING

This invention relates to a process for ink-jet printing, compositions for ink-jet printing, substrates printed using the process or composition and to ink-jet printer cartridges.

5 Ink-jet printing involves printing an image onto a substrate using ink droplets ejected through a fine nozzle onto a substrate without bringing the fine nozzle into contact with the substrate.

10 There are many demanding performance requirements for colorants and inks used in ink-jet printing. For example they desirably provide sharp, non-feathered images having good water-fastness, light-fastness and optical density. The inks are often required to dry quickly when applied to a substrate to prevent smudging, but they should not form a crust which would block the tip of the fine nozzle and impede the printing process. The inks should also be stable to storage over time without decomposing or forming a precipitate which could also block the fine nozzle.

15 Thermal and piezoelectric ink-jet printers are widely used, thus there is a need for inks, suitable for use in both types of printers, having high colour strength and giving images having a high light-fastness and water-fastness when printed on a typical substrate.

20 A particular problem for photorealistic quality printing is that of light-fastness. Prints are often exposed to daylight for long periods and there is a need for the image to have as good lightfastness as possible. The use of pigments in this area is perceived to offer enhanced light-fastness but often at the expense of poor physical image durability (rub fastness) and gloss. This invention relates to an ink-jet printing process using pigment formulations which leads to improvements in the light-fastness, gloss and/or rub fastness of ink-jet prints.

25 According to the present invention there is provided a process for ink-jet printing an image on a substrate comprising applying thereto a composition comprising:

- (a) water-dissipatable polyester comprising polyethylene oxide segment(s);
- (b) pigment;
- (c) water; and
- (d) water miscible solvent.

30 The water-dissipatable polyester can be prepared using conventional polymerisation procedures known to be effective for polyester synthesis. Thus, it is well known that polyesters contain carbonyloxy (i.e. -C(=O)-O-) linking groups and may be prepared by a condensation polymerisation process in which an acid component (including ester-forming derivatives thereof) is reacted with a hydroxyl component. The acid component may be selected from one or more polybasic carboxylic acids, e.g. di- and tri-carboxylic acids or ester-forming derivatives thereof, for example acid halides, anhydrides or esters. The hydroxyl component may be one or more polyhydric alcohols or phenols (polyols), for

WO 02/16512

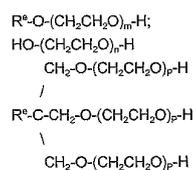
PCT/GB01/03355

2

desired, a proportion of carbonylamino linking groups -C(=O)-NH- (i.e. amide linking groups) by including an appropriate amino functional reactant as part of the "hydroxyl component"; such as amide linkages. The reaction to form a polyester may be conducted in one or more stages. It is also possible to introduce in-chain unsaturation into the polyester by, for example, employing as part of the acid component an olefinically unsaturated dicarboxylic acid or anhydride.

The polyethylene oxide segments, may be within the polyester backbone (i.e. in-chain incorporation) and/or as chain-pendant or terminal groups. Such groups may act to contribute to the dispersion stability or even water-solubility of the polyester. Their presence in the water dissipatable polyester can allow a much greater range of formulations based on the present invention to be made. In particular water dissipatable polyesters containing these groups may aid the colloidal stability of the composition of the present invention, especially in the presence of polyelectrolytes. The presence of these groups in the water dissipatable polyester can also enables compositions of low viscosity to be made more easily.

Polyethylene oxide chains may be introduced into the polyester during its synthesis by using as part of the hydroxyl component, ethylene oxide-containing mono, di or higher functional hydroxy compounds, especially polyethylene glycols and alkyl ethers of polyethylene glycols, examples of which include:



wherein R^a is C₁₋₂₀-alkyl, preferably C₁₋₄-alkyl, more preferably methyl; m is 1 to 500 (preferably 3 to 50), n is 3 to 500 (preferably 3 to 50); and p is 1 to 100 (preferably 3 to 50).

Alternately the polyethylene oxide chains may be introduced into the polyester during its synthesis by using an amine ended polyethylene glycol such as Jeffamine[®] M1000 from Huntsman. Most preferably the polyethylene oxide segment(s) is derived from methoxy polyethylene glycol preferably wherein m is in the range from 5 to 50.

A small segment of a polyethylene oxide chain could be replaced by a propylene oxide or butylene oxide chain in such non-ionic groups, but should still contain ethylene oxide as a major part of the chain.

The polyethylene oxide chain content should preferably not exceed 25% by weight and more preferably should not exceed 15% by weight, based on the total weight of the polyester, in order to avoid unacceptable water-sensitivity. Therefore the water-dissipatable

WO 02/16512

PCT/GB01/03355

3

polyester preferably comprises 0.1 to 25% by weight, more preferably 0.1 to 15% by weight of the polyethylene oxide segment based on the total weight of polyester.

Preferably the water dissipatable polyester further comprises ionised carboxy and/or sulphonate groups.

5 Polyesters bearing ionised sulphonate groups may be prepared by using at least one monomer having two or more functional groups which will readily undergo an ester condensation reaction (e.g. carboxyl groups, hydroxyl groups or esterifiable derivatives thereof) and one or more sulphonate groups (for subsequent neutralisation after polyester formation) or ionised sulphonate groups (i.e. neutralisation of the sulphonate groups already having been effected in the monomer) in the synthesis of the polyester. In some cases it is not necessary to neutralise sulphonate groups since they may be sufficiently strong acid groups as to be considerably ionised in water even without the addition of base. Often, the sulphonate or ionised sulphonate containing monomer is a dicarboxylic acid monomer having at least one ionised sulphonate substituent thereby avoiding any need to effect neutralisation subsequent to polyester formation. Alternatively, alkyl carboxylic acid ester groups may be used in place of the carboxylic acid groups as ester-forming groups. Such a monomer will therefore be part of the acid component used in the polyester synthesis.

20 Preferred polybasic carboxylic acids which can be used to form the polyester have two or three carboxylic acid groups. For example, one can use C₄ to C₂₀ aliphatic, alicyclic and aromatic compounds having two or more carboxy groups and their ester forming derivatives (e.g. esters, anhydrides and acid chlorides), and dimer acids such as C₃₆ dimer acids. Specific examples include adipic acid, fumaric acid, maleic acid, succinic acid, itaconic acid, sebacic acid, nonanedioic acid, decanedioic acid, 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid, 1,3-cyclohexanedicarboxylic acid, 1,2-cyclohexane dicarboxylic acid, terephthalic acid, isophthalic acid, phthalic acid and tetrahydrophthalic acid and their acid chlorides. Anhydrides include succinic, maleic, phthalic and hexahydrophthalic anhydrides.

30 Preferred polyols which can be used to form the polyester include those having from 2 to 6, more preferably 2 to 4 and especially 2 hydroxyl groups per molecule. Suitable polyols having two hydroxy groups per molecule include diols such as 1,2-ethanediol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, 2,2-dimethyl-1,3-propanediol (neopentyl glycol), the 1,2-, 1,3- and 1,4-cyclohexanediols and the corresponding cyclohexane dimethanols, diethylene glycol, dipropylene glycol, and diols such as alkoxyated bisphenol A products, e.g. ethoxyated or propoxyated bisphenol A. Suitable polyols having three hydroxy groups per molecule include triols such as trimethylolpropane (1,1,1-tris(hydroxymethyl)ethane). Suitable polyols having four or more hydroxy groups per molecule include pentaerythritol (2,2-bis(hydroxymethyl)-1,3-propanediol) and sorbitol (1,2,3,4,5,6-hexahydroxyhexane).

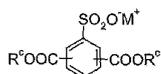
40 Compounds having two or more groups which readily undergo an ester condensation reaction and have one or more sulphonate groups are dicarboxylic acid

WO 02/16512

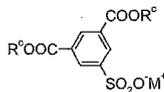
PCT/GB01/03355

4

monomers having at least one ionised sulphonate group. Examples of such compounds are aromatic dicarboxylic acids having an ionised sulphonate group, for example those of the formula:



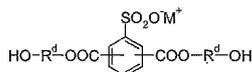
- 5 wherein M is a cation (preferably sodium, lithium or potassium)-, and each R^c independently is H, a cation or C₁₋₄-alkyl (preferably methyl or ethyl). Preferred compounds of the above formula are of formula:



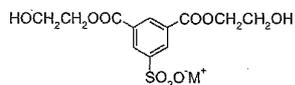
- 10 wherein M and R_c are as defined above. Particularly preferred is the mono sodium salt (one R^c is H, the other is Na), this material being known as sodio-5-sulphoisophthalic acid (SSIPA).

Other useful compounds which have two or more groups which readily undergo an ester condensation reaction and have one or more sulphonate groups are dihydroxy monomers having at least one sulphonate group, especially those of the formula:

15



wherein M is as hereinbefore defined above and each R^d independently is alkylene, preferably C₂₋₄-alkylene. Preferred compounds of the above formula are:



20

wherein M is as hereinbefore defined.

- 25 Polyesters bearing ionised carboxy groups can be prepared by various means. For example, if the hydroxyl component of the reactants is stoichiometrically in excess of the acid component, a hydroxyl-terminated polyester can be formed, which may be subsequently converted to a carboxy terminated polyester by wholly or partially reacting the hydroxyl groups with an appropriate reagent (e.g. an acid anhydride or a dicarboxylic acid). Alternatively, terminal carboxy functionality may be directly introduced by employing an appropriate stoichiometric excess of the acid component reactants. In another alternative, chain-pendant carboxy groups may be introduced by using reagents such as dimethylol

WO 02/16512

PCT/GB01/03355

5

propionic acid (DMPA) since if appropriate reaction conditions are employed (e.g. polymerisation temperature below 150°C) the hindered carboxy group thereof does not take part to any significant extent in the ester-forming reactions during the polyester synthesis and the DMPA effectively behaves as a simple diol. Chain-pendant and/or terminal carboxy groups could also be introduced by employing a tri- or higher functionality carboxylic acid or anhydride in the polyester synthesis, for example, trimellitic acid or anhydride. Combinations of the above procedures could also be used. It is thus seen that terminal or side-chain carboxy groups or both can be introduced as desired. These can be fully or partially neutralised with an appropriate base to yield ionised carboxy groups. The counter ions used may be as for the ionised sulphonate groups described above (apart from H⁺ since the carboxylic acid groups themselves are normally insufficiently ionised to provide a significant amount of ionised carboxy groups - although F substituents would increase acid strength), with alkali metal ions such as Na⁺, Li⁺ and K⁺ again being particularly preferred, and ammonium and organic amine derived cations less preferred because some have an undesirable odour.

The amount of ionised sulphonate and/or carboxy groups present in the polyester should be sufficient to provide or contribute to water-dissipatability of the polyester, although it should not be so high as to render the resulting polyester unacceptably water-sensitive. This amount will depend, inter alia, on factors such as the hydrophilicity/hydrophobicity of units provided by other monomers in the polyester synthesis or any surfactants (if used), and also the relative proportions of ionised sulphonate/carboxy groups. With regard to the last mentioned point, ionised sulphonate groups are more effective at providing or contributing to water-dissipatability than ionised carboxy groups and so can be used at considerably lower levels in comparison to ionised carboxy groups.

If the polyester is wholly or predominantly sulphonate stabilised (by which is meant the water dissipatability-providing groups are provided wholly or predominately by ionised sulphonate groups). The ionised sulphonate group content is preferably within the range from 7.5 to 100 milliequivalents (more preferably 10 to 75 milliequivalents and particularly 11 to 56 milliequivalents) per 100 g of polyester. When using SSIPA as the monomer for providing the ionised sulphonate groups, the amount of this monomer used in the polyester synthesis, based on the weight of all the monomers used in the polyester synthesis, will usually be within the range from 2 to 20% by weight (more usually 3 to 15% by weight). The carboxylic acid value (AV) of the polyester which is predominantly sulphonate stabilised, i.e. an AV based on the carboxylic acid groups only (i.e. excluding sulphonate groups) will generally be within the range of from 0 to 100 mgKOH/g, more preferably 0 to 50 mgKOH/g, especially 0 to 25 mgKOH/g, more especially 0 to 10 mgKOH/g.

If the polyester is predominantly stabilised by ionised carboxy groups, the carboxylic acid value AV of the polyester is preferably within the range of from 20 to 140 mgKOH/g (more preferably 30 to 100 mgKOH/g).

WO 02/16512

PCT/GB01/03355

6

Usually, the polyester is either predominantly sulphonate-stabilised or predominantly carboxylate stabilised (preferably the former).

5 The water-dissipatable polyester preferably has a number average molecular weight (ie) Mn of up to 30,000. The Mn is preferably in the range from 500 to 30,000, more preferably 1,000 to 25,000, especially 2,000 to 20,000. These Mn lead to particularly good storage stability for the resultant inks. The measurement of Mn is well known to those skilled in the art, and may for example be effected using gel permeation chromatography in conjunction with a standard polymer such as polystyrene or polymethylmethacrylate of known molecular weight.

10 The water-dissipatable polyester preferably has a hydroxyl number of from 0 to 225mg KOH/g, more preferably 0 to 125mg KOH/g, especially from 0 to 50mgKOH/g. In alternative embodiments the hydroxyl number is from 10 to 350mg KOH/g or 10 to 200mg KOH/g.

15 The Tg of the water-dissipatable polyester (i.e. the temperature at which the polymer changes from a glassy, brittle state to a plastic, rubbery state) is preferably in the range -38°C to 105°C, more preferably -20 to 70°C, especially -10°C to 60°C.

The esterification polymerisation processes for making the polyesters for use in invention composition are known and need not be described here in more detail. Suffice to say that they are normally carried out in the melt using catalysts, for example a tin-based catalyst, and with the provision for removing any water or alcohol formed from the condensation reaction.

20 The water-dissipatable polyester may be dissipated in water by adding the solidified melt directly into water. The solidified melt is preferably in a form such as flake (which can often be obtained directly from the melt) or comminuted solid (obtained for example by grinding). Alternatively, water can be added directly to the hot polyester melt until the desired solids content/viscosity is reached. Still further, the polyester may be dissipated in water by adding an aqueous pre-dissipation (or organic solvent solution) of the polyester to the water phase.

30 The water-dissipatable polyesters normally do not need an external surfactant when being dissipated into water, although such surfactants may be used to assist the dissipation if desired and in some cases can be useful in this respect because additional surfactants reduce the required amount of dissipating groups (i.e. sulphonate, and polyethylene oxide chains).

35 The water-dissipatable polyester may also be formed by performing free radical polymerisation of olefinically unsaturated monomers in the presence of a polyester. This gives what could be called a polyester-acrylic hybrid. Olefinically unsaturated monomers which can be used include olefinically unsaturated carboxy functional monomers, e.g. acrylic acid, methacrylic acid, fumaric acid, itaconic acid and β -carboxyethyl acrylate; olefinically unsaturated monomers which are free from carboxy and hydroxy groups, e.g. 1,3-butadiene, isoprene, styrene, vinylidene halides, vinylidene esters and esters of acrylic acid and

40

WO 02/16512

PCT/GB01/03355

7

methacrylic acid, e.g. methyl (meth) acrylate, ethyl (meth)acrylate n-butyl (meth)acrylate and 2-ethyl hexyl (meth)acrylate; and olefinically unsaturated monomers having a hydroxy group e.g. N-methylol (meth)acrylamide and hydroxy C₂₋₈-alkyl esters of (meth)acrylic acid. If the polyester has been prepared using a component which has unsaturation therein, e.g. fumaric acid, maleic acid or muconic acid or allyl-containing dihydroxy or dicarboxy compounds, the product from the polyesterification reaction will have unsaturation incorporated into its structure which can take part in the free radical polymerisation to give a graft copolymer. The free radical polymerisation processes use a free-radical generating initiator system such as (for example) the redox radical initiator system tertiary butylhydroxide/isoascorbic acid and will take place in the aqueous phase, rather than in the melt. However, excessive amounts of acrylic polymer (whether formed in the presence of polyester which has unsaturation or is free from unsaturation) often leads to a deterioration in ink properties and it is preferred that no acrylic polymer is present or, if its is present, the amount is less than 40%, preferably less than 30%, more preferably less than 10% by weight relative to the weight of polyester.

Preferably the polyester is free from urethane groups.

The pigment (component (b)) is preferably a water-insoluble colorant, preferably inorganic or more preferably organic. Preferred inorganic pigments include titanium dioxide, zinc oxide, zirconium oxide, chromium oxide, iron oxide and combinations thereof.

Preferred organic pigments include phthalocyanine, anthraquinone, perinone, indigoid, perylene, azo, carbon black, carbon black pigments carrying ionic groups, azomethine, condensed ring pigments and pigments as mentioned in the Colour Index International, Third Edition (1982) Pigments and Solvent dyes, pages 10 to 143, which are incorporated herein by reference thereto. Preferred pigments are yellow, red, orange, green, violet, indigo, white, blue, or black organic and/or inorganic pigments. In particular it has been found that when using a coloured pigment (ie not black) the light-fastness of prints prepared using the inks is greatly improved. This improvement is particularly noticeable with coloured inorganic and/or organic pigments other than black pigments, for example yellow, red, orange, green, violet, indigo and blue pigments which tend to have lower light-fastness than black pigments.

When used in ink-jet printing the particle size of the pigment is important in achieving an acceptable ink. Thus, it is preferred that the pigment has a mean particle size of from about 5 to 500 nm, more preferably of from 5 to 200 nm. However particle sizes outside of this range may be used, depending on the diameters of the ink-jet printer nozzle.

The pigment is preferably either a self dispersable pigment or a pigment coated with a dispersant.

Preferably the pigment carries ionic groups on its surface, for example anionic and/or cationic groups. The anionic groups preferably comprise carboxylic, sulphonic or phosphonic acid groups. The cationic groups preferably comprise a quaternary ammonium groups. Pigment dispersions of this type are marketed by Rohm and Haas under the Acryjet

WO 02/16512

PCT/GB01/03355

8

trademark, for example AcryJet™ black-357, orange-57, magenta-127, yellow-1547, green-367, cyan-157 and yellow-747.

An alternative approach to obtaining stable dispersions is to use an external stabilising agent.

5 The pigment used in the composition of the present invention optionally comprises a mixture of two or more pigments. Pigments are present in any effective amount in the composition, preferably from 0.1 to 20 percent, more preferably 0.1 to 10 percent, especially 0.1 to 5 percent by weight of the composition.

10 Suitable water-miscible organic solvents include methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, tert-butanol, isobutanol, dimethylformamide, dimethylacetamide, acetone, diacetone alcohol, tetrahydrofuran, dioxane, ethylene glycol, propylene glycol, butylene glycol, pentylene glycol, hexylene glycol, diethylene glycol, thiodiglycol, polyethylene glycol, polypropylene glycol, glycerol, 1,2,6-hexanetriol, 2-methoxyethanol, 2-(2-methoxyethoxy)ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy) ethanol, 2-(2-
15 butoxyethoxy)ethanol, 3-butoxypropan-1-ol, 2-[2-(2-methoxyethoxy)-ethoxy]ethanol, 2-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]ethanol, optionally substituted pyrrolidones, sulpholane and mixtures containing two or more of the aforementioned water-miscible organic solvents. Preferred water-miscible organic solvents are tetrahydrofuran, dioxane, ethylene glycol, propylene glycol, butylene glycol, pentylene glycol, hexylene glycol, glycerol, optionally substituted pyrrolidones, and sulpholane.

20 Preferably the water miscible solvent comprises a mixture of 2 or more, especially from 2 to 8, water miscible solvents.

The compositions according to the present invention may be prepared by combining components (a), (b), (c) and (d) in any order or simultaneously. Suitable combining
25 techniques are well known in the art, for example agitation, grinding, milling, ultrasonication and/or stirring of all the components. Preferably components (a), (b), (c) and (d) are combined together under conditions which retain stability and avoid flocculation. The preferred pH of the composition is from 5 to 11, more preferably of from 5.5 to 8.

Preferably the composition comprises:

- 30 (i) from 0.1 to 20 parts, more preferably 0.1 to 10 parts, especially 0.1 to 5 parts of component (a);
(ii) from 0.1 to 20 parts, more preferably 0.1 to 10 parts, especially 0.1 to 5 parts of component (b);
(iii) from 0.1 to 99.7 parts, more preferably 40 to 90 parts, especially 60 to 80 parts of component (c); and
35 (iv) from 0.1 to 99.7 parts, more preferably 10 to 60 parts, especially 20 to 40 parts of component (d);

wherein all the parts are by weight and the parts by weight of (i) + (ii) + (iii) + (iv) add up to 100.

WO 02/16512

PCT/GB01/03355

9

In addition to components (a), (b) (c) and (d) the composition optionally contains other components, such as a biocide, for example Proxel GXL (Proxel is a trade mark of Avecia Limited) or Kathon (Kathon is a trade mark of Rohm and Haas), a fungicide, a rheological agent, e.g. a wax (e.g. beeswax), a clay (e.g. bentonite), an IR absorber, or a fluorescent brightener, for example C.I. Fluorescent Brightener 179 and/or UV absorber, for example hydroxy phenylbenzotriazole. Furthermore the compositions optionally contain a surface active agent, wetting agent and/or an emulsifier, for example those described in McCutcheon's Emulsifiers and Detergents 1996 International Edition or in Surfactants Europa 3rd Edition 1996 each of which is incorporated herein by reference. Dyes may also be added to the composition if desired to alter the shade.

Preferably the composition is free from water immiscible solvents, it is especially preferred that the composition is free from benzyl alcohol.

The viscosity of the composition is preferably less than 100cp, more preferably less than 50cp, especially less than 20cp, more especially less than 15cp and most preferably less than 10cp at 20°C.

Preferably the composition has been filtered through a filter having a mean pore size below 10 mm, preferably below 5 mm, more preferably below 2 mm, especially below 0.5 mm. In this way particulate matter is removed which could otherwise block fine nozzles in an ink-jet printer.

The composition preferably has a total concentration of divalent and trivalent metal ions, other than those bound to the pigment, below 5000, more preferably below 1000, especially below 100, more especially below 20 parts per million by weight relative to the total weight of the composition. Pure compositions of this type may be prepared by using high purity ingredients and/or by purifying the composition after it has been prepared.

Suitable purification techniques are well known, for example ultrafiltration, reverse osmosis, ion exchange and combinations thereof.

In view of the preferences above, a preferred composition has the following characteristics;

- i) a viscosity less than 100 cp at 20°C;
- ii) the composition has been filtered through a filter having a mean pore size below 10 µm; and
- iii) a total concentration of divalent and trivalent metal ions, other than those bound to the pigment, below 5000 parts per million by weight relative to the total weight of the composition.

Preferably the composition is an ink or liquid dye concentrate, more preferably an ink suitable for use in an ink-jet printer.

These compositions have the advantage that they are suitable not only for the use in piezoelectric ink-jet printers but also in thermal and continuous ink-jet printers. Such compositions form discrete droplets on the substrate with little tendency for diffusing. Consequently sharp images with excellent print quality and little if any bleed between colours

printed side by side can be obtained. Furthermore the compositions show good storage stability, wet- and light- fastness, good gloss and rub resistance.

5 The ink-jet printer preferably applies the composition to the substrate in the form of droplets which are ejected through a small nozzle onto the substrate. Preferred ink-jet printers are piezoelectric ink-jet printers and thermal ink-jet printers. In thermal ink-jet printers, programmed pulses of heat are applied to the compositions in a reservoir by means of a resistor adjacent to the nozzle, thereby causing the compositions to be ejected in the form of small droplets directed towards the substrate during relative movement between the substrate and the nozzle. In piezoelectric ink-jet printers the oscillation of a small crystal causes ejection of the compositions from the nozzle. In WO 00/48938 and WO 00/55089 a new form of piezoelectric technology is described where ink is ejected from an ink ejection nozzle chamber utilizing an electromechanical actuator connected to a paddle or plunger which moves towards the ejection nozzle of the chamber for the ejection of drops of ink from the ejection nozzle chamber.

15 The substrate is preferably a paper, plastic, or textile material, more preferably a paper, an overhead projector slide or a textile material, especially paper.

Preferred papers are plain, coated or treated papers which may have an acid, alkaline or neutral character. Most preferably the substrate is a coated paper.

A second aspect of the invention provides a composition comprising:

- 20 (a) a water-dissipatable polyester comprising polyethylene oxide segment(s);
(b) a self dispersable pigment or a pigment coated with a dispersant;
(c) water; and
(d) water miscible solvent.

25 The water-dissipatable polyester comprising polyethylene oxide segment(s) (component (a)) is preferably prepared as described in the first aspect of the invention.

Preferred water-dissipatable polyesters are those preferred in the first aspect of the invention.

30 The self-dispersable pigment or pigment coated with a dispersant pigment (component (b)) may be an inorganic or organic pigment able to disperse on mixing in liquid without the addition of any additional dispersing agents. Additional dispersing agents can be optionally added to improve the dispersability of the pigment.

Preferred pigment types are those preferred in the first aspect of the invention.

35 Preferably the self dispersable pigment or pigment coated with a dispersant carries ionic groups on its surface, for example anionic and/or cationic groups. The anionic groups preferably comprise carboxylic, sulphonic or phosphonic acid groups. The cationic groups preferably comprise a quaternary ammonium groups. Pigments coated with dispersant are marketed by Rohm and Haas under the Acryjet trademark, for example AcryJet™ black-357, orange-57, magenta-127, yellow-1547, green-367, cyan-157 and yellow-747. Self dispersable pigments are marketed by Cabot under the CAB-O-JET™ trademark, for

WO 02/16512

PCT/GB01/03355

11

example CAB-O-JET™ IJX 266D, CAB-O-JET™ IJX 273B, CAB-O-JET™ IJX 318, CAB-O-JET™ IJX 157.

When used in ink-jet printing the particle size of the pigment is important in achieving an acceptable ink. Thus, it is preferred that the pigment has a mean particle size of from about 5 to 500 nm, more preferably of from 5 to 200 nm. However particle sizes outside of this range may be used, depending on the diameters of the ink-jet printer nozzle.

Preferred water miscible solvents are as in the first aspect of the invention.

Preferably the water miscible solvent comprises a mixture of 2 or more, especially from 2 to 8, water miscible solvents.

The compositions according to the second aspect of the invention may be prepared by combining components (a), (b), (c) and (d) in any order or simultaneously. Suitable combining techniques are well known in the art, for example agitation, grinding, milling, ultrasonication and/or stirring of all the components. Preferably components (a), (b), (c) and (d) are combined together under conditions which retain stability and avoid flocculation. The preferred pH of the composition is from 5 to 11, more preferably of from 5.5 to 8.

Preferably the composition of the second aspect of the invention comprises:

(i) from 0.1 to 20 parts, more preferably 0.1 to 10 parts, especially 0.1 to 5 parts of component (a);

(ii) from 0.1 to 20 parts, more preferably 0.1 to 10 parts, especially 0.1 to 5 parts of component (b);

(iii) from 0.1 to 99.7 parts, more preferably 40 to 90 parts, especially 60 to 80 parts of component (c); and

(iv) from 0.1 to 99.7 parts, more preferably 10 to 60 parts, especially 20 to 40 parts of component (d);

wherein all the parts are by weight and the parts by weight of (i) + (ii) + (iii) + (iv) add up to 100.

In addition to components (a), (b) (c) and (d) the composition of the second aspect of the invention optionally contains other components, such as a biocide, for example Proxel GXL (Proxel is a trade mark of Avecia Limited) or Kathon (Kathon is a trade mark of Rohm and Haas), a fungicide, a rheological agent, e.g. a wax (e.g. beeswax), a clay (e.g. bentonite), an IR absorber, or a fluorescent brightener, for example C.I. Fluorescent Brightener 179 and/or UV absorber, for example hydroxy phenylbenzotriazole. Furthermore the compositions optionally contain a surface active agent, wetting agent and/or an emulsifier, for example those described in McCutcheon's Emulsifiers and Detergents 1996 International Edition or in Surfactants Europa 3rd Edition 1996 each of which is incorporated herein by reference. Dyes may also be added to the composition if desired to alter the shade.

Preferably the composition of the second aspect of the invention is free from water immiscible solvents, it is especially preferred that the composition is free from benzyl alcohol.

WO 02/16512

PCT/GB01/03355

12

Preferably the composition used in the process of the first aspect of the present invention and the composition according to the second aspect of the present invention is free from polyurethanes.

5 The viscosity of the composition of the second aspect of the invention is preferably less than 100cp, more preferably less than 50cp, especially less than 20cp, more especially less than 15cp and most preferably less than 10cp at 20°C.

10 Preferably the composition of the second aspect of the invention has been filtered through a filter having a mean pore size below 10 mm, preferably below 5 mm, more preferably below 2 mm, especially below 0.5 mm. In this way particulate matter is removed which could otherwise block fine nozzles in an ink-jet printer.

The composition of the second aspect of the invention preferably has a total concentration of divalent and trivalent metal ions, other than those bound to the pigment, below 5000, more preferably below 1000, especially below 100, more especially below 20 parts per million by weight relative to the total weight of the composition. Pure compositions of this type may be prepared by using high purity ingredients and/or by purifying the composition after it has been prepared.

15 Suitable purification techniques are well known, for example ultrafiltration, reverse osmosis, ion exchange and combinations thereof.

In view of the preferences above, a preferred composition of the second aspect of the invention has the following characteristics;

20 i) a viscosity less than 100 cp at 20°C;

ii) the composition has been filtered through a filter having a mean pore size below 10 μm ; and

25 iii) a total concentration of divalent and trivalent metal ions, other than those bound to the pigment, below 5000 parts per million by weight relative to the total weight of the composition.

Preferably the composition of the second aspect of the invention is an ink or liquid dye concentrate, more preferably an ink suitable for use in an ink-jet printer.

30 The compositions according to the invention have the advantage that they are suitable not only for the use in piezoelectric ink-jet printers but also in thermal and continuous ink-jet printers. Such compositions form discrete droplets on the substrate with little tendency for diffusing. Consequently sharp images with excellent print quality and little if any bleed between colours printed side by side can be obtained. Furthermore the compositions show good storage stability, wet- and light- fastness, good gloss and rub resistance and fastness to both acidic and alkaline highlighter pens.

35 A third aspect of the present invention provides a substrate, especially paper, overhead projector slide, textile material, plastic, glass and metal printed with a composition as described in the second aspect of the invention or by means of a process as described in the first aspect of the invention.

WO 02/16512

PCT/GB01/03355

13

A fourth aspect of the present invention provides an ink-jet printer cartridge comprising a chamber and a composition wherein the composition is in the chamber and the composition is as described in the first and second aspects of the present invention.

5 The invention will now be described by example only. All parts and percentages are by weight unless specified otherwise.

Example 1Preparation of Water-Dissipatable Polyester

Monomer	Abbreviation	Weight (g)
Stage 1		
Diethylene glycol	A	273.6
Neopentyl glycol (100%)	B	725
5-Sodiosulphoisophthalic acid	C	432
Isophthalic acid	D	850
Fastcat 4101	E	3
Sodium acetate	F	8
Water	G	11.5
1,6 Hexanediol	H	400
Methoxy polyethylene glycol 750	I	400
Stage 2		
Isophthalic acid	J	1025
Fastcat 4101	K	1

10

Stage 1

A reactor was assembled with agitator, condenser and nitrogen sparge. The reactor was sparged with nitrogen and charged with reactants A to I. The reaction temperature was raised to 170°C and stirring was commenced as soon as the reactants allowed. At about 15 170°C the reaction commenced and the column head temperature was maintained at 100°C by gradually increasing the reactor temperature (at a rate of about 10°C/30 mins) from 170°C to 230°C. The reaction temperature was maintained at 230°C until the column head temperature was seen to decrease and the acid value was <3 mg(KOH)g⁻¹. The hydroxy value was checked and found to be 280 +/- 5 mg(KOH)g⁻¹.

20

Stage 2

The reactor was allowed to cool to 120°C and components J and K were added in a molten form. The reaction temperature was raised to 200°C with stirring and the column head temperature was maintained at 100°C by gradually increasing the reactor temperature 25 from 200°C to 230°C. When the column head temperature began to fall vacuum was

WO 02/16512

PCT/GB01/03355

14

applied and maintained, the reaction mixtures acid value and viscosity being sampled occasionally (braking the vacuum with nitrogen) until the desired end point was achieved. The final material is a solid resin with the following properties.

Acid value mgHOH/g (dichloromethane)	10
Hydroxyl value mgKOH/g	7.4
ICI C/P melt Viscosity (Poise)	
125°C	>500
150°C	>500
165°C	260
185°C	120
200°C	68
Onset Tg/C	25

5

Example 2

Two sets of yellow, magenta and cyan ink-jet inks were produced based on the AcryJet[®] range of pigment dispersions. The sets differed in that one set contained the polyester resin of Example 1.

10

Table 1 Ink Formulations

Components	Without Resin (wt %)	With Resin (wt %)
Pigment	3	3
Butyl Glycol	10	10
2-Pyrrolidone	4	4
Glycerol	10	10
Surfynol 465	1	1
Polyester of Example 1	0	2
Water	72	70

15

Pigments: AcryJet[®] 122 Magenta
AcryJet[®] 747 Yellow
AcryJet[®] 157 Cyan

20

All Inks were filtered through a 0.45-micron filter and printed as individual block prints on a range of media types using an Epson 660 printer. The prints were split in two. One half was kept in the dark and the other half was exposed for 100 hours in an Atlas Ci 5000 Weatherometer with a B10092 - 3000Watt Water Cooled Long Arc Xenon Lamp and

WO 02/16512

PCT/GB01/03355

15

borosilicate inner and a soda lime outer filters at 16°C and a relative humidity of 40%. These conditions simulate exposure behind window glass in continuous light.

Light fastness was determined by measuring the difference in absorption of the print kept in the dark and that exposed in the Weatherometer (ΔE). The results are shown in

5 Table 2 below

Table 2 Light Stability

Media	Light Stability ΔE after 100 Hours		
	Xerox 4024 Plain Paper	Epson Glossy Film	Epson Photo Paper
Magenta no polyester	5.7	6.4	5.9
Magenta + Polyester	1.7	0.8	3.2
Yellow no polyester	5.9	7.2	4.8
Yellow + Polyester	0.7	1.3	2
Cyan no polyester	5.2	9.5	4.9
Cyan + Polyester	3.6	1.7	3.3

- 10 The greater the change in optical density (ΔE) after 100 hours exposure the poorer the light fastness of the prints. Thus, the presence of the polyester in all three inks improved the light fastness of all three inks on three different media.

Example 3

- 15 The inks of Example 2 were block printed on to Epson Glossy Film and left to dry. Rub resistance was determined by applying a thumb to print and smearing sideways. Good equates to no transfer or limited transfer of ink to the unprinted area and poor equates to a significant transfer.

20 Table 3 Rub Resistance and Gloss

Epson Glossy Film	Rub Resistance	Gloss - angle of incident light		
		20°	60°	85°
Magenta (AcryJet [®] 122)	Poor	30	45	60
Magenta + Polyester	Good	45	65	93
Yellow (AcryJet [®] 747)	Poor	22	47	64
Yellow + Polyester	Good	46	50	91
Cyan (AcryJet [®] 157)	Poor	28	49	62
Cyan + Polyester	Good	48	52	91

WO 02/16512

PCT/GB01/03355

16

The rub resistance and gloss of those inks comprising the water dissapatable polyester was superior to inks lacking the polyester.

Example 4

5

Two sets of yellow, magenta, cyan and black ink-jet inks were produced based on the CAB-O-JET™ range of functionalised self dispersable coloured pigments. The sets differed in that one set contained the polyester of Example 1.

10 Table 4 Ink Formulations

Components	All Components As Weight % Solid							
CAB-O-JET™ IJX 266D Magenta	4				4			
CAB-O-JET™ IJX 273B Yellow		3				3		
CAB-O-JET™ IJX 318 Cyan			3				3	
CAB-O-JET™ IJX 157 Black				4				4
Butyl Glycol	10	10	10	10	10	10	10	10
2-Pyrrolidone	4	4	4	4	4	4	4	4
Glycerol	10	10	10	10	10	10	10	10
Surfynol 465	1	1	1	1	1	1	1	1
Polyester	0	0	0	0	5	5	5	5
Water	71	72	72	71	66	67	67	66

15 All Inks were filtered through a 0.45-micron filter and printed as individual block prints on Epson Semi Glossy Photo Paper using an Epson 900 printer. The prints were split in two. One half was kept in the dark and the other half was exposed for 24 hours to 1 ppm ozone at 40°C and 50% relative humidity using a Hampden Test Equipment Ozone Model 903.

20 Ozone Resistance was determined by measuring the difference in absorption of the print kept in the dark and that exposed to the ozone (ΔE). The results are shown in Table 5 below.

Table 5 Ozone Resistance

Pigment Ink Colour	ΔE 24 Hours Ozone No Polyester	ΔE 24 Hours Ozone With Polyester
Magenta 266D	3.9	1.5
Yellow 273B	1.7	0.4
Cyan 318	10.7	1.8
Black 157	0.7	0.7

- 5 The greater the change in optical density (ΔE) after exposure to ozone the poorer the ozone resistance of the prints. Thus magenta, yellow and cyan inks comprising the polyester displayed better ozone resistance than the corresponding inks lacking a water dissipatable polyester.

WO 02/16512

PCT/GB01/03355

18

Claims

1. A process for ink-jet printing an image on a substrate comprising applying thereto a composition comprising:
5 (a) water-dissipatable polyester comprising polyethylene oxide segment(s);
(b) pigment;
(c) water; and
(d) water miscible solvent.
- 10 2. A process according to claim 1 wherein the water dissipatable polyester comprises 0.1 to 25% by weight of the polyethylene oxide segment based on the total weight of polyester.
- 15 3. A process according to claim 1 or claim 2 wherein the water dissipatable polyester further comprises ionised carboxy and/or sulphonate groups.
4. A process according to any one of the preceding claims wherein the water
dissipatable polyester comprising polyethylene oxide segment(s) comprises polyethylene
oxide segment(s) derived from methoxy polyethylene glycol.
20
5. A process according to anyone of the preceding claims wherein the water-
dissipatable polyester comprising polyethylene oxide segment(s) has a Mn of up to 30,000.
- 25 6. A process according to any one of the preceding claims wherein the pigment is selected from yellow, red, orange, green, violet, indigo, white, blue, or black organic and/or inorganic pigment.
7. A process according to any one of the preceding claims wherein the pigment is a
self dispersable pigment or a pigment coated with a dispersant.
30
8. A process according to any one of the preceding claims wherein the composition has
a total concentration of divalent and trivalent metal ions, other than those bound to the
pigment, below 5000 parts per million by weight relative to the total weight of the
composition.
35
9. A process according to any one of the preceding claims wherein the composition has
a viscosity less than 100 cp at 20°C.
- 40 10. A process according to any one of the preceding claims wherein the composition has the following characteristics:

WO 02/16512

PCT/GB01/03355

19

- (i) a viscosity less than 100 cp at 20°C;
- (ii) the composition has been filtered through a filter having a mean pore size below 10µm; and
- (iii) a total concentration of divalent and trivalent metal ions, other than those associated with the pigment, below 5000 parts per million by weight relative to the total weight of the composition.
- 5
11. A process according to any one of the preceding claims wherein the composition comprises:
- 10 (i) from 0.1 to 20 parts of component (a);
- (ii) from 0.1 to 20 parts of component (b);
- (iii) from 0.1 to 99.7 parts of component (c);
- (iv) from 0.1 to 99.7 parts of component (d);
- wherein all the parts are by weight and the parts by weight of (i) + (ii) + (iii) + (iv) add up to
- 15 100.
12. A composition comprising:
- (a) a water-dissipatable polyester comprising polyethylene oxide segment(s);
- (b) a self dispersable pigment or a pigment coated with a dispersant;
- 20 (c) water; and
- (d) water miscible solvent.
13. A composition according to claim 12 wherein the water dissipatable polyester comprises 0.1 to 25% by weight of the polyethylene oxide segment based on the total weight
- 25 of polyester.
14. A composition according to claim 12 or claim 13 wherein the water dissipatable polyester further comprises ionised carboxy and/or sulphonate groups.
- 30 15. A composition according to any one of claims 12 to 14 wherein the water dissipatable polyester comprising polyethylene oxide segment(s) comprises polyethylene oxide segment(s) derived from methoxy polyethylene glycol.
16. A composition according to anyone of claims 12 to 15 wherein the water-dissipatable polyester comprising polyethylene oxide segment(s) has a Mn of up to 30,000.
- 35
17. A composition according to any one of claims 12 to 16 wherein the pigment is selected from yellow, red, orange, green, violet, indigo, white, blue, or black organic and/or inorganic pigment.
- 40

WO 02/16512

PCT/GB01/03355

20

18. A composition according to any one of claims 12 to 17 wherein the pigment carries ionic groups on its surface.
- 5 19. A composition according to any one of claims 12 to 18 wherein the composition has a total concentration of divalent and trivalent metal ions, other than those bound to the pigment, below 5000 parts per million by weight relative to the total weight of the composition.
- 10 20. A composition according to any one of claims 12 to 19 wherein the composition has a viscosity less than 100 cp at 20°C.
21. A composition according to any one of claims 12 to 20 wherein the composition has the following characteristics:
- 15 (i) a viscosity less than 100 cp at 20°C;
- (ii) the composition has been filtered through a filter having a mean pore size below 10µm; and
- (iii) a total concentration of divalent and trivalent metal ions, other than those associated with the pigment, below 5000 parts per million by weight relative to the total weight of the composition.
- 20 22. A composition according to any one of claims 12 to 21 wherein the composition comprises:
- (i) from 0.1 to 20 parts of component (a);
- 25 (ii) from 0.1 to 20 parts of component (b);
- (iii) from 0.1 to 99.7 parts of component (c);
- (iv) from 0.1 to 99.7 parts of component (d);
- wherein all the parts are by weight and the parts by weight of (i) + (ii) + (iii) + (iv) add up to 100.
- 30 23. An ink or liquid dye concentrate comprising a composition according to any one of claims 12 to 22.
24. A paper, an overhead projector slide, textile material, plastic, glass and metal printed with a composition according to any one of claims 12 to 23 or by means of a process according to any one of claims 1 to 11.
- 35 25. An ink-jet printer cartridge comprising a chamber and a composition wherein the composition is in the chamber and the composition is as described in any one of claims 1 to 24.
- 40

【手続補正書】

【提出日】平成14年9月3日(2002.9.3)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

被印刷物に対して：

(a) ポリエチレンオキシドセグメント(単一または複数)を含んでなる、水散逸性ポリエステル；

(b) 顔料；

(c) 水；及び

(d) 水混和性溶媒；

を含んでなる組成物を適用することを含んでなる、被印刷物イメージをインクジェット印刷するための方法。

【請求項2】

前記水散逸性ポリエステルが、ポリエステルの合計重量に基づいて0.1ないし25重量%のポリエチレンオキシドセグメントを含んでなる、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記水散逸性ポリエステルが、更にイオン化されたカルボキシ基及び/又はスルホネート基を含んでなる、請求項1又は2のいずれか1項に記載の方法。

【請求項4】

ポリエチレンオキシドセグメント(単一または複数)を含んでなる前記水散逸性ポリエステルが、メトキシポリエチレングリコールから誘導されるポリエチレンオキシドセグメント(単一または複数)を含んでなる、請求項1ないし3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】

ポリエチレンオキシドセグメント(単一または複数)を含んでなる前記水散逸性ポリエステルが、30,000までのMnを有する、請求項1ないし4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

前記顔料が、黄、赤、橙、緑、紫、藍、白、青、又は黒の有機及び/又は無機顔料から選択される、請求項1ないし5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

前記顔料が、自己分散性顔料又は分散剤で被覆された顔料である、請求項1ないし6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】

前記組成物が、顔料に結合したものを除いて、前記組成物の合計重量に対して5000重量ppmより低い合計濃度の二価及び三価の金属イオンを有する、請求項1ないし7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】

前記組成物が、20において100cp(Pa・秒)より低い粘度を有する、請求項1ないし8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】

前記組成物が、以下の特性：

(i) 20における100cp(Pa・秒)より低い粘度；

(ii) 組成物が、10μmより小さい平均細孔の大きさを有するフィルターを通して濾過されている；そして

(iii) 顔料に結合したものを除き、組成物の合計重量に対して、5000重量ppm

より低い二価及び三価の金属イオンの合計濃度；
を有する、請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 1】

前記組成物が：

- (i) 0 . 1 ないし 2 0 部の成分 (a) ；
- (i i) 0 . 1 ないし 2 0 部の成分 (b) ；
- (i i i) 0 . 1 ないし 9 9 . 7 部の成分 (c) ；
- (i v) 0 . 1 ないし 9 9 . 7 部の成分 (d) ；

を含んでなり、ここにおいて全ての部は重量により、そして (i) + (i i) + (i i i) + (i v) の重量部が合計 1 0 0 となる、請求項 1 ないし 1 0 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 2】

- (a) ポリエチレンオキシドセグメント (単一または複数) を含んでなる、水散逸性ポリエステル；
- (b) 自己分散性顔料又は分散剤で被覆された顔料；
- (c) 水；及び
- (d) 水混和性溶媒；

を含んでなるインクジェット印刷のためのインク組成物。

【請求項 1 3】

前記水散逸性ポリエステルが、ポリエステルの合計重量に基づいて 0 . 1 ないし 2 5 重量 % のポリエチレンオキシドセグメントを含んでなる、請求項 1 2 に記載の組成物。

【請求項 1 4】

前記水散逸性ポリエステルが、更にイオン化されたカルボキシ基及び / 又はスルホネート基を含んでなる、請求項 1 2 又は 1 3 に記載の組成物。

【請求項 1 5】

ポリエチレンオキシドセグメント (単一または複数) を含んでなる前記水散逸性ポリエステルが、メトキシポリエチレングリコールから誘導されるポリエチレンオキシドセグメント (単一または複数) を含んでなる、請求項 1 2 ないし 1 4 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 1 6】

ポリエチレンオキシドセグメント (単一または複数) を含んでなる前記水散逸性ポリエステルが、3 0 , 0 0 0 までの M n を有する、請求項 1 2 ないし 1 5 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 1 7】

前記顔料が、黄、赤、橙、緑、紫、藍、白、青、又は黒の有機及び / 又は無機顔料から選択される、請求項 1 2 ないし 1 6 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 1 8】

前記顔料が、イオン性基をその表面に保持する、請求項 1 2 ないし 1 7 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 1 9】

前記組成物が、顔料に結合したものを除いて、前記組成物の合計重量に対して 5 0 0 0 重量 p p m より低い合計濃度の二価及び三価の金属イオンを有する、請求項 1 2 ないし 1 8 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 2 0】

前記組成物が、2 0 において 1 0 0 c p (P a ・秒) より低い粘度を有する、請求項 1 2 ないし 1 9 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 2 1】

前記組成物が、以下の特性：

- (i) 2 0 における 1 0 0 c p (P a ・秒) より低い粘度；
- (i i) 組成物の含有物が、1 0 μ m より小さい平均細孔の大きさを有し；そして

(i i i) 顔料に結合したものを除き、組成物の合計重量に対して、5 0 0 0 重量 p p m より少ない二価及び三価の金属イオン合計濃度；

を有する、請求項 1 2 ないし 2 0 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 2 2】

前記組成物が：

(i) 0 . 1 ないし 2 0 部の成分 (a) ；

(i i) 0 . 1 ないし 2 0 部の成分 (b) ；

(i i i) 0 . 1 ないし 9 9 . 7 部の成分 (c) ；

(i v) 0 . 1 ないし 9 9 . 7 部の成分 (d) ；

を含んでなり、ここにおいて全ての部は重量により、そして (i) + (i i) + (i i i) + (i v) の重量部が合計 1 0 0 となる、請求項 1 2 ないし 2 1 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 2 3】

請求項 1 2 ないし 2 2 のいずれか 1 項に記載の組成物を含んでなる、インク又は液体染料濃縮物。

【請求項 2 4】

請求項 1 2 ないし 2 3 のいずれか 1 項に記載の組成物で印刷された、紙、オーバーヘッドプロジェクターのスライド、織物生地、プラスチック、ガラス及び金属。

【請求項 2 5】

請求項 1 2 ないし 2 3 のいずれか 1 項に記載のインク組成物を含有する容器を含んでなるインクジェット印刷機用カートリッジ。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/GB 01/03355										
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09D11/00												
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC												
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09D												
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched												
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ												
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT												
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
X	WO 98 14524 A (HOLBROOK MARK ; ZENECA LTD (GB); MEYRICK BARRY HUSTON (GB)) 9 April 1998 (1998-04-09) page 1, line 20-30 page 2, line 4-17 page 4, line 3 -page 5, line 13 page 6, line 3-17 page 9, line 27 -page 10, line 12 page 11, line 31 -page 13, line 3 page 14, line 1-14 --- -/-	1-6, 11, 24, 25										
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.												
* Special categories of cited documents:												
<table border="0"> <tr> <td>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>** 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</td> </tr> <tr> <td>*E* earlier document but published on or after the international filing date</td> <td>*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</td> </tr> <tr> <td>*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)</td> <td>*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</td> </tr> <tr> <td>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>*Z* document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	** 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	*E* earlier document but published on or after the international filing date	*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	*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)	*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	*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	*Z* document member of the same patent family	*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	** 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											
E earlier document but published on or after the international filing date	*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											
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)	*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											
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	*Z* document member of the same patent family											
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
Date of the actual completion of the international search 8 October 2001	Date of mailing of the international search report 19/10/2001											
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 LV Tilburg Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Miller, A											

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/GB 01/03355
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 969 003 A (BRETON MARCEL P ET AL) 19 October 1999 (1999-10-19) column 4, line 50 -column 5, line 60 column 8, line 3-27	1, 3, 5-7, 9, 11, 12, 14, 16-18, 20, 22, 23, 25
A	US 5 977 209 A (MACKINNON DAVID W ET AL) 2 November 1999 (1999-11-02) column 5, line 34 -column 6, line 17 claims 4-15, 21-23, 32	1, 3, 6, 9, 24, 25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International Application No. PCT/GB 01/03355
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 9814524	A	09-04-1998	AU 4310997 A	24-04-1998
			AU 4311797 A	24-04-1998
			AU 4311897 A	24-04-1998
			CN 1232481 A	20-10-1999
			CN 1232482 A	20-10-1999
			CN 1232483 A	20-10-1999
			DE 69702617 D1	24-08-2000
			DE 69702617 T2	08-03-2001
			EP 0929614 A1	21-07-1999
			EP 0929615 A1	21-07-1999
			EP 0929616 A1	21-07-1999
			WO 9814523 A1	09-04-1998
			WO 9814524 A1	09-04-1998
			WO 9814525 A1	09-04-1998
			JP 2001501246 T	30-01-2001
			JP 2001501999 T	13-02-2001
			JP 2001501661 T	06-02-2001
US 6200371 B1	13-03-2001			
US 6235096 B1	22-05-2001			
US 5969003	A	19-10-1999	NONE	
US 5977209	A	02-11-1999	NONE	

フロントページの続き

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

(72)発明者 コードウェル,リチャード・ジョン
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,ヘクサゴン・ハウス,ピー・オー・ボックス 42

(72)発明者 コットレル,デビッド
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,ヘクサゴン・ハウス,ピー・オー・ボックス 42

(72)発明者 ユーイング,ポール・ニコラス
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,ヘクサゴン・ハウス,ピー・オー・ボックス 42

(72)発明者 マホン,ポール・フランシス
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,ヘクサゴン・ハウス,ピー・オー・ボックス 42

(72)発明者 イアテス,ステファン・ジョージ
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,ヘクサゴン・ハウス,ピー・オー・ボックス 42

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC02

4J039 AE06 BA04 BA13 BA31 BA35 BA36 BA37 BA39 BE01 BE12
BE22 CA06 EA15 EA16 EA17 EA18 EA19 EA20 EA48 FA01
FA03 FA04 GA24