

(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2013-500354

(P2013-500354A)

(43) 公表日 平成25年1月7日(2013.1.7)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C09D 11/00 (2006.01)	C09D 11/00	2 C 056
C09C 3/06 (2006.01)	C09C 3/06	2 H 186
C09C 1/48 (2006.01)	C09C 1/48	4 J 037
B41J 2/01 (2006.01)	B41J 3/04	1 O 1 Y 4 J 039
B41M 5/00 (2006.01)	B41M 5/00	E

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-521675 (P2012-521675)	(71) 出願人	390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(86) (22) 出願日	平成22年7月14日 (2010.7.14)	(74) 代理人	110001243 特許業務法人 谷・阿部特許事務所
(85) 翻訳文提出日	平成24年1月24日 (2012.1.24)	(72) 発明者	ワифォン エル. アントン アメリカ合衆国 19803 デラウェア 州 ウィルミントン パース ドライブ 6
(86) 國際出願番号	PCT/US2010/041925		
(87) 國際公開番号	W02011/011233		
(87) 國際公開日	平成23年1月27日 (2011.1.27)		
(31) 優先権主張番号	61/228,331		
(32) 優先日	平成21年7月24日 (2009.7.24)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		
(31) 優先権主張番号	61/250,284		
(32) 優先日	平成21年10月9日 (2009.10.9)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】自己分散性顔料分散物およびそれらを含有するインクジェットインク

(57) 【要約】

本開示は、インク中に使用するための自己分散性顔料分散物であって、顔料表面に共有結合した安定化基を有しかつ少なくとも約155～約179mL/100gの油吸着量および少なくとも約0.98マイクロ当量/m²の酸含有量を有する顔料を含み、約8.40E-04mL/秒未満の顔料緻密化速度を有する自己分散性顔料分散物を提供する。これらの自己分散性顔料を含有するインクジェットインクも提供する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

インク中に使用するための自己分散性顔料分散物であって、顔料表面に共有結合した安定化基を有し、かつ少なくとも約155～約179mL/100gの油吸着量および少なくとも約0.98マイクロ当量/m²の酸含有量を有する顔料を含み、約8.40E-04mL/秒未満の顔料緻密化速度を有する、自己分散性顔料分散物。

【請求項 2】

前記安定化基が、-COOM、-SO₃M、-PO₃M₂、および-SO₂NH₂からなる群から選択され、式中、MがH、アルカリ金属、アンモニウム、または有機アンモニウムである、請求項1に記載の自己分散性顔料分散物。 10

【請求項 3】

前記安定化基が-COOMであり、式中、MがH、アルカリ金属、アンモニウム、または有機アンモニウムである、請求項2に記載の自己分散性顔料分散物。

【請求項 4】

前記安定化基が-COOMであり、式中、Mがアルカリ金属である、請求項3に記載の自己分散性顔料分散物。

【請求項 5】

前記顔料が少なくとも約160～約170mL/100gの吸油量を有する、請求項1に記載の自己分散性顔料分散物。

【請求項 6】

前記顔料が少なくとも約160～約165mL/100gの吸油量を有する、請求項5に記載の自己分散性顔料分散物。 20

【請求項 7】

前記顔料が約0.98～約3.0マイクロ当量/m²の酸含有量を有する、請求項1に記載の自己分散性顔料分散物。

【請求項 8】

前記顔料が約0.98～約2.0マイクロ当量/m²の酸含有量を有する、請求項7に記載の自己分散性顔料分散物。

【請求項 9】

前記顔料が約0.98～約1.5マイクロ当量/m²の酸含有量を有する、請求項8に記載の自己分散性顔料分散物。 30

【請求項 10】

前記顔料の前記顔料表面に共有結合した前記安定化基が、前記顔料を酸化することによって得られる、請求項1に記載の自己分散性顔料分散物。

【請求項 11】

前記顔料表面がオゾンで酸化される、請求項10に記載の自己分散性顔料分散物。

【請求項 12】

前記顔料表面が、同時に前記顔料を少なくとも1回の分散混合操作にかけながら、水性環境中でオゾンで酸化される、請求項10に記載の自己分散性顔料分散物。 40

【請求項 13】

前記顔料がカーボンブラック顔料である、請求項1に記載の自己分散性顔料分散物。

【請求項 14】

7.80E-04mL/秒未満の顔料緻密化速度を有する、請求項1に記載の自己分散性顔料分散物。

【請求項 15】

水性キャリア媒体、自己分散性顔料分散物を含むインクであって、前記自己分散性顔料分散物が、前記顔料表面に共有結合した安定化基を有し、かつ少なくとも約155～約179mL/100gの油吸着量および少なくとも約0.98マイクロ当量/m²の酸含有量を有する顔料を含み、前記顔料分散物が約8.40E-04mL/秒未満の顔料緻密化速度を有する、インク。 50

【請求項 16】

水性インクジェットインクである、請求項15に記載のインク。

【請求項 17】

前記安定化基が、-COOM、-SO₃M、-PO₃M₂、および-SO₂NH₂からなる群から選択され、式中、MがH、アルカリ金属、アンモニウム、または有機アンモニウムである、請求項16に記載のインクジェットインク。

【請求項 18】

前記安定化基が-COOMであり、式中、MがH、アルカリ金属、アンモニウム、または有機アンモニウムである、請求項17に記載のインクジェットインク。

【請求項 19】

前記安定化基が-COOMであり、式中、Mがアルカリ金属である、請求項18に記載のインクジェットインク。

【請求項 20】

前記水性キャリア媒体が、水、または水と少なくとも1種類の水溶性有機溶媒との混合物を含む、請求項16に記載のインクジェットインク。

【請求項 21】

前記水溶性有機溶媒が多価アルコールである、請求項20に記載のインクジェットインク。

【請求項 22】

前記顔料が少なくとも約160～約170mL/100gの吸油量を有する、請求項16に記載のインクジェットインク。

【請求項 23】

前記顔料が少なくとも約160～約165mL/100gの吸油量を有する、請求項22に記載のインクジェットインク。

【請求項 24】

前記顔料が約0.98～約3.0マイクロ当量/m²の酸含有量を有する、請求項16に記載のインクジェットインク。

【請求項 25】

前記顔料が約0.98～約1.5マイクロ当量/m²の酸含有量を有する、請求項24に記載のインクジェットインク。

【請求項 26】

前記顔料の前記顔料表面に共有結合した前記安定化基が、前記顔料を酸化することによって得られる、請求項16に記載のインクジェットインク。

【請求項 27】

前記顔料表面がオゾンで酸化される、請求項26に記載のインクジェットインク。

【請求項 28】

前記顔料表面が、同時に前記顔料を少なくとも1回の分散混合操作にかけながら、水性環境中でオゾンで酸化される、請求項27に記載のインクジェットインク。

【請求項 29】

前記顔料がカーボンブラック顔料である、請求項16に記載のインクジェットインク。

【請求項 30】

前記顔料分散物が約7.80E-04mL/秒未満の顔料緻密化速度を有する、請求項16に記載のインクジェットインク。

【請求項 31】

界面活性剤、湿潤剤、殺生物剤、金属イオン封鎖剤、粘度調整剤、およびポリマーバイオレーターからなる群から選択される少なくとも1種類の添加剤をさらに含む、請求項16に記載のインクジェットインク。

【請求項 32】

基材上へのインクジェット印刷方法であって、実行可能な任意の順序で：

(a) デジタルデータ信号に応答するインクジェットプリンタを提供するステップと；

10

20

30

40

50

(b) 印刷されるべき基材を前記プリンタに装填するステップと；
 (c) 水性キャリア媒体と自己分散性顔料分散物とを含む水性インクジェットインクを前記プリンタに装填するステップであって、前記自己分散性顔料分散物が、前記顔料表面に共有結合した安定化基を有し、かつ少なくとも約 155 ~ 約 179 mL / 100 g の油吸着量および少なくとも約 0.98 マイクロ当量 / m² の酸含有量を有する顔料を含み、前記顔料分散物が約 8.40 E - 04 mL / 秒未満の顔料緻密化速度を有するステップと；
 (d) 前記デジタルデータ信号に応答し、前記水性インクジェットインクを使用して前記基材上に印刷して、前記基材上に印刷画像を形成するステップと
 を含む、方法。

【請求項 3 3】

10

前記基材が普通紙である、請求項 3 2 に記載のインクジェット印刷方法。

【請求項 3 4】

前記顔料がカーボンブラック顔料である、請求項 3 2 に記載のインクジット印刷方法。

【請求項 3 5】

インクジェットインクを含むプリンタであって、前記インクジェットインクが水性キャリア媒体と自己分散性顔料分散物とを含み、前記自己分散性顔料分散物が、前記顔料表面に共有結合した安定化基を有し、かつ少なくとも約 155 ~ 約 179 mL / 100 g の油吸着量および少なくとも約 0.98 マイクロ当量 / m² の酸含有量を有する顔料を含み、前記顔料分散物が約 8.40 E - 04 mL / 秒未満の顔料緻密化速度を有する、プリンタ。
 。
 20

【請求項 3 6】

前記インクジェットインク中の前記自己分散性顔料分散物が、 - COOM、 - SO₃M 、 - PO₃M₂、および - SO₂NH₂ (式中、 M は H 、アルカリ金属、アンモニウム、または有機アンモニウムである) からなる群から選択される安定基を有する顔料を含む、請求項 3 5 に記載のプリンタ。

【請求項 3 7】

30

前記インクジェットインク中の前記自己分散性顔料分散物が、 - COOM 安定化基 (式中、 M は H 、アルカリ金属、アンモニウム、または有機アンモニウムである) を有する顔料を含む、請求項 3 6 に記載のプリンタ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本開示は、自己分散性顔料分散物に関し、特にそれらのインクジェットインク中の使用に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

顔料の水性分散物は当技術分野において周知であり、印刷用 (特にインクジェット印刷用) のインク ; 乗り物、建造物、路面標示などのための水性塗料およびその他のコーティング配合物 ; 化粧品 ; 医薬品などの種々の用途で使用されている。典型的には顔料は水性ビヒクルに対して可溶性ではないので、ビヒクル中の顔料の安定な分散物を得るために、ポリマー分散剤または界面活性剤などの分散剤を使用する必要がある場合が多い。
 40

【0 0 0 3】

しかし、分散剤を使用すると、分散剤を使用しない場合よりも分散物の粘度が増加する。粘度の増加は、一部の使用では特に問題とならないが、他の使用では大きな欠点となる。たとえば、最終製品の性質を改善するためにバインダーが加えられる場合に、分散物の最終用途 (たとえば、インクジェットインク) に関する粘度の制限を超える場合がある。したがって、分散物自体の粘度によって、最終製品用の配合物の許容範囲が狭められる。

【0 0 0 4】

さらに、顔料は典型的には不溶性粒子であるので、長期間静置して保管した場合に沈降する傾向を有する。沈降すると、これらの粒子によって、ノズルの目詰まりが生じ、印刷

50

品質が低下することがある。これらのノズルおよび印刷品質の回復は、プリンタを駆動させるクリーニング手順を使用することによって行うことができる。あるいは、これらの回復には、プリントカートリッジをプリンタから取り外し、真空を使用してプリントカートリッジを再プライミングすることによる人の介入が必要となる場合がある。保管後の印刷品質を回復させるためのこのような保守作業は、不便であり、プリントカートリッジからインクが減少するため運転費が増加する。目詰まりのひどさ、およびその後の印刷品質の回復の容易さは、分散物中の顔料の互いに近くでの充填しやすさと相関があることが分かった。印刷を行っていない期間中、プリンタ中の通常の配置のようにノズルが下方に向かってペンが保管されるので、顔料の充填が容易になるほど、ノズルオリフィスにおいて顔料密度が増加する速度が速くなる。したがって、顔料緻密化速度が速いほど、ノズルオリフィスの目詰まりがひどくなり、印刷品質の回復が困難になる。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ペンの中で長期間保管された後で、容易に確実に吐出されるインクジェットインクが必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

第1の態様においては、本開示は、インク、典型的にはインクジェットインク中に使用されるための自己分散性顔料分散物であって、顔料表面に共有結合した安定化基を有しつ少なくとも約155～約179mL/100gの油吸着量および少なくとも約0.98マイクロ当量/m²の酸含有量を有する顔料を含み、約8.40E-04mL/秒未満の顔料緻密化速度を有する自己分散性顔料分散物を提供する。「安定化基」とは、本発明者らは、顔料表面に共有結合して、水を含む水性系中の顔料の分散を補助するアニオン性基を意味している。より典型的には、本発明の顔料は吸油量が少なくとも約160～約170mL/100gであり、最も典型的には約160～約165mL/100gである。典型的には、本発明の顔料は酸含有量が約0.98～約3.0マイクロ当量/m²であり、より典型的には0.98～約2.0マイクロ当量/m²であり、最も典型的には約0.98～約1.5マイクロ当量/m²である。安定化基、より典型的にはカルボン酸基が、顔料、より典型的にはカーボンブラック顔料の顔料表面に共有結合した本発明の自己分散性顔料分散物は、顔料をオゾンで酸化されることによって得られる。

20

【0007】

第2の態様においては、本開示は、水性キャリア媒体と自己分散性顔料分散物とを含むインクであって、自己分散性顔料分散物は、顔料表面に共有結合した安定化基を有しつ少なくとも約155～約179mL/100gの油吸着量および少なくとも約0.98マイクロ当量/m²の酸含有量を有する顔料を含み、顔料分散物が約8.40E-04mL/秒未満の顔料緻密化速度を有するインクを提供する。典型的には、このインクは水性インクジェットインクである。

30

【0008】

第3の態様においては、本開示は、基材上へのインクジェット印刷方法であって、実行可能な任意の順序で：

40

- (a) デジタルデータ信号に応答するインクジェットプリンタを提供するステップと；
- (b) 印刷すべき基材をプリンタに装填するステップと；
- (c) 水性キャリア媒体および自己分散性顔料分散物を含む水性インクジェットインクをプリンタに装填するステップであって、自己分散性顔料分散物が、顔料表面に共有結合した安定化基を有しつ少なくとも約155～約179mL/100gの油吸着量および少なくとも約0.98マイクロ当量/m²の酸含有量を有する顔料を含み、顔料分散物が約8.40E-04mL/秒未満の顔料緻密化速度を有するステップと；
- (d) デジタルデータ信号に応答し、水性インクジェットインクを使用して基材上に印刷して、基材上に印刷画像を形成するステップと

50

を含む方法を提供する。

【0009】

第4の態様においては、本開示は、インクジェットインクを含むプリンタであって、インクジェットインクが水性キャリア媒体および自己分散性顔料分散物を含み、自己分散性顔料分散物が、顔料表面に共有結合した安定化基を有しつつ少なくとも約155～約179mL/100gの油吸着量および少なくとも約0.98マイクロ当量/m²の酸含有量を有する顔料を含み、顔料分散物が約8.40E-04mL/秒未満の顔料緻密化速度を有するプリンタを提供する。

【0010】

これらのインクジェットインクは、ペンの中で長期間保管された後で、容易に確実に吐出される。

10

【発明を実施するための形態】

【0011】

本開示は、ペンの中で長期間保管された後でさえもノズル発射の回復が良好となるために低い顔料緻密化速度を有する自己分散性顔料分散物を提供する。当技術分野において一般に理解されており本明細書において使用される用語「自己分散性」は、追加の分散剤が全く存在しなくとも顔料が安定な水性分散物を形成するように、顔料粒子の表面に共有結合した安定化基、より典型的にはカルボン酸基を有する顔料を意味する。本発明の自己分散性顔料分散物は、顔料表面に共有結合した安定化基を有しつつ少なくとも約155～約179mL/100gの油吸着量および少なくとも約0.98マイクロ当量/m²の酸含有量を有する顔料を含み、この顔料分散物は約8.40E-04mL/秒未満の顔料緻密化速度を有する。「安定化基」とは、本発明者らは、顔料表面に共有結合して、水を含む水性系中の顔料の分散を補助するアニオン性基を意味している。安定化基の一部の例としては、-COOM、-SO₃M、-PO₃M₂、-SO₂NH₂が挙げられ、式中、Mは、H、Na、K、Caなどのアルカリ金属、アンモニウム、あるいはモノ-、ジ-、およびトリ-メチル、-エチル、または-メタノールアンモニウムなどの有機アンモニウムである。より典型的には安定化基は、-COOMであり、式中、Mは、H、Na、K、Caなどのアルカリ金属、アンモニウム、あるいはモノ-、ジ-、およびトリ-メチル、-エチル、または-メタノールアンモニウムなどの有機アンモニウムである。最も典型的には、安定化基は-COO⁻であり、式中、Mはアルカリ金属である。

20

【0012】

自己分散性顔料分散物

本発明の自己分散性顔料分散物は、水と、酸化表面を有する顔料、典型的にはカーボンブラック顔料と、任意選択により添加剤とを含む。顔料表面を酸化するために、以下の方法を使用することができる：(a)空気との接触を使用する酸化方法；(b)酸化窒素またはオゾンとの反応を使用する気相酸化方法；および(c)硝酸、過マンガン酸カリウム、ニクロム酸カリウム、亜塩素酸、過塩素酸、次亜ハロゲン酸塩、過酸化水素、臭素水溶液、またはオゾン水溶液などの酸化剤を使用する液相酸化方法など。表面は、プラズマ処理などによって改質することもできる。

30

【0013】

一実施形態においては、自己分散性顔料の調製に使用される方法は、水性環境中、典型的には脱イオン水中で顔料をオゾンで酸化しながら、同時に顔料の少なくとも1回の分散混合操作を行うことによる方法である。この方法は米国特許第6,852,156号明細書に記載されている。顔料表面が少なくとも約155～約179mL/100gの油吸着量、および少なくとも約0.98マイクロ当量/m²の酸含有量を有することが分かるまで、酸化が行われる。所望の性質を有する顔料を得るために酸化ステップに必要な時間の長さは、使用される装置の種類、および顔料の酸化に使用される方法に依存する。所望の量の酸部分を得るために時間の長さは、ある時間間隔でサンプルを採取し、本明細書に記載の手順によって酸含有量を求めるための滴定を行うことによって決定することができる。この酸化プロセス中、オゾン発生器が、供給タンク中に供給された圧縮酸素または空気

40

50

からオゾンを発生し、そのオゾンを予備混合タンクに送出する。水および顔料も、水供給源および顔料供給源によって予備混合タンクに送出される。オゾンの前に水が加えられるのであれば、顔料、水、オゾンが予備混合タンク中に導入される順序は特に重要ではない。

【0014】

高速分散機（本明細書においては「HSD」と記載する）によって反応物が予備混合タンク中で攪拌される。予備混合タンクは、オゾン破壊装置を有する大気への排気口を有する。攪拌を促進しプロセス効率を増加させるために、数が少なく大きな気泡ではなく数が多く小さい気泡が発生するようにオゾンが導入されることが一般に好ましい。

【0015】

顔料の物理的性質および組成は、インクジェットインクおよびコーティングの高品質性能を達成するための重要な要因となる。本開示において、使用される顔料の種類は、一次粒度および表面積の性質において特に限定される。インクジェットインク用途の場合、典型的には、一次粒度が30nm未満である顔料が使用される。BET方法によって測定される表面積は、自己分散性顔料を得るために操作条件に大きな影響を与える。顔料表面積が大きいほど、長いサイクル時間が通常は必要となる。

【0016】

自己分散性顔料を形成するための本開示の方法に使用することができる典型的な着色顔料は青色顔料、赤色顔料、緑色顔料、および黄色顔料である。

【0017】

前述したように、実施形態に依存して、水、オゾン、および顔料の混合物に対して少なくとも1回の分散混合を行うことが典型的または必要となる。ほとんどの混合または攪拌の使用では、ポンピング、ならびに液体、液体-固体、または液体-気体の質量流を伴う。混合強度は、エネルギー入力または有効剪断速度によって特徴付けることができる。混合の場合の有効剪断速度は通常 $50\sim200\text{ sec}^{-1}$ の範囲であり（James Y.Oldshue, "Fluid Mixing Technology," p. 29, 1983）、分散混合または分散の場合で $200\sim20,000\text{ sec}^{-1}$ の範囲である（Temple C. Patton, "Paint Flow and Pigment Dispersion," p. 356, 1979）。したがって、本明細書において用語「分散混合」は、少なくとも 200 sec^{-1} の有効剪断速度が得られる混合操作を示すために使用される。媒体ミル、磨碎機、ハンマーミル、Microfluidizer（登録商標）（Microfluidics Corpより市販される）、ホモジナイザー、ジェットミル、流体ミル、および類似の高エネルギー分散装置などの周知の装置を本開示において好都合に使用することができる。

【0018】

反応物は、ポンプによって予備混合タンクから分散混合装置中に移される。分散混合ステップに使用される装置の種類は、ある程度は、酸化される顔料の種類、および顔料のあらゆる特性に依存する。一般に、着色顔料は、カーボンブラック顔料よりも高エネルギーの混合が必要となる。上記説明は、適切な混合装置が選択されなければプロセスを行えないことを意味するのではなく、選択した装置で十分なエネルギーが得られない場合には2回以上の分散混合ステップが必要となり得ることを意味する。一般に、媒体ミル粉碎、およびMicrofluidizer（登録商標）中などで生じるような少なくとも1000psiの液体圧での液体ジェット相互作用チャンバー中の複数ノズルの通過によって、プロセスがうまく進行し、これらが最も代表的となることが分かった。

【0019】

酸化および分散混合のステップの後、顔料混合物は典型的には精製される。精製手順においては、顔料混合物から塩が除去され（本明細書においては「脱塩」と呼ばれる）、混合物は濾過される。脱塩プロセスは、典型的には限外濾過によって行われる。

【0020】

このプロセス中に使用できる顔料の濃度は、特に重要ではなく、プロセス自体の制限よ

10

20

30

40

50

りも、顔料の種類およびプロセス中に使用される装置の種類によって左右される。しかし、一般的に言えば、顔料の最大量は 50 重量 % を超えるべきではない。5 ~ 20 重量 %、特に約 10 重量 % の顔料濃度がプロセス効率のためには好ましい。

【0021】

本開示の顔料分散物は、実施例に記載されるように測定して、約 8 . 40 E - 04 mL / 秒未満、より典型的には約 7 . 80 E - 04 mL / 秒未満の顔料緻密化速度を有する。

【0022】

顔料の酸含有量の測定方法：

顔料の酸含有量は、以下の手順によって測定することができる：約 0 . 5000 グラムの顔料固形分を含む既知の重量の顔料分散物を 60 g の脱イオン水で希釈した。水酸化カリウム水溶液を加えて pH を 12 に調整した。次に、pH センサーおよびコンピュータプログラムを備えた自動滴定装置 (A B U 5 2 ユニットおよび T i t r a m a s t e r 8 5 ソフトウェアを有する T I M 860 A u t o t i t r a t o r) を使用して、分析グレードの 0 . 5 N 塩酸でサンプルを滴定した。コンピュータで得られた 2 つの変曲点の間で消費された酸のモル量が、顔料分散物サンプル中の酸のモル数に等しい。

10

【0023】

吸油量測定：

D B P 吸油量は、典型的には A S T M D 3493 に記載されるようにフタル酸ジブチルを使用した給油量である。

20

【0024】

インクジェットインク

本開示の自己分散性顔料分散物は、インク中、典型的にはインクジェットインク中、より典型的には水性インクジェットインク中への使用に特に適している。したがって、一実施形態においては、本開示はこのようなインクを提供する。典型的には、水性インクジェットインクは、水性キャリア媒体と通常は呼ばれる水性ビヒクルと、着色剤と、種々の添加剤とを含む。添加剤は、所望の性質または効果をインクに付与するために選択され、たとえば、特定のインクジェットプリンタの要求にインクを適合させるため、あるいは、たとえば光安定性、耐スミア性、粘度、表面張力、光学濃度、接着性、または耐クラスト性のバランスを得るために必要となり得る。

30

【0025】

水性キャリア媒体

水性キャリア媒体は、水、あるいは水と少なくとも 1 種類の水溶性または水混和性（一括して「水溶性」と呼ぶ）の有機溶媒との混合物である。好適な混合物の選択は、所望の表面張力および粘度、インクの乾燥時間、ならびにインクが印刷される基材の種類などの具体的な用途の要求に依存する。選択することができる代表的な水溶性有機溶媒は米国特許第 5 , 085 , 698 号明細書に開示されている。水と、ジエチレン glycolel などの多価アルコールとの混合物が水性キャリア媒体として典型的である。

30

【0026】

水と水溶性溶媒との混合物が使用される場合、その水性キャリア媒体は、通常約 30 % ~ 約 95 % の水を含有し、残分（すなわち 70 ~ 5 % ）が水溶性溶媒である。典型的には、水性キャリア媒体は 60 ~ 95 重量 %、最も典型的には 85 ~ 95 重量 % が水である。水性キャリア媒体は、全インク組成物の 70 ~ 99 . 8 重量 %、最も典型的には 90 ~ 99 重量 % で含まれる。

40

【0027】

添加剤

本発明のインクは、インクジェットインク中に一般に使用される他の添加剤を含有することができる。たとえば、表面張力を変化させ、印刷媒体中へのインクの浸透を最大化するために界面活性剤を使用することができる。しかし、界面活性剤は、インク中の顔料の安定性に悪影響を与えることがあるので、適切な界面活性剤の選択に注意すべきである。さらに、具体的な界面活性剤の選択は、印刷されるべき媒体基材の種類に大きく依存する

50

。水性インク中、界面活性剤は、インクの全重量を基準として0.01~5%、好ましくは0.2~2%の量で存在することができる。

【0028】

Dowicide(登録商標)(Dow Chemical, Midland, MIより市販される)、Nuosept(登録商標)(Huels America, Inc., Piscataway, NJより市販される)、Omidine(登録商標)(Olin Corp., Cheshire, CTより市販される)、Nopcocide(登録商標)(Henkel Corp., Ambler, PAより市販される)、Troyisan(登録商標)(Troy Chemical Corp., Newark, NJより市販される)、および安息香酸ナトリウムなどの殺生物剤を、微生物の増殖を阻害するためにインク組成物中に使用することができる。重金属不純物による悪影響を解消するために、EDTAなどの金属イオン封鎖剤を含めることもできる。インク組成物の種々の性質を改善するために、潤滑剤、粘度調整剤などの他の周知の添加剤を加えることもできる。

【0029】

自己分散性顔料を使用することの主な利点の1つは、インクが非常に低粘度となり、そのため、印刷画像に所望の性質を付与するため、ならびに安定性および液滴形成などの改善されたインク特性のために、種々の添加剤を加えることが可能であることである。たとえば、特許文献から知られていることは、ある種のポリマーバインダーは、インクジェットインクに加えると、たとえば印刷された文章に事務用蛍光ペンが当たる場合にインクがじむ傾向を低下させることができ；洗濯中にインクが洗い流される傾向を低下させることができ；事務用透明シートおよびビニル基材などの疎水性表面へのインクの付着性を増加させることができ；印刷されたインクの耐摩耗性を改善するために使用することができることである。たとえば、欧州特許第0 974 607号明細書；米国特許第6,040,358号明細書；欧州特許第0 851 014号明細書；米国特許第5,912,280号明細書、および米国特許第6,005,023号明細書を参照されたい。したがって、最も典型的には、本開示のインクは、このような有用な性質を付与する1種類以上のポリマーバインダーを含有する。

【0030】

インクの調製および性質

本発明のインクは、本開示の自己分散性顔料または顔料分散物と、水性ビヒクルと、任意の追加の着色剤と、任意の添加剤とを互いに混合することによって調製される。従来の顔料が追加の着色剤として使用される場合、顔料と選択された分散剤との分散物を調製する必要がある。分散物の調製は当業者には周知である。

【0031】

これらのインクジェットインクは濃縮形態で製造することが一般に望ましい。濃縮されたインクジェットインクは、後にインクジェット印刷システム中の使用に適切な濃度まで希釈される。この技術によって、より高品質のインクを設備から調製することができる。次に、使用前に、濃縮物は適切な溶媒で所望の濃度まで希釈される。希釈することによって、特定の用途の所望の粘度、色、色相、飽和密度、および印刷領域被覆率(print area coverage)にインクが調整される。

【0032】

吐出速度、液滴の分離長さ、液滴径、および流れ安定性は、インクの表面張力および粘度の影響を大きく受ける。インクジェット印刷システムへの使用に適したインクジェットインクは、約20ダイン/cm~約70ダイン/cmの範囲内、より好ましくは30ダイン/cm~約70ダイン/cmの範囲内の表面張力を有するべきである。許容される粘度は20cP以下であり、好ましくは約1.0cP~約10.0cPの範囲内である。本発明のインクは、広範囲の吐出条件、すなわち、サーマルインクジェット印刷装置の場合の駆動電圧およびパルス幅、ドロップオンデマンド型装置または連続型装置のいずれかの場合のピエゾ素子の駆動周波数、ならびにノズルの形状およびサイズに適合した物理的性質

を有する。本発明のインクおよびインクセットは、連続型、圧電ドロップオンデマンド型、およびサーマルまたはバブルジェットドロップオンデマンド型などの種々のインクジェットプリンタに使用することができる。本開示のインクは、長期間の保存安定性に優れており、インクジェット装置中で目詰まりが生じない。インクジェットプリンタの通常の配置では、ノズルが最も低い位置にあるようにベンが保管される。したがって、インクが充填されたインクジェットカートリッジが長期間プリンタ中で保管されても、本開示に記載の顔料粒子は沈降しない。したがって、これらのカートリッジのノズルは目詰まりが生じず、ベンのプライミングまたは保守などの労力をほとんど費やすことなく容易に発射を再開することができる。

【0033】

10

本開示のインクは、ピエゾプリントヘッドまたはサーマルプリントヘッドが取り付けられたプリンタなどの任意の好適なインクジェットプリンタを使用して印刷することができる。サーマルインクジェットプリントヘッドの一部の例は、Hewlett Packard Deskjet (登録商標)、Officejet (登録商標)、Photosmart (登録商標) および Designjet (登録商標) および CM8060 (登録商標) プリンタ、Lexmark All-in-One プリンタ、および Canon PIXMA (登録商標) プリンタである。ピエゾプリントヘッドの一部の例は、Brother MFC3360C (登録商標)、および Epson Stylus C120 (登録商標) である。一部の好適なプリントヘッドが米国特許第4,490,728号明細書、および米国特許第6,648,463号明細書に開示されている。基材は、通常の電子写真複写紙などの普通紙、および写真品質インクジェット紙などの処理された紙などの任意の好適な基材であってよい。本開示は、普通紙上の印刷に特に好都合である。

20

【0034】

紙、布、フィルムなどの画像材料上へのインクの定着は、迅速で正確に行うことができる。印刷されたインク画像は、明瞭な色調、高濃度、優れた耐水性、および耐光性を有する。

【実施例】

【0035】

30

限定するものではないが以下の実施例によってこれより本開示をさらに説明するが、特に明記しない限り、部数およびパーセント値は重量を基準としている。特に明記しない限り、PCI-WEDCO 製造のオゾン発生器モデル GL-1 を使用し、空気または工業グレードの酸素のいずれかを供給ガスとして使用して、オゾンを発生させた。粒度は、Honeywell 製造の Nanotrac (登録商標) 150 モデル分析器を使用して測定した。酸含有量および吸油量は前述のように測定される。

【0036】

40

顔料分散物 1

DBP 吸油量が 154 ml / 100 グラムである Evonik Degussa Corporation (Chester, PA) の FW-200 顔料 720 グラムを、5280 グラムの脱イオン水が入った HSD 容器中に投入した。オゾン処理中の HSD 速度を 1000 rpm に設定した。オゾンは、6.8 ~ 7.5 重量 % の濃度に維持し、HSD 容器の底部に 4 リットル / 分の流量で供給した。5 時間の処理後に pH を 7 まで増加させるために、水酸化リチウムを混合物に加えた。pH を調整した後、次に混合物を Microfluidizer (登録商標) M110F に 6 時間再循環させた。pH を 6.5 ~ 7.5 の間に維持するために、定期的に水酸化リチウムを混合物に加えた。Microfluidization プロセスの完了後、700 rpm における HSD 容器中のオゾン処理を 2 時間続けた。混合物を限外濾過によってさらに精製した。この結果得られた顔料は 4.90 マイクロ当量 / 平方メートルの表面酸含有量を有した。

【0037】

顔料分散物 2

DBP 吸油量が 67 ml / 100 グラムである Columbia Chemicals

50

(Marietta, Georgia) の Raven (登録商標) 2500 Ultra 風料 508 グラムを、3725 グラムの脱イオン水が入った HSD 容器中に投入した。オゾン処理中の HSD 速度を 750 rpm に設定した。オゾンを 6 ~ 6.5 重量% の濃度に維持し、HSD 容器の底部に 4 リットル / 分の流量で供給した。5 時間の処理後に pH を 7 まで増加させるために、水酸化リチウムを混合物に加えた。pH を調整した後、次に混合物を Microfluidizer (登録商標) M110F に 4 時間再循環させた。pH を 6.5 ~ 7.5 の間に維持するために、定期的に水酸化リチウムを混合物に加えた。Microfluidization プロセスの完了後、700 rpm における HSD 容器中でのオゾン処理を 1 時間続けた。混合物を限外濾過によってさらに精製した。この結果得られた風料は 1.26 マイクロ当量 / 平方メートルの表面酸含有量を有した。

10

【0038】

顔料分散物 3

DBP 吸油量が 150 ml / 100 グラムである Evonik Degussa Corporation (Chester, PA) の Nipex (登録商標) 160IQ 風料 750 グラムを、4250 グラムの脱イオン水が入った HSD 容器中に投入した。オゾン処理中の HSD 速度を 1000 rpm に設定した。オゾンを 6 ~ 6.5 重量% の濃度に維持し、HSD 容器の底部に 4 リットル / 分の流量で供給した。5 時間の処理後に pH を 7 まで増加させるために、水酸化カリウムを混合物に加えた。pH を調整した後、次に混合物を Microfluidizer (登録商標) M110F に 8 時間再循環させた。pH を 6.5 ~ 7.5 の間に維持するために、定期的に水酸化カリウムを混合物に加えた。Microfluidization プロセスの完了後、700 rpm における HSD 容器中でのオゾン処理を 1 時間続けた。混合物を限外濾過によってさらに精製した。この結果得られた風料は 0.75 マイクロ当量 / 平方メートルの表面酸含有量を有した。

20

【0039】

顔料分散物 4

DBP 吸油量が 150 ml / 100 グラムである Evonik Degussa Corporation (Chester, PA) の Nipex (登録商標) 160IQ 風料 750 グラムを、4250 グラムの脱イオン水が入った HSD 容器中に投入した。オゾン処理中の HSD 速度を 1000 rpm に設定した。オゾンを 6 ~ 6.5 重量% の濃度に維持し、HSD 容器の底部に 4 リットル / 分の流量で供給した。5 時間の処理後に pH を 7 まで増加させるために、水酸化リチウムを混合物に加えた。pH を調整した後、次に混合物を Microfluidizer (登録商標) M110F に 4 時間再循環させた。pH を 6.5 ~ 7.5 の間に維持するために、定期的に水酸化リチウムを混合物に加えた。Microfluidization プロセスの完了後、700 rpm における HSD 容器中でのオゾン処理を 1 時間続けた。混合物を限外濾過によってさらに精製した。この結果得られた風料は 0.87 マイクロ当量 / 平方メートルの表面酸含有量を有した。

30

【0040】

顔料分散物 5

DBP 吸油量が 160 ml / 100 グラムである Evonik Degussa Corporation (Chester, PA) の Nipex (登録商標) 180IQ 風料 600 グラムを、4400 グラムの脱イオン水が入った HSD 容器中に投入した。オゾン処理中の HSD 速度を 1000 rpm に設定した。オゾンを 6 ~ 6.5 重量% の濃度に維持し、HSD 容器の底部に 4 リットル / 分の流量で供給した。5 時間の処理後に pH を 7 まで増加させるために、水酸化カリウムを混合物に加えた。pH を調整した後、次に混合物を Microfluidizer (登録商標) M110F に 2 時間再循環させた。pH を 6.5 ~ 7.5 の間に維持するために、定期的に水酸化カリウムを混合物に加えた。Microfluidization プロセスの完了後、700 rpm における HSD 容器中でのオゾン処理を 1 時間続けた。混合物を限外濾過によってさらに精製した。この結果得られた風料は 0.82 マイクロ当量 / 平方メートルの表面酸含有量を有した。

40

【0041】

50

顔料分散物 6

D B P 吸油量が 1 6 0 m l / 1 0 0 グラムである E v o n i k D e g u s s a C o r p o r a t i o n (C h e s t e r , P A) の N i p e x (登録商標) 1 8 0 I Q 顔料 6 0 0 グラムを、 4 4 0 0 グラムの脱イオン水が入った H S D 容器中に投入した。オゾン処理中の H S D 速度を 1 0 0 0 r p m に設定した。オゾンを 6 ~ 6 . 5 重量% の濃度に維持し、 H S D 容器の底部に 4 リットル / 分の流量で供給した。5 時間の処理後に pH を 7 まで増加させるために、水酸化カリウムを混合物に加えた。pH を調整した後、次に混合物を M i c r o f l u i d i z e r (登録商標) M 1 1 0 F に 6 時間再循環させた。pH を 6 . 5 ~ 7 . 5 の間に維持するために、定期的に水酸化カリウムを混合物に加えた。M i c r o f l u i d i z a t i o n プロセスの完了後、 7 0 0 r p m における H S D 容器中でのオゾン処理を 1 時間続けた。混合物を限外濾過によってさらに精製した。この結果得られた顔料は 0 . 9 5 マイクロ当量 / 平方メートルの表面酸含有量を有した。

10

【 0 0 4 2 】

顔料分散物 7

D B P 吸油量が 1 6 0 m l / 1 0 0 グラムである E v o n i k D e g u s s a C o r p o r a t i o n (C h e s t e r , P A) の N i p e x (登録商標) 1 8 0 I Q 顔料 6 0 0 グラムを、 4 4 0 0 グラムの脱イオン水が入った H S D 容器中に投入した。オゾン処理中の H S D 速度を 1 0 0 0 r p m に設定した。オゾンを 6 ~ 6 . 5 重量% の濃度に維持し、 H S D 容器の底部に 4 リットル / 分の流量で供給した。5 時間の処理後に pH を 7 まで増加させるために、水酸化カリウムを混合物に加えた。pH を調整した後、次に混合物を M i c r o f l u i d i z e r (登録商標) M 1 1 0 F に 8 時間再循環させた。pH を 6 . 5 ~ 7 . 5 の間に維持するために、定期的に水酸化カリウムを混合物に加えた。M i c r o f l u i d i z a t i o n プロセスの完了後、 7 0 0 r p m における H S D 容器中でのオゾン処理を 1 時間続けた。混合物を限外濾過によってさらに精製した。この結果得られた顔料は 1 . 0 5 マイクロ当量 / 平方メートルの表面酸含有量を有した。

20

【 0 0 4 3 】

顔料分散物 8

D B P 吸油量が 1 6 0 m l / 1 0 0 グラムである E v o n i k D e g u s s a C o r p o r a t i o n (C h e s t e r , P A) の N i p e x (登録商標) 1 8 0 I Q 顔料 6 0 0 グラムを、 4 4 0 0 グラムの脱イオン水が入った H S D 容器中に投入した。オゾン処理中の H S D 速度を 1 0 0 0 r p m に設定した。オゾンを 6 ~ 6 . 5 重量% の濃度に維持し、 H S D 容器の底部に 4 リットル / 分の流量で供給した。5 時間の処理後に pH を 7 まで増加させるために、水酸化カリウムを混合物に加えた。pH を調整した後、次に混合物を M i c r o f l u i d i z e r (登録商標) M 1 1 0 F に 1 2 時間再循環させた。pH を 6 . 5 ~ 7 . 5 の間に維持するために、定期的に水酸化カリウムを混合物に加えた。M i c r o f l u i d i z a t i o n プロセスの完了後、 7 0 0 r p m における H S D 容器中でのオゾン処理を 1 時間続けた。混合物を限外濾過によってさらに精製した。この結果得られた顔料は 1 . 2 6 マイクロ当量 / 平方メートルの表面酸含有量を有した。

30

【 0 0 4 4 】

顔料分散物 9

D B P 吸油量が 1 6 0 m l / 1 0 0 グラムである E v o n i k D e g u s s a C o r p o r a t i o n (C h e s t e r , P A) の N i p e x (登録商標) 1 8 0 I Q 顔料 7 2 0 グラムを、 5 2 8 0 グラムの脱イオン水が入った H S D 容器中に投入した。オゾン処理中の H S D 速度を 1 0 0 0 r p m に設定した。オゾンを 6 ~ 6 . 5 重量% の濃度に維持し、 H S D 容器の底部に 4 リットル / 分の流量で供給した。5 時間の処理後に pH を 7 まで増加させるために、水酸化リチウムを混合物に加えた。pH を調整した後、次に混合物を M i c r o f l u i d i z e r (登録商標) M 1 1 0 F に 8 時間再循環させた。pH を 6 . 5 ~ 7 . 5 の間に維持するために、定期的に水酸化リチウムを混合物に加えた。M i c r o f l u i d i z a t i o n プロセスの完了後、 7 0 0 r p m における H S D 容器中でのオゾン処理を 1 時間続けた。混合物を限外濾過によってさらに精製した。この結果

40

50

得られた顔料は 1 . 4 2 マイクロ当量 / 平方メートルの表面酸含有量を有した。

【 0 0 4 5 】

【 表 1 】

表 1

	<u>平均粒度</u>	<u>酸価 (マイクロ当量/ 平方メートル)</u>	<u>DBP 吸油量 (ミリリットル/ 顔料 100 グラム)</u>	
分散物 1	91 nm	4.90	154	10
分散物 2	60 nm	1.26	67	
分散物 3	118 nm	0.75	150	
分散物 4	120 nm	0.87	150	
分散物 5	132 nm	0.82	160	
分散物 6	126 nm	0.95	160	
分散物 7	83 nm	1.05	160	20
分散物 8	92 nm	1.26	160	
分散物 9	91 nm	1.42	160	

【 0 0 4 6 】

実施例 1

分散物 7 を脱イオン水で希釈して、8 % の顔料固形分と残分の水とを含有するサンプルを得た。

【 0 0 4 7 】

実施例 2

分散物 8 を脱イオン水で希釈して、8 % の顔料固形分と残分の水とを含有するサンプルを得た。

【 0 0 4 8 】

実施例 3

分散物 9 を脱イオン水で希釈して、8 % の顔料固形分と残分の水とを含有するサンプルを得た。

【 0 0 4 9 】

比較例 1

分散物 1 を脱イオン水で希釈して、8 % の顔料固形分と残分の水とを含有するサンプルを得た。

【 0 0 5 0 】

比較例 2

分散物 2 を脱イオン水で希釈して、8 % の顔料固形分と残分の水とを含有するサンプルを得た。

【 0 0 5 1 】

比較例 3

分散物 3 を脱イオン水で希釈して、8 % の顔料固形分と残分の水とを含有するサンプルを得た。

【 0 0 5 2 】

10

20

30

40

50

比較例 4

分散物 4 を脱イオン水で希釈して、8 % の顔料固形分と残分の水とを含有するサンプルを得た。

【 0 0 5 3 】**比較例 5**

分散物 5 を脱イオン水で希釈して、8 % の顔料固形分と残分の水とを含有するサンプルを得た。

【 0 0 5 4 】**比較例 6**

分散物 6 を脱イオン水で希釈して、8 % の顔料固形分と残分の水とを含有するサンプルを得た。 10

【 0 0 5 5 】**顔料分散物の顔料緻密化速度の測定手順**

正確に等しく8 % の顔料を含有し残分がほぼ水であるサンプル溶液を試験用に調製した。各サンプルの体積10mLを、Miniplus Static Concentrator, Part No. 9061 (Millipore Corporation, Billerica, MA製) 中に入れた。時間がたつと、膜を通過して水が除去されるため、サンプルの体積が減少した。膜を通過して失われた顔料の量は最小限である。顔料濃度は、重量測定またはUV-Viss吸収によってさらに確認することができる。減少した体積のほとんどは、サンプルの水および共溶媒である。したがって、パーセント顔料濃度は、元の顔料重量を残留した体積で割ることによって求めることができる。体積が半分に減少することは、顔料濃度が2倍に増加することに等しい。液体の体積が半分の5mLの標線まで減少するのに要する時間を記録した。緻密化速度は、体積減少(5mL)を時間で割ることによって計算した。 20

【 0 0 5 6 】

実施例1～3および比較例1～6で調製したサンプルの顔料緻密化速度を測定し、結果を表2中に示している。

【 0 0 5 7 】

【表2】

表2

	<u>サンプル体積が 50%減少する時間</u>	<u>顔料緻密化速度 (ミリリットル/秒)</u>	<u>実施例1と 比較した 緻密化速度の増加</u>	
実施例1	116分	7.18E-04		
実施例2	115分	7.25E-04	1%	10
実施例3	110分	7.58E-04	5%	
比較例1	87分	9.58E-04	33%	
比較例2	92分	9.09E-04	26%	
比較例3	95分	8.74E-04	22%	
比較例4	85分	9.86E-04	37%	20
比較例5	89分	9.42E-04	31%	
比較例6	99分	8.45E-04	18%	

【0058】

実施例インクA

62.5部の実施例1を、6部の2-ピロリドン(pyroldone)、5部のLiponic(登録商標)-EG、7部の1,5-ペンタンジオール、および合計100部となるまでの水と混合することによってインクを製造した。

30

【0059】

比較例インクB

62.5部の比較例4を、6部の2-ピロリドン(pyroldone)、5部のLiponic(登録商標)-EG、7部の1,5-ペンタンジオール、および合計100部となるまでの水と混合することによってインクを製造した。

30

【0060】

比較例インクC

62.5部の比較例5を、6部の2-ピロリドン(pyroldone)、5部のLiponic(登録商標)-EG、7部の1,5-ペンタンジオール、および合計100部となるまでの水と混合することによってインクを製造した。

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2010/041925

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09D11/00 C09D17/00
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/130601 A1 (DU PONT [US]; JACKSON CHRISTIAN [US]) 30 October 2008 (2008-10-30) examples -----	1-37
X	US 2002/014184 A1 (YEH AN-GONG [US] ET AL) 7 February 2002 (2002-02-07) examples -----	1-37
X	WO 01/94476 A2 (DU PONT [US]) 13 December 2001 (2001-12-13) examples -----	1-37
X	WO 2004/104119 A1 (DU PONT [US]; VALENTINI JOSE E [US]; FAKE DEAN M [US]) 2 December 2004 (2004-12-02) examples ----- -/-	1-37

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report

19 August 2010

27/08/2010

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schmitz, Volker

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2010/041925

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/104340 A1 (DU PONT [US]; YEH AN-GONG [US]; VALENTINI JOSE E [US]) 18 December 2003 (2003-12-18) examples -----	1-37
X	EP 0 805 191 A2 (MITSUBISHI CHEM CORP [JP]) 5 November 1997 (1997-11-05) page 3, line 25 – line 39; examples; table 2 -----	1-37
X	US 2005/204957 A1 (MOMOSE MASAYUKI [JP] ET AL) 22 September 2005 (2005-09-22) examples -----	1-37
X	US 2004/109816 A1 (SRINIVAS BOLLEPALLI [US] ET AL) 10 June 2004 (2004-06-10) paragraph [0180]; examples -----	1-37
X	EP 0 896 986 A1 (MITSUBISHI CHEM CORP [JP]) 17 February 1999 (1999-02-17) examples -----	1-37

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2010/041925

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 2008130601	A1	30-10-2008	EP US	2139956 A1 2009020037 A1	06-01-2010 22-01-2009
US 2002014184	A1	07-02-2002	NONE		
WO 0194476	A2	13-12-2001	AT AU AU CA CN CN DE EP JP MX	386085 T 6818401 A 2001268184 B2 2407498 A1 1436217 A 1781994 A 60132766 T2 1287081 A2 2003535949 T PA02012007 A	15-03-2008 17-12-2001 15-09-2005 13-12-2001 13-08-2003 07-06-2006 12-02-2009 05-03-2003 02-12-2003 27-05-2003
WO 2004104119	A1	02-12-2004	AT DE EP JP	437924 T 202004021559 U1 1625186 A1 2007505203 T	15-08-2009 02-01-2009 15-02-2006 08-03-2007
WO 03104340	A1	18-12-2003	AT AU DE DE EP JP	306524 T 2003231949 A1 60301885 D1 60301885 T2 1509579 A1 2005529210 T	15-10-2005 22-12-2003 17-11-2005 20-07-2006 02-03-2005 29-09-2005
EP 0805191	A2	05-11-1997	DE DE US	69727258 D1 69727258 T2 5919294 A	26-02-2004 21-10-2004 06-07-1999
US 2005204957	A1	22-09-2005	CN EP JP JP WO	1697860 A 1616913 A1 4189258 B2 2004346090 A 2004094537 A1	16-11-2005 18-01-2006 03-12-2008 09-12-2004 04-11-2004
US 2004109816	A1	10-06-2004	AU AU CA CN EP JP WO WO	2003233658 A1 2003247424 A1 2486698 A1 1656632 A 1509961 A2 2005527957 T 03099946 A1 03100889 A1	12-12-2003 12-12-2003 04-12-2003 17-08-2005 02-03-2005 15-09-2005 04-12-2003 04-12-2003
US 2004109816	A1		US	2004042955 A1	04-03-2004
EP 0896986	A1	17-02-1999	CN DE DE WO KR KR US	1230972 A 69721517 D1 69721517 T2 9830638 A1 20050075770 A 20050075771 A 6123759 A	06-10-1999 05-06-2003 18-03-2004 16-07-1998 21-07-2005 21-07-2005 26-09-2000

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
B 41 M 5/50 (2006.01)	B 41 M 5/00	B
B 41 M 5/52 (2006.01)	B 41 M 5/00	A

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

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. バブルジェット

(72)発明者 アンソニー ダブリュ. クルース

アメリカ合衆国 29085 ペンシルベニア州 ヴィラノーバ ウィローブルック レーン 1
549

F ターム(参考) 2C056 EA04 FC02

2H186	BA10	DA14	FA13	FB16	FB25	FB29	FB30	FB58
4J037	BB00	CA14	CA20	CA22	EE19			
4J039	BA04	BC07	BE01	BE12	CA06	GA24		