

(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2010-506967

(P2010-506967A)

(43) 公表日 平成22年3月4日(2010.3.4)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C09D 11/00 (2006.01)	C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B41M 5/00 (2006.01)	B 4 1 M 5/00	E 2 H 1 8 6
B41J 2/01 (2006.01)	B 4 1 J 3/04	1 O 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2009-532440 (P2009-532440)	(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、デラウエア州、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19年10月12日 (2007.10.12)	(74) 代理人	100077481 弁理士 谷 義一
(85) 翻訳文提出日	平成21年6月10日 (2009.6.10)	(74) 代理人	100088915 弁理士 阿部 和夫
(86) 國際出願番号	PCT/US2007/021863		
(87) 國際公開番号	W02008/045549		
(87) 國際公開日	平成20年4月17日 (2008.4.17)		
(31) 優先権主張番号	60/851,232		
(32) 優先日	平成18年10月12日 (2006.10.12)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェットインク

(57) 【要約】

本発明は、自己分散性顔料着色剤および(a)1,3-ジメチルウレアおよび/または1,1,3,3-テトラメチルウレアと(b)ジエチレングリコールおよび/またはトリエチレングリコールとを含む水性ビヒクルを備えたインクジェットインクに関する。このインクは、良好なプリント信頼性および優れたレイテンシーを示す。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

水性ビヒクルと着色剤とを含むインクジェットインクであって、前記着色剤が、自己分散性顔料を含み、前記ビヒクルが、水、第1の保湿剤および第2の保湿剤を含み、前記第1の保湿剤が、1,3-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレアおよびこれらの組み合わせからなる群から選択され、インクの総重量に基づいて少なくとも2重量パーセントの量で前記インク中に存在し、前記第2の保湿剤が、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールおよびこれらの組み合わせからなる群から選択されるインク。

【請求項 2】

前記インク中に存在する第2の保湿剤対第1の保湿剤の重量比が、0.7以上である請求項1に記載のインク。

【請求項 3】

前記第1の保湿剤が、インクの総重量に基づいて3~15重量%の量で存在する請求項1に記載のインク。

【請求項 4】

前記自己分散性顔料が、アニオン分散性付与基で表面変性されており、アニオン分散性付与基が、カルボキシレート基から本質的になる請求項1に記載のインク。

【請求項 5】

前記自己分散性顔料が、表面積1平方メートル当たり、3.5マイクロモル未満のカルボキシレート基を含む請求項4に記載のインク。

【請求項 6】

前記自己分散性顔料が、自己分散性カーボンブラック顔料である請求項1、4または5に記載のインク。

【請求項 7】

前記第2の保湿剤が、ジエチレングリコールからなる請求項2に記載のインク。

【請求項 8】

前記第1の保湿剤が、テトラメチルウレアからなる請求項1~5のいずれか一項に記載のインク。

【請求項 9】

前記第1の保湿剤が、1,3-ジメチルウレアである請求項1~5のいずれか一項に記載のインク。

【請求項 10】

前記第2の保湿剤が、ジエチレングリコールである請求項8に記載のインク。

【請求項 11】

少なくともシアン、マゼンタ、イエローおよびブラックインクを含むインクジェットインクセットであって、前記ブラックインクが、請求項6に記載の自己分散性カーボンブラック顔料を含むインクジェットインクセット。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、インクジェットインク、特に、長いレイテンシーを提供する自己分散性顔料と特定の水性ビヒクルとを含むインクジェットインクに関する。

【背景技術】**【0002】**

インクジェット印刷は非衝撃印刷プロセスであり、インク液滴を、紙等の基材に付着して、所望の画像を形成するものである。液滴は、マイクロプロセッサにより生成される電気信号に応答して、プリントヘッドから吐出される。インクジェットプリンタは、低コストで高品質の印刷を行うものであり、他のタイプのプリンタに代わって普及している。

10

20

30

40

50

【0003】

インクジェットインクには、特に、色、噴射性、デキップ時間（レイテンシー）、乾燥時間および貯蔵寿命をはじめとし、必要な特性が数多くある。しかしながら、ある特性を改善すると、他の特性を劣化させるため、これらの特性は両立しないことがよくある。

【0004】

インクのデキップ時間とは、プリントヘッドをキャップしないまま使用しないでいても、液滴を適切に、すなわち、方向を誤ったり、色が失われたり、速度が遅くなりすぎたりせずに噴射できる時間である。デキップは、業界では「レイテンシー」と呼ばれることがあり、これら2つの用語は区別なく用いられる。

【0005】

プリントヘッドの全てのノズルが常時印刷するわけではないので、印刷の欠陥を排除するために、プリンタ保守ルーチンで、使用していないノズルを定期的に、廃棄容器（「液つぼ」）に向かって吐出（「放出」）させる必要がある。しかしながら、インクが無駄になり、印刷速度が遅くなるので、プリントヘッドができる限り低い頻度で保守することが望ましい。保守の必要を減じるには、インクは長いデキップ時間を作っているのが好ましい。

10

【0006】

デキップの問題の一因となるのは、プリントヘッドが小液滴を噴射して、画像解像度を増やす傾向である。より小さい液滴の容積のために表面積を広くすると、ノズル面での揮発性ビヒクル成分の蒸発が早くなって、デキップ時間が減少する傾向がある。

20

【0007】

染料と顔料の両方共、インクジェットインクの着色剤として用いられており、それぞれ特定の利点がある。顔料インクは、染料インクよりも水堅牢性および光堅牢性画像を与え、有利である。黒色インクに関して、カーボンブラック顔料は、染料着色剤よりも高い光学密度を与えることができる。

【0008】

インクに用いるには、顔料をインクビヒクル分散液に対して安定化させなければならない。顔料の安定化は、ポリマー分散液や界面活性剤等、別個の分散剤を用いることにより行うことができる。あるいは、顔料表面を変性させて、分散性付与基を化学的に付与し、別個の分散剤なしで分散剤に安定ないわゆる「自己分散可能」または「自己分散性」顔料（以降「SDP」）を形成することができる。

30

【0009】

SDPは、同じ顔料充填量で、安定性が増大し、粘度が低くなる点で、従来の分散剤安定化顔料より有利なことが多い。これにより、最終インクにおける処方の自由度を広げることができる。

【0010】

SDPを含む様々なインクジェットインク処方が、業界において開示されている。例えば、米国特許第6,153,001号明細書には、ジエチレングリコールとウレアとを含む水性SDPインクおよびプロピレングリコールとエチレンウレアとを含む水性SDPインクが開示されている。米国特許出願公開第2005/0098063号明細書には、トリメチレンウレアまたは1,3-ジメチルウレア保湿剤を含む水性SDPインクが開示されている。米国特許第6,069,190号明細書には、2-ピロリドン保湿剤と、SDPおよびアニオン染料着色剤の組み合わせとを含む改善されたレイテンシーを備えた水性インクジェットインクが開示されている。米国特許第6,786,957号明細書には、染料、顔料または高分子発色団とすることのできる着色剤と、テトラメチルウレアとすることのできる非プロトン極性溶剤とを含む水性インクジェットインクが開示されている。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

現在のSDPインク組成物は、うまく噴射されているが、その他の有益な印刷特性を保

50

持しつつ、より長いデキャップ時間を備えたインクが業界では尚必要とされており、これを提供することが本発明の目的である。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の目的に従って、特定のセットの保湿剤と組み合わせたSDPを含む水性インクジェットインクが、意外にも長いレイテンシーを提供し得ることが見出された。

【0013】

このように、本発明は、水性ビヒクルと自己分散性顔料着色剤とを含むインクジェットインクに関し、ビヒクルは、1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジメチルウレアおよびこれらの組み合わせからなる群から選択される第1の保湿剤と、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールおよびこれらの組み合わせからなる群から選択される第2の保湿剤とを含む。

10

【0014】

好みの実施形態において、第1の保湿剤は、インク中に、インクの総重量に基づいて、少なくとも2重量%のレベルで存在している。また、インク中に存在する第2の保湿剤対第1の保湿剤の重量比は、0.7以上であるのが好み。

【発明を実施するための形態】

【0015】

水性ビヒクル

インクビヒクルは、着色剤および任意の添加剤の液体キャリア（または媒体）である。 「水性ビヒクル」という用語は、水と、共溶媒または保湿剤と一般的に呼ばれている1つまたは複数の有機水溶性ビヒクル成分とを含むビヒクルのことを指す。業界では、共溶媒が、印刷基材上のインクの浸透および乾燥を補助できるときは、浸透剤と呼ばれることがある。

20

【0016】

本発明によれば、水性ビヒクルは、少なくとも2つの保湿剤を含み、第1の保湿剤は、テトラメチルウレア、1,3-ジメチルウレアおよびこれらの組み合わせからなる群から選択され、第2の保湿剤は、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールおよびこれらの組み合わせからなる群から選択される。

30

【0017】

式で書くと、テトラメチルウレアは、 $(CH_3)_2NCON(CH_3)_2$ であり、1,3-ジメチルウレアは、 $(CH_3)_2NCONH(CH_3)$ である。最低レベルの第1の保湿剤は、インクの総重量に基づいて、2~3重量パーセント(wt%)の範囲である。好みの実施形態において、インク中に存在する第2の保湿剤対第1の保湿剤の重量比は、0.7以上である。第1および第2の保湿剤の累計に、本来、上限はないが、通常、インクの総重量の40重量%未満、典型的に35重量%未満である。累計30重量%の第1および第2の保湿剤を含む一例のインク処方が、有利な結果を与えることが後述してある。

【0018】

本発明のインクは、水溶性共溶剤/保湿剤、例えば、アルコール、ケトン、ケト-アルコール、エーテル、スルホン、スルホキシド、ラクトンおよびラクタム、グリセロールおよびその誘導体、グリコール、例えば、エチレングリコールおよびテトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジ-およびトリ-プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコールおよびチオジグリコール、オキシエチレンまたはオキシプロピレンの付加ポリマー、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等、モノ-、ジ-およびトリ-エチレングリコールおよびモノ-、ジ-およびトリ-プロピレングリコールのモノ-およびジ-アルキル($C_1 \sim C_4$)エーテル、鎖状または分岐 $C_4 \sim C_8$ ジオールおよびトリオールをさらに含んでいてもよい。

40

【0019】

水性ビヒクルは、典型的に、約50%~約96%の水を含有し、残部（すなわち、約50%~約4%）は、水溶性溶剤/保湿剤である。

50

【0020】

着色剤

顔料着色剤は、定義によると、インクビヒクルに実質的に不溶であり、分散させなければならない。本発明によるインクは、自己分散性顔料（「SDP」）を含有する。SDPは、分散性を付与する基でその表面が変性される顔料で、別の分散剤（ポリマー分散剤等）を用いずに安定した分散がなされる。水性ビヒクルにおける分散のために、SDPは、1個または複数の親水性基が顔料表面に付加した表面変性済み顔料である。最も典型的に、親水性基はイオン性親水性基である。

【0021】

SDPは、官能基または官能基を含有する分子を、顔料表面にグラフトすることにより、物理的処理（例えば、真空プラズマ）により、または化学処理（例えば、オゾン、次亜塩素酸等による酸化）により調製してもよい。親水性官能基の単一種または複数種を、1つの顔料粒子に結合してもよい。

【0022】

最も一般的には、イオン性親水性基は、アニオン部分、特に、カルボキシレートおよび/またはスルホネート基であり、これらは、水性ビヒクルに分散させたときに、SDPに負電荷を与える。アニオン基は、通常、アルカリ金属、アルカリ土類またはアミン対イオンに関連している。

【0023】

自己分散性顔料は、例えば、米国特許第5,571,311号明細書、同第5,609,671号明細書、同第5,968,243号明細書、同第5,928,419号明細書、同第6,323,257号明細書、同第5,554,739号明細書、同第5,672,198号明細書、同第5,698,016号明細書、同第5,718,746号明細書、同第5,749,950号明細書、同第5,803,959号明細書、同第5,837,045号明細書、同第5,846,307号明細書、同第5,895,522号明細書、同第5,922,118号明細書、同第6,123,759号明細書、同第6,221,142号明細書、同第6,221,143号明細書、同第6,281,267号明細書、同第6,329,446号明細書、同第6,332,919号明細書、同第6,375,317号明細書、同第6,287,374号明細書、同第6,398,858号明細書、同第6,402,825号明細書、同第6,468,342号明細書、同第6,503,311号明細書、同第6,506,245号明細書および同第6,852,156号明細書に記載されている。

【0024】

インクジェット用途に用いるのに好適なSDPの商業源としては、Cabot Corporation (Billerica, MA USA)、Toyo Ink USA LLC (Addison, IL USA)、Orient Corporation of America (Kenilworth, NJ USA) および本件特許出願人 (Wilmington, DE USA) が挙げられる。

【0025】

インクジェットインクに有用な色の特性を備えた顔料としては、（シアン）ピグメントブルー15:3およびピグメントブルー15:4、（マゼンタ）ピグメントレッド122およびピグメントレッド202、（イエロー）ピグメントイエロー-14、ピグメントイエロー-74、ピグメントイエロー-95、ピグメントイエロー-110、ピグメントイエロー-114、ピグメントイエロー-128およびピグメントイエロー-155、（レッド）ピグメントオレンジ5、ピグメントオレンジ34、ピグメントオレンジ43、ピグメントオレンジ62、ピグメントレッド17、ピグメントレッド49:2、ピグメントレッド112、ピグメントレッド149、ピグメントレッド177、ピグメントレッド178、ピグメントレッド188、ピグメントレッド255およびピグメントレッド264、（グリーン）ピグメントグリーン1、ピグメントグリーン2、ピグメントグリーン7およびピグメントグリーン36、（ブルー）ピグメントブルー60、ピグメントバイオレット3、ピグメント

10

20

30

40

50

バイオレット 19、ピグメントバイオレット 23、ピグメントバイオレット 32、ピグメントバイオレット 36 およびピグメントバイオレット 38 ならびに (ブラック) カーボンブラックが例示される。しかしながら、これらの顔料のうちいくつかは、SDPとして調製するには好適でないものもあり、着色剤の選択は、所定の表面処理方法との適合性により決まる。着色剤は、本明細書においては、Society Dyers and Colourists, Bradford, Yorkshire, UKにより「C. I.」表示で参照されており、The Color Index, Third Edition, 1971年に公開されている。

【0026】

ある好ましい実施形態において、SDP表面にある親水性官能基は、第1級カルボキシル基またはカルボキシルとヒドロキシル基の組み合わせであり、より好ましくは、SDPの親水性官能基は、直接付加していて、第1級カルボキシル基またはカルボキシルとヒドロキシルの組み合わせである。

【0027】

親水性官能基が直接付加した好ましい顔料は、例えば、先に参照した米国特許第6,852,156号明細書に記載されたような酸化方法により製造してよい。この引例に記載された方法により処理されたカーボンブラックは、高表面活性水素含量を有しており、非常に安定した水中分散液を提供するために塩基で中和されている。この方法を着色顔料に適用することも可能である。

【0028】

表面処理 (官能基付与度) の量は変えることができる。カルボキシル表面基で変性された顔料にとって、有利な (高い) 光学密度は、官能基付与度の量 (単位表面積当たりで、SDPの表面に存在するカルボン酸基の量) が、顔料表面 1 平方メートル当たり約 3.5 マイクロモル未満 (3.5 マイクロモル / m²) 、より好ましくは、約 3.0 マイクロモル / m² 未満であるときに達成される。約 1.8 マイクロモル / m² 未満、さらに、約 1.5 マイクロモル / m² 未満の官能基付与度も好適であり、ある SDP にとって好ましい。米国特許第6,852,156号明細書に記載されているように、カルボキシル官能基付与度の量は、顔料の単位重量を中和するのに必要なアルカリまたはアミンの量から求めることができる。値は、単位重量当たりの顔料の表面積 (m²) から、平方メートル当たりの酸 (カルボキシル) に換算される。

【0029】

処方されたインクに用いるSDPのレベルは、所望の光学密度を印刷画像に付与するのに必要とされるレベルである。典型的に、SDPレベルは、約 0.01 重量 % ~ 約 10 重量 %、より典型的には約 1 重量 % ~ 約 9 重量 % の範囲である。

【0030】

その他の成分 (添加剤)

その他の成分、添加剤を、インクジェットインクに処方してもよく、かかるその他の成分が、インクの安定性および噴射性を妨害しない程度とする。これは、所定の実験により容易に求められる。かかるその他の成分は、一般的な意味では、業界に周知である。

【0031】

一般的に、界面活性剤をインクに添加して、表面張力および湿潤特性を調整する。好適な界面活性剤としては、エトキシル化アセチレンジオール (例えば、Air Products 製 Surfynols (登録商標) シリーズ) 、エトキシル化第1級 (例えば、Shell 製 Neodol (登録商標) シリーズ) および第2級 (例えば、Union Carbide 製 Tergitol (登録商標) シリーズ) アルコール、スルホコハク酸 (例えば、Cytotec 製 Aerosol (登録商標) シリーズ) 、オルガノシリコーン (例えば、Witco 製 Selwet (登録商標) シリーズ) およびフルオロ界面活性剤 (例えば、DuPont 製 Zonyl (登録商標) シリーズ) が挙げられる。界面活性剤は、典型的に、約 5 重量 % までの量で、より典型的には、2 重量 % 以下の量で用いられる。本発明の好ましい実施形態において、界面活性剤は、約 0.01 重量 % ~ 0.5 重量 % の量

10

20

30

40

50

で存在する。

【0032】

ポリマーをインクに添加して、耐久性を改善してもよい。ポリマーは、ビヒクルに可溶または分散でき（例えば、「エマルジョンポリマー」または「ラテックス」）、イオンまたはノニオンとすることができます。ポリマーの有用な部類としては、アクリル、スチレン-アクリルおよびポリウレタンが挙げられる。

【0033】

殺生物剤を用いて、微生物の成長を抑制してもよい。

【0034】

エチレンジアミン四酢酸（EDTA）、イミノニ酢酸（IDA）、エチレンジアミンジ（o-ヒドロキシフェニル酢酸）（EDDHA）、ニトリロ三酢酸（NTA）、ジヒドロキシエチルグリシン（DHEG）、トランス-1,2-シクロヘキサンジアミン四酢酸（CyDTA）、ジエチレントリアミン-N,N,N',N",N"-五酢酸（DTPA）およびグリコールエーテルジアミン-N,N,N',N"-四酢酸（GEDTA）およびこれらの塩等の金属イオン封鎖剤（またはキレート化剤）を含めると、例えば、重金属不純物の有害な影響を排除するのに有利である。

10

【0035】

インク特性

噴射速度、液滴の分離長さ、液滴サイズおよび流れ安定性は、インクの表面張力および粘度に大きく影響される。顔料インクジェットインクの表面張力は、典型的に、25で約20mN·m⁻¹～約70mN·m⁻¹である。粘度は、25で30mPa·sと高くすることができるが、典型的にはこれよりやや低い。インクは、広い範囲の吐出条件、材料構造、ノズルの形状およびサイズと適合する物理特性を有している。インクは、インクジェット装置をかなりの程度詰まらせないよう、長期間にわたって良好な貯蔵安定性を有しているなければならない。さらに、インクは、接触するインクジェット印刷装置の部品を腐食してはならず、実質的に無臭かつ無毒でなければならない。

20

【0036】

特定の粘度範囲またはプリントヘッドに限定されないが、本発明のインクは、低粘度用途に特に向いている。このように、本発明のインクの粘度（25）は、約7mPa·s未満、約5mPa·s未満、さらに有利には約3.5mPa·s未満とすることができる。サーマルインクジェットアクチュエータは、インク液滴を吐出するのに瞬間的な加熱/発泡に依存しており、液滴形成のこのメカニズムには、通常、低粘度のインクが必要である。このように、本インクは、サーマルプリントヘッドに特に有利である。

30

【0037】

インクセット

インクジェットインクは、通常、セットで用いられる。インクセットは、好ましくは少なくとも2つの異なった色のインク、より典型的には少なくとも3つの異なった色のインク、例えば、シアン、マゼンタおよびイエロー（CMY）、より一般的には少なくとも4つの異なった色のインク、例えば、シアン、マゼンタ、イエローおよびブラック（CMYK）を含む。インクセットは、上述した1つ以上のインクを用いてよい。インクセットの他のインクは、好ましくは、同じく水性インクで、染料、顔料またはこれらの組み合わせを着色剤として含有していてよい。かかるその他のインクは、一般的な意味で、当業者に周知である。

40

【0038】

好ましい実施形態において、インクセットのインクの少なくとも1つは、本発明によるブラックインクであり、自己分散性顔料は、自己分散性カーボンブラック顔料である。

【0039】

典型的なCMYKインクに加えて、インクセットは、さらに、1つまたは複数の「ありとあらゆる」インクを含んでいてもよく、オレンジインク、緑インク、赤色インクおよび/または青色インク等の異なった色のインク、そのままの濃度と、明るいシアンや明るい

50

マゼンタ等の薄い濃度の組み合わせが含まれる。

【0040】

印刷方法

本発明のインクは、好適なインクジェットプリンタにより印刷することができる。基材は、一般的な電子写真感光紙等の普通紙、処理済み用紙、例えば、写真品質インクジェット紙、テキスタイル、およびポリ塩化ビニルやポリエステル等のポリマーフィルムを含む非多孔性基材をはじめとする好適な基材とすることができる。

【0041】

以下の実施例は本発明を例示するものであるが、それに限定されない。

【実施例】

【0042】

以下の実施例において、特に断りのない限り、水は脱イオンであった。成分量は、インクの総重量の重量パーセントである。Surfynol (登録商標) 465は、Air Products (Allentown, PA USA) 製界面活性剤である。

【0043】

記録した光学密度値は、Greytag Macbeth Spectrolino分光計により測定したものであり、Canon i560プリンタにより、3枚の異なる普通紙 (HP office、Xerox 4024およびHammermill Copy Plus) に行った印刷の平均である。粘度は、ブルックフィールド (Brookfield) 粘度計により測定された25°での回転粘度測定値である。

【0044】

分散剤1

カーボンブラック (Degussa製Nippex 180、表面積260m²/g) を、米国特許第6,852,156号明細書に記載されたプロセスに従ってオゾンで酸化した。回収後、3.5mPa.s (25°) の粘度で、水中12.8重量パーセントの自己分散性カーボンブラック顔料の分散液が得られた。平均粒子サイズは約98nmであった。水酸化カリウムを用いて、処理済み顔料をpH7まで中和した。酸 (カルボキシル) 官能基付与度は1.5μmol/m²であった。

【0045】

中和した混合物を、限外濾過により精製して、遊離酸、塩および汚染物質を除去した。精製プロセスを行って、混合物の導電性がならされ、比較的一定のまとなるまで、顔料を脱イオン水で繰り返し洗浄した。

【0046】

分散剤2

分散液2は、分散剤がメタクリル酸//ベンジルメタクリレート//エチルトリエチレングリコールメタクリレート (13//15//4) を備えたブロックコポリマーであった以外は米国特許第5,519,085号明細書の実施例3と同様のやり方で、ポリマー安定化カーボンブラック分散液であった。中和剤は、水酸化カリウムであった。顔料含量を15重量%となるように調製した。分散剤の数平均分子量は約5,000、重量平均分子量は約6,000g/molであり、示した比率を与えるようにモノマーレベルを調整した以外は、米国特許第5,519,085号明細書に記載した「調製4」と同様のやり方で調製した。

【0047】

分散液3

分散液3は、水に、15重量パーセントの濃度で水に分散させたCabobject (登録商標) 300 (Cabot Corporation製自己分散性カーボンブラック顔料) であった。酸官能基付与度は、メーカーにより報告されていなかった。

【0048】

レイテンシー試験

試験中、インクカートリッジを保守しないよう変更したHewlett Packar

10

20

30

40

50

d 850 プリンタを用いて、以下の手順に従ってレイテンシー（デキヤップ時間）を求めた。試験を始める直前、ノズルを準備し、ノズルチェックパターンを実施して、全ノズルが許容できる噴射をするようにした。それ以上の保守は行わなかった。

【0049】

ページを横切る走査中、ペンは、約 1 / 16 インチ間隔の空いた 149 本の垂直線のパターンを印刷する。1 滴を噴射する全てのノズルにより各垂直線は形成された。従って、線は、1 滴の幅と、プリントヘッドにあるノズル配列の長さに対応する約 1 / 2 インチの高さである。各走査における第 1 の垂直線は、所定のレイテンシー期間後、各ノズルから噴射された第 1 の液滴であり、第 5 の線は、その走査での各ノズルからの第 5 の液滴であり、全 149 の線についても同様であった。

10

【0050】

走査間で時間の間隔（デキヤップ時間）を長くして、このパターンを繰り返した。走査間で標準の時間の間隔は、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、200、300、400、500、600、700、800、900 および 1000 秒であった。1000 秒を超えるものは試さなかつた。

【0051】

試験終了時に、各走査の第 1、第 5、第 32 の垂直線の一貫性、誤った方向の液滴付着および印刷の明瞭性について調べた。これらの線は、所定のレイテンシー期間後のノズルから吐出されたインク液滴の第 1、第 5 および第 32 の液滴に相当する。デキヤップ時間は、大きな欠陥なしで、特定の垂直線を印刷できる最長の時間の間隔であった。

20

【0052】

ペンは、第 1 の液滴に適切に噴射するのが好ましい。しかしながら、第 1 の液滴が適切に吐出されないときは、第 5 および第 32 の液滴についてのデキヤップ時間は、詰まりの程度や、ノズルをいかに容易に元の状態に戻せるかに関する情報を与えることができる。

【0053】

下記の表の結果には、第 1 の液滴デキヤップ時間のみを示してあり、秒の単位で「デキヤップ時間」として単純な値で示してある。

【0054】

ノズル強度試験

30

この試験は、プリントヘッドからいかに良好にインクが噴射されるか、そして、プリントヘッドノズルがいかに良好に準備されるか評価する単純な方法である。インクを、HP 45 A カートリッジに充填し、HP DeskJet 800 シリーズプリンタを用いて、ノズルチェックパターンを印刷した。ノズルチェックパターンは、プリントヘッドで個々のノズルにより印刷された短い線からなる。特定のノズルからの噴射についての問題を示す、失われた線や誤った方向の線がないか、パターンを評価した。ノズルチェックパターンを以下の基準により評価した：

良 - 失われた線や誤った方向のノズルが 2 以下

可 - 失われた線や誤った方向のノズルが 2 ~ 5

不良 - 失われた線や誤った方向のノズルが 5 を超える

40

【0055】

ウレアおよびウレア誘導体の水性安定性

ウレアおよびウレア誘導体は、インクジェット処方に有用な保湿剤である。しかしながら、これらの材料の多くは、水性媒体、例えば、水性インクビヒクル中で加水分解して、pH がドリフトし、導電率が長期保存により増大してしまう。かかる変化は、インクの安定性および / または噴射性能にとって問題となり得、通常、実用的な貯蔵寿命が限定される。当然のことながら、処方成分は、加水分解に安定しているのが好ましい。

【0056】

ウレアおよびウレア誘導体の加水分解安定性を評価するために、水溶液（10 重量 %）を、バイアルに密閉し、70 のオープンに 1 週間入れた。オープン処理前（初期）後（

50

エーティング後)の各試料のpHおよび導電率を、以下の表にまとめてある。

【0057】

【表1】

ウレア誘導体	pH			導電率 (mS/cm)		
	初期	エーティング後	変化	初期	エーティング後	変化
ウレア	7.43	9.42	1.99	0.04	5.96	5.92
1,1-ジメチルウレア	9.79	9.87	0.08	0.13	4.27	4.14
エチルウレア	6.28	9.30	3.02	0.11	2.29	2.18
メチルウレア	6.37	9.52	3.15	0.10	1.77	1.68
1,1-ジエチルウレア	7.24	10.06	2.82	0.21	1.67	1.46
ブチルウレア	6.91	9.51	2.60	0.03	0.95	0.92
1,3-ジエチルウレア	8.03	10.20	2.17	0.02	0.60	0.58
1,3-ジメチルウレア	7.15	9.83	2.68	0.04	0.55	0.51
テトラメチルウレア	9.73	9.83	0.10	0.03	0.08	0.05
トリメチレンウレア	9.50	9.85	0.35	0.15	0.17	0.02

10

20

30

【0058】

ウレア溶液は、加水分解により、pHの大幅な変化および導電率の増加を示した。試験したウレア誘導体の中で、1,1,3,3-テトラメチルウレアおよびトリメチレンウレアが最も安定していて、試験した条件下で、pHまたは導電率の大幅な変化を示さなかった。次に最も安定した誘導体は、1,3-ジメチルウレアおよび1,3-ジエチルウレアであり、導電率がほんの僅か増大したが、pHに大きな変化は示さなかった。

【0059】

ウレアおよびウレア誘導体が存在するSDPの安定性

2組の組成物を、分散液1および分散液3(Cabobject(登録商標)300)SDPをそれぞれ用いて、ウレアおよび異なるウレア誘導体と共に調製した。処方を以下に示す。中央粒径(初期D₅₀)を測定してから、インクを密閉し、70のオープンに7日間入れた。その後、粒径を再び測定し(最終D₅₀)、サイズ増加を、パーセンテージで計算した。

【0060】

【表2】

処方	組成物A	組成物B	
分散液1(%顔料として)	3.5	--	
分散液3(%顔料として)	--	3.5	
ウレアまたはウレア誘導体 (以下の表に定義)	8.0	10.0	
ジエチレングリコール	4.0	5.0	10
2-ピロリドン	8.0	5.0	
Surfynol 465	0.2	0.2	
水(100%までの残部)	残部	残部	

【0061】

【表3】

ウレア誘導体	組成物A			組成物B			20
	初期 D ₅₀	最終 D ₅₀	% 変化	初期 D ₅₀	最終 D ₅₀	% 変化	
(ウレアまたは誘導体なし)	97	97	0	119	121	2	
ウレア	98	486	396	119	126	4	
メチルウレア	97	309	219	119	116	-2	
エチルウレア	101	296	193	119	110	-11	
1,1-ジメチルウレア	100	322	222	119	113	-7	
ブチルウレア	99	319	222	119	123	3	30
1,1-ジエチルウレア	100	494	394	119	104	-13	
N,N'-トリメチレンウレア	100	102	2	----	----	----	
1,3-ジエチルウレア	100	99	-1	119	119	0	
1,3-ジメチルウレア	98	98	0	119	119	1	
1,1,3,3-テトラメチルウレア	102	96	-6	119	121	2	

【0062】

40

結果によれば、加水分解不安定なウレア誘導体となったことが示されている。分散液1による組成物Aの粒径は大幅に増大し、試料における導電性の増大につれ、加水分解安定性の低いウレア誘導体となり望ましくない。C a b o j e t (登録商標) 300による組成物Bは、導電率の高い環境に耐え、この試験でなされた導電率の差に実質的に影響されていない。しかしながら、C a b o j e t 300で作製されたインクジェットインクは、高耐塩(導電率)性のあるインクの典型である分散液1で作製したインクジェットインクより光学密度が低い(望ましくない)。

【0063】

50

例1

本例のインクは、第1の保湿剤として、1,1,3,3-テトラメチルウレアを用いる

ものである。以下の表にまとめたインク（1A～1D）は、第1と第2の保湿剤の組み合わせでない比較例のインクである。

【0064】

【表4】

成分	インク1A	インク1B	インク1C	インク1D
	比較	比較	比較	比較
分散液1（%顔料として）	3.5	3.5	3.5	3.5
1,1,3,3-テトラメチルウレア	----	8.0	15.0	----
ジエチレングリコール	----	----	----	8.0
Surfynol 465	0.2	0.2	0.2	0.2
水（100%までの残部）	残部	残部	残部	残部
<u>特性</u>				
デキヤップ時間（秒）	5	300	400	300
ノズルチェック	不良	良好	良好	不十分
光学密度	----	1.17	1.36	1.45

10

20

【0065】

以下の表にまとめたインク1E～1Hは、低レベルの1,1,3,3-テトラメチルウレアを用いるものである。インク1Hのような第1および第2の保湿剤の最も好ましい濃度で、非常に高いデキヤップが達成されている。約2%と低い1,1,3,3-テトラメチルウレアレベル（インク1G）で、有利な効果が見られる。

【0066】

【表5】

30

成分	インク1E	インク1F	インク1G	インク1H
	比較			
分散液1（%顔料として）	3.5	3.5	3.5	3.5
1,1,3,3-テトラメチルウレア	1.0	2.0	2.0	5.0
ジエチレングリコール	10.0	10.0	14.0	10.0
Surfynol 465	0.2	0.2	0.2	0.2
水（100%までの残部）	残部	残部	残部	残部
<u>特性</u>				
デキヤップ時間（秒）	400	400	700	>1000
ノズルチェック	良好	良好	良好	良好
光学密度	1.34	1.35	1.35	1.36

40

【0067】

以下の表にまとめたインク1I～1Lは、低レベルのジエチレングリコール第2の保湿剤を用いるものである。インク1Lのような第1および第2の保湿剤の好ましい比率で、非常に高いデキヤップが達成されている。第2の保湿剤／第1の保湿剤の重量比が約0.7（インク1Kから1I）より低くなると、デキヤップが減少する。

50

【0068】

【表6】

成分	インク 1I	インク 1J	インク 1K	インク 1L	
分散液 1 (%顔料として)	3.5	3.5	3.5	3.5	
1,1,3,3-テトラメチルウレア	8.0	8.0	8.0	8.0	
ジエチレングリコール	1.0	2.0	5.0	8.0	
Surfynol 465	0.2	0.2	0.2	0.2	10
水 (100%までの残部)	残部	残部	残部	残部	
<u>特性</u>					
デキヤップ時間 (秒)	200	30	300	>1000	
ノズルチェック	良好	良好	良好	良好	
光学密度	1.15	1.15	1.25	1.36	

【0069】

以下の表にまとめたインクは、別の保湿剤を用いる比較例のインク 1M ~ 1O に対し、
第2の保湿剤としてトリエチレングリコールを用いるもの (インク 1P) である。トリエチレングリコールは、デキヤップに有利であるが、ジエチレングリコールはさらに効率的で、その意味で、第2の保湿剤としてより好ましい。

【0070】

【表7】

成分	インク 1M	インク 1N	インク 1O	インク 1P	30
	比較	比較	比較		
分散液 1 (%顔料として)	3.5	3.5	3.5	3.5	
1,1,3,3-テトラメチルウレア	8.0	5.0	5.0	5.0	
エチレングリコール	12.0	10.0	---	---	
グリセロール	---	---	10.0	---	
トリエチレングリコール	---	---	---	10.0	
Surfynol 465	0.2	0.2	0.2	0.2	
水 (100%までの残部)	残部	残部	残部	残部	
<u>特性</u>					
デキヤップ時間 (秒)	500	500	500	700	40
ノズルチェック	良好	不十分	良好	良好	
光学密度	1.23	1.22	1.26	1.34	

【0071】

以下の表にまとめたインク 1Q ~ 1S は、インクジェットインクの一般的な保湿剤である 2 - ピロリドンで処方してある。2 - ピロリドンは今まで、デキヤップに役立たないようであり、請求した第1および第2の保湿剤と組み合わせると、請求した保湿剤の組み合わせの影響を実際に減じるようである (インク 1R 対インク 1H のデキヤップ)。

50

つの処方において、2-ピロリドンは、インクの総重量の2重量%または3重量%未満まで制限するか、全く存在していない方が有利と思われる。

【0072】

【表8】

成分	インク 1Q	インク 1R	インク 1S	10
	比較			
分散液 1 (%顔料として)	3.5	3.5	3.5	
1,1,3,3-テトラメチルウレア	8.0	5.0	10.0	
ジエチレングリコール	----	10.0	5.0	
2-ピロリドン	2.0	3.0	5.0	
Surfynol 465	0.2	0.2	0.2	
水 (100%までの残部)	残部	残部	残部	
<u>特性</u>				
デキヤップ時間 (秒)	400	400	60	
ノズルチェック	良好	良好	良好	20
光学密度	1.17	1.17	1.29	

【0073】

以下の表にまとめたインク 1T および 1U では、高レベルの第 1 および第 2 の保湿剤を用いている。

【0074】

【表9】

成分	インク 1T	インク 1U	30
分散液 1(%顔料として)	3.5	3.5	
1,1,3,3-テトラメチルウレア	10.0	10.0	
ジエチレングリコール	10.0	20.0	
Surfynol 465	0.2	0.2	
水(100%までの残部)	残部	残部	
<u>特性</u>			
デキヤップ時間 (秒)	>1000	>1000	40
ノズルチェック	良好	良好	
光学密度	1.17	1.29	

【0075】

例 2

本例のインクは、第 1 の保湿剤として 1,3-ジメチルウレアが処方されている。以下の表にまとめたおり、インク 2C は、好ましいレベルのジエチレングリコール第 2 の保湿剤で、非常に高いデキヤップが達成されたことを示している。あまり好ましくないレベルのジエチレングリコール (インク 2d) または第 2 の保湿剤なし (比較例のインク 2a

50

および 2B) では、デキヤップは低くなっている。ここでも、2-ピロリドンのデキヤップに対する悪影響 (インク 2E 対インク 2C) がみられる。

【0076】

【表10】

成分	インク 2A	インク 2B	インク 2C	インク 2D	インク 2E
	比較	比較			
分散液 1(%顔料として)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
1,3-ジメチルウレア	8.0	5.0	5.0	8.0	5.0
ジエチレングリコール	---	---	10.0	5.0	10.0
2-ピロリドン	---	---	---	---	3.0
Surfynol 465	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
水(100%までの残部)	残部	残部	残部	残部	残部
<u>特性</u>					
デキヤップ時間 (秒)	100	300	>1000	100	100
ノズルチェック	良好	不十分	良好	不十分	良好
光学密度	1.26	1.34	1.38	1.32	1.35

10

20

【0077】

以下の表にまとめたインクは、別の保湿剤を用いる比較例のインク 2F ~ 2I に対して、第2の保湿剤としてトリエチレングリコールを用いるものである (インク 2E)。トリエチレングリコールは、1,3-ジメチルウレア、前の例におけるテトラメチルウレア (インク 1P) よりも効率的でない。ジエチレングリコールは、1,3-ジメチルウレアが第1の保湿剤のとき、好ましい第2の保湿剤である。

【0078】

【表 1 1】

成分	インク 2E	インク 2F	インク 2G	インク 2H	インク 2I
	比較	比較	比較	比較	比較
分散液 1(%顔料として)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
1,3-ジメチルウレア	8.0	8.0	5.0	10.0	5.0
トリエチレングリコール	12.0	---	---	---	---
テトラエチレングリコール	---	12.0	---	---	---
1,4-ブタンジオール	---	---	10.0	---	---
グリセロール	---	---	---	10.0	---
Glycereth-26	---	---	---	---	10.0
Surfynol 465		0.2	0.2	0.2	0.2
水(100%までの残部)	残部	残部	残部	残部	残部
<u>特性</u>					
デキヤップ時間 (秒)	90	300	30	0	80
ノズルチェック	良好	良好	不十分	不十分	良好
光学密度	1.24	1.25	1.30	1.21	1.22

【0079】

例 3 (比較例)

この例のインクは、本発明の第 1 の保湿剤の代わりに、1,3-ジエチルウレアまたはトリメチレンウレア(テトラヒドロ-2-ピリミジノンまたはプロピレンウレア)を用いるものである。前述したとおり、加水分解に対しては比較的安定しているが、これらの比較例のウレアは、本発明の第 1 の保湿剤のデキヤップを大幅に改善するものではない。

【0080】

【表 1 2】

成分	インク 3A	インク 3B
分散液 1(%顔料として)	3.5	3.5
1,3-ジエチルウレア	5.0	---
トリメチレンウレア	---	5.0
ジエチレングリコール	10.0	10.0
Surfynol 465	0.2	0.2
水(100%までの残部)	残部	残部
<u>特性</u>		
デキヤップ時間 (秒)	300	100
ノズルチェック	良好	良好
光学密度	1.35	1.14

【 0 0 8 1 】

例 4 (比較例)

ポリマー分散顔料 (分散液 2) で作製したインクは、自己分散性顔料による本発明のインク 1 H と同様のレイテンシーの向上を示していない。

【 0 0 8 2 】

【 表 1 3 】

成分	インク 8A	インク 8B	
分散液 2(%顔料として)	3.5	3.5	10
1,1,3,3-テトラメチルウレア	10.0	5.0	
ジエチレングリコール	5.0	10.0	
Surfynol 465	0.2	0.2	
水(100%までの残部)	残部	残部	
<u>特性</u>			
デキヤップ時間 (秒)	60	60	20
デキヤップ第 1 ライン喪失	400	200	
ノズルチェック	優良	優良	
光学密度	0.82	0.84	

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2007/021863															
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. 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) 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 <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">WO 2006/074483 A (DU PONT [US]; JACKSON CHRISTIAN [US]) 13 July 2006 (2006-07-13) claims 1,6-8</td> <td style="padding: 2px;">11</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">US 5 725 647 A (CARLSON JAMES G [US] ET AL) 10 March 1998 (1998-03-10) column 2, line 65 - column 3, line 60; examples 5,7,10 column 10, lines 7-12</td> <td style="padding: 2px;">1-11</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">US 6 383 277 B1 (LOOSLI DANIEL [CH]) 7 May 2002 (2002-05-07) column 3, lines 24-37; claim 1; table 1</td> <td style="padding: 2px;">1-11</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">US 2005/098063 A1 (LEE JONG-IN [KR] ET AL) 12 May 2005 (2005-05-12) paragraphs [0033], [0036]; claims 1-4</td> <td style="padding: 2px;">1-11</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	WO 2006/074483 A (DU PONT [US]; JACKSON CHRISTIAN [US]) 13 July 2006 (2006-07-13) claims 1,6-8	11	A	US 5 725 647 A (CARLSON JAMES G [US] ET AL) 10 March 1998 (1998-03-10) column 2, line 65 - column 3, line 60; examples 5,7,10 column 10, lines 7-12	1-11	A	US 6 383 277 B1 (LOOSLI DANIEL [CH]) 7 May 2002 (2002-05-07) column 3, lines 24-37; claim 1; table 1	1-11	A	US 2005/098063 A1 (LEE JONG-IN [KR] ET AL) 12 May 2005 (2005-05-12) paragraphs [0033], [0036]; claims 1-4	1-11
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X	WO 2006/074483 A (DU PONT [US]; JACKSON CHRISTIAN [US]) 13 July 2006 (2006-07-13) claims 1,6-8	11															
A	US 5 725 647 A (CARLSON JAMES G [US] ET AL) 10 March 1998 (1998-03-10) column 2, line 65 - column 3, line 60; examples 5,7,10 column 10, lines 7-12	1-11															
A	US 6 383 277 B1 (LOOSLI DANIEL [CH]) 7 May 2002 (2002-05-07) column 3, lines 24-37; claim 1; table 1	1-11															
A	US 2005/098063 A1 (LEE JONG-IN [KR] ET AL) 12 May 2005 (2005-05-12) paragraphs [0033], [0036]; claims 1-4	1-11															
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.															
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier 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																	
Date of the actual completion of the International search		Date of mailing of the International search report															
7 March 2008		14/03/2008															
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Sperry, Pascal															

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2007/021863

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 2006074483	A	13-07-2006		NONE		
US 5725647	A	10-03-1998	AU DE DE EP JP JP US WO	2433797 A 69708677 D1 69708677 T2 0941292 A1 3903145 B2 2001508475 T 6022403 A 9823694 A1		22-06-1998 10-01-2002 08-08-2002 15-09-1999 11-04-2007 26-06-2001 08-02-2000 04-06-1998
US 6383277	B1	07-05-2002	CA DE EP	2244658 A1 19734241 A1 0896037 A2		07-02-1999 11-02-1999 10-02-1999
US 2005098063	A1	12-05-2005	JP KR	2005146283 A 20050045736 A		09-06-2005 17-05-2005

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,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,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,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,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ク里斯チャン ジャクソン

アメリカ合衆国 19808 デラウェア州 ウィルミントン イプスウィッチ ドライブ 12
02

F ターム(参考) 2C056 EA04 FC01

2H186 BA10 DA14 FA18 FB11 FB15 FB17 FB25 FB29 FB30 FB58
4J039 BC09 BC37 BE01 BE15 CA06 EA44 GA24