

(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2011-521096

(P2011-521096A)

(43) 公表日 平成23年7月21日(2011.7.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C09D 17/00 (2006.01)</b>	C09D 17/00	4J037
<b>C09D 11/00 (2006.01)</b>	C09D 11/00	4J039
<b>C09B 67/20 (2006.01)</b>	C09B 67/20 L	
<b>C09B 67/08 (2006.01)</b>	C09B 67/20 F	
<b>C09B 67/46 (2006.01)</b>	C09B 67/08 C	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-511740 (P2011-511740)  
 (86) (22) 出願日 平成21年5月22日 (2009.5.22)  
 (85) 翻訳文提出日 平成23年1月24日 (2011.1.24)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2009/044994  
 (87) 国際公開番号 W02009/143433  
 (87) 国際公開日 平成21年11月26日 (2009.11.26)  
 (31) 優先権主張番号 61/128,637  
 (32) 優先日 平成20年5月23日 (2008.5.23)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(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、ウイリミ  
 ントン、マーケット・ストリート 100  
 7  
 (74) 代理人 110001243  
 特許業務法人 谷・阿部特許事務所  
 (72) 発明者 リ シャオチン  
 アメリカ合衆国 19711 デラウェア  
 州 ニューアーク イースト ペリウィン  
 クル レーン 23

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 尿素末端封止ポリウレタン分散剤

(57) 【要約】

本発明は、選択されたジオールに基づく尿素末端ポリウレタン分散剤、このようなポリウレタンの水性分散体、尿素末端ポリウレタン分散体の製造、ならびに、これらの尿素末端ポリウレタン分散剤で分散された顔料および/または分散染料を含有するインクに関する。尿素末端封止は、ノニオン性親水性置換基を有していることが可能である。



選択される水性着色剤分散体。

【請求項 2】

前記尿素末端封止ポリウレタンの尿素含有量が少なくとも約 2 . 5 重量%、かつ、約 10 . 5 重量%以下である、請求項 1 に記載の水性着色剤分散体。

【請求項 3】

前記ポリウレタンのイオン性含有量が、100 g のポリウレタン当たり 10 ~ 190 ミリ当量である、請求項 1 に記載の水性着色剤分散体。

【請求項 4】

前記ポリウレタンのイオン性含有量が、100 g のポリウレタン当たり 20 ~ 140 ミリ当量である、請求項 1 に記載の水性着色剤分散体。

10

【請求項 5】

前記ポリウレタンのイオン性含有量が、100 g のポリウレタン当たり 20 ~ 90 ミリ当量である、請求項 1 に記載の水性着色剤分散体。

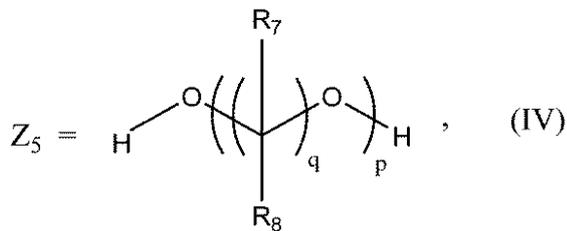
【請求項 6】

着色剤対尿素末端封止ポリウレタン分散剤の比が、重量基準で約 0 . 5 ~ 約 6 である、請求項 1 に記載の水性着色剤分散体。

【請求項 7】

R<sub>2</sub> が、少なくとも Z<sub>2</sub>、少なくとも 1 種の Z<sub>1</sub> または Z<sub>3</sub> および一般構造 (IV) 【化 3】

20



(式中、p は 1 以上であり、

p が 1 である場合、q は 3 以上 ~ 約 30 であり、

30

p が 2 以上である場合、q は 3 以上 ~ 約 12 であり；

R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub> の各々は、水素、アルキル、置換アルキル、およびアリアルからなる群から独立して選択され；ここで、R<sub>7</sub> は、R<sub>7</sub> と R<sub>7</sub> または R<sub>8</sub> とが結合して環構造を形成していることが可能である置換メチレン基の各々について同一または異なる)

の少なくとも 1 種のジオールを含む、請求項 1 に記載の水性着色剤分散体。

【請求項 8】

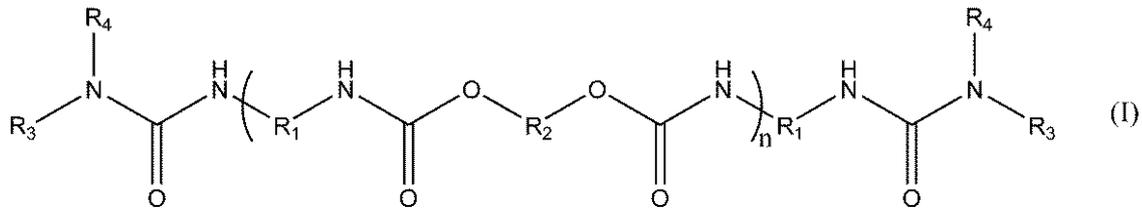
インクの総重量に基づいて約 0 . 1 ~ 約 10 重量%の顔料、約 0 . 5 ~ 約 6 の着色剤対尿素末端ポリウレタン分散剤の重量比、25 で約 20 dyne / cm ~ 約 70 dyne / cm の範囲の表面張力、および 25 で約 30 cP 未満の粘度を有する、請求項 1 に記載の水性着色剤分散体を含む水性着色インクジェットインク。

40

【請求項 9】

水性ビヒクルと、尿素末端封止ポリウレタン分散剤によって水性ビヒクル中に安定化された着色剤粒子とを含むインクジェットインク組成物であって、尿素末端封止ポリウレタン分散剤は、一般構造 (I) :

## 【化 4】



(式中、

10

$\text{R}_1$  は、ジイソシアネートに由来するアルキル、置換アルキル、置換アルキル/アリーールであり、

$\text{R}_2$  は、ジオールに由来するアルキル、置換/分岐アルキルであり、

$\text{R}_3$  は、アミン連鎖停止基に由来するアルキル、分岐アルキル、またはイソシアネート反応性基であり、

$\text{R}_4$  は、アミン連鎖停止基に由来する水素、アルキル、分岐アルキル、またはイソシアネート反応性基であり；

前記イソシアネート反応性基は、ヒドロキシル、カルボキシル、メルカプトおよびアミドからなる群から選択され；

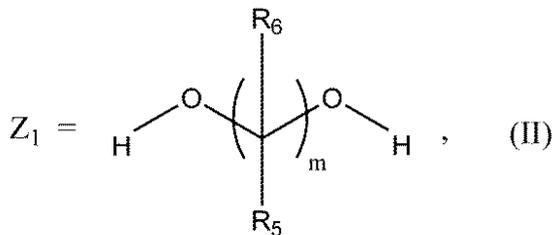
$n$  は 2 ~ 30 である )

20

の少なくとも 1 種の化合物を含み、

ここで、 $\text{R}_2$  は少なくとも 1 種の  $\text{Z}_2$  および少なくとも 1 種の  $\text{Z}_1$  または  $\text{Z}_3$  であり、

## 【化 5】



30

(式中、 $m$  は、約 30 超 ~ 約 150 であり、

$\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$  の各々は、水素、アルキル、置換アルキル、およびアリーールからなる群から独立して選択され；ここで、 $\text{R}_5$  は、 $\text{R}_5$  と  $\text{R}_5$  または  $\text{R}_6$  とが結合して環構造を形成していることが可能である置換メチレン基の各々について同一であるかまたは異なっている )

；

$\text{Z}_2$  は、イオン基で置換されたジオールであり；

$\text{Z}_3$  は、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリエステルカーボネートジオールおよびポリアクリレートジオールからなる群から選択され；

前記尿素末端封止ポリウレタンの尿素含有量は、前記ポリウレタンの少なくとも 2 重量 %、かつ、前記ポリウレタンの約 14 重量 % 以下である、インクジェットインク組成物。

40

## 【請求項 10】

顔料および尿素末端ポリウレタン分散剤を水性キャリア媒体中に混合するステップ、次いで、前記顔料を分散または解膠させるステップを含む分散顔料の製造方法。

## 【請求項 11】

前記分散させるステップが、2 - ロールミル、媒体ミル、および少なくとも 5,000 psi の液体圧力で、この混合物を液体ジェット相互作用チャンバ内の複数のノズルを通過させることによるステップからなる群から選択されるプロセスで達成される、請求項 9 に記載の方法。

## 【請求項 12】

50

分散顔料の製造方法であって、

a) 尿素末端ポリウレタン分散剤を調製するステップ、次いで、顔料および前記尿素末端ポリウレタン分散剤を水性キャリア媒体中で混合するステップ、次いで、前記顔料を分散または解膠させるステップを含み、前記尿素末端ポリウレタン(構造I)は、

(a) (i) 少なくとも1種のジオール $Z_1$ または $Z_3$ 、(ii) ジイソシアネートを含有する少なくとも1種のポリイソシアネート成分、および(iii) イオン基 $Z_2$ を含有する少なくとも1種のイソシアネート反応性処方成分を含む少なくとも1種の親水性反応体、を含む反応体を提供するステップ；

(b) (i)、(ii)および(iii)を、水和性の有機溶剤の存在下に接触させて、イソシアネート官能性ポリウレタンプレポリマーを形成するステップ；

(c) 水を添加して水性分散体を形成するステップ；ならびに

(d) ステップ(c)の前、これと同時に、またはその後、前記イソシアネート官能性プレポリマーを第一級または第二級アミンで鎖末端封止するステップにより調製される、方法。

【請求項13】

前記粒子が、顔料または分散染料である、請求項1に記載の粒子。

【請求項14】

顔料対尿素末端封止ポリウレタン分散剤の比が、重量基準で約0.5~約6である、請求項1に記載の分散体。

【請求項15】

顔料対尿素末端封止ポリウレタン分散剤の比が、重量基準で約0.75~約4である、請求項1に記載の分散体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2008年5月23日に本出願の米国仮特許出願第61/128637号による米国特許法第119条に基づく優先権を主張する。

【0002】

本発明は、一定のジオールに基づく尿素末端封止ポリウレタン分散剤に関する。これらのポリウレタン分散剤は、特に顔料粒子といった粒子の分散に有効である。ポリウレタン分散剤で分散された顔料はインクジェットインクに用いられることが可能である。

【背景技術】

【0003】

本明細書においては、新規なポリウレタン分散剤、および、これから形成される特に顔料分散体といった安定な水性粒子分散体、顔料分散体の形成方法、および、インクジェットインクにおけるその使用が開示されている。

【0004】

ポリウレタンポリマーは多様な周知の方法によって製造されることが可能であるが、度々、先ず、ポリオール、ポリイソシアネートおよび他の任意の化合物からイソシアネート-末端封止「プレポリマー」を形成し、次いで、このプレポリマーを連鎖延長および/または連鎖末端封止して所望される最終用途のために適切な分子量および他の特性を有するポリマーを得ることにより調製される。トリ-およびより高次の官能性出発成分を利用して、いくらかのレベルの側鎖および/または架橋をポリマー構造に付与(単純な連鎖延長とは対照的に)することが可能である。

【0005】

顔料分散剤として用いられるポリウレタン分散体が米国特許第6133890号明細書に記載されている。これらのポリウレタンは、過剰量のイソシアネート反応性基を伴って調製されると共に、ポリアルキレンオキシド成分の存在によって限定される。水性ポリウレタン分散剤は顔料等用の分散剤としての使用に限定されている。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 6 】

上記公報のいずれも、一定のジオールに基づいた水に分散可能な尿素末端封止ポリウレタンに由来する、顔料分散剤として用いられるポリウレタン分散体を開示していない。

## 【 0 0 0 7 】

安定であり、かつ、インクジェットインク用途における顔料分散剤として利用される場合など所望の最終用途において用いられる場合に向上した性能特性を提供するポリウレタン分散体に対する要求が未だ存在する。これらのポリウレタンは、本明細書に記載されているとおり、特にインクジェットインク用の顔料といった顔料用の分散剤として用いられることが可能であると共に、インクジェットインク用途のために特に望ましい特性を固有のバランスで有する。

## 【 発明の概要 】

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 8 】

従来の高分子分散剤の使用は、特に顔料粒子といった粒子の安定な分散剤を形成する手段としてよく確立している。普通、これらの従来分散剤は、少なくともわずかな水溶性を有しており、この水溶性がガイドとして用いられて分散安定性が予想される。これらの分散剤は、頻繁に、アクリレート/アクリル化合物に基づいている。新たな、向上した高分子分散剤についての入念な調査の最中に、主なイソシアネート反応性基が選択されたジオールに由来するヒドロキシルである尿素末端封止ポリウレタンに基づく、分散剤の新たなクラスが見出された。これらの分散剤におけるイオン性内容物は、イオン性置換を有するイソシアネートまたはイソシアネート - 反応性成分に由来する。

## 【 0 0 0 9 】

従って、本明細書においては、分散剤、すなわち、安定な水性分散体をもたらす尿素末端封止ポリウレタン分散剤、これらのポリウレタン分散剤を含有する安定な水性分散体、尿素末端封止ポリウレタン分散剤を形成する方法、尿素末端封止ポリウレタン分散剤に基づくインク、尿素末端封止ポリウレタン分散剤に基づく少なくとも1種のインクを含むインクセット、および、尿素末端封止ポリウレタン分散剤に基づくインクを用いるインクジェット印刷方法が提供されている。

## 【 0 0 1 0 】

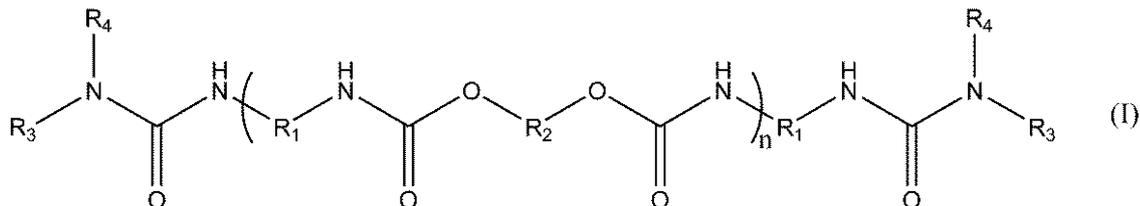
実施形態は、粒子、好ましくは着色剤粒子、および、尿素末端封止ポリウレタンイオン性分散剤を水性ビヒクル中に含む水性粒子分散体を提供し、ここで：

- ( a ) イオン性分散剤は粒子に物理的に吸着されており、
- ( b ) 高分子イオン性分散剤は、顔料を水性ビヒクル中に安定して分散させ、
- ( c ) 分散体の平均粒径は約 3 0 0 n m 未満であり、および

尿素末端封止ポリウレタンイオン性分散剤は、一般構造 ( I ) :

## 【 0 0 1 1 】

## 【 化 1 】



( 式中、

R<sub>1</sub> は、ジイソシアネートに由来するアルキル、置換アルキル、置換アルキル/アリーールであり、

R<sub>2</sub> は、ジオールに由来するアルキル、置換/分岐アルキルであり、

R<sub>3</sub> は、アミン連鎖停止基に由来するアルキル、分岐アルキル、またはイソシアネート反

応性基であり、

R<sub>4</sub>は、アミン連鎖停止基に由来する水素、アルキル、分岐アルキル、またはイソシアネート反応性基であり；

イソシアネート反応性基は、ヒドロキシル、カルボキシル、メルカプトおよびアミドからなる群から選択され；

nは2～30である）

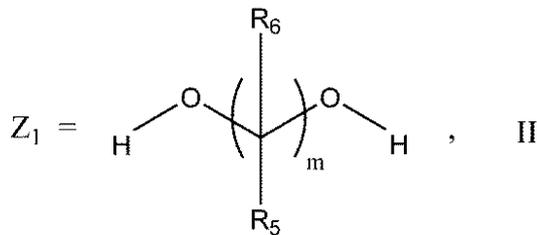
の少なくとも1種の化合物を含み、

ここで、R<sub>2</sub>は少なくとも1種のZ<sub>2</sub>、および、少なくとも1種のZ<sub>1</sub>またはZ<sub>3</sub>であり、

【0012】

10

【化2】



（式中、mは約30超～約150であり、

20

R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>の各々は、独立して、水素、アルキル、置換アルキル、およびアリアルであり；ここで、R<sub>5</sub>は、R<sub>5</sub>とR<sub>5</sub>またはR<sub>6</sub>とが結合して環構造を形成していることが可能である置換メチレン基の各々について同一であるかまたは異なっている）；

Z<sub>2</sub>は、イオン基で置換されたジオールであり；

Z<sub>3</sub>は、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリエステルカーボネートジオールおよびポリアクリレートジオールからなる群から選択され；

一般構造（I）の尿素末端封止ポリウレタンの尿素含有量は、ポリウレタンの少なくとも2重量%、かつ、ポリウレタンの約14重量%以下であり、ならびに

好ましくは、粒子が着色剤であると共に、着色剤は、顔料および分散染料または顔料と分散染料との組み合わせから選択される。

30

【0013】

水性ポリウレタン分散剤組成物が上記に全体が記載されている尿素末端封止ポリウレタンを含んでいるさらなる実施形態においては、ポリウレタンは、ポリウレタンで分散される粒子を分散体の連続相中に分散可能とするために十分な量のイオン性官能基を含有する。

【0014】

さらに他の実施形態においては、医薬品および着色剤などの粒子の安定な分散体を調製する方法が提供されている。調製における第1のステップは：

（a）（i）上記に定義されている少なくとも1種のジオールZ<sub>3</sub>またはZ<sub>1</sub>、（ii）ジイソシアネートを含む少なくとも1種のポリイソシアネート成分、および（iii）上記に定義されているイオン基を含有する少なくとも1種のイソシアネート反応性成分を含む少なくとも1種の親水性反応体Z<sub>2</sub>を含む反応体を提供するステップ；

40

（b）（i）、（ii）および（iii）を水和性の有機溶剤の存在下に接触させて、イソシアネート-官能性ポリウレタンプレポリマーを形成するステップ；

（c）水を添加して水性分散体を形成するステップ；ならびに

（d）ステップ（c）の前、同時に、または、その後、イソシアネート-官能性プレポリマーを第1級または第二級アミンで連鎖末端封止するステップを含む水性尿素末端封止ポリウレタン組成物の水性分散体の調製である。

【0015】

ジオール、ジイソシアネートおよび親水性反応体は、任意の順番で一緒に添加され得る

50

。

【0016】

連鎖停止アミンは、典型的には、実質的にすべての残留しているイソシアネート官能基と反応する量で、水の添加に先立って添加される。連鎖停止アミンは、任意によりノニオン性第二級アミンである。

【0017】

親水性反応体がイオン化性基を含有する場合には、水の添加の時点（ステップ（c））で、イオン化性基は、ポリウレタンを安定に分散させることが可能であるような量で酸または塩基（イオン化性基のタイプに応じて）を添加することによりイオン化されなければならない。

10

【0018】

好ましくは、反応の最中のいくつかの時点（一般に、水の添加後および連鎖延長後）で、有機溶剤は、減圧下で実質的に除去されて基本的に溶剤を含まない分散体が生成される。

【0019】

ポリウレタン分散体が調製された後、これは、公知の分散技術によって粒子の分散体において用いられる。

【0020】

他の実施形態は、インクの総重量を基準として約0.1～約10重量%顔料、約0.5～約6の着色剤対ポリウレタン分散剤の重量比、25で約20 dyne/cm～約70 dyne/cmの範囲内の表面張力、および、25で約30 cP未満の粘度を有する、上述の水性着色剤分散体を含む水性有色インクジェットインクを提供する。

20

【0021】

他の実施形態は、少なくとも1種のシアンインク、少なくとも1種のマゼンタインクおよび少なくとも1種のイエローインクを含み、インクの少なくとも1種が上記に規定されていると共に以下にさらに詳細に記載されている水性顔料インクジェットインクであるインクセットを提供する。

【0022】

水性分散体の連続相は、水に追加して、水和性の有機溶剤をさらに含み得る。任意により、有機溶剤のレベルは、連続相の重量を基準として約0重量%～約30重量%である。

30

【0023】

これらのポリウレタン分散剤は、顔料、医薬品および微小な粒子の他の分散体に有効な分散剤である。構造（I）に示されているポリウレタン分散体はまた、水性インクに添加剤として添加されることも可能である。

【0024】

本発明のこれらのおよび他の特性ならびに利点は、以下の詳細な説明を読了することにより当業者により容易に理解されるであろう。明確さのために、個別の実施形態として上述および後述されている本発明の一定の特性は、単一の実施形態において組み合わせて提供されていてもよい。反対に、単一の実施形態の文脈において記載されている本発明の種々の特性は、個別にまたは任意のサブコンビネーションで提供されてもよい。

40

【発明を実施するための形態】

【0025】

他に明記または定義されていない限りにおいて、本明細書において用いられているすべての技術用語および科学用語は、本発明が関する技術分野における当業者によって通例理解される意味を有する。

【0026】

そうでないと記載されていない限りにおいて、すべてのパーセンテージ、部、比等は重量当たりである。

【0027】

量、濃度あるいは他の値またはパラメータが範囲、好ましい範囲、または、好ましい上

50

方値および好ましい下方値の列挙のいずれかとして与えられている場合、これは、範囲が別個に開示されているかどうかに関わらず、任意の範囲上限または好ましい値と、任意の範囲下限または好ましい値との任意の対から形成されるすべての範囲が特定の範囲に開示されていると理解されるべきである。本明細書において数値の範囲が言及されている場合、他に明記されていない限りにおいて、この範囲は、その端点、および、すべての整数およびその範囲内の少数を含むと意図される。

【0028】

「約」という用語が値または範囲の端点の記載において用いられる場合、本開示は、言及されている特定の値または端点を含むと理解されるべきである。

【0029】

本明細書において用いられるところ、上述のポリウレタンで生成された分散体は、特にインクジェットインク用の顔料といった粒子を分散させるために用いられることが可能である。これらのインクは、生地基材を含むすべての通常用いられるインクジェット基材上に印刷することが可能である。

【0030】

本明細書において用いられるところ、「分散体」という用語は、1つの相がバルク物質全体に分布された微細粒子（度々、コロイドサイズ範囲内）から構成されている二相系を意味し、ここで、粒子は分散相または内部相であると共にバルク物質は連続相または外部相である。

【0031】

本明細書において用いられるところ、「分散剤」という用語は、度々コロイドサイズであるきわめて微細な固体粒子の均一で、かつ、最大限の分散を促進させるために懸濁媒に添加される表面活性剤を意味する。顔料に関して、これらの分散剤は多くの場合高分子分散剤である。本明細書に記載のポリウレタン分散剤は、実際には、それら自身が分散体である。

【0032】

本明細書において用いられるところ、「OD」という用語は、光学密度を意味する。

【0033】

本明細書において用いられるところ、「水性ビヒクル」という用語は、水または水と少なくとも1種の水溶性有機溶剤（共溶剤）との混合物を指す。

【0034】

本明細書において用いられるところ、「イオン化性基」という用語は、潜在的なイオン基を意味する。

【0035】

本明細書において用いられるところ、「実質的に」という用語は、相当の、ほとんどすべてであることを意味する。

【0036】

本明細書において用いられるところ、「Mn」という用語は、数平均分子量を意味する。

【0037】

本明細書において用いられるところ、「Mw」という用語は、重量平均分子量を意味する。

【0038】

本明細書において用いられるところ、「Pd」という用語は、数平均分子量によって重量平均分子量を除いた多分散性を意味する。

【0039】

本明細書において用いられるところ、「d50」という用語は、粒子の50%がそれより小さい粒径を意味し；「d95」は、95%の粒子がそれより小さい粒径を意味する。

【0040】

本明細書において用いられるところ、「色堅牢度」という用語は、「その色特徴のいず

10

20

30

40

50

れかにおける変化に対する材料の耐性」と説明される。この用語は、印刷された生地の説明に特に有用である。

【0041】

本明細書において用いられるところ、「洗濯堅牢度」という用語は、印刷された生地を洗濯した後の印刷された色/イメージの損失に対する耐性と説明される。

【0042】

本明細書において用いられるところ、「色落ち」という用語は、印刷された生地を洗濯した後の印刷された色/イメージの剥がれに対する耐性と説明される。

【0043】

本明細書において用いられるところ、「cP」という用語は、粘度単位であるセンチポアズを意味する。

【0044】

本明細書において用いられるところ、「プレポリマー」という用語は、重合プロセスにおける中間体であると共に、ポリマーとしてみなされることが可能であるポリマーを意味する。

【0045】

本明細書において用いられるところ、「AN」という用語は、酸価(mg KOH/固体ポリマー1グラム)を意味する。

【0046】

本明細書において用いられるところ、「中和剤」という用語は、イオン化性基をより親水性のイオン性(塩)基に転化するために有用であるすべてのタイプの薬剤を包含することを意味する。

【0047】

本明細書において用いられるところ、「PUD」という用語は、本明細書に記載のポリウレタン分散体を意味する。

【0048】

本明細書において用いられるところ、「BMEA」という用語は、ビス(メトキシエチル)アミンを意味する。

【0049】

本明細書において用いられるところ、「DBTDL」という用語は、ジブチルスズジラウレートの意味する。

【0050】

本明細書において用いられるところ、「DMEA」という用語は、ジメチルエタノールアミンを意味する。

【0051】

本明細書において用いられるところ、「DMI PA」という用語は、ジメチルイソプロピルアミンを意味する。

【0052】

本明細書において用いられるところ、「DEA」という用語は、ジエタノールアミンを意味する。

【0053】

本明細書において用いられるところ、「DMPA」という用語は、ジメチロールプロピオン酸を意味する。

【0054】

本明細書において用いられるところ、「DMBA」という用語は、ジメチロール酪酸を意味する。

【0055】

本明細書において用いられるところ、「EDA」という用語は、エチレンジアミンを意味する。

【0056】

10

20

30

40

50

本明細書において用いられるところ、「EDTA」という用語は、エチレンジアミン 4 酢酸を意味する。

【0057】

本明細書において用いられるところ、「HDI」という用語は、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートを意味する。

【0058】

本明細書において用いられるところ、「GPC」という用語は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを意味する。

【0059】

本明細書において用いられるところ、「IPDI」という用語は、イソホロンジイソシアネートを意味する。

10

【0060】

本明細書において用いられるところ、「TMDI」という用語は、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートを意味する。

【0061】

本明細書において用いられるところ、「TMXDI」という用語は、m-テトラメチレンキシリレンジイソシアネートを意味する。

【0062】

本明細書において用いられるところ、「ETEGMA//BZMA//MAA」という用語は、エトキシトリエチレングリコールメタクリレート、メタクリル酸ベンジルおよびメタクリル酸のブロックコポリマーを意味する。

20

【0063】

本明細書において用いられるところ、T650という用語は、TERATHANE 650を意味する(以下を参照のこと)。

【0064】

本明細書において用いられるところ、「PO3G」という用語は、1,3-プロパンジオールを意味する。

【0065】

本明細書において用いられるところ、「DMPA」という用語は、ジメチロールプロピオン酸を意味する。

30

【0066】

本明細書において用いられるところ、「NMP」という用語は、n-メチルピロリドン

を意味する。

【0067】

本明細書において用いられるところ、「TEA」という用語は、トリエチルアミンを意味する。

【0068】

本明細書において用いられるところ、「TEOA」という用語は、トリエタノールアミンを意味する。

【0069】

本明細書において用いられるところ、「TETA」という用語は、トリエチレンテトラミンを意味する。

40

【0070】

本明細書において用いられるところ、「THF」という用語は、テトラヒドロフランを意味する。

【0071】

本明細書において用いられるところ、「テトラグライム」という用語は、テトラエチレングリコールジメチルエーテルを意味する。

【0072】

TERATHANE 650は、Invista(Wichita, KS)から購入した

50

650分子量、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（PTMEG）である。

【0073】

TERATHANE 250は、250分子量、ポリテトラメチレンエーテルグリコールである。

【0074】

Pripol 2033は、Uniqema, Netherland製の炭化水素ジオールである。

【0075】

特に記載のない限り、上記の化学物質は、Aldrich (Milwaukee, WI) または実験用化学物質の他の同様の供給者から得た。

【0076】

尿素末端封止ポリウレタン分散剤

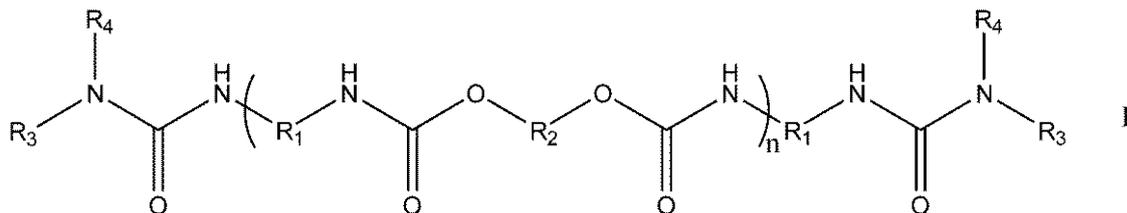
ポリウレタンポリマーは、本開示の目的のために、ポリマー主鎖が、（例えば、ジ機能性モノマーまたはより高次の機能性モノマー、オリゴマー系および/または高分子ポリイソシアネートからの）イソシアネート基と、（例えば、ジ機能性モノマーまたはより高次の機能性モノマー、オリゴマー系および/または高分子ポリオールからの）水酸基との反応に由来するウレタン結合を含有するポリマーである。このようなポリマーは、ウレタン結合に追加して、尿素などの他のイソシアネート-由来結合、ならびに、ポリイソシアネート成分および/またはポリオール成分に存在する他のタイプの結合（例えば、エステルおよびエーテル結合など）をも含有し得る。

【0077】

尿素末端封止ポリウレタン分散剤は、一般構造（I）：

【0078】

【化3】



30

（式中、

$R_1$  は、ジイソシアネートに由来するアルキル、置換アルキル、置換アルキル/アリーールであり、

$R_2$  は、ジオールに由来するアルキル、置換/分岐アルキルであり、

$R_3$  は、アミン連鎖停止基に由来するアルキル、分岐アルキル、またはイソシアネート反応性基であり、

$R_4$  は、アミン連鎖停止基に由来する水素、アルキル、分岐アルキル、またはイソシアネート反応性基であり；

イソシアネート反応性基は、ヒドロキシル、カルボキシル、メルカプトおよびアミドからなる群から選択され；

$n$  は 2 ~ 30 である）

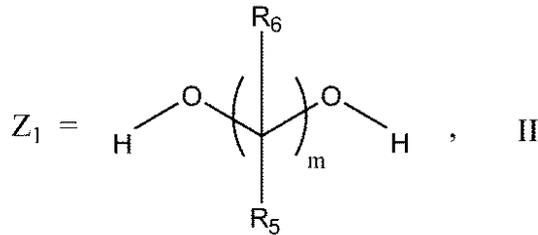
の少なくとも1種の化合物を含み、

ここで、 $R_2$  は少なくとも1種の  $Z_2$ 、および、少なくとも1種の  $Z_1$  または  $Z_3$  であり、

【0079】

40

## 【化4】



10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

特定のには、反応の最中のいずれかの時点で（一般に、水の添加後および鎖延長後）、有機溶剤が、減圧下で実質的に除去されて、基本的に溶剤を含まない分散体が生成される。

【0086】

ポリウレタン分散剤の重要な特性は、炭化水素ジオール（構造ⅠⅠ）、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリエステルカーボネートジオールおよびポリアクリレートジオールから選択されるジオールであり；ならびに、尿素末端封止をもたらす単官能性アミンである。理論には束縛されないが、これらのポリウレタン分散剤は、顔料等に対する分散剤としてより良好に作用する。また、ジオール/尿素末端封止の組み合わせは、汚染および/または顔料等を分散させる低い性能をもたらす可能性がある大量の架橋性を有さない比較的純粋なポリウレタンをもたらすとみられている。

10

【0087】

構造（ⅠⅠ）の炭化水素ジオールは、顔料の分散に有効であることが可能である疎水性基の顕著な領域を有するポリウレタンをもたらす。度々、これらの材料は、ポリオレフィンから誘導されると共に、これらは、Shell製のKRATON LIQUID Lおよび三菱化学株式会社製のPOLYTAIL Hとして入手可能である。理論には束縛されないが、これらの疎水性基の領域は、顔料表面と関連している分散剤の一部として有効であり得る。

【0088】

ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリエステルカーボネートジオールおよびポリアクリレートジオールは、ポリウレタンに対して配合寛容度をもたらすすべてジオールである。

20

【0089】

好適なポリエステルポリオールとしては、三価アルコールが任意により付加され得る多価；二価アルコールと、多塩基性（好ましくは二塩基性）カルボン酸との反応生成物が挙げられる。三価アルコールは、ある程度の分枝が生じることは可能であるが顕著な架橋が生じることのないよう約2重量%以下に限定されると共に、NCOプレポリマーまたはポリウレタンの適度な分枝が所望される場合に用いられ得る。これらのポリカルボン酸の代わりに、対応するカルボン酸無水物または低級アルコールのポリカルボン酸エステルまたはこれらの混合物が、ポリエステルの調製に用いられ得る。

30

【0090】

ポリカルボン酸は、脂肪族、脂環式、芳香族および/または複素環式またはこれらの混合物であり得、これらは、例えば、ハロゲン原子によって置換されていても、および/または不飽和であってもよい。以下が例として記載されている：コハク酸；アジピン酸；スベリン酸；アゼライン酸；セバシン酸；1, 12-ドデシル二酸；フタル酸；イソフタル酸；トリメリト酸；フタル酸無水物；テトラヒドロフタル酸無水物；ヘキサヒドロフタル酸無水物；テトラクロロフタル酸無水物；エンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物；グルタル酸無水物；マレイン酸；マレイン酸無水物；フマル酸；単量体脂肪酸が混合されてもよい、オレイン酸などの、二量体および三量体脂肪酸；ジメチルテレフタレートおよびビス-グリコールテレフタレート。

40

【0091】

好ましいポリエステルジオールは、ヒドロキシル末端封止ポリ（ブチレンアジペート）、ポリ（ブチレンコハク酸塩）、ポリ（エチレンアジペート）、ポリ（1, 2-プロピレンアジペート）、ポリ（トリメチレンアジペート）、ポリ（トリメチレンコハク酸）、ポリ乳酸エステルジオールおよびポリカプロラクトンジオールとブレンドできる。他のヒドロキシルで末端封止されたポリエステルジオールは、ジオールおよびスルホン化ジカルボン酸に由来する繰り返し単位を含むコポリエーテルであると共に、米国特許第6316586号明細書に記載のとおり調製され得る。

【0092】

水酸基を含有するポリカーボネートとしては、プロパンジオール-（1, 3）、ブタン

50

ジオール - ( 1 , 4 ) および / またはヘキサジオール - ( 1 , 6 )、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールあるいはテトラエチレングリコール、高級ポリエーテルジオールなどのジオールと、ホスゲン、ジフェニルカーボネートなどのジアリールカーボネート、ジエチルカーボネートなどのジアルキルカーボネートとの、または、エチレンもしくはプロピレンカーボネートなどの環式炭酸塩との反応から得られる生成物などの、それ自体公知であるものが挙げられる。上述のポリエステルまたはポリラクトンと、ホスゲン、ジアリール炭酸塩、ジアルキル炭酸塩または環式炭酸塩とから得られるポリエステル炭酸塩もまた好適である。

【 0 0 9 3 】

ブレンド用のポリカーボネートジオールは、ポリエチレンカーボネートジオール、ポリトリメチレンカーボネートジオール、ポリブチレンカーボネートジオールおよびオイルヘキシレンカーボネートからなる群から場合により選択される。

10

【 0 0 9 4 】

水酸基を含有するポリ(メタ)アクリレートとしては、カチオン性、アニオン性およびラジカル重合等などの付加重合の技術分野において一般的であるものが挙げられる。 ~

ジオールが例である。これらのタイプのジオールの一例は、ポリマーの終端またはその付近への1つの水酸基の配置を可能とする「リビング」または「制御」または連鎖移動重合プロセスにより調製されるものである。米国特許第6248839号明細書および米国特許第5990245号明細書は、末端ジオールを形成するための手順の例を有する。他のジ-NCO反応性ポリ(メタ)アクリレート末端ポリマーを用いることが可能である。一例は、アミノまたはチオールなどのヒドロキシル以外の末端基であり、ヒドロキシルとの混合末端基もまた含まれ得る。

20

【 0 0 9 5 】

連鎖停止反応体

連鎖停止剤は第1級または第2級モノアミンであって、これが添加されて尿素末端封止が形成される。構造(I)において、連鎖停止剤は、ポリウレタンの $R_3$  ( $R_4$ ) N - 置換基として示されている。 $R_3$  および  $R_4$  に対する任意の置換パターンは、アミン基、イソシアネート反応性置換 / 分岐アルキルからのアルキル、非イソシアネート反応性置換 / 分岐アルキルであり、ここで、イソシアネート反応性基は、ヒドロキシル、カルボキシル、メルカプト、アミドおよび第1級または第2級アミンより低いイソシアネート反応性を有する他のものから選択される。

30

【 0 0 9 6 】

利用される連鎖停止剤の量は、プレポリマー中の遊離イソシアネート基とおよそ等しいべきである。連鎖停止剤におけるアミンからの活性水素対プレポリマー中のイソシアネート基の比は、当量基準で、約1.0 : 1 ~ 約1.2 : 1、より具体的には約1.0 : 1.1 ~ 約1.1 : 1、およびさらにより任意により約1.0 : 1.05 ~ 約1.1 : 1の範囲内である。アミンで末端封止されないイソシアネート基のいずれかは他のイソシアネート反応性官能基および / または水と反応することが可能であるが、連鎖末端封止対イソシアネート基の比は、尿素末端封止を保証するよう選択される。ポリウレタンのアミン末端封止は、尿素末端封止ポリウレタンをもたらす連鎖停止剤の選択および量により回避される。これは、粒子分散剤として用いられた場合および配合物に自由に添加された場合に、より良好な分子量制御およびより良好な特性をもたらす。

40

【 0 0 9 7 】

より少量のイソシアネート反応性基で置換された任意の第1級または第2級モノアミンが連鎖停止剤として用いられ得る。特に有用である脂肪族第1級または第2級モノアミンが好ましい。より少量のイソシアネート反応性基は、ヒドロキシル、カルボキシル、アミドおよびメルカプトであることが可能である。連鎖停止剤として有用なモノアミンの例としては、これらに特に限定されないが、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、3 - アミノ - 1 - プロパノール、イソプロパノールアミン、N - エチルエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、6 - アミノカブロン酸、8 - アミノカプリル酸、および3 -

50

アミノアジピン酸が挙げられる。任意のイソシアネート反応性連鎖停止剤はジエタノールアミンである。ジエタノールアミンは、置換基が向上した顔料濡れ性をもたらすことが可能であるヒドロキシル官能基である尿素連鎖停止反応体の任意のクラスの一部である。

【0098】

ポリウレタンのパーセントでの尿素含有量は、連鎖停止剤の質量を連鎖停止剤を含む他のポリウレタン成分の和により除することにより判定される。尿素含有量は、約2重量%～約14重量%であろう。尿素含有量は、任意により、約2.5重量%～約10.5重量%であろう。例えば $M_n$ が約4000超と用いられるジオールが大きい場合、および/または、イソシアネートの分子量が大きい場合に0.75重量%になる。

【0099】

ポリイソシアネート成分

好適なポリイソシアネートは、イソシアネート基に結合している芳香族、脂環式または脂肪族基のいずれかを含有するものである。これらの化合物の混合物もまた用いられ得る。芳香族イソシアネートが用いられる場合、脂環式または脂肪族イソシアネートが存在していることも可能である。 $R_1$ は、任意により、脂肪族基で置換されていることが可能である。

【0100】

ジイソシアネートが好ましく、ポリウレタンおよび/またはポリウレタン-尿素の、ポリエーテルグリコール、ジイソシアネートおよびジオールまたはアミンからの調製に有用であるいずれかのジイソシアネートが本発明において用いられることが可能である。

【0101】

好適なジイソシアネートの例としては、これらに限定されないが、2,4-トルエンジイソシアネート(TDI); 2,6-トルエンジイソシアネート; トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TMDI); 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI); 4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート( $H_{12}$ MDI); 3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニルジイソシアネート(TODI); ドデカンジイソシアネート( $C_{12}$ DI); m-テトラメチレンキシリレンジイソシアネート(TMxDI); 1,4-ベンゼンジイソシアネート; トランス-シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート; 1,5-ナフタレンジイソシアネート(NDI); 1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI); 4,6-キシリレンジイソシアネート; イソホロンジイソシアネート(IPDI); およびこれらの組み合わせが挙げられる。

【0102】

少量、場合によりジイソシアネートの重量に基づいて約3重量%未満のモノイソシアネートまたはポリイソシアネートを、ジイソシアネートとの混合物において用いることが可能である。有用なモノイソシアネートの例としては、オクタデシルイソシアネートなどのアルキルイソシアネートおよびフェニルイソシアネートなどのアリールイソシアネートが挙げられる。ポリイソシアネートの例は、トリイソシアナートトルエンHDI三量体(Desmodur 3300)、および高分子MDI(Mondur MRおよびMRS)である。

【0103】

イオン性反応体

親水性反応体は、イオン性および/またはイオン化基(潜在的にはイオン基)を含有する。イオン性反応体は、1個または2個のイソシアネート反応性基、ならびに、少なくとも1個のイオン性基またはイオン化基を含有する。本明細書に記載の尿素末端封止ポリエーテルポリウレタンの構造表現において、イオン基を含有する反応体は、 $Z_2$ と表されている。本開示の文脈において、「イソシアネート反応性基」という用語は、イソシアネート、ならびに、特にヒドロキシル、第1級アミノおよび第2級アミノ基と反応すると等業者に周知である基を含む。

【0104】

イオン性分散基の例としては、カルボキシレート基(-COOM)、リン酸基(-OP

10

20

30

40

50

$O_3M_2$ )、ホスホン酸基(- $PO_3M_2$ )、スルホネート基(- $SO_3M$ )、第4級アンモニウム基(- $NR_3Y$ 、式中、 $Y$ は塩素またはヒドロキシルなどの一価アニオンである)、またはいずれかの他の有効なイオン基が挙げられる。 $M$ は、一価金属イオン(例えば、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Li^+$ 等)、 $H^+$ 、 $NR_4^+$ などのカチオンであり、各 $R$ は、独立して、アルキル、アラキル、アリール、または水素であることが可能である。これらのイオン性分散基は、典型的には、ポリウレタン主鎖からの側基に位置されている。

## 【0105】

イオン化基は、普通、酸形態(カルボキシル- $COOH$ など)または塩基形態(第一級、第二級または第三級アミン- $NH_2$ 、 $-NRH$ 、または $-NR_2$ など)にある場合を除いてイオン基に相当する。イオン化基は、以下に考察されているとおり、分散体/ポリマー調製プロセスの最中に自身のイオン形態に容易に転化されるようなものである。

10

## 【0106】

イオン性または潜在的なイオン基は、ポリウレタンに分散体の水性媒体中での分散性を付与するために十分なイオン基含有量(必要に応じて中和を伴う)を提供する量でポリウレタンに化学的に組み込まれている。典型的なイオン含有量は、ポリウレタン100gあたり約10~約190ミリ当量(meq)以下、場合により約20~約140meq、およびさらに尿素末端ポリウレタン100gあたり約90meq未満の範囲であろう。

## 【0107】

イソシアネート反応性基およびイオン性または潜在的なイオン基を含有する化合物に関して、イソシアネート反応性基は、典型的には、アミノ基および水酸基である。潜在的なイオン基またはその対応するイオン基は、アニオン基が好ましいが、カチオン性であってもアニオン性であってもよい。アニオン基の特定の例としては、カルボキシレートおよびスルホネート基が挙げられる。カチオン基の例としては、第4級アンモニウム基およびスルホニウム塩基が挙げられる。

20

## 【0108】

イオン基置換の場合には、この基は、カルボン酸基、カルボキシレート基、スルホン酸基、スルフォン酸基、リン酸基およびホスホン酸基であることが可能であり、酸塩は、対応する酸基を、 $NCOP$ プレポリマーの形成前、その最中、またはその後のいずれかに中和することにより形成される。

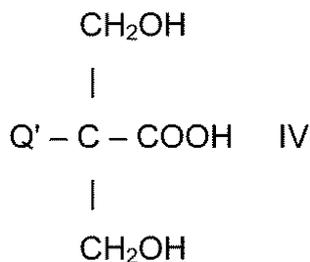
## 【0109】

カルボキシル基を組み込むために好適な化合物が、米国特許第3479310号明細書、米国特許第4108814号明細書および米国特許第4408008号明細書に記載されている。カルボン酸基含有化合物の例は、式 $(HO)_xQ(COOH)_y$ (式中、 $Q$ は、1~12個の炭素原子を含有する直鎖または分岐、炭化水素ラジカルを表し、 $x$ は1または2であり、ならびに、 $y$ は1~3である)に対応するヒドロキシ-カルボン酸である。これらのヒドロキシ-カルボン酸の例としては、クエン酸、酒石酸およびヒドロキシピバル酸が挙げられる。任意のジヒドロキシアルカン酸としては、構造(IV)：

30

## 【0110】

## 【化5】



40

(式中、 $Q'$ は水素、または、1~8個の炭素原子を含有するアルキル基である)により表される、 $\alpha$ -ジメチロールアルカン酸が挙げられる。構造式 $R^7C - (CH_2OH)$

50

$\text{-COOH}$  (式中、 $\text{R}^7$  は水素、または、1～8個の炭素原子を含有するアルキル基である) によって表される。これらのイオン化性ジオールの例としては、これらに限定されないが、ジメチロール酢酸、2, 2'-ジメチロールブタン酸、2, 2'-ジメチロールプロピオン酸 ( (DMPA) )、すなわち、上記式中、 $\text{Q}'$  はメチルである)、および、2, 2'-ジメチロール酪酸が挙げられる。好適なカルボキシレートとしてはまた、 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})-\text{NH}_2$ 、および  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Na}$  が挙げられる。

#### 【0111】

ポリウレタンへの組み込みのための任意のスルホネート基は、米国特許第4108814号明細書に開示されているとおりジオールスルホン酸塩である。好適なジオールスルホネート化合物としてはまた、ジオールとおよびスルホン化ジカルボン酸との反応により誘導される繰り返し単位を含むヒドロキシル末端封止コポリエーテルが挙げられる。特定のスルホン化ジカルボン酸/ジオールの組み合わせは、5-スルホ-イソフタル酸、および1, 3-プロパンジオールである。他の好適なスルホン酸塩としてはまた、 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_r-\text{SO}_3\text{Na}$  (式中  $r$  は2または3である) が挙げられる。

10

#### 【0112】

イオン性安定化基が酸である場合、酸基は、1.0グラムのポリウレタン当たり、少なくとも約6、場合により少なくとも約10ミリグラム  $\text{KOH}$ 、および、さらにより特定のには、1.0グラムのポリウレタン当たり20ミリグラム  $\text{KOH}$  の、当業者によって酸価として知られる ( $\text{mg KOH} / 1$  グラム固体ポリマー) 尿素末端ポリウレタンの酸基含有量をもたらすのに十分な量で組み込まれ、酸価 (AN) の上限は約120、場合により約90である。

20

#### 【0113】

この開示の文脈において、「中和剤」という用語は、潜在的なイオン性基またはイオン化基をイオン基に転化するために有用であるすべてのタイプの薬剤を包含することを意味する。従って、この用語はまた、四級化剤およびアルキル化剤をも包含する。

#### 【0114】

アミンが中和剤として用いられる場合、尿素末端封止を生成する鎖末端封止反応は、同様にイソシアネート反応性基として作用することが可能である中和剤の添加の前に完了していることが好ましい。

30

#### 【0115】

プレポリマーへの組み込みの前、その最中またはその後のいずれかにアニオン基を塩形態に転化させるために、揮発性もしくは非揮発性の塩基性材料が用いられてアニオン基の対イオンが形成されてもよい。揮発性塩基は、水性ポリウレタン分散体から水を除去するために用いられる条件下で、アニオン基の対イオンの形成に用いられる塩基の少なくとも約90%が揮発するものである。非揮発性の塩基性材料は、水性ポリウレタン分散体から水を除去するために用いられる条件下で、塩基の少なくとも約90%が揮発しないものである。

40

#### 【0116】

潜在的なアニオン基を中和するために好適な揮発性塩基性有機化合物は、第一級、第二級または第三級アミンである。これらのアミンの例は、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、 $\text{N}, \text{N}$ -ジメチル-シクロヘキシルアミン、 $\text{N}, \text{N}$ -ジメチルステアシルアミン、 $\text{N}, \text{N}$ -ジメチルアニリン、 $\text{N}$ -メチルモルホリン、 $\text{N}$ -エチルモルホリン、 $\text{N}$ -メチルピペラジン、 $\text{N}$ -メチルピロリジン、 $\text{N}$ -メチルピペリジン、 $\text{N}, \text{N}$ -ジメチル-エタノールアミン、 $\text{N}, \text{N}$ -ジエチル-エタノールアミン、トリエタノールアミン、 $\text{N}$ -メチルジエタノールアミン、ジメチルアミノプロパノール、2-メトキシエチルジメチルアミン、 $\text{N}$ -ヒドロキシエチルピペラジン、2-(2-ジメチルアミノエトキシ)-エタノールおよび5-ジエチルアミノ-2-ペンタノンである。

50

## 【0117】

好適な非揮発性の塩基材料としては、一価金属、特にアルカリ金属、リチウム、ナトリウムおよびカリウムと；塩基対イオン、水酸化物、炭酸塩または重炭酸塩とが挙げられる。

## 【0118】

ポリウレタンの潜在的なカチオン性またはアニオン基が中和される場合、これらは、親水性をポリマーにもたらずと共に、水中に安定に分散させることが好ましい。中和ステップは、(1)ポリウレタン形成に先立って、潜在的なイオン基を含有する成分を処理することにより、または(2)ポリウレタン形成の後であるがポリウレタンを分散させる前に実施され得る。中和剤と潜在的なアニオン基との反応は、約20 ~ 約150 で実施され得るが、通常は、約100 未満、任意により約30 ~ 約80 、および、より具体的には約50 ~ 約70 の温度で、反応混合物を攪拌しながら実施される。イオン性または潜在的なイオン基は、約2 ~ 約20 重量パーセント固形分の量で用いられ得る。

10

## 【0119】

他のイソシアネート - 反応性成分

ジオール $Z_1$ および $Z_2$ に追加して、他のジオールは尿素末端封止ポリウレタン分散剤を含んでいてもよい。これらのジオールは、少なくとも2個のヒドロキシル基を含有していると共に、任意により約60 ~ 約6000の分子量を有する。分子量は、ヒドロキシル基分析(OH数)により測定することが可能である。

## 【0120】

高分子ポリオール例としては、ポリエーテル、ポリアセタール、ポリエステルアミド、ポリチオエーテルおよび混合ポリマーが挙げられる。これらのポリマーの組み合わせもまた用いられることが可能である。

20

## 【0121】

好適なポリエーテルポリオールは、反応性水素原子を含有する出発化合物と、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、テトラヒドロフラン、エピクロロヒドリンなどのアルキレンオキシドまたはこれらの混合物との反応による公知の様式で入手される。

## 【0122】

アミン化合物を含有する出発化合物の反応により得られたポリエーテルも用いることが可能である。これらのポリエーテルの例は、好適なポリヒドロキシポリアセタール、ポリヒドロキシポリアクリレート、ポリヒドロキシポリエステルアミド、ポリヒドロキシポリアミドおよびポリヒドロキシポリチオエーテルと共に、米国特許第4701480号明細書に開示されている。

30

## 【0123】

これらの追加のジオール成分は、異なる $R_2$ 成分を有するポリウレタンをもたらずこととなる。ポリウレタンの合成の最中における添加順に応じて、種々のジオール、 $R_2$ 成分の分布はランダムまたはブロックであることが可能である。

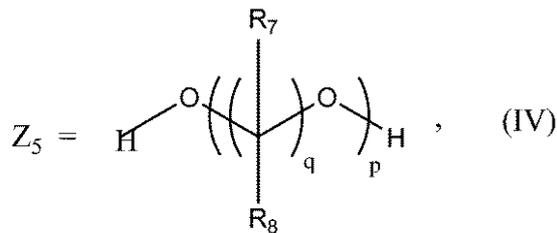
## 【0124】

他の可能なジオールおよびポリエーテルジオールとしては、少なくとも3個のメチレン基( $m = 3$ )および30個以下のメチレン基を有する、ジアルコール( $p = 1$ )、または、ポリエーテルジオール( $p$ は1超である)のいずれかに基づいていることが可能である構造IVに示されているものが挙げられる。

40

## 【0125】

## 【化 6】



10

式中、 $p$  は 1 以上であり、  
 $p$  が 1 である場合、 $q$  は 3 以上 ~ 約 30 であり、  
 $p$  が 2 以上である場合、 $q$  は 3 以上 ~ 約 12 であり；  
 $R_7$ 、 $R_8$  の各々は、水素、アルキル、置換アルキル、およびアリールからなる群から独立して選択され；ここで、 $R_7$  は、 $R_7$  と  $R_7$  または  $R_8$  とが結合して環構造を形成していることが可能である置換メチレン基の各々について同一または異なる。

## 【0126】

構造 (IV) {  $p$  は 1 超である } に示される追加のポリエーテルジオールは、繰返し単位の少なくとも 50% が 3 ~ 12 個のメチレン基をエーテル化学基中に有するオリゴマーおよびポリマーである。

20

## 【0127】

$p = 2$  以上および  $q = 3$  の場合、ポリエーテルジオールが 1,3-プロパンジオールから誘導される。採用される POG は、種々の周知の化学経路のいずれかによって、または、生化学的形質転換経路によって入手され得る。1,3-プロパンジオールは、再生可能資源から生化学的に入手され得る（「生物学的に誘導される」1,3-プロパンジオール）。この生化学的に得られる 1,3-プロパンジオールの記載は、共有で出願された米国特許出願公開第 20080039582 号明細書に見出されることが可能である）。尿素末端封止ポリウレタンにおいて用いられるためのこのポリエーテルジオールは、約 200 ~ 約 5000、およびより好ましくは約 240 ~ 約 3600 の範囲内の数平均分子量 ( $M_n$ ) を有し得る。構造 (V) に示されるこのポリエーテルジオールのブレンドもまた用いられることが可能である。例えば、構造 (V) に示されるポリエーテルジオールは、より高分子量およびより低分子量のブレンドを含むことが可能である。例えば、構造 (V) の混合物は約 1000 ~ 約 5000 の数平均分子量を有することが可能であると共に、構造 (V) の他のジオールは、約 200 ~ 約 750 の数平均分子量を有することが可能である。構造 (V) に示されるポリエーテルジオールのブレンドの  $M_n$  は、なお、約 250 ~ 約 3600 の範囲内であることが好ましいであろう。

30

## 【0128】

## 顔料

広く多様な有機および無機顔料が、単独でまたは組み合わせで尿素末端封止ポリウレタン分散剤で分散されて、特にインクジェットインクといったインクが調製され得る。「顔料」という用語は、本明細書において用いられるところ、分散剤での分散および分散剤が存在する分散条件下での処理に供される必要がある不溶性の着色剤を意味する。不溶性の着色剤は顔料および分散染料を含む。分散プロセスは、安定に分散された顔料をもたらす。本発明の尿素末端封止ポリウレタン分散剤と共に用いられる顔料は自己分散顔料を含まない。顔料粒子は、インクのインクジェット印刷デバイス、特に通常約 10 ミクロン ~ 約 50 ミクロンの範囲の直径を有する吐出ノズルでの自由な流れを許容するために、十分に小さいべきである。粒径はまた、顔料分散安定性に影響を有し、これはインクの寿命を通じて重要である。微細な粒子のブラウン運動は、粒子の凝集の防止を補助する。最大色強度および光沢についても、小さい粒子を用いることが望ましい。有用な粒径の範囲は、典型的には約 0.005 ミクロン ~ 約 15 ミクロンである。好ましくは、顔料粒径は、約 0

40

50

． 0 0 5 ~ 約 5 ミクロンおよび、最も好ましくは、約 0 . 0 0 5 ~ 約 1 ミクロンの範囲であるべきである。動的光散乱法により計測される平均粒径は、約 5 0 0 n m 未満、好ましくは約 3 0 0 n m 未満である。

【 0 1 2 9 】

選択される顔料は、乾燥またはウェット形態で用いられ得る。例えば、顔料は、通常は、水性媒体中に生産され、および得られる顔料は、水で濡れたプレスケーキとして入手される。プレスケーキ形態において、顔料は、乾燥形態における程度にまでは凝塊していない。それ故、水に濡れたプレスケーキ形態の顔料は、インクの調製方法において、乾燥形態の顔料ほどの解凝を必要としない。代表的な市販されている乾燥顔料は、米国特許第 5 0 8 5 6 9 8 号明細書において列挙されている。

10

【 0 1 3 0 】

有機顔料の場合、インクは、総インク重量に基づいて、およそ 3 0 重量%以下、場合により約 0 . 1 ~ 約 2 5 重量%、およびより特定的には約 0 . 2 5 ~ 約 1 0 重量%の顔料を含有し得る。無機顔料が選択される場合、インクは、有機顔料を用いる同等のインクより多量の重量パーセントの顔料を含有する傾向にあることとなり、およびいくつかの場合においては、無機顔料は、一般的には、有機顔料より大きい比重を有するため、約 7 5 % もの量となり得る。

【 0 1 3 1 】

尿素末端封止ポリウレタンポリマー分散剤は、全インク組成物の重量を基準として、約 0 . 1 ~ 約 2 0 重量%の範囲、任意により約 0 . 2 ~ 約 1 0 重量%の範囲で存在する。

20

【 0 1 3 2 】

ポリウレタン 1 0 0 g あたり約 9 0 m e q 未満とイオン性含有量が低い場合、尿素末端ポリウレタン分散剤の有する塩安定性は低い。この低塩安定性は、インクジェットインク中の顔料が特に紙といった基材の表面上にクラッシュアウト ( c r a s h o u t ) することとなり、高い光学密度をもたらす現象に関連している。光学密度は、米国特許第 6 , 8 5 2 , 1 5 6 号明細書に記載されているもののように、自己分散顔料で得られるものと類似している。

【 0 1 3 3 】

塩安定性が低い分散体の特徴は、塩溶液でテストされた場合に、尿素末端封止ポリウレタン分散顔料が、米国特許出願公開第 2 0 0 5 / 0 0 9 0 5 0 9 9 号明細書に記載されているとおり溶液から析出することである。

30

【 0 1 3 4 】

予想外に、尿素末端ポリウレタン分散顔料は、ポリウレタン 1 0 0 g あたり約 9 0 m e q 未満のイオン性含有量を有する場合に、アクリルおよびアクリレートベースの分散剤で顔料と比して向上した光学密度をもたらす一方で、向上した画像の鮮明性 ( D O I ) をももたらす。

【 0 1 3 5 】

ポリウレタンおよびポリウレタン分散体調製

本発明のポリウレタン分散剤を調製するプロセスは、混合または段階的方法によって調製されることが可能であるポリウレタンの調製で開始される。分散剤としての使用に先立つポリウレタンの物理的形態は分散体である。混合プロセスにおいて、イソシアネート末端封止ポリウレタンは、構造 ( I I ) のポリオール、イオン性反応体、5 0 % 以下の他のジオールおよび溶剤を混合し、次いで、ジイソシアネートを混合物に添加することにより調製される。この反応は、約 4 0 ~ 約 1 0 0 、および任意により約 5 0 ~ 約 9 0 で実施される。イソシアネート対イソシアネート反応性基の比は、約 1 . 3 : 1 ~ 約 1 . 0 5 : 1、および、さらに任意により、約 1 . 2 5 : 1 ~ 約 1 . 1 : 1 である。目標とするパーセントのイソシアネートに達したら、次いで、第 1 級または第二級アミン連鎖停止剤が添加され、次いで、塩基または酸が添加されてイオン化性試薬から組み込まれたイオン化性部分が中和される。次いで、ポリウレタン溶液は、高せん断下での水の添加を介して水性ポリウレタン分散体に転化される。存在する場合は、揮発性溶剤が減圧下で蒸留さ

40

50

れる。

【0136】

NCO官能性プレポリマーは実質的に直鎖であるべきであり、これは、プレポリマー出発成分の平均官能性を2:1以下に維持することにより達成され得る。

【0137】

いくつかの場合において、好ましくは第三級アミンといった中和剤の添加は、ポリウレタン合成の早い段階で添加されることが有利であり得る。あるいは、利点は、高せん断での転化の水と同時のアルカリ塩基またはアミンとしての中和剤の添加を介して達成され得る。

【0138】

段階法において、イソシアネート末端封止ポリウレタンは、イオン性反応体を溶剤中に溶解させ、次いで、ジイソシアネートをこの混合物に添加することにより調製される。一旦、最初のパーセントイソシアネート目標に達したら、ポリオール成分が添加される。この反応は、約40 ~ 約100、場合により約50 ~ 約90で実施される。イソシアネート対イソシアネート反応性基の好ましい比は、約1.3:1 ~ 約1.05:1、およびより好ましくは約1.25:1 ~ 約1.1:1である。あるいは、ジオールおよび/またはポリエーテルポリオールおよび50%以下の他のジオールが第1のステップで反応させられてもよく、イオン性反応体が、最初のパーセントイソシアネート目標に達した後には添加されてもよい。最終目標パーセントイソシアネートに達したら、次いで、連鎖停止剤が添加され、次いで、塩基または酸が添加されて、イオン化性試薬から組み込まれたイオン化性部分が中和される。次いで、高せん断力下での水の添加を介してポリウレタン溶液が水性ポリウレタン分散体に転化される。存在する場合、揮発性溶剤は、減圧下で蒸留される。

【0139】

すべてのポリウレタン反応スキームにおいて、中和反応体がイソシアネート反応能を有している場合には（例えばアルコール、第一級アミンまたは第二級アミン）、これは、鎖末端封止、尿素形成アミンより前に添加することはできない。中和剤が構造(I)に基づく鎖末端封止反応体として機能することが可能である場合には、これは、他のイソシアネート反応性基のすべてが反応された後に添加されなければならない。

【0140】

触媒はポリウレタンの調製には必須ではないが、製造において利点をもたらす得る。もっとも広く用いられる触媒は、第三級アミン、ならびに、オクタン酸錫、ジブチル錫ジオクトエート、ジブチルスズジラウレートなどの有機-錫化合物である。

【0141】

分散体へのその後の転換のためのポリウレタンの調製が、溶剤を用いることによって促進される。好適な溶剤は、水和性であると共に、イソシアネートおよびポリウレタンの形成において利用される他の反応体に対して不活性であるものである。溶剤を含まない分散体の調製が所望される場合、用いられる溶剤は、蒸留による除去が可能であるよう十分な揮発度を有しているべきである。本発明の実施において典型的な有用な溶剤は、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、およびN-メチルピロリドンである。あるいは、ポリウレタンは、5%未満の溶剤と共に溶融物中に調製されることが可能である。

【0142】

ポリウレタンは、通常は、マルチステッププロセスによって調製されることが可能である。典型的には、第1のステージにおいては、ジイソシアネートが、各々が2つのNCO反応性基を含有する、化合物、ポリマー、あるいは、化合物の混合物、ポリマーの混合物、または、これらの混合物と反応されてプレポリマーが形成される。すべてが2個以上のNCO反応性基を含有する追加の化合物もまた、安定化イオン性官能基と共に用いられて中間体ポリマーが形成される。この中間体ポリマーまたはプレポリマーは、NCO基またはNCO反応性基のいずれかで末端封止されることが可能である。末端基は、プレポリマーステージにおけるNCO基対NCO反応性基のモル比によって定義される。典型的には

10

20

30

40

50

、プレポリマーは、モル過剰量のNCOを用いることにより達成されるNCO連鎖停止材料である。それ故、ジイソシアネート対2つのイソシアネート反応性基を含有する化合物のモル比は、1.0 : 1.0超、任意により約1.05 : 1.0超、および、さらには、約1.1 : 1.0超である。普通、これらの比は、第1のステージにおいて、少なくとも2個のNCO反応性基を有するNCO反応性化合物の1種を、ジイソシアネートのすべてまたは一部と反応させることによってNCO末端封止中間体を調製することにより達成される。続いて、順番に、所望の場合には他のNCO反応性化合物が添加される。すべての反応が完了したときに、NCOおよび/またはNCO反応性基は、プレポリマーの末端で見出されるであろう。これらの成分は、NCO基対NCO反応性基の全当量比が達成されると共に目標とされた尿素含有量が得られるようなモル比がもたらされるに十分な量で反応される。

10

**【0143】**

NCO含有プレポリマーを調製するためのプロセス条件が既述の公報において検討されてきている。最終NCO含有プレポリマーは、プレポリマー固形分の重量に基づいて約1~約20%、場合により約1~約10重量%のイソシアネート含有量を有するべきである。

**【0144】**

NCO反応性基と混合された化合物および/またはポリマーの混合物もまた可能である。

**【0145】**

安定な分散体を得るために、得られるポリウレタンが水性媒体中に安定して分散されたままとなるよう、十分な量のイオン基(存在するなら)が中和されなければならない。一般に、少なくとも約70%、好ましくは少なくとも約80%のカルボン基が、対応するカルボン酸塩基に中和される。あるいは、ポリウレタン中のカチオン基は、第4級アンモニウム基(-NR<sub>3</sub>Y、式中、Yは、塩素またはヒドロキシルなどの一価のアニオンである)であることが可能である。

20

**【0146】**

酸基を塩基に転化するために好適な中和剤としては、第三級アミン、アルカリ金属カチオンおよびアンモニアが挙げられる。中和剤は、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジメチルエタノールアミン、ならびに、トリエタノールアミンおよびジメチルエチルアミンなどのトリアルキル-置換第三級アミンであり得る。置換アミンはまた、ジエチルエタノールアミンまたはジエタノールメチルアミンなどの有用な中和基である。

30

**【0147】**

中和は、プロセス中の如何なる点で行われてもよい。典型的な手法は、プレポリマーの少なくともいくらかの中和、次いで、追加の中和剤の存在下での、水中での鎖延長・末端封止を含む。

**【0148】**

水性分散体への転換は、水の添加によって完了する。所望の場合には、次いで、溶剤が、減圧下での蒸留によって部分的にまたは実質的に除去されることが可能である。最終生成物は、約60重量%以下、好ましくは約10%~約60重量%およびより好ましくは約20%~約45重量%の固形分含有量を有する安定な水性ポリウレタン分散体である。しかしながら、これらの分散体を所望される任意の最低固形分含有量に希釈してすることが常に可能である。得られた分散体の固形分含有量は、150のオープンで2時間サンプルを乾燥させると共に、乾燥の前後での重量を比較することにより測定され得る。粒径は、一般に約1.0ミクロン未満、好ましくは約0.01~約0.5ミクロンである。平均粒径は、約0.5ミクロン未満、好ましくは約0.01~約0.3ミクロンであるべきである。小粒径が分散粒子の安定性を高める。

40

**【0149】**

本発明によれば、「水性ポリウレタン分散体」という用語は、その用語が当業者により

50

理解されるとおり、ウレタン基を含有するポリマーの水性分散体を指す。これらのポリマーにはまた、水中でのポリマーの安定な分散体を維持するために必要とされる程度で親水性官能基が組み込まれている。本発明の組成物は、水を含む連続相と、ポリウレタンを含む分散相とを含む水性分散体である。

【0150】

充填材、可塑剤、顔料、カーボンブラック、シリカゾル、他のポリマー分散体および公知のレベリング剤、湿潤剤、消泡剤、安定化剤、ならびに、所望の最終用途について公知である他の添加剤がまた、分散体に組み込まれ得る。

【0151】

ポリウレタン顔料分散体調製

尿素末端ポリウレタンは、顔料などの粒子用の分散剤である。この場合、ポリウレタンは、1)最初のポリウレタン/粒子混合物が調製される相溶性溶剤中に溶解されたポリウレタンとして利用され、次いで、分散器を用いて処理されて水性ポリウレタン分散粒子が生成されるか；または、2)ポリウレタン分散体および分散された粒子が相溶性溶剤系中で混合され、これが、次いで、分散器を用いて処理されて、水性ポリウレタン分散粒子が生成される。理論には束縛されないが、粒子およびポリウレタンは、安定な分散体に必要とされる適切な物理的/化学的相互作用を有すると考えられる。しかも、いくらかのポリウレタンは顔料に結合しておらず、ポリウレタンの分散体または分散体の液体相中に溶解されたポリウレタンのいずれかとして存在することが可能である。

【0152】

本発明の尿素末端ポリウレタンおよびインク組成物は、技術分野において公知である方法によって調製され得る。一般に、所望の添加剤を含有する好適な液体でその後に希釈される濃縮形態で尿素末端ポリウレタンを形成することも所望される。尿素末端ポリウレタン分散体は、先ず、選択された顔料および尿素末端ポリウレタン高分子分散剤を、(水および、任意により、水和性の溶剤などの)水性キャリア媒体中に予め混合し、次いで顔料を分散または解膠することにより調製される。分散ステップは、2-ロールミル、媒体ミル、水平ミニミル、ボールミル、アトライタで、または、少なくとも5,000psiの液体圧力で、この混合物を液体ジェット相互作用チャンパ内の複数のノズルを通過させることによって水性キャリア媒体中に顔料粒子の均一な分散体を生成(microfluidizer)することにより達成され得る。あるいは、濃縮物は、高分子分散剤および顔料を加圧下でドライミリングすることにより調製され得る。媒体ミル用の媒体は、通例、ジルコニア、YTZ、およびナイロンを含む利用可能な媒体から選択される。これらの種々の分散プロセスは、米国特許第5022592号明細書、米国特許第5026427号明細書、米国特許第5310778号明細書、米国特許第5891231号明細書、米国特許第5679138号明細書、米国特許第5976232号明細書および米国特許出願公開第20030089277号明細書によって例証されるとおり、一般的な意味で技術分野において周知である。ルーチン的に用いられる製粉プロセスとしては、-ロールミル、媒体ミル、および、液体ジェット相互作用チャンパ中の複数のノズルに、混合物を少なくとも5,000psiの液体圧力で通過させる工程が挙げられる。

【0153】

ミルプロセスが完了した後、顔料濃縮物は、水性系中に「薄め」られ得る。「薄め」られるとは、混合または分散での濃縮物の希釈を指し、混合/分散の強度は、通常、試行および慣例の方法を用いる誤差により判定され、度々、高分子分散剤、溶剤および顔料の組み合わせに依存する。十分に薄める条件の判定が高分子分散剤、溶剤および顔料のすべての組み合わせについて必要である。

【0154】

尿素末端ポリウレタン分散体の調製の後、水和性の溶剤の量はいくつかのインクジェット用途が許容するであろう量を超えていてもよい。いくつかの尿素末端ポリウレタン分散体に関しては、それ故、最終的な分散体を限外ろ過して、水和性の溶剤の量を減らす必要があり得る。安定性を向上させると共に顔料分散体の粘度を低減させるために、約30

10

20

30

40

50

～約100、場合により約70の温度で、約10～約24時間の加熱により加熱処理がなされ得る。より長時間の加熱も分散体の性能には影響しない。

【0155】

顔料を安定化させるために必要とされる高分子尿素末端ポリウレタン分散剤の量は、特定の尿素末端ポリウレタン分散剤、顔料およびビヒクル相互作用に依存する。顔料対高分子尿素末端ポリウレタン分散剤の重量比は、典型的には約0.5～約6の範囲であろう。場合により範囲は約0.75～約4である。

【0156】

理論には束縛されないが、尿素末端ポリウレタンは、以下の手段により向上したインク特性を提供すると考えられている。安定な水性分散体は、インクジェットインクがインクカートリッジの長寿命を確保するため、および、詰まったノズル等といった数少ない問題に対して重大である。しかしながら、インクは、インク中の顔料が媒体の表面上に「クラッシュアウト」する（媒体に吸収されるのとは対照的に）よう、媒体上に噴射されるに伴って不安定になることが望ましい。媒体の表面上の顔料により、インクの有益な特性を達成することが可能である。

10

【0157】

尿素末端ポリウレタン高分子分散剤は、（カートリッジ中のものなどの）噴射前のインクを十分に安定化させるが、インクが紙の上に噴射されるに伴って、顔料系を不安定化させると共に顔料を媒体の表面上に残留させる新規な分散剤を提供する。これが向上したインク特性をもたらす。

20

【実施例】

【0158】

以下の実施例は本発明を例示する目的のために提示されており、限定的であることは意図されていない。すべての部、パーセント等は、他に示されていない限りにおいて重量基準である。

【0159】

以下の実施例において調製が記載されている分散体は、粒径および粒径分布の観点で特徴付けた。

【0160】

ポリウレタン反応の程度

30

ポリウレタン反応の程度は、ウレタン化学において通常の方法である、ジブチルアミン滴定によるNCO%の検出により判定した。

【0161】

この方法においては、NCO含有プレポリマーのサンプルが、既知の量のジブチルアミン溶液と反応され、残存するアミンがHClで逆滴定される。

【0162】

粒径計測

ポリウレタン分散体、顔料およびインクの粒径は、Honeywell/Microtrac (Montgomeryville, PA)製のMicrotrac (登録商標)UPA150分析器を用いる動的光散乱により測定した。

40

【0163】

この技術は、粒子の速度分布と粒径との間の関係に基づいている。レーザ生成光は各粒子で拡散されると共に、粒子ブラウン運動によりドップラー偏移される。偏移された光と未偏移の光との周波数差が増幅され、デジタル化されると共に、分析されて粒径分布が得られる。

【0164】

以下に報告された数は体積平均粒径である。

【0165】

固体含有量計測

溶剤を含まないポリウレタン分散体についての固体含有量は、Sartorius製の

50

水分分析器、モデルMA50で計測した。NMP、テトラエチレングリコールジメチルエーテルなどの高沸点溶剤を含有するポリウレタン分散体に関して、次いで、固体含有量を、150 オープンでの180分間の焼成の前後での重量差により測定した。

## 【0166】

尿素末端封止ポリウレタン分散剤実施例1 (IPDI / Pri pol 12033 / DEA / KOH AN40)

滴下漏斗、コンデンサ、攪拌機および窒素ガスラインを備えた乾燥した、無アルカリおよび無酸フラスコに、155g Pri pol 12033、Uniqema製の炭化水素ジオール、30g DMPAおよび93gテトラグライムを添加した。内容物を60 に加熱すると共に十分に混合した。122g IPDIを、次いで、滴下漏斗を介して、60 で60分間かけてフラスコに添加し、10gテトラグライムで、残存するIPDIをすべて滴下漏斗からフラスコにすすいだ。

10

## 【0167】

フラスコ温度を80 に昇温させ、NCO%が1.05%以下となるまで120分間保持し、次いで、10.8グラムDEAを5分間にわたって添加した。

## 【0168】

80 の温度で、26.5グラム45% KOH溶液および784g脱イオン(DI)水の混合物を10分間かけて滴下漏斗を介して添加し、次いで、これを、30.0g水ですすいだ。この混合物を50 で1時間保持し、次いで、室温に冷却した。最終ポリウレタン分散体は、55cPの粘度、21%固形分、pH7.580、d50 = 132nmの粒径を有していた。

20

## 【0169】

尿素末端封止ポリウレタン分散剤実施例2 (IPDI / XP2501 / DEA / TEA AN60)

滴下漏斗、コンデンサ、攪拌機および窒素ガスラインを備えた乾燥した、無アルカリおよび無酸フラスコに、140g Desmophen XP2501、Bayer製の1000MWポリカーボネート/エステルジオール、47g DMPA、31.6g TEA、97gアセトンおよび0.06g DBTLを添加した。内容物を40 に加熱すると共に十分に混合した。136g IPDIを、次いで、滴下漏斗を介して、40 で60分間かけてフラスコに添加し、10gアセトンで、残存するIPDIをすべて滴下漏斗からフラスコにすすいだ。

30

## 【0170】

フラスコ温度を50 に昇温させ、NCO%が2.2%以下となるまで50 で保持し、次いで、24.3グラムDEAを5分間にわたって添加し、続いて、5グラムのアセトンですすいだ。50 で1時間の後、600g脱イオン(DI)水を10分間かけて滴下漏斗を介して添加した。この混合物を50 で1時間保持し、次いで室温に冷却した。

## 【0171】

アセトン(-102g)を減圧下で除去し、約35.0重量%固形分のポリウレタン溶液を残留させた。最終ポリウレタン分散体は、97cPsの粘度、pH6.8、d50 = 8nmの粒径を有していた。

40

## 【0172】

尿素末端封止ポリウレタン分散剤実施例3 (IPDI / Stepanol PS2352 / DEA / TEA AN60)

滴下漏斗、コンデンサ、攪拌機および窒素ガスラインを備えた乾燥した、無アルカリおよび無酸フラスコに、100gの、Stepan製Stepanol PS2352、500MWポリジエチレングリコールオルトフタレートジオール、41g DMPA、27.5g TEA、84gアセトンおよび0.06g DBTLを添加した。内容物を40 に加熱すると共に十分に混合した。141.5g IPDIを、次いで、滴下漏斗を介して、40 で60分間かけてフラスコに添加し、10gアセトンで、残存するIPDIをすべて滴下漏斗からフラスコにすすいだ。

50

## 【0173】

フラスコ温度を50 に昇温させ、NCO%が2.62%以下となるまで50 で保持し、次いで25グラムDEAを5分間にわたって添加し、続いて、5グラムのアセトンですすいだ。50 で1時間の後、525g脱イオン(DI)水を10分間かけて滴下漏斗を介して添加した。混合物を50 で1時間保持し、次いで室温に冷却した。

## 【0174】

アセトン(-99g)を減圧下に除去し、約33.0重量%固形分を有するポリウレタン溶液を残留させた。最終ポリウレタン分散体は、500cPsの粘度、pH8.13、 $d_{50} = 44\text{ nm}$ の粒径を有していた。

## 【0175】

比較ポリウレタン1(DEA末端封止1, 6ヘキサジオール、AN60)

滴下漏斗、コンデンサ、攪拌機および窒素ガスラインを備える乾燥した、アルカリおよび酸を含まないフラスコに、55g1, 6ヘキサジオール、48g DMPA、32.2g TEA、100gアセトンおよび0.06g DBTLを添加した。内容物を40 に加熱すると共によく混合した。227g IPDIを、次いで、滴下漏斗を介して40 で60分間にわたってフラスコに添加し、残存したIPDIのすべてを滴下漏斗からフラスコに10gアセトンですすいだ。

## 【0176】

フラスコ温度を50 に昇温させ、NCO%が3.5%以下になるまで50 で保持し、次いで39.5グラムDEAを5分間にわたって添加し、続いて、5グラムのアセトンですすいだ。50 で1時間の後、613g脱イオン(DI)水を、滴下漏斗を介して10分間にわたって添加した。混合物を50 で1時間保持し、次いで、室温に冷却した。

## 【0177】

アセトン(-115g)を減圧下で除去して、約35.0重量%固形分のポリウレタン溶液を残留させた。最終ポリウレタン分散体は、30cPsの粘度、pH7.5、 $d_{50} = 86.5\text{ nm}$ の粒径を有していた。

## 【0178】

比較ポリウレタン2(T650/D MBA/DEA、AN40)

滴下漏斗、コンデンサ、攪拌機および窒素ガスラインを備える乾燥した、アルカリおよび酸を含まないフラスコに、125g Terathane 650(Invista製の650MWポリエーテルジオール)、25g DMBA、および0.04g DBTLを添加した。内容物を90 に加熱すると共によく混合した。110g TMXDIを、次いで、滴下漏斗を介して90 で60分間にわたってフラスコに添加した。フラスコ温度を95 に昇温させ、NCO%が2.9%以下になるまで95 で保持し、次いで17.8グラムDEAを5分間にわたって添加した。95 で1時間の後、フラスコ温度を75 に下げた。次いで、15.4グラムTEAを、続いて、465g脱イオン(DI)水を、10分間にわたって滴下漏斗を介して添加した。混合物を75 で1時間保持し、次いで、室温に冷却した。

## 【0179】

最終ポリウレタン分散体は、40cPsの粘度、37.6%固形分、pH7.9、 $d_{50} = 14.5\text{ nm}$ の粒径を有していた。

## 【0180】

比較ポリウレタン3(T650/TMXDI/D MBA/Amino acid/DEA、AN40)

滴下漏斗、コンデンサ、攪拌機および窒素ガスラインを備える乾燥した、アルカリおよび酸を含まないフラスコに、155g Terathane 650(Invista製の650MWポリエーテルジオール)、18g DMBA、および0.04g DBTLを添加した。内容物を90 に加熱すると共によく混合した。110g TMXDIを、次いで、滴下漏斗を介して90 で60分間にわたってフラスコに添加した。フラスコ温度を95 に昇温させ、95 で1時間保持し、次いで、8グラムDEAを5分間にわたっ

10

20

30

40

50

て添加し、NCO%が1.5%以下になるまで95 で保持した。フラスコ温度を75 に下げた。11.55 TEAを添加すると共によく混合した。325g脱イオン(DI)水を10分間にわたって滴下漏斗を介して添加し、続いて、6-アミノカプロン酸(13.6g)、TEA(9.4g)および水(130g)溶液の混合物を添加した。分散体を75 で1時間保持し、次いで、室温に冷却した。

【0181】

最終ポリウレタン分散体は、40cPsの粘度、28%固形分、pH10、d50 = 18.5nmの粒径を有していた。

【0182】

比較ポリウレタン4 (IPDI/T650/DEA/KOH AN60)

滴下漏斗、コンデンサ、攪拌機および窒素ガスラインを備える乾燥した、アルカリおよび酸を含まないフラスコに、115g Terathane 650 (Invista製の650MWポリエーテルジオール)、39g DMPAおよび115gテトラグライムを添加した。内容物を60 に加熱すると共によく混合した。115g IPDIを、次いで、滴下漏斗を介して60 で60分間にわたってフラスコに添加し、残存したIPDIのすべてを滴下漏斗からフラスコに10gテトラグライムですすいだ。

【0183】

フラスコ温度を80 に昇温させ、NCO%が1.17%以下になるまで120分間保持し、次いで10.5g DEAを5分間にわたって添加した。

【0184】

80 の温度で、34.4g 45% KOH溶液および754.5g脱イオン(DI)水の混合物を、滴下漏斗を介して10分間にわたって添加した。混合物を50 で1時間保持し、次いで、室温に冷却した。最終ポリウレタン分散体は、18.5cPsの粘度、24%固形分、pH7.42、d50 = 4.4nmの粒径を有していた。

【0185】

鎖延長剤としてのジアミンを有する比較ポリウレタン分散剤5

滴下漏斗、コンデンサ、攪拌機および窒素ガスラインを備える乾燥した、アルカリおよび酸を含まないフラスコに、699.2g Desmophen C1200、ポリエステルカーボネートジオール、(Bayer)、280.0gアセトンおよび0.06g DBTLを添加した。内容物を40 に加熱すると共によく混合した。189.14g IPDIを、次いで、滴下漏斗を介して40 で60分間にわたってフラスコに添加し、残存したIPDIのすべてを滴下漏斗からフラスコに15.5gアセトンですすいだ。

【0186】

フラスコ温度を50 に昇温させ、30分間保持し、次いで、続いて44.57g DMPA、次いで、続いて25.2g TEAを滴下漏斗を介してフラスコに添加し、この滴下漏斗を、次いで、15.5gアセトンですすいだ。次いで、フラスコ温度を再度50 に昇温させると共に、NCO%が1.14%以下になるまで50 で保持した。

【0187】

50 の温度で、滴下漏斗を介して、1520.0g脱イオン(DI)水を10分間にわたって添加し、続いて、131.00g EDA(6.25%水溶液として)を5分間にわたって添加し、この滴下漏斗を、次いで、80.0g水ですすいだ。混合物を50 で1時間保持し、次いで、室温に冷却した。

【0188】

アセトン(-310.0g)を減圧下で除去して、約35.0重量%固形分を含有するポリウレタンの最終分散体を残留させた。

【0189】

顔料分散体の調製

顔料分散体を、マゼンタ、イエロー、シアンおよびブラック顔料で調製した。表1中の実施例に関して、以下の顔料を用いた；Clarient Hostaperm Pink E-02、PR-122(マゼンタ)、およびDegussa's Nipex 1

10

20

30

40

50

80 IQ粉末(ブラック、K)。

【0190】

以下の手法を用いて、本発明の分散性樹脂を含む顔料分散体を調製した。Eiger Minimillを用いることにより、プレミックスを典型的には20~30%顔料充填量で調製し、目標分散剤レベルは、1.5~3.0のP/D(顔料/分散剤)比で選択した。2.5のP/Dは、顔料での40%分散剤レベルに相当する。任意により、共溶剤を、顔料の濡れ性および混合前ステージでの樹脂の溶解および製粉ステージの最中での粉末化の容易さを増すために、総分散体配合物の10%で添加した。他の同様の共溶剤が好適であるが、トリエチレングリコールモノブチルエーテル(Dow Chemical製のTEB)が最適な共溶剤であった。本発明の樹脂は、KOHまたはアミンで予め中和して、溶解度および水中への溶解を促進させた。プレミックスステージの最中、顔料レベルは典型的には27%で維持し、その後、最適な媒体ミル粉碎条件のために、ミリングステージの最中に脱イオン水を添加することにより約24%に低減させた。典型的には4時間であったミリングステージの完了後、脱イオン水を添加すると共に完全に混合して残りを薄めた。

10

【0191】

共溶剤で処理したすべての着色分散体を限外ろ過プロセスを用いて精製して共溶剤を除去すると共に、存在し得る他の不純物およびイオンをろ過した。完了後、分散体中の顔料レベルを約10~15%に低減させた。合計で6種の異なるマゼンタおよび3種のブラック分散体を本発明の分散性樹脂で調製した。これを以下の表1に示す。

20

【0192】

実施例顔料分散体

ポリウレタン分散剤で安定化され、上記に既述の方法により合成された顔料分散体が以下に表にされている。列挙したポリウレタン分散剤は、上記に列挙したポリウレタン分散剤を指す。

【0193】

初期分散体特性が表にされていると共に、これらの1週間のオープン安定性結果が、それぞれ、表1および2に報告されている。これらの分散体に対する初期粒径、粘度、および導電性は、それぞれ、98~142nm、3.7~4.8cPsであり、ここで、pHは6.4~6.8の範囲であった。本発明のインク分散体についての粒径は、オープン老化で安定であり、粒径、粘度およびpHの変化は最低限のみであった。

30

【0194】

【表 1】

表 1. 顔料分散体実施例

顔料	顔料	顔料/	ポリウレタン	粒径	粘度	pH
分散体	%	分散剤	分散剤実施例	D50, nm	(cPs)	
本発明の分散体 M1	11.7	2.5	1	98	4.5	8.6
本発明の分散体 K2	15.2	2.5	2	142	4.8	6.4
本発明の分散体 K3	15	2.5	3	83	3.7	6.6
比較 M1	12.6	2.5	比較 pud 2	102	5.9	8.5
比較 M2	12.5	2.5	比較 pud 3	95	5.9	8.8
比較 M3		2.5	比較 PUD 5	NA	ゲル化	NA
比較 K1	14.7	2.5	比較 PUD 1	98	3.6	6.8
比較 K2	15.1	2.5	比較 PUD 4	105	4.8	7.1

10

20

【0195】

加えて、分散体比較分散体マゼンタ - は比較ポリウレタン分散剤 5、ジアミン鎖延長ポリウレタン分散体から形成した。この分散剤は、マゼンタ顔料用の分散剤としては機能しなかった；これは、分散プロセスのプレミックスステージでゲル化した。

【0196】

【表 2】

表 2. オープン老化後の顔料分散体特性(70°C 1 週間)

顔料	粒径	粘度	pH
分散体	nm, d <sub>50</sub>	(cPs)	
本発明の分散体 M1	97	3.1	9.0
比較 M1	95	4.0	8.4
比較 M2	120	5.3	8.9
比較 K1	130	12	7.0
比較 K2	117	6.7	7.0

30

40

【0197】

インクの調製

インクは、上述の発明分散ポリマーを用いて形成した着色分散体で、技術分野で公知である従来のプロセスにより調製した。着色分散体は、インクジェットインク配合物について好適であるルーチン的な操作により処理される。

【0198】

50

典型的には、インクの調製においては、着色分散体を除くすべての処方成分を先ず一緒に混合する。すべての他の処方成分を混合した後に、着色分散体が添加される。着色分散体における有用なインク配合物中への共通の処方成分としては、1種または複数種の湿潤剤、共溶剤、1種または複数種の界面活性剤、殺生剤、pH調節剤、および脱イオン水が挙げられる。

【0199】

表1中の実施例分散体から選択されたマゼンタおよび黒色着色分散体を、インクジェットインク中の目標パーセント顔料が4.0%であったマゼンタインク配合物中に調製した。水、ポリウレタンバインダー、Dowanol TPM、1,2-ヘキサジオール、エチレングリコール、Surfynol 445、およびProxel GXLを、表3に詳細が示されている割合でこの調製した顔料分散体と一緒に混合した。ポリウレタンバインダーは米国特許出願公開第20050215663 A1号明細書においてPUD EXP1として調製されている架橋ポリウレタン分散体であり、Dowanol TPMはDow Chemical製のトリプロピレングリコールメチルエーテルであり、Proxel GXLはAvecia, Inc.から市販されている殺生剤であり、および、Surfynol 440はAir Productsから市販されている界面活性剤である。このインクを4時間混合し、次いで、1ミクロンろ過装置を通してろ過して、いずれかの大きな凝塊物、凝集体または微粒子を除去した。

10

【0200】

【表3】

20

表3. インク組成物

インク処方成分	インク中の重量%
1,2ヘキサジオール	7.00%
Dowanol TPM	2.60%
エチレングリコール	6.3%
Surfynol 440	0.25%
Proxel GXL	0.15%
ポリウレタンバインダー	4.00%
顔料	4.00%
水(100%までの残量)	残量

30

【0201】

インク特性

計測したインク特性は、pH、粘度、導電度、粒径および表面張力であった。粒径は、Leeds and Northrup、Microtrac Ultrafine Particle Analyser (UPA)を用いて計測した。粘度は、ブルックフィールド粘度計 (Spindle 00、25、60 rpm) で計測した。本発明の分散性樹脂を含有する実施例分散体を用いて調製したインクの特性が表4に報告されている。

40

【0202】

噴射速度、液滴サイズおよび安定性は、インクの表面張力および粘度によって大きく作用される。インクジェットインクは、典型的には、25で約20 dyne/cm ~ 約60 dyne/cmの範囲内の表面張力を有する。粘度は、25で30 cPsもの高さであることが可能であるが、典型的には、これより顕著に低い。インクは、すなわち、圧電

50

素子の駆動周波数、またはサーマルヘッドに対する射出条件、ドロップオンデマンドデバイスまたは連続デバイスに対する射出条件、ならびに、ノズルの形状およびサイズといった広い範囲の射出条件に適合性である物理特性を有する。本発明のインクは、インクジェット装置を顕著な程度で目詰まりさせないよう、長期にわたる優れた保管安定性を有しているべきである。さらに、接触してもインクジェット印刷デバイスの構造材料を変性させず、および、基本的に無臭および無毒であるべきである。

【0203】

いずれかの特定の粘度範囲または印刷ヘッドに制限されないが、本発明のインクは、例えば約20 pL未満といった小さな小滴体積を噴射する高解像度(より高いdpi)印刷ヘッドによって要求されるものなどの、より低粘度の用途に好適である。それ故、(25  
での)本発明のインクの粘度は、約10 cPs未満であることが可能であり、好ましくは約7 cPs未満であり、および、もっとも有利には約5 cPs未満である。

10

【0204】

【表4】

表4. ポリウレタン分散剤を用いる顔料インクのインク特性

インク	pH	導電性 ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )	粘度 (cPs)	粒径 $d_{50}$	表面張力 dynes/cm
インク-M1	8.0	0.54	3.5	112	29.6
インク-K3	8.0	0.90	4.2	100	30
比較インク-M1	8.2	0.41	5.7	190	29.4
比較インク-M2	8.0	0.41	9.3	185	29.6

20

【0205】

印刷特性

本発明の分散樹脂を有するインクジェットインクは、市販されているEpson 3000  
00ピエゾプリントヘッドタイププリンタを用いて印刷したが、任意の好適なインク  
ジェットプリンタを用いることが可能である。用いた基材は、テスト布からの419  
100%綿であった。印刷された生地は、任意により、米国特許出願公開第200301608  
51号明細書に開示されているとおり、熱および/または圧力による後処理であり得る。  
この場合、すべてのテスト印刷は、約170 で約2分間溶解させた。

30

【0206】

比色計測は、Spectra Matchソフトウェアを用いるMinolta Spectrophotometer CM-3600dを用いて行った。

【0207】

示されている場合、印刷された織物を、American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC)  
of Textile Chemists and Colorists (AATCC) (Research Triangle Park, NC)により開発された方法に準拠して洗濯堅牢度に対してテストした。AATCC試験法61-1996、「Colorfastness to Laundering, Home and Commercial: Accelerated」を用いた。このテストにおいて、色堅牢度は、「材料の処理、テスト、保管または使用の最中に遭遇し得るいずれかの環境への材料の露出の結果による、その色特徴のいずれかの変化、隣接せる材料へのその着色剤の移り、または、その両方に対する材料の耐性」と説明されている。テスト3Aを行うと共に、色洗濯堅牢度および変色の格付けを記録した。これらのテストに対する格付けは、5が最良の結果、すなわち、それぞれ、色の損失がほとんどまたはまったくなく、かつ、他の材料への色の移りがほとんどまたはまったくないことを示す、1~5である。クロックの計測は、AA

40

50

TCC 試験法 8 - 1996 に記載されている方法論を用いて行った。

【0208】

本発明の分散性樹脂により安定化された顔料で形成された選択的なインクに関する、Epson 3000 ピエゾ式タイププリンタを用いた印刷結果が表 5 に報告されている。

【0209】

【表 5】

表 5. ポリウレタン分散剤を伴う顔料インクの印刷特性

インク	OD	3A 洗濯堅牢度	乾燥色落ち	濡れ色落ち
インク-M1	1.04	4.5	3.0	3.0
インク-K3	0.97	3.5	2.3	1.5
比較インク-M1	1.02	4.5	3.5	3.0
比較インク-M2	1.02	4.0	3.5	3.0

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International application No PCT/US2009/044994
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C08G18/08 C08G18/10 C08G18/12 C08G18/28 C09D11/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G 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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 454 968 A (SEIKO EPSON CORP [JP]; MITSUBISHI CHEM CORP [JP]; MIKUNI COLOR WORKS []) 8 September 2004 (2004-09-08) paragraphs [0032], [0036], [0040], [0041], [0077], [0079], [0096] - [0099] tables 2,6 claims 1,7	1-15
X	WO 00/24836 A (HERBERTS GMBH & CO KG [DE]; GOEBEL ARMIN [DE]; VOGT BIRNBRICH BETTINA) 4 May 2000 (2000-05-04) page 3, line 15 - page 4, line 24 page 24, line 6 - page 24, line 7 examples 1,2 claim 1	1-7,10, 12-15
-/-		
<input checked="" 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 *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 4 August 2009		Date of mailing of the international search report 14/08/2009
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  Heidenhain, Frank

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
**PCT/US2009/044994**

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/027544 A (AVECIA INKJET LTD [GB]; O'DONNELL JOHN [GB]; WALKER MARK [GB]; YATES S) 16 March 2006 (2006-03-16) page 4, line 8 - page 4, line 30 examples 1,2,6 claims 1,13,18	1-15

1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2009/044994

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1454968	A	08-09-2004	CN 1526776 A	08-09-2004
			US 2004229976 A1	18-11-2004
WO 0024836	A	04-05-2000	AT 331770 T	15-07-2006
			BR 9907058 A	17-10-2000
			CA 2316257 A1	04-05-2000
			DE 19849321 A1	27-04-2000
			EP 1042417 A1	11-10-2000
			JP 2002528592 T	03-09-2002
			US 6433072 B1	13-08-2002
WO 2006027544	A	16-03-2006	CN 101056908 A	17-10-2007
			EP 1799734 A1	27-06-2007
			JP 2008512539 T	24-04-2008
			KR 20070054233 A	28-05-2007
			US 2008103251 A1	01-05-2008

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
C 0 9 B 67/46 B

(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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, 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, AO, 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, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 チャウ - ジーン リン  
アメリカ合衆国 1 9 3 1 7 ペンシルベニア州 チャッツ フォード ロザフィールド レーン  
9 1 0

(72)発明者 パトリック エフ . マッキンタイア  
アメリカ合衆国 1 9 3 0 2 ペンシルベニア州 ウェスト チェスター ラドリー ドライブ  
1 0 1 9

Fターム(参考) 4J037 AA30 CB28 CC26 DD24 EE08 EE28 EE43  
4J039 AE04 BE01 BE02 BE22 CA06 DA02 GA24