

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5319864号
(P5319864)

(45) 発行日 平成25年10月16日(2013.10.16)

(24) 登録日 平成25年7月19日(2013.7.19)

(51) Int.Cl.	F 1
C09D 11/00 (2006.01)	C09D 11/00
B41J 2/01 (2006.01)	B41J 3/04 101Y
B41M 5/00 (2006.01)	B41M 5/00 E
C08F 20/36 (2006.01)	C08F 20/36

請求項の数 10 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2003-408985 (P2003-408985)
(22) 出願日	平成15年12月8日 (2003.12.8)
(65) 公開番号	特開2004-197090 (P2004-197090A)
(43) 公開日	平成16年7月15日 (2004.7.15)
審査請求日	平成18年9月29日 (2006.9.29)
(31) 優先権主張番号	10/322032
(32) 優先日	平成14年12月17日 (2002.12.17)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	511076424 ヒューレット-パッカード デベロップメント カンパニー エル.ピー. Hewlett-Packard Development Company, L.P.
	アメリカ合衆国 テキサス州 77070 ヒューストン コンパック センタードライブ ウエスト 11445
(74) 代理人	100087642 弁理士 古谷 聰
(74) 代理人	100076680 弁理士 溝部 孝彦
(74) 代理人	100121061 弁理士 西山 清春

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像安定化剤の組み込まれたラテックス粒子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

インクジェット印刷用途において耐湿性及び耐光性の向上をもたらすラテックス粒子組成物であって、

(a) インクジェットインクで印刷された画像の耐湿性を向上させるべくインクジェットインクの含有物として構成されたラテックス粒子であって、分子量が10000Mw～1000000Mw、粒子径が10nm～2μmであり、画像の耐光性を向上させるためのアミン官能基からなる安定化部分が共有結合している、ラテックス粒子と、

(b) 画像の耐光性を向上させるための、前記ラテックス粒子内に捕獲されている安定化作用物質であって、ラジカル阻害剤、酸化防止剤、オゾン化防止剤、紫外線吸収体、又はそれらの組合せからなる、安定化作用物質と

を含む、組成物。

【請求項2】

前記安定化作用物質が、アルキル化モノフェノール、アルキルチオメチルフェノール、ヒドロキノン、トコフェロール、水酸化チオジフェニルエーテル、アルキリデンビスフェノール、ヒドロキシベンジルマロン酸塩、芳香族ヒドロキシベンジル化合物、トリアジン化合物、ベンジルホスホン酸塩、アクリルアミノフェノール、フェノールエステル、アミド、ヒンダードアミン、オキサミド及びフェノールトリアジンから成る群から選択されている請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

前記ラテックス粒子が、ランダム重合されている多数のモノマーを含む請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記ラテックス粒子が、架橋されている請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の組成物。

【請求項 5】

耐湿性及び耐光性の機能をラテックス粒子に賦与する方法であって、

(a) 重合可能モノマーを、該重合可能モノマーとよく反応する安定化作用物質に結合させ、それによって画像安定化剤前駆体含有モノマーを形成するステップと、

(b) 前記画像安定化剤前駆体含有モノマーを重合させて、画像安定化剤前駆体含有ラテックス粒子を形成するステップと、

(c) 前記画像安定化剤前駆体含有ラテックス粒子をデカップリングして、前記ラテックス粒子と共有結合している安定化部分と前記ラテックス粒子内に捕獲されている安定化作用物質とを形成するステップと、

を包含し、

前記安定化部分が、アミン官能基からなり、前記安定化作用物質が、ラジカル阻害剤、酸化防止剤、オゾン化防止剤、紫外線吸収体、又はそれらの組合せからなる、方法。

【請求項 6】

前記安定化作用物質が、前記官能基と結合している電子求引基をさらに含む請求項 5 に記載の方法。

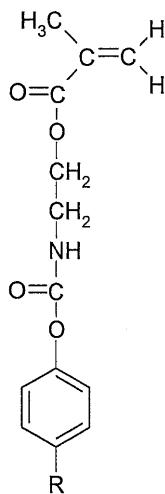
【請求項 7】

前記重合可能モノマーが、ビニル官能基を含む請求項 5 又は 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記画像安定化剤前駆体含有モノマーが、

【化 1】



(式中、Rは、Hあるいは電子求引基である)である請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記画像安定化剤前駆体含有モノマーが、ビニルイソシアナートとヒンダードアミン安定化作用物質との縮合反応によってもたらされる請求項 5 ~ 8 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

請求項 5 ~ 9 の何れか 1 項に記載の方法により得られた、ラテックス粒子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、概して、インクジェット印刷に関する。より詳細には、本発明は、ラテック

10

20

30

40

50

ス系のインク、コーティング、及び／又は塗料の色安定化処理に関する。

【背景技術】

【0002】

コンピュータプリンタの技術は、紙を含む各種媒体に高分解能の画像を転写できるまでに発達した。ある特定の印刷方式においては、デジタル信号に応答して印刷媒体表面上に液体インクの小滴を配置させる。典型的には、印刷装置と印刷媒体表面間に物理的接触の無い状態で、その印刷媒体表面上に液体インクを配置させるか又は噴射させるものである。この一般的な技術の中でも、印刷媒体表面上へインクジェット用インクを付着させる方法はシステムによって様々であり、連続インク付着、ドロップオンデマンド型インク付着等がある。

10

【0003】

連続印刷システムに関しては、使用されるインクは、典型的に、メチルエチルケトン及びエタノールのような溶媒を基本要素とする。連続印刷システムは、プリンタノズルによって射出され且つ方向付けされるインク液滴の流れとして機能するものである。インク滴はノズルに近接した静電荷電装置の働きによって、さらに方向付けされる。インクが所望の印刷媒体表面上で使われない場合は、そのインクは後の使用に使えるようリサイクルされる。ドロップオンデマンド型印刷システムに関しては、インクジェット用インクは、典型的に、水及びグリコールを基本要素とする。これらのシステムでは、インク滴は、熱によるか又は圧力波によってノズルから射出され、その射出されるインク滴の全てが印刷画像形成に使われるようになっている。

20

【0004】

インクジェット印刷が、種々の媒体表面、とりわけ紙に画像を記録する方法として普及したのには幾つかの理由がある。それらは、印刷時の騒音が低いこと、高速記録できること、及び多彩な配色が可能であること等である。加えて、これらの利点が、使用者にとって比較的低成本で実現できることである。

【0005】

前述のように、様々な改良がなされてきたインクジェット印刷技術ではあるが、多くの部分において未だ改善の余地がある。色耐久性の低さは、インクジェットインク中に、安定化剤分子、即ち光安定化剤、を添加することで、ある程度軽減されている。しかしながら、インクジェットインクの化学的性質そのもの、並びにインクジェットインク／印刷媒体の相互作用は共に、印刷時における、着色剤、即ち染料及び／又は顔料と、光安定化剤とが分離する一因になっている。インクジェットインクの化学的性質に関しては、大部分の市販インクジェットインクが、水を基本要素としている。従って、それらの組成物は、一般的に、多くの光安定化剤及び染料の場合と同様に水溶性であるか、又は、顔料の場合と同様に水分散性である。さらに、インクジェットインクは、インクジェットペンに共通の高頻度噴射及び噴射チャンバの再充填過程に適応させるために低粘度（典型的には、5 c p s 以下）である。インクにかけられる高い噴射せん断力によって、インクジェットインクの染料、他の液体ビヒクル成分、及び／又は光安定化剤成分の初期分離が引き起こされる場合がある。さらに、光安定化剤含有インクジェットインクと、印刷媒体、例えば多孔質被覆媒体シート、との間の関係に関しては、インクジェットインクが媒体表面に浸透する際に、二次的で、より永続的なインクジェットインク成分の分離が、クロマトグラフィー的に生ずる場合がある。従って、インクジェットインク調合物中においてできる限り効率的に光安定化剤を利用することに関連する難題が存在するのである。

30

【0006】

色及び一般画像の退色に加えて、インクジェット印刷は又、水あるいは高湿度に露出される場合の耐久性が低いことも知られている。これは、水性インク中に水溶性及び水分散性着色剤を使用することに起因するものである。インクジェットに適合するある種のラテックスポリマーを混合することによって、インクジェットインクの耐水性の分野では顕著な改善がなされている。当該ラテックスは、水性インクジェットインク中に分散される高分子量のミクロンあるいはサブミクロンスケールの微細な疎水性高分子粒子から構成する

40

50

ことができる。インクジェットインクの一部として印刷される時、当該インクのラテックス成分は、媒体表面上で膜を形成して、その疎水性印刷膜の内部に着色剤を捕獲し保護することができる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

より良い色耐久性及び水に対する耐久性を示すインクジェットインク組成物を開発することは有益であると認識されている。特に、インクジェットインク調合物用の、安定化剤の結合したラテックス粒子を提供することは有益であると考えられる。それによって、ラテックスが存在する利点が実現され、且つ前記安定化剤の結合したラテックス粒子を利用して、着色剤 - 安定化剤の分離を防ぐとともに画像の耐久性が改善される。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

一態様において、本発明は、安定化剤の機能性をラテックス粒子に賦与する方法を提供する。当該方法は、重合可能モノマーを、該重合可能モノマーとよく反応する安定化作用物質に結合させることにより安定化剤前駆体含有モノマーを形成するステップを包含することができる。安定化剤前駆体含有モノマーを形成した後、該安定化剤前駆体含有モノマーを重合させて、安定化剤前駆体含有ラテックス粒子を形成し、そして該安定化剤前駆体含有ラテックス粒子をデカップリング（結合を切り離すこと）させて、会合ラテックス粒子と安定化作用物質を形成するステップを実施することができる。一実施態様において、重合可能モノマーは、イソシアナート基を含むことができる。さらに、安定化作用物質は、-NH、-SH、-OH、あるいは-CH官能基を含むことができ、前記結合は、イソシアナート基と、-NH、-SH、-OH、あるいは-CH官能基との反応によって起こり、それによって、イソシアナート基と-NH、-SH、-OH、あるいは-CH官能基が、重合ステップを阻害するのを防止することができる。デカップリングにより、ラテックス粒子と共有結合している安定化部分を作り出すことができ、及び／又は、安定化作用物質が、ラテックス粒子内に捕獲された状態となり得るのである。

20

【0009】

代替実施態様において、インクジェット印刷用途において耐湿性及び耐光性のような画像耐久性を向上させるラテックス粒子には、安定化剤の結合したラテックス粒子が含まれる。詳細には、該組成物は、インクジェットインクにより印刷された画像の耐湿性を向上させるべくインクジェットインクの含有物として形成されたラテックス粒子を含むことができ、該ラテックス粒子の分子量は10000Mw～10000000Mwで、粒子径は10nm～2μmである。該ラテックス粒子は又、画像の耐久性を向上させるべく形成された画像安定化剤も含み、該画像安定化剤はラテックス粒子と結合している。結合によって、該画像安定化剤には、ラテックス粒子と共有結合している安定化部分、及び／又はラテックス粒子内部に捕獲されている安定化作用物質が含まれる。

30

【発明の効果】

【0010】

本発明は、改善された色耐久性及び耐水性を示すインクジェットインク調合物に使用するための、安定化剤の結合したラテックス粒子を提供することができる。

40

【0011】

本発明のその他の特長及び利点は、本発明の特長を、実施例を用いて示している以下の詳細な説明から明らかになるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明を開示し、詳述する前に、本発明が、本明細書に開示される特定の処理ステップ並びに物質に限定されないことを理解されたい。何故なら、そのような処理ステップ並びに物質は、多少、変更することができるからである。また、本明細書に用いられる用語は、特定の実施態様を専ら記述するだけの目的で用いられていることを理解されたい。本発

50

明の範囲は、添付の特許請求の範囲及びその等価物によってのみ限定されるものとし、当該用語によって、本発明は限定されるものではない。

【0013】

本明細書及び添付の特許請求の範囲において使われるとき、単数形は、その内容が別途明確に指示されない限り、複数形の意味を包含するということに留意されたい。

【0014】

本明細書で使用されるとき、「有効量」とは、所望の効果を達成するのに十分な物質あるいは薬剤の最小量を意味する。例えば、「液体ビヒクル」の有効量とは、本発明の実施態様に従って諸特性を維持する限りにおいて、本発明のインク組成物あるいは定着剤組成物に使用するに要求される最小量である。

10

【0015】

本明細書で使用されるとき、「液体ビヒクル」とは、本発明に従ってインクジェットインクを形成するために、着色剤、及び安定化剤の結合したラテックス粒子あるいはコロイドを、その中に分散させる液体を意味する。多くの液体ビヒクル及びビヒクル組成物は、当分野で周知である。典型的なインクビヒクルには、例えば界面活性剤、溶媒、共溶媒、緩衝剤、殺生物剤、分散剤、粘度修正剤、表面活性剤、及び水のような、様々な化学薬品の混合物が含まれる。

【0016】

「着色剤」には、染料及び／又は顔料が含まれる。染料は、典型的に、水溶性であり、従って多くの実施態様における使用に望ましいものである。しかしながら、顔料も又、その他の実施態様に用いることができる。使用し得る顔料には、自己分散型顔料とポリマー分散型顔料とが含まれる。自己分散型顔料には、電荷種あるいは高分子族で化学的に表面修飾された顔料が含まれる。この化学的修飾の働きによって、顔料は液体ビヒクル中に分散し、且つ／又は実質的にその状態が保持される。顔料は又、液体ビヒクル中及び／又は顔料中に分散剤（例えば、ポリマー、オリゴマー、あるいは界面活性剤）を利用するポリマー分散型顔料とすることもでき、これは顔料を液体ビヒクル中に分散させ、且つ／又は実質的にその状態を保持するのを助ける物理的コーティングを利用するものである。

20

【0017】

「画像安定化剤」あるいは単に「安定化剤」には、インクジェット印刷画像のような、印刷された画像を安定化させるべく作用する任意の分子あるいは機能性成分を用いることができる。これらの画像安定化剤は、インク着色剤を含む、印刷されたインク成分の画像耐久性を高める場合に特に有効である。典型的には、画像安定化剤は、ラジカル阻害剤、酸化防止剤、オゾン化防止剤、及び／又は紫外線吸収体として機能することができる。

30

【0018】

「安定化剤の結合したラテックス粒子（単数又は複数）」とは、高分子量の疎水性ポリマー粒子（単数又は複数）と化学的あるいは物理的に結合しているか、又はそれらの内部に捕獲されている1つ以上の画像安定化剤を意味する。ラテックス粒子自体には、寸法が10 nm～2 μm（あるいは、別の実施態様においては、100 nm～400 nm）で、重量平均分子量が約10000 M_w～1000000 M_w（あるいは、別の実施態様においては、約30000 M_w～300000 M_w）のものを用いることができる。典型的に、安定化剤の結合したラテックス粒子（単数又は複数）は、本発明の原理によれば、インクジェットインクを形成するために着色剤含有液体ビヒクル中に0.5 wt%～10 wt%存在させることができる。加えて、安定化剤の結合したラテックス粒子（単数又は複数）は、単独で重合することも、又は他のモノマーとランダムに重合することもできる。さらに加えて、架橋結合させることもできる。

40

【0019】

「安定化部分」とは、画像安定化の諸性質をもたらす官能基を意味する。そのような部分は、ラテックス粒子と共有結合しているか、又は、安定化作用物質の画像安定化作用部である。ラテックス粒子に直接的にあるいはスペーサー基を介して結合しているアミンが、安定化部分の一例である。

50

【0020】

「安定化作用物質」とは、画像安定化剤として機能する組成物を意味する。一実施態様において、安定化作用物質は、ラテックス粒子に、共有結合によってではなく、粒子内部に捕獲されることで、結合することができる。あるいは又、安定化作用物質は、ラテックス粒子に結合させることもできる。

【0021】

「前駆体」には、重合可能モノマーあるいはビニル系モノマーに結合させることができると、重合プロセスには実質的に干渉しない有機物が含まれる。他方で、前駆体は又、重合後に容易にデカップリングされて、安定化作用物質及び/又は安定化部分を形成することができる。

10

【0022】

「画像耐久性」とは、経時的な変化あるいは環境上の外乱に起因する変化に対抗する印刷画像の能力を意味する。そのような耐久性の因子には、限定はしないが、耐光性、耐湿性、ガス退色耐性、耐熱性、耐水性及び擦り汚れ耐性が含まれる。

【0023】

これらの定義を銘記して、本発明は、安定化剤の機能性をラテックス粒子に賦与する方法を提供する。当該方法は、重合可能モノマー（例えば、ビニル系官能基を含むモノマー）を、該重合可能モノマーとよく反応する安定化作用物質と結合させることにより、安定化剤前駆体含有モノマーを形成するステップを包含することができる。一実施態様において、結合後、安定化剤前駆体含有モノマーを重合させて、安定化剤前駆体含有ラテックス粒子を形成し、次いで安定化剤前駆体をラテックス粒子内でデカップリングして、会合ラテックス粒子と安定化作用物質を形成するステップを実施することができる。任意に、多数のモノマーを用いてその中でランダムに重合させることができ、架橋結合させることもできる。

20

【0024】

この方法に関して、一実施態様では、重合可能モノマーはイソシアナート基を含むことができる。従って、安定化作用物質が、-NH、-SH、あるいは-OH官能基を含み、結合がイソシアナート基と-NH、-SH、-OH、あるいは-CH官能基との間の反応によって起こるとき、イソシアナート部分と-NH、-SH、-OH、あるいは-CH官能基が重合ステップを阻害するのを防止することができる。安定化作用物質は、任意に、前記官能基と結合している電子求引基をさらに包含することができる。加えて、重合ステップは、重合可能モノマーを少なくとも1つの追加モノマーとランダム重合させるステップを含むことができる。いくつかの実施態様では、熱及び/又は水を用いてデカップリングを行うことができる。

30

【0025】

デカップリングによって、ラテックス粒子に共有結合している安定化部分を作り出すことができる。別の実施態様では、デカップリングによって、安定化作用物質をラテックス粒子内部に捕獲された状態にさせることができる。別の実施態様では、その両方が起こり得る。

【0026】

安定化剤結合ラテックス粒子は又、インクジェット印刷用途において耐湿性及び耐光性のような画像耐久性を向上させる。安定化剤結合ラテックス粒子は、インクジェットインクによって印刷された画像の耐湿性を向上させるべくインクジェットインクの含有物として構成されたラテックス粒子を含むことができ、該ラテックス粒子の分子量は、10000Mw~10000000Mw、粒子径は10nm~2μmである。さらに、画像の耐久性を向上させるように構成された画像安定化剤を前記ラテックス粒子に結合させることもできる。一実施態様において、画像安定化剤には、ラテックス粒子に共有結合している安定化部分を用いることができる。別の実施態様において、画像安定化剤には、ラテックス粒子内部に捕獲されている安定化作用物質が含まれる。別の実施態様においては、画像安定化剤には、ラテックス粒子に共有結合している安定化部分と、ラテックス粒子内部に捕

40

50

獲されている安定化作用物質の両方が含まれる。

【0027】

以下、より詳細に記述するように、ラテックス粒子に結合している画像安定化剤は、ラテックス粒子の重合後に in-situ にて調製され、それによって画像安定化剤によるラジカル重合の阻害に関連する諸問題を軽減できる。安定化剤結合ラテックス粒子は、ランダム重合されている多数のモノマー、及び / 又は架橋結合されている多数のモノマーを含むことができる。

【0028】

画像安定化剤とラテックス粒子とを結合させることは、結果として得られる印刷フィルムあるいは印刷コーティングが着色剤と安定化剤とを結合によって結び付けるので、極めて望ましい。本発明以前は、ラテックス粒子の調製試薬が多くの場合、安定化作用物質及び / 又は安定化部分と非相容性であるため、ラテックス粒子と安定化剤とを結合させることは困難であった。例えば、ミクロンあるいはサブミクロンスケールの微小ラテックス粒子は、ビニル系モノマーのラジカル乳化重合によって、最も上手く形成される。逆に、画像安定化剤は、典型的に、そのようなラジカルを抑えるように設計されている。従って、実質的に印刷された色の安定性をもたらすのに必要となる効力と割合にて、安定化剤をラテックスモノマー混合物を含むインク組成物に添加することによって、特有のモノマー重合が阻害される場合がある。

【0029】

一例を挙げれば、ラテックス粒子上の表面アミンの存在は、例えば多くの染料及び安定化塩のような、ある種の分子との結合にとって極めて望ましい。第一級及び第二級アミンの高求核性は、水との競合反応無しに、ラテックス水溶液における優先的な表面反応を可能にする。しかしながら、ラジカル重合したラテックス粒子上に第一級及び第二級アミンを生成させる完全且つ効果的な手段は、これまで、とりわけインクジェットインクの技術分野においては、実証されていなかった。例えば、第一級及び第二級アミンを含むビニル系モノマーは、極めて不安定である。さらに、アミンは、マイケル反応によってビニルと容易に反応して、適切に重合できるモノマーの能力を破壊する。

【0030】

ポリビニルアミンは、典型的には、ビニルホルムアミドの重合、それに続くポリビニルアンモニウム塩への酸による還元によって、商業的に製造されている。類似生成物は、塩化ビニルアミンモノマーの重合によって製造することもできる。しかしながら、何れのモノマーも、ラテックス粒子を形成するエマルジョンの有機相中への含有を十分阻止できるほど水溶性であるので、ラテックス重合にはそれほど有用ではない。あるいは又、塩化アルキル官能基を含むモノマーを自由に重合させ、次いでアンモニアあるいはアミン溶媒を用いてアミノ化してラテックスアミンを形成することができる。しかしながら、そのようなアミノ化は、より高級なアミン（第一、第二、第三及びアンモニウム塩の順）を逐次的に形成し、後続のステップでラテックスが架橋結合し、インクジェット生成画像上に所望の保護膜を形成する能力を損なうことになる。

【0031】

多くのインク及び塗料フィルムは、様々な周囲照明条件下で長期にわたる色耐久性を実現することを目標としている。市販のラジカル阻害剤、酸化防止剤、オゾン化防止剤、及びその他の安定化剤は、通常、インク及び塗料調合物に添加されて、染料及び顔料の色寿命を延長する。化学的に着色剤と結合すると、前述の安定化剤は、色及びポリマーの劣化を引き起こすラジカル及び / 又は酸化反応を阻止することにより色の劣化をかなり遅らせることが知られている。

【0032】

本発明は、ラテックス粒子に顕著な光安定化機能を取り込むための新規な手段を提供するものである。これは、ラテックス重合の化学作用及びプロセスに悪影響を及ぼすことなく実施することができる。詳細には、安定化剤前駆体を含む新規モノマーを、ラテックス粒子モノマー混合物全体の一部として重合させることができる。ラジカル抑制特性をほと

10

20

30

40

50

んど、あるいは全く有していない前駆体を使用することができる。それ故、当該前駆体は、実質的に、ラテックス粒子の形成を妨害しない。粒子の重合反応がひとたび起こると、ラテックスは、熱及び／又は水を付加するなどしてさらに処理されて、前駆体から安定化剤を *in-situ* で生成（即ち、再生）することができる。当該安定化剤、例えば安定化部分をラテックスポリマーに化学的に結合させることができ、且つ／又は例えば安定化作用物質をラテックス粒子の内部に捕獲させることもできる。これらの組成物、システム、及び方法によって、印刷フィルム乾燥中にラテックスが凝固する際に、印刷フィルム内部で、着色剤と安定化剤とを結合させることができる。

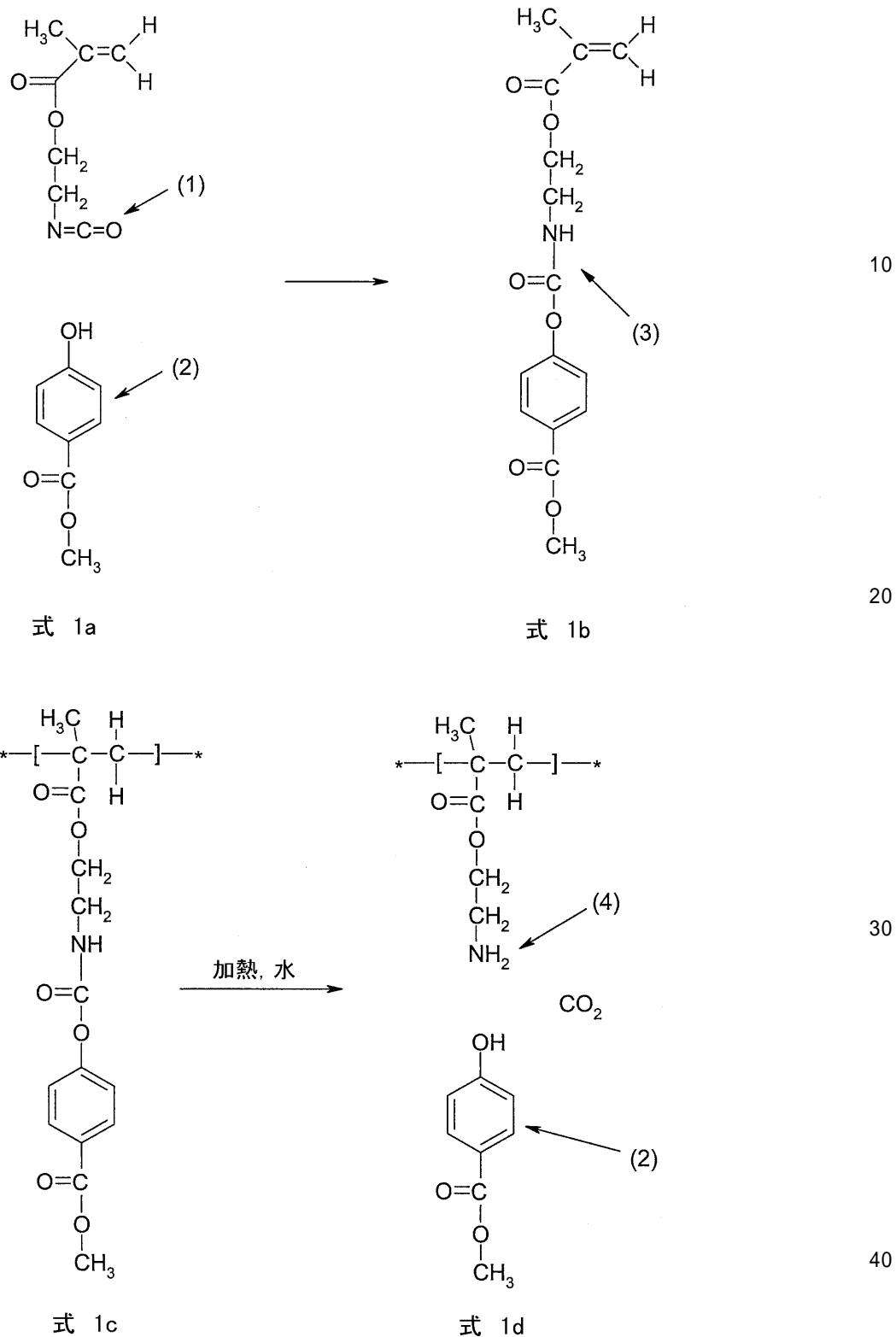
【0033】

本発明の実施態様による図解例を以下の式1a～1dに示す。

10

【0034】

【化2】



【0035】

上記の式 1a ~ 1d は、本発明のモノマー調製、ラジカル重合、及びラテックス及び安定化剤の in-situ 生成についての概略的な反応シーケンスの一例を示す。式 1a においては、2-イソシアナートエチルメタクリレート (アルドリッヂ社) が、ビニル系イソシアナート (1) である。安定化作用物質 (2) は、4-ヒドロキシ安息香酸 (アルドリッヂ社) とメタノールを縮合させて調製した 4-ヒドロキシメチルベンゾアートである。式 1b では、イソシアナートとフェノール安定化剤を反応させて弱カルバミド酸塩 (3) 50

)を形成している。その反応によって、イソシアナートと安定化剤の官能基が、カルバミド酸塩の形成において相互に十分反応し、生ずるメタクリレートモノマーが不特定の他のモノマーとラジカル重合して、式1cに示す、所望のラテックスポリマーを形成できる。大括弧は、例えばランダム重合したコポリマーを形成できるような、他のモノマーとの重合位置を示す。カルバミド酸塩の結合によって重合から保護されている組成物成分を前駆体と呼ぶことができる。得られるラテックス(前駆体含有)は、次いで加熱されイソシアナートが除去され、ラテックス溶液中の水と即時に反応して第一級アミン安定化部分(4)を形成して、式1dに示すように、二酸化炭素を放出する。加えて、安定化剤の前駆体部分の分離は、式1aの付加安定化作用物質(2)(ラテックス粒子内部に捕獲された状態になる)を再生する。二酸化炭素は副生物として放出される。

10

【0036】

式1dに示すように形成された組成物は、2つの光安定化官能基をもたらす。先ず、第一級アミン安定化部分が形成され、それはラテックス粒子と電子対を共有して結合、即ち共有結合している。次に、4-ヒドロキシ安息香酸の安定化作用物質が再生され、ラテックス粒子内部に、共有結合されるのではなくて、捕獲される。該前駆体は、重合中、それらの官能基の両方を保護する形態をとり、水と熱が加えられると、両官能基とも脱保護されラテックス粒子と結合する。本実施態様では、安定化剤として作用する单一の官能基が存在しているというより、2種類の画像安定化剤がin-situで再生されており、それらはその組成物が用いられるインクジェットインク、その他のインク、あるいは塗料の長期間にわたる画像耐久性に影響を及ぼし得る。上式1a~1dは、本発明の図解例を与えるものであるが、その他の態様も実施可能であり、その幾つかをここに記述する。

20

【0037】

より一般的には、画像安定化剤前駆体含有モノマーには、フェノール、チオフェノール、あるいはアミン官能基安定化作用物質(ヒンダードアミン光安定化剤のような)と反応させたビニル系イソシアナートが含まれる。一般的に、そのような反応は、それぞれ、弱カルバミド酸塩、チオカルバミド酸塩、あるいは尿素型結合を形成し、それらは、高温度で容易に解離し、安定化作用物質とイソシアナートを再生する。水が付加されると、再生されたイソシアナートは、水性ラテックス粒子内に捕獲された水と直ちに反応して、第一級アミン安定化部分と二酸化炭素を形成する。水との反応を優勢とすることができ、前駆体から所望の安定化剤への化学量論的変換を強いることができる。生成されたアミン-安定化部分は、強力なラジカル抑制剤として、及び表面陽イオンを発生させると同時に、着色剤のような、その他の成分をラテックス表面に共有結合させる反応基として、の両方の機能を有する。加えて、そのような反応によって、有害な反応副生物を生じることなく、ラテックス反応浴内で安定化剤を生成することができる。

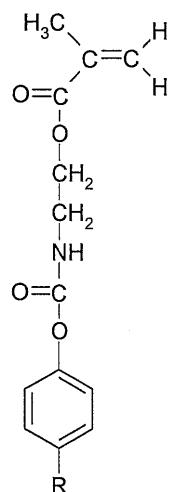
30

【0038】

一実施態様において、使用し得る画像安定化剤前駆体含有モノマーには、下記の式2に示すものが含まれる。

【0039】

【化3】



10

式 2

式中、RはHであるか、又は、Rはエステルのような電子求引基（フェニル環に付加されている）であることが好ましい。

【0040】

単独で用いられるか、又は染料とともに用いられる安定化作用物質は、インクジェットインクの技術分野において周知である。例えば、参考として本明細書に引用されている米国特許第5、892、037号は、使用可能な安定化作用物質のリストを提供している。そのような既知の安定化作用物質には、限定はしないが、アルキル化モノフェノール、アルキルチオメチルフェノール、ヒドロキノン、トコフェロール、水酸化チオジフェニルエーテル、アルキリデンビスフェノール、ヒドロキシベンジルマロン酸塩、芳香族ヒドロキシベンジル化合物、トリアジン化合物、ベンジルホスホン酸塩、アクリルアミノフェノール、フェノールエステル、アミド、ヒンダードアミン、オキサミド、及びフェノールトリアジンが含まれる。より一般的には、適切な安定化作用物質には、1つ以上の官能性アミン、フェノール、あるいはチオフェノールを含むラジカル阻害剤、酸化防止剤、及び/又はオゾン化防止剤が含まれる。使用し得るフェノール安定化剤をいくつか挙げると、3,5ジ-テルブチルフェノールのようなアルキル化モノフェノール及び4-ヒドロキシメチルベンゾアートのようなフェノールエステルがある。使用し得るアミンをいくつか挙げると、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン及びジイソプロピルアミンのような立体のヒンダードアミンがある。一般に、イソシアナートと反応する安定化官能基（例えば、-NH、-SH、-OH、-CH）を含む安定化作用物質はどれも本発明の範囲内にある。

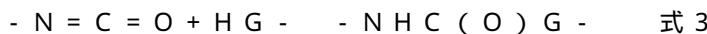
20

【0041】

本発明に従って使用し得る一般的なイソシアナート保護剤（安定化作用物質でもある保護剤を含む）の例として、フェノール、チオフェノール、ピリジノール、オキシム、アミド、イミド、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、及びアミンが挙げられる。これらの例のそれれにおいて、イソシアナートは、保護剤の-OH、-SH、あるいは-NH基との反応を介して保護される。マロン酸エステルのような、特定の酸性メチレン化合物も又使用され、その-CH基、例えばHO₂CCCH₂-CH-(OH)CO₂H、との反応を介して保護することができる。一般的なイソシアナートの保護反応は、下式3のように与えられる。

30

【0042】



40

【0043】

式中、Gは、酸素、硫黄、窒素、あるいは炭素原子を表す。

【0044】

当業者には分かるように、反応基-NH及び-CHは、それぞれ、原子価欠損基(mi)

50

s sing valence groups) である。- NH はあと 1 個の原子価基を含み、- CH はあと 2 個の原子価基を含むであろうことを理解されたい。ダッシュ (-) は、それがより大きな分子の一部分として結合されている官能基を表す。例えば、- N = C = O は、式 1 a に示したような、CH₂ = CH (CH₃) (O) OCH₂CH₂N = C = O の一部として含めることができる。さらに、一実施例では、HG- は、これも式 1 a に示した、4-ヒドロキシメチルベンゾアートの一部とすることができます。その組成物の保護反応部分のみを式 3 に示す。この反応は、高温では可逆性でありイソシアナートを脱保護できる。脱保護温度は、おおかた、保護剤の化学構造によって決定され、通常は 70 ~ 200 とすることができます。保護されたイソシアナートは、ポリマー系において最も一般的に用いられており、該イソシアナートは、ポリマーが吐出 (cast) されるまで保護され、次いで高温で脱保護されて、ポリマーは、ポリマーに沿って存在する反応基、例えば水酸基、と架橋結合される。多くの場合、架橋反応は、保護剤が脱保護されたイソシアナートと再反応する競合反応によって著しく阻害される。

【0045】

多くのイソシアナート保護剤が安定化官能基を有する故、本発明は、保護されたイソシアナートの使用法を提供する。フェノール、チオフェノール、及びヒンダードアミンはそれぞれ、イソシアナート保護剤であり、且つ強力な安定化作用物質である。さらに、より強力な安定化作用物質ほど、イソシアナート脱保護温度が低い傾向がある。例えば、パラ置換フェノールはより電子求引性があるので、脱保護温度の低下と色安定性の改善を示す。ヒンダードアミンも、非ヒンダードアミンと比較して低い脱保護温度と良好な色安定性を示す。ヒドロキシ安息香酸エステルのようなパラ置換フェノール、及び 2,2,6,6-テトラメチルピペリジンのようなヒンダードアミンは、産業的に用いられている、より強力な既知の安定化剤のうちの 2 つであり、本発明に従って使用できるものである。

【0046】

式 3 に示す状態においては、イソシアナートは、ラテックス粒子の重合反応を妨げず、且つさらに、付加された安定化作用物質もラテックス粒子の重合反応を阻害しない。従って、式 3 の反応生成物によって示された状態では、安定化剤前駆体が形成されているといえる（重合後にそれをデカップリングして活性な安定化剤成分を形成することができる）。

【0047】

本発明は、アミン、第二の強力な安定化剤、の形成を介して、安定化作用物質が脱保護されたイソシアナートと再反応する能力を無効にするものである。式 3 の反応生成物に熱と水を加えることにより、重合ラテックス粒子に共有結合しているアミン (- NH₂) を形成し、且つ安定化作用物質は再生されてラテックス粒子に捕獲される。このプロセスに関して起こり得る反応スキームが、以下の式 4 で与えられる。

【0048】



【0049】

式中、G は、酸素、硫黄、窒素、あるいは炭素原子を表し、T は、図示した前駆体を十分に分離でき、且つ画像安定化剤の少なくとも 1 つを変性させるほど大きくはない付加熱を表す。重ねて、ダッシュ (-) は、それがより大きい分子に一部分として結合している官能基を表す。上の反応スキームにおいては、この場合、ラジカル重合されたラテックス粒子が、例えばラテックス反応浴内のような、水溶液に分散している間は、イソシアナートを脱保護することによって、水を導入することができる。その後、水は、ラテックス粒子全体にわたって吸収させることができ、安定化剤よりも豊富で且つ流動的とすることができます。脱保護されると、即ち、前駆体部分がデカップリングされると、イソシアナートは、直ちに水と反応してアミンを生成し、それによって保護剤が再保護しようとする能力を低下させる。特定の反応メカニズム理論に束縛されることを望むものではないが、競合反応である再保護反応を除去することで、特定の保護剤に関して、イソシアナートの効果的な脱保護温度が低下するものと考えられる。さもなければ、反応の平衡を脱保護状態

10

20

30

40

50

の方へ移動させ、且つ脱保護したイソシアナートから安定化作用物質を分離させるためには、比較的高い脱保護エネルギーが要求される。

【0050】

本発明の別の実施態様においては、式1a～4に示したものとは異なり、イソシアナートと安定化剤との生成物は、ビニル系官能基、あるいは他の重合可能な官能基のいずれも含まない。この場合、安定化剤で保護されたイソシアナートは、モノマー混合物中に溶解させるか又は分散させることができ、ラテックスのラジカル重合に関与することはない。その代わり、安定化剤は、ラテックス粒子内に容易に捕獲させることができる。そのような安定化剤保護イソシアナートは、ドデシルイソシアナートと2,2,6,6-テトラメチルピペリジンとの反応生成物で与えられる例によって示すことができる。重合したラテックス粒子に熱を加えるなどして、脱保護すると、安定化剤保護イソシアナートは、ドデシルアミンと、先の2,2,6,6-テトラメチルピペリジンを生成することができ、その両方とも、ラテックス粒子内に捕獲された状態で留まれるほど十分に疎水性である。10

【0051】

別の実施態様において、イソシアナート反応分子及び安定化作用物質反応分子のいずれか又は両方とも、任意に、ビニル系官能基を有することができる。一般的に、安定化剤保護イソシアナートがラテックス重合に関与するときは、より多くの安定化剤保護イソシアナートでもラテックス粒子中に取り込むことができる。本発明では、ビニル系官能基は、概して、ラジカル重合させることができる化学基と定義される。そのような化学基の例として、限定はしないが、アクリル酸塩、スチレン、ビニルエーテル、及びその他のエチレン反応性成分が挙げられる。画像安定化剤前駆体含有モノマーがただ一つのビニル基を含む場合、重合されたモノマーは脱保護して、どちらの実在物がより直接的にビニル基に結合するかに応じて、ポリマーに結合したアミン、あるいはポリマーに結合した安定化作用物質を形成することになる。残りの実在物は、ラテックス粒子内で化学的に結合されることはなく、溶解度に依存して、ラテックスポリマー基質内に捕獲されるか、又はラテックスから分離するかの何れかである。20

【0052】

イソシアナート反応物及び安定化作用物質反応物の両方が、それぞれ、結合ビニル基を有するとき、反応生成物は、多数のポリマー鎖にわたってモノマー重合を可能にする二量体あるいは多量体を形成することができる。重合した画像安定化剤前駆体含有モノマーを脱保護して、ポリマーの結合したアミン及び第二ポリマーの結合した安定化部分（結合した安定化作用物質とし得る）を形成することができる。さらにその上、多官能性イソシアナートあるいは多官能性安定化作用物質を用いることができる。例えば、2つのビニル系イソシアナートを、単一の二官能性安定化作用物質（例えばヒドロキノンなど）と反応させることができる。30

【0053】

一実施態様において、本発明のビニル系イソシアナートには、以下の式5に示す一般構造を有するものを用いることができる。

【0054】



【0055】

式中、R₁、R₂、及びR₃は、それぞれ独立して、水素、フェニル、炭素数1～20の置換あるいは非置換アルキル、置換あるいは非置換アリール、又はハロゲンとすることができる。R₄には、不飽和炭素と結合している、エステル、エーテル、あるいはフェニル環のような、電子求引基が含まれる。図示はしないが、任意に、R₄とイソシアナートの間に、接合基もしくはスペーサー基を結合させることができる。化学の分野で周知のように、R_{1～4}の要素は、二重結合した炭素原子によって基本的に示される、ビニル基を定義する。不飽和の炭素-炭素二重結合のラジカル反応性を高めるために、電子求引基を用いることは当分野で周知である。さらに、R_{1～4}として与えられるもの以外の部分も、本発明の教示から逸脱することなく使用し得るということも当分野において周知である4050

。ビニル系イソシアナートは当分野で周知であり、例えば、2-イソシアナートエチルメタクリレート及びビニルイソシアナートが含まれる。ビニルイソシアナートの場合、該イソシアナートは、(R₄を除く)不飽和炭素に直に結合する。

【0056】

一般的に、ビニル系イソシアナートと安定化作用物質との反応によって、安定化作用物質としてフェノール、チオフェノール、あるいはアミン化合物のどれを用いるかに依存して、それぞれ、弱カルバミド酸塩、チオカルバミド酸塩、あるいは尿素が形成される。イソシアナートと前述の反応生成物を形成できるフェノール、チオフェノール、あるいはアミン基を有する安定化剤は数多く存在する。安定化作用物質は、得られる安定化剤モノマーのラテックスモノマー混合物中での溶解度、疎水性、反応及び脱保護温度、特定用途に対する安定化作用物質の効率に基づいて選択することができる。10

【0057】

幾つかの実施態様では、安定化作用物質を形成する反応温度は、ビニル基の時を誤った重合を避けることができるほど十分に低く設定することができる。所望の反応に対して温度が高過ぎる場合、例えば第三級アミンあるいは有機スズ化合物のような、特定の触媒を加えることによって、その温度を下げることができる。同様に、脱保護温度、即ち安定化作用物質とイソシアナートが再生される温度は、ラテックス反応浴中の安定化作用物質の再生を可能にするために、水の沸点以下に保持することができる。重ねて、第三級アミンあるいは有機スズ化合物のような触媒を本目的を達成するために用いることができる。イソシアナートと保護剤の保護温度及び脱保護温度を変化させ得る触媒及び触媒濃度に関しては、当分野において周知である。適切な触媒の例には、ジブチルスズジラウラート及びトリエチルアミンがある。そのような触媒を、0.05wt%~1.0wt%の濃度で反応混合物に加えることができる。別の実施態様では、脱保護温度は高めの温度に選択することができるが、その場合、それほど最適でない条件下、例えば印刷フィルム形成後に、安定化剤を再生することが要求される。安定化作用物質が疎水性であるため、該安定化作用物質はラテックス粒子、即ち印刷フィルム、から浸出しないことが保証されるものと考えられる。20

【0058】

本発明の教示に関して多数の変更を施すことが可能である。例えば、画像安定化剤前駆体含有モノマーは、任意に、再生された安定化作用物質をラテックスポリマーに結合させるべく多数のビニル官能基を含むことができる。そのような実施態様においては、安定化作用物質含有ビニル官能基を用いることができる。ビニル系イソシアナートの反応によって生じた二量体、及びビニル酸クロリド(例えば、アクリロイルクロリド)と2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジノールとの反応生成物は、そうした多数のビニル官能基の一例である。この場合、二量体は、ラテックス粒子形成中に、隣接のポリマー鎖を架橋する働きがある。該架橋は、その後、加熱されると破壊されて、先の架橋されたポリマー鎖上に第一級アミン及び安定化剤の側鎖を形成する。別の実施態様においては、画像安定化剤前駆体含有モノマーは、ビニル系安定化作用物質と非ビニル系イソシアナート(例えば、ドデシルイソシアナート)との反応生成物から構成することができる。各例において、画像安定化剤前駆体含有モノマーは、ラテックス形成中に重合し、ラテックス形成後の加熱によって安定化作用物質とアミン官能性成分を形成する。30

【0059】

前述のように、本発明は、ラテックスの化学構造内に第一級アミンを組み込む独自の手段を提供するものである。これによって、これらのin-situで形成された第一級アミンをさらに反応させて他のアミン種及び官能基の結合を形成できる独自の方法がもたらされる。他のアミン種には、例えば、粒子分散、及びヒンダードアミンの安定性に役立つラテックス表面塩が含まれる。

【0060】

以下の実施例は、本発明の本要素を示すものである。例えば塩酸、硝酸、カルボン酸のような、特定の酸を反応浴に添加することによって、表面アミンを塩処理することができ40

10

20

30

40

50

る。そのような反応において、第一級アミンはアンモニウム塩の形態に容易に変換される。ラテックスアミンをハロゲン化アルキルと反応させることによって、第二級アミン及びヒンダードアミンを生成することができる。例えば、第一級アミンを2-クロロプロパンと反応させてヒンダードアミン安定化剤を生成することができる。ヒンダードアミンは、再生力のあるラジカル捕獲剤であると考えられている。その後、アミン反応物をモノマー混合物中に導入するか、又は浸漬を介してラテックス粒子中に加えることができる。表面アミンは、例えば立体安定化剤をラテックスに結合させるために用いることができる。例えば、ポリ(エチレンジリコール)アクリレートをラテックス溶液中に導入し、該アクリレートと表面アミンの縮合反応(マイケル反応)を介して、ラテックス表面と反応させることができる。

10

【0061】

上記実施態様の何れにおいても、脱保護反応は、ラテックス重合後(ラテックスが印刷、即ち吐出され、又は別法で被覆された後)の任意の時間に、任意に起こすことができる。例えば、再生されたイソシアナートは、ラテックス印刷フィルムを架橋するため(より慣習的な意味において耐久性付加のため)に用いることができる。この場合、イソシアナート(例えば、ヒドロキシエチルアクリレートモノマーのようなアルコール)とよく反応する部分を含むモノマー(単数又は複数)を、モノマー混合物に加えることができる。本実施態様は、酸化性の劣化に対して印刷フィルムを保護するために用いられる安定化剤の同時形成という概念から外れるものである。

20

【0062】

幾つかの用途に関して、安定化剤の機能性が必要とされない場合に、共有結合しているアミンを含むラテックスポリマーを製造することが望ましいことがある。そのような場合、上述の安定化剤の代わりに、通常のイソシアナート保護剤を用いることができる。そのようなイソシアナート保護剤の一般例は、メチルエチルケトキシムである。本実施態様によって、ラジカルラテックス重合後に、ラテックス内においてin-situにてアミンを作り出すために、保護されたイソシアナートを用いることができる。

【0063】

本発明は、光酸化及びラジカル劣化に対する色及びポリマーの安定性が望まれる広範囲のラテックスポリマー用途にとって有益である。そのような用途には、限定はしないが、インク、塗料、及びコーティングが含まれる。インクジェットインクのような、インクに使用する場合、安定化剤の結合したラテックス粒子を、着色剤及び適切なインクビヒクルに加えることで、より良いインクジェットインク組成物をもたらすことができる。さらに留意すべきは、本発明の教示は、ラテックス粒子以外にも拡張することができ、例えば、モノマーのラジカル重合によって形成された全てのポリマー系が含まれる。これには、水基体のポリマー系及び溶媒基体のポリマー系、並びに固体の可塑性ポリマー(例えば、ポリアクリレート、ポリスチレン)が含まれる。該可塑性ポリマーは、鋳型成形あるいは押出し成形時(高い流動温度を有する状態の時)に、該可塑性ポリマー中のイソシアナート保護安定化剤が脱保護され、安定化剤が再生され得る。そのような可塑性ポリマーから形成されたプラスチック製品(例えば、玩具、家具、眼鏡)は、本発明の保護された安定化剤の添加を介して、変色及び構造的劣化に対して寿命を延長させることができる。

30

【0064】

以下の実施例は、現在知られている本発明の実施態様を例示するものである。従って、これらの実施例は、本発明を限定するものではなく、本発明の最良の既知組成物を現行の実験データに基づいて製造する方法を単に教示するものである。そのようなものとして、該組成物のいくつかの典型例及びそれらの製造方法をここに開示する。

40

【実施例1】

【0065】

メチルメタクリレート(アルドリッヂ社)102.5g、ヘキシリュアクリレート(アルドリッヂ社)120.0g、モノメチルアクリロイルオキシエチルサクシネート(アルドリッヂ社)25g、エチレンジリコールジメタクリレート(アルドリッヂ社)2.5g、

50

及びイソオクチルチオグリコレート(アビシア社)1.0gを、水85g及びRhoda fac(商標)(ローディア社)20.8gと混合し、静かにせん断したモノマーエマルジョンを用いて、対照用ラテックスを形成した。水725gを含む反応浴を90まで加熱した。その反応浴に、水100gに溶かした過硫酸カリウム0.87gを、攪拌しながら、3ml/minの速度で一滴ずつ添加した。次いで、前記反応浴に、前記モノマーエマルジョンを、30分間かけて一滴ずつ添加した。該反応混合物を、90で2時間保持し、冷却させた。50まで冷却したときに、17.5%水酸化カリウム溶液23gを加えることにより、該反応混合物をpH8.5に調節した。その反応混合物を200メッシュフィルタでろ過することで、平均粒径230nmの安定なポリマーラテックス粒子を得た。

10

【実施例2】

【0066】

前記モノマー混合物に4-ヒドロキシ安息香酸(極めて強力な安定化剤)を添加することで、実施例1の組成物の類似物を調製した。メチルメタクリレート4.25g、ヘキシリアクリレート4.25g、モノ-メタクリロイルオキシエチルサクシネート1.0g、エチレングリコールジメタクリレート0.1g、ヒドロキシ安息香酸0.4gとを使ってモノマー予混合物を形成し、該予混合物を、Rhodafac0.25gを含有する7gの水の中で乳化させた。反応浴は、過硫酸カリウム開始剤0.05gを含有する水30gで構成した。前記モノマーエマルジョンを添加した後、反応混合物を90で1.5時間保持し、そして周囲温度まで冷却させた。ラテックスは形成されなかった。

20

【実施例3】

【0067】

イソシアナートメタクリレートと4-メチルベンゾアート(実施例2に使用した安定化剤のエステル形態)との縮合反応により、安定化剤モノマーを合成した。メチルヒドロキシベンゾアート約12gを、ジクロロメタン5mlに溶解させた。該溶液に、イソシアナートエチルメタクリレート(アルドリッヂ社)15mlとトリエチルアミン1mlを添加した。その反応混合物を、室温で16時間攪拌した。生成混合物を、ヘキサンで洗浄して未反応イソシアナートを除去した。約23.5gの安定化剤モノマーが生成した。

【実施例4】

【0068】

85%のメチルメタクリレートと実施例3の安定化剤モノマー15%からなるラテックス組成物を調製した。メチルメタクリレート5.66gと安定化剤モノマー1.0gを、0.5gのRhodafac RS710を含む水1.3gに混合して、エマルジョンを調製した。水20mlと過硫酸カリウム0.07gを含む別に準備した水浴を、90で攪拌した。その水浴に、30分かけてモノマーエマルジョンを添加し、その反応混合物を90で1時間攪拌し、次いで周囲温度に冷却してラテックスを得た。ラテックスの粒径は178nmであった。イソシアナートは、安定化剤のラジカル抑制機能を阻害した。

30

【実施例5】

【0069】

実施例4のラテックスを、トリエチルアミン触媒の存在下、75で2.5時間加熱することによって、該ラテックス内で、実施例3のヒドロキシメチルベンゾアート安定化剤をin-situにて再生した。実施例4で得られたラテックス約13gをトリエチルアミン80mgと混合した。次いで、そのラテックス混合物を75で、2.5時間加熱した。ヒドロキシメチルベンゾアート安定化作用物質の再生と第一級アミン安定化部分の生成は、IR分光法及びニンヒドリン溶液分析法によって確認した。NMR分析によって、カルバミド酸塩保護基の分離は完全且つ化学量論的であることが確認された。

40

【0070】

特定の好ましい実施態様を参照して本発明を説明してきたが、様々な修正、変更、省略、及び置換が、本発明の趣旨から逸脱することなく成し得るということは、当業者には明らかであろう。それ故、本発明は、添付の特許請求の範囲によってのみ限定されるものと

50

する。

フロントページの続き

(72)発明者 ケント・ピンセント

アメリカ合衆国カリフォルニア州 95014, クバチーノ, ソラ・ストリート・20863

(72)発明者 シヴァパキア・ガナバシアパン

アメリカ合衆国カリフォルニア州 94022, ロスアルトス, イースト・ポートラ・アベニュー・161

審査官 桜田 政美

(56)参考文献 特開2002-265828 (JP, A)

特表2001-521977 (JP, A)

特開2000-160072 (JP, A)

国際公開第01/008895 (WO, A1)

特開平11-012519 (JP, A)

Harold G. Fravel, Jr. et al, Preparation, Polymerization, and Evaluation of Blocked Isocyanatoethyl Methacrylate, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 米国, 1984年12月, 23, 586-590

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

C08F 20/36