

(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2010-506027  
(P2010-506027A)

(43) 公表日 平成22年2月25日(2010.2.25)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)	
<b>C09B 67/54</b> (2006.01)	C09B 67/54	A	2 C 056
<b>C09D 17/00</b> (2006.01)	C09D 17/00		2 H 186
<b>C09D 11/00</b> (2006.01)	C09D 11/00		4 J 037
<b>C09B 67/20</b> (2006.01)	C09B 67/20	L	4 J 039
<b>C09B 67/46</b> (2006.01)	C09B 67/46	B	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2009-531896 (P2009-531896)	(71) 出願人	506139635 フジフィルム・イメージング・カラランツ ・リミテッド イギリス国マンチェスター エム9 8ズ ィーエス, ブラックリー, ヘキサゴン・タ ワー, ピー・オー・ボックス 42
(86) (22) 出願日	平成19年10月4日 (2007.10.4)	(74) 代理人	100140109 弁理士 小野 新次郎
(85) 翻訳文提出日	平成21年6月9日 (2009.6.9)	(74) 代理人	100089705 弁理士 社本 一夫
(86) 國際出願番号	PCT/GB2007/003760	(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(87) 國際公開番号	W02008/043984	(74) 代理人	100080137 弁理士 千葉 昭男
(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	0620089.3		
(32) 優先日	平成18年10月11日 (2006.10.11)		
(33) 優先権主張国	英國 (GB)		
(31) 優先権主張番号	0710918.4		
(32) 優先日	平成19年6月7日 (2007.6.7)		
(33) 優先権主張国	英國 (GB)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】方法、組成物及びインク

## (57) 【要約】

組成物を精製するための方法であって、(i) 架橋された分散剤を含む封入剤と顔料とを含む封入された顔料；(ii) 液体媒体；及び、(iii) 遊離した分散剤を含み、該方法が、架橋前の分散剤の3~30倍の重量平均分子量の分子量カットオフを有する膜を使用して組成物から少なくとも一部の遊離分散剤を除去する工程を含むが、ただし、条件(a)、(b) 及び(c)：(a) 顔料は、二酸化ケイ素ではないこと；(b) 架橋分散剤は、架橋したポリエチレンイミンではないこと；及び、(c) 架橋分散剤は、ビス-エテン,1,1'-[メチレンビス(スルホニル)]で架橋された分散剤ではないこと、のすべてを満たすことを特徴とする前記方法。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

組成物を精製するための方法であって、

(i) 架橋された分散剤を含む封入剤と顔料とを含む封入された顔料、

(ii) 液体媒体、及び、

(iii) 遊離した分散剤

を含み、該方法が、架橋前の分散剤の重量平均分子量の3~30倍の分子量カットオフを有する膜を使用し、組成物より少なくとも一部の遊離分散剤を除去する工程を含むが、ただし、以下の条件(a)、(b)及び(c)：

(a) 顔料は、二酸化ケイ素ではないこと、

(b) 架橋分散剤は、架橋したポリエチレンイミンではないこと、及び、

(c) 架橋分散剤は、ビス・エテン,1,1'-[メチレンビス(スルホニル)]で架橋された分散剤ではないこと、

がすべて満たされていることを特徴とする前記方法。

**【請求項 2】**

顔料が、二酸化ケイ素ではない、請求項1に記載の方法。

**【請求項 3】**

膜が、架橋前の分散剤の重量平均分子量の5~20倍の分子量カットオフを有する、請求項1又は2に記載の方法。

**【請求項 4】**

膜が、1,000,000以下の分子量カットオフ及び0.3ミクロン以下の細孔径を有する、請求項1~3のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 5】**

分散剤が、架橋前にアミン基を含まない、請求項1~4のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 6】**

封入された顔料のd90体積平均粒径が50nm~200nmである、請求項1~5のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 7】**

膜の分子量カットオフが50,000~1,000,000である、請求項1~6のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 8】**

分散剤が、架橋前に、高分子である、請求項1~7のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 9】**

分散剤が、架橋前に、5,000~100,000の重量平均分子量を有する、請求項8に記載の方法。

**【請求項 10】**

遊離した分散剤の大部分又は全部が、膜を使用して除去される、請求項1~9のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 11】**

膜が、ポリエーテルスルホン若しくはポリスルホン材料であるか、又は、ポリエーテルスルホン若しくはポリスルホン材料を含む、請求項1~10のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 12】**

架橋前の分散剤が、遊離基に暴露された時に、重合しない、請求項1~11のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 13】**

更に、組成物から一部又は全部の液体媒体を除去する工程を含む、請求項1~12のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 14】**

さらに、請求項1~13のいずれか1項に記載以外の方法により組成物を予め精製してから、請求項1~13のいずれか1項に記載の方法により組成物から少なくとも一部の遊離した分

10

20

30

40

50

散剤を除去する工程を含む、請求項1～13のいずれか1項に記載の方法。

【請求項15】

- (i) 架橋された分散剤を含む封入剤と顔料とを含む封入された顔料、
- (ii) 液体媒体、及び、
- (iii) 遊離した分散剤

を含む組成物であり、該組成物が、封入された顔料以外の全ての成分の重量に基づき5,00  
0重量ppm未満の遊離した分散剤を含むが、ただし、以下の条件(a)、(b)及び(c)：

- (a) 顔料は、二酸化ケイ素ではないこと、
- (b) 架橋分散剤は、架橋したポリエチレンイミンではないこと、及び、
- (c) 架橋分散剤は、ビス-エテン,1,1'-[メチレンビス(スルホニル)]で架橋された分  
散剤ではないこと

のすべてが満たされていることを特徴とする前記組成物。

【請求項16】

顔料が、二酸化ケイ素でない、請求項15に記載の組成物。

【請求項17】

1種類以上のインク添加物を、請求項15若しくは16による組成物又は請求項1～14のい  
ずれか1項に記載の方法によって得られる組成物と混合する工程を含む、インクを製造する  
ための方法。

【請求項18】

請求項15若しくは16に記載した方法又は請求項17に記載した方法により得られる組成物  
を含むインク。

【請求項19】

25 で測定した時、粘度50mPa.sを有する、請求項18に記載のインク。

【請求項20】

基板上に画像を印刷するための方法であって、請求項18又は19に記載のインクを基板に  
塗布する工程を含む方法。

【請求項21】

インクジェットプリンターにより、インクが基板に塗布される、請求項20に記載の方法  
。

【請求項22】

請求項18又は19に記載のインクで印刷された基板。

【請求項23】

チャンバとインクとを含むカートリッジであって、該インクが該チャンバ内にあり、該  
インクが請求項18又は19に記載されているカートリッジ。

【請求項24】

請求項23に記載のカートリッジを含むプリンター。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、封入された顔料分散液の安定性を改善するための方法、生じた顔料分散液を  
含む組成物、及び、該組成物の、特に、インクジェット印刷分野における種々の使用に  
関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット印刷(IJP)は、インクの数多くの液滴がプリントヘッドの細いノズルから  
基板上に迅速に放出されて、ノズルを基板に接触させることなく画像を形成する非衝撃  
印刷技術である。インクジェット印刷インクは、典型的には、液体媒体、及び、可溶性の  
染料又は不溶性の顔料を含む。

【0003】

概して、可溶性の染料を含有するIJPインクは、顔料系のインクよりもより良好な安定

10

20

30

40

50

性を有する。したがって、顔料系のIJPインクについては、顔料が液体媒体に安定的に確実に分散されることが重要である。分散液の安定性が乏しいと、印刷前のインクの貯蔵の間及び／又はインクジェットプリンターの動作の間に、顔料の凝集及び／又は沈殿を生じかねない。このような凝集又は沈殿は、インクジェットプリンターの微細なノズルを目詰まりさせやすい特大の寸法の粒子を生じやすい。この場合、発射が不規則又は不安定になるので、プリントは、望ましくない欠陥、例えば、線が消失し始める。分散液の安定性が乏しいと、また、貯蔵又は印刷の間にインク粘度の上昇を生じかねない。このような粘度の上昇は、例えば、液滴の量について悪影響を及ぼす。この場合、放出される液滴が小さくなると、プリントの光学密度が低下する。

## 【0004】

10

ある場合には、ノズルの目詰まり又は粘度の上昇の効果により、適切な質の画像の印刷ができず、過酷な場合には、この現象が不可逆的となり、インク及びインクジェットヘッドが使用できなくなる可能性がある。印刷ヘッドがカートリッジよりもむしろプリンターの一部を構成する場合には、不可逆的に目詰まりを起こした印刷ヘッドの費用は、非常に高額になる可能性がある。印刷の質が印刷の間維持される程度を、しばしば“操作性(operability)”と称するが、良好な操作性とは、印刷の質が長い使用期間にわたって維持されることを意味する。

## 【0005】

液体媒体中の顔料の安定性を改善するための1つのアプローチは、顔料を架橋される分散剤に封入することである。このアプローチの例は、欧州特許出願公開第1,123,358号；国際公開第2005/056700号及び同2005/061087号に記載されている。

20

## 【0006】

米国特許出願公開第2005/0075416号、同2005/0176877号、同2004/0229974号及び同2003/0195274号には、例えば、限外濾過のような技術により精製することのできる封入された顔料系インク類が開示されてている。このようなインクの粘度及び印刷密度を改善するための精製は、米国特許出願公開第2005/0075416号に記載されている。しかし、これら文献のいずれも、使用する限外濾過器又は使用する条件を何等開示していない。

## 【0007】

PCT国際公開第2006/076636号には、生理学的条件下で安定な封入された粒子が記載されている。

30

加熱インクジェットプリンターに使用されるインクの場合、印刷の質を長時間維持するために、熱抵抗器の焦げ付き(kogation)の量が最小であることが望ましい。

## 【0008】

また、プリントの光学密度が高いことが望ましい。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0009】

【特許文献1】欧州特許出願公開第1,123,358号明細書

【特許文献2】国際公開第2005/056700号

【特許文献3】国際公開第2005/061087号

40

【特許文献4】米国特許出願公開第2005/0075416号明細書

【特許文献5】米国特許出願公開第2005/0176877号明細書

【特許文献6】米国特許出願公開第2004/0229974号明細書

【特許文献7】米国特許出願公開第2003/0195274号明細書

【特許文献8】国際公開第2006/076636号

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0010】

我々は、分散剤の分子量に関して膜の分子量カットオフを注意深く選択することにより、はるかに改善された精製速度、及び、幾つかの実施態様では、精製効率の改善が達成さ

50

れることを見出した。つまり、遊離した分散剤がより迅速に取り除かれ、幾つかの実施態様において、残留レベルを、当分野で先に公知のレベルよりも低下させる。かくして、本発明は、上述の利点の1つ以上を達成することができるような、更に効率的な方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の第1の態様に従えば、組成物を精製するための方法であって、

- (i) 架橋された分散剤を含む封入剤と顔料とを含む封入された顔料；
- (ii) 液体媒体；及び、
- (iii) 遊離した分散剤；

10

を含み、該方法が、架橋前の分散剤の3~30倍の重量平均分子量の分子量カットオフを有する膜を使用し、組成物より少なくとも一部の遊離した分散剤を除去する工程を含む方法が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本明細書に使用する“架橋可能な分散剤”という用語は、架橋前の分散剤を意味する。つまり、架橋形成前の分散剤をいう。

適当で特に断らない限り場合、“a”及び“an”という語は、“少なくとも1つ”を意味する。したがって、例えば、“an” encapsulated pigmentは、“少なくとも1つの” encapsulated pigmentを意味し、“a” cross-linked dispersantは、“少なくとも1つの”架橋された分散剤を意味する。

20

【0013】

好ましくは、膜の分子量カットオフ(MWC)は、架橋可能な分散剤の3~25倍、さらに好ましくは、5~20倍、特に、7~20倍の重量平均分子量である。幾つかの実施態様にて、膜のMWCは、架橋可能な分散剤の、好ましくは、5~30倍、さらに好ましくは、7~30倍、特に、10~30倍の重量平均分子量である。膜のMWCが高すぎる時、顔料が膜の目を覆い(すなわち、膜の気孔を目詰まりさせ)、それにより、組成物の満足な精製を妨げ又は阻害することが見出された。また、MWCが架橋可能な分散剤の重量平均分子量に関して低すぎる場合、架橋により分子量は増加しているが、それでもなお遊離している分散剤が、膜の目を覆うか、又は膜を通過しないかもしれないことが見出された。したがって、これらのパラメータを非常に注意深く選択することにより、その精製プロセスが改善されることが見出された。

30

【0014】

膜を使用した遊離分散剤の除去は、好ましくは、封入された顔料が膜の一方の側に保持され、遊離分散剤が膜を通過するように、組成物を膜と接触させる工程を含む方法によって行われる。この実施態様では、遊離した分散剤は、膜を通過して、透過物(permeate)となり、これは廃棄され、封入した顔料が未透過物(retentate)として保持される。必要に応じて、未透過物は、本プロセスの間にさらなる液体媒体で希釈して、未透過物が過度に粘稠とならないようにする。

40

【0015】

好ましくは、膜は、特定のMWCを有するマイクロフィルター、ウルトラフィルター又はナノフィルターである。

膜は、MWCが架橋可能な分散剤の重量平均分子量に対して上記の関係を有する限り、好ましくは、MWC 50,000~1,000,000ドルトン、さらに好ましくは、100,000~700,000ドルトン、及び、特に、200,000~400,000ドルトンを有する。幾つかの実施態様では、膜は、MWC 100,000~1000,000、さらに好ましくは、200,000~1,000,000、特に、300,000~1,000,000を有する。

【0016】

MWC値は、膜の製造業者により規定されることが多い。MWC値は、公知の分子量を有する化合物の使用により、実験的に決定されることが多い。公知の分子量のこのような化合物

50

は、タンパク質、サッカライド、又は、さらに好ましくは、ポリアクリル酸ポリマーであってよい。これら化合物は、本質的には、単分散された分子量分布を有するのが好ましい。換言すれば、これら化合物は、単一の分子量値により的確に特徴づけられる。好ましい方法では、いずれの膜についてもMWC値は、種々の分子量を有するポリアクリル酸ポリマーを含有する水性溶液を膜に通すことを試みることにより実験的に決定することができる。膜のMWC値は、膜によって少なくとも90重量%保持されるポリアクリル酸の最も低い分子量に相当する。あるいは、膜のMWC値を決定するためには、American Society for Testing and Materials(ASTM)法E1343-90' (2001)を使用することができる。幾つかの膜製造業者は、MWC値よりもむしろ細孔径を引き合いに出す。細孔径とNWC値との間の相関は、複雑であり、とりわけ、膜それ自体の性質により影響を受ける。細孔径とMWC値との間の関係を大まかな指標として表Aにまとめて示す。

10

【0017】

【表1】

表A

MWC(概数)	細孔径／ミクロン
10000	0.005
20000	0.01
100000	0.05
200000	0.1
500000	0.3

20

【0018】

しかし、我々にとって、上記方法を使用し、MWC値を実験的に決定する方が好ましい。好ましくは、膜は、1,000,000以下のMWCを有し、細孔径は、0.5ミクロン以下、さらに好ましくは、0.3ミクロン以下、特に、0.2ミクロン以下である。顔料が膜の目を覆うのを予防又は抑制するために、このような制約が非常に有用であることを見出した。膜は、架橋可能な分散剤の重量平均分子量に対する上記関係に加え、少なくとも90%のMWC、さらに好ましくは、少なくとも95%、特に、少なくとも99%、最も特に、少なくとも99.5重量%の封入された顔料が膜により保持されるように選択されるMWCを有することが好ましい。このように、膜を介して失われる封入された顔料が少ないほど、その結果、より高収率の精製された封入顔料が得られる。

30

【0019】

好ましい膜は、供給元、例えば、Alfa-Laval/DSS, Sartorius, Whatman, GE Osmonics and ITT Sanitaireから市販品の入手が可能である。

膜は、任意の適当な形態、例えば、チューブ又は平坦なシートの形態であってよい。

【0020】

好ましくは、膜は、セラミック、ポリエステル、フルオロポリマー、ポリアミド層であるか又はそれらを含み、さらに好ましくは、ポリエーテルスルホン若しくはポリスルホン層であるか又はそれらを含む。

40

【0021】

封入された顔料を製造する方法は、本発明に必要とされておらず、また、請求項に必要とされない。

好ましくは、封入された顔料は、顔料の存在下で架橋可能な分散剤を架橋することにより得られるか、さらに好ましくは、顔料と液体媒体の存在下で架橋可能な分散剤を架橋することにより得られる。好ましくは、顔料は、架橋可能な分散剤によって液体媒体中で均一に分散される。架橋の間、顔料の周りに、分散剤シェルが形成されるかもしれない。

【0022】

50

1つの実施態様において、封入された顔料を製造する方法は、本発明の第1の態様に従う方法の一部を形成する。好ましくは、カプセル材料は、それがいずれの溶剤にも実質的に不溶性となるように架橋される。好ましくは、カプセル材料は、テトラヒドロフラン中、10重量%未満、さらに好ましくは、5重量%未満の溶解度を有する。好ましくは、カプセル材料は、線状ポリマーではない。好ましくは、カプセル材料は、測定するには高すぎる分子量を有する架橋ポリマーである。例えば、それは、ゲル透過クロマトグラフィーが分子量を確定できないほどに架橋される。

## 【0023】

好ましくは、封入された顔料は、d90体積平均粒子寸法10nm～1000nm、さらに好ましくは、20～300nm、特に、50nm～200nmを有する。

10

組成物中の遊離した分散剤は、典型的には、カプセル材料を製造するために使用される分散剤であり、及び／又は、カプセル材料を製造するために使用される分散剤から誘導される。架橋は、使用する条件及び試薬に依存し、線状若しくは分岐構造、又はマイクロゲル構造を形成すると考えられる。一部の遊離した分散剤は、未架橋であってよい。何故ならば、例えば、全ての分散剤が架橋剤と反応するわけではないからである。

## 【0024】

1つの理論に限定しようとするつもりはないが、顔料を封入するために未架橋の分散剤を架橋剤で処理すると、所望の封入された顔料とともに、実際にはいずれの顔料を封入することもなく種々の度合いで架橋した分散剤、及び未反応未架橋分散剤を含む望ましくない遊離した分散剤を生じかねない。我々は、顔料を封入した後で遊離分散剤を効率的に除去するためには、膜のMWCを注意深く選択することが重要であることを見出した。

20

## 【0025】

好ましくは、封入された顔料は、液体媒体中で均一に分散される。

顔料(すなわち、封入された顔料の顔料部分)は、無機若しくは有機顔料；又は、2種以上のこのようないかで顔料を含む混合物を含むか、あるいは、好ましくは、そのような顔料又は顔料混合物である。顔料は、液体媒体に実質的に不溶性であり、好ましくは、液体媒体中の溶解度は1重量%未満である。

20

## 【0026】

顔料は、好ましくは、Colour Index Internationalに列挙された顔料から選択される。

30

好ましい有機顔料としては、アゾ(ジスアゾ及び縮合されたアゾなど)、チオインジゴ、インダントロン、イソインダントロン、アンタントロン、アントラキノン、イソジベンズアントロン、トリフェンジオキサジン、キナクリドン及びフタロシアニン顔料；特に、銅フタロシアニン顔料及びそれらの核ハロゲン化された誘導体が挙げられる。好ましい有機顔料は、フタロシアニン(特に、銅フタロシアニン顔料)、アゾ顔料、インダントロン、アントラントロン及びキナクリドン顔料が挙げられる。

## 【0027】

好ましい無機顔料としては、カーボンブラック、二酸化チタン、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、酸化クロム、酸化鉄、酸化コバルト及び硫化鉄が挙げられる。

1つの実施態様でて、顔料は、二酸化ケイ素ではない。

40

## 【0028】

顔料は、好ましくは、色が、シアン、イエロー、マジエンタ又は黒である。

好ましくは、封入される前の顔料は、d90 体積平均粒子寸法が10nm～1000nm、さらに好ましくは、20～300nm、特に、50nm～200nmを有する。粒子寸法を測定するための好ましい方法は、レーザ散乱により実施される。平均粒子寸法を測定するために適した装置は、Mavern及びCoulterのような供給元から入手可能である。

## 【0029】

液体媒体は、非極性であってよいが、好ましくは、極性である。

適した極性液体媒体の例としては、エーテル類、グリコール類、アルコール類、ポリオール類、アミド類、水；及び、それらの混合物が挙げられる。

## 【0030】

50

好ましくは、液体媒体は、水であるか又は水を含む。何故ならば、これは、特に安定かつ微細な封入された顔料を生ずるからである。好ましくは、液体媒体は、1~100重量%、さらに好ましくは、70~100重量%、特に、90~100重量%の水を含む。液体媒体の残りは、好ましくは、1種以上の極性有機液体を含み、好ましくは、水混和性の有機液体から選択される。

## 【0031】

さらに好ましくは、液体媒体中の唯一の液体が水である。

液体媒体は、多相液体(例えば、液-液エマルジョン)の形であってよいが、好ましくは、単一相の(均質な)液体の形であってよい。

## 【0032】

好ましい水混和性有機液体としては、C<sub>1~6</sub>アルカノール、好ましくは、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペントノール、シクロペントノール及びシクロヘキサノール；線状アミド、好ましくは、ジメチルホルムアミド及びジメチルアセトアミド；水混和性エーテル、好ましくは、テトラヒドロフラン及びジオキサン；ジオール、好ましくは、2~12個の炭素原子を有するジオール、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ベンチレングリコール、ヘキシレングリコール及びチオジグリコール；オリゴ-及びポリ-アルキレングリコール、好ましくは、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコール；トリオール、好ましくは、グリセロール及び1,2,6-ヘキサントリオール；ジオールのモノ-C<sub>1~4</sub>アルキルエーテル、好ましくは、2~12個の炭素原子を有するジオールのモノ-C<sub>1~4</sub>アルキルエーテル、特に、2-メトキシエタノール、2-(2-メトキシエトキシ)エタノール、2-[2-(2-エトキシエトキシ)-エタノール、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エタノール、2-[2-(2-エトキシエトキシ)-エトキシ]-エタノール及びエチレングリコールモノアリルエーテル；環式アミド、好ましくは、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、カブロラクタム及び1,3-ジメチルイミダゾリドン；及び、前述の2種以上を含む混合物が挙げられる。

10

20

30

30

## 【0033】

1つの実施態様において、液体媒体は、水と、2種以上、特に、2~8種の水混和性有機液体を含む。

水対水混和性の有機液体の重量比は、両方が液体媒体中に存在する時、好ましくは、99:1~5:95、さらに好ましくは、95:5~50:50、特に、95:5~75:25である。

40

## 【0034】

架橋された分散剤を含むカプセル材料は、顔料の存在下、架橋可能な分散剤を架橋することにより形成することができる。この架橋分散剤は、好ましくは、自己架橋可能な分散剤から誘導され、又は、さらに好ましくは、架橋剤によって架橋されうる基を有する分散剤から誘導される。例えば、自己架橋可能な分散剤は、追加の架橋剤を必要とすることなく、分散剤分子を分散剤のその他の分子と架橋することを許容する基又は基の組み合わせを含有してよい。これら分散剤は、例えば、加熱により、自己架橋することができる。

## 【0035】

さらに好ましくは、架橋された分散剤は、架橋可能な基を有する架橋可能な分散剤を架橋剤と反応させることにより誘導される。このような架橋可能な基の例は、EP 1,123,358の5頁、表1；及び、WO 2005/061087の6頁、表1に開示されている。好ましくは、架橋可能な基は、ヒドロキシ、-C(O)-(特に、ケトン、アルデヒド及びベータジケトエステル)から、さらに好ましくは、カルボン酸基から選択される。

## 【0036】

上記した2つの架橋アプローチのいずれかにおいて、架橋可能な分散剤は、好ましくは、1分子当り少なくとも2個の架橋可能な基又は自己架橋可能な基を有する。

好ましくは、架橋された分散剤は、ビス-エテン,1,1'-[メチレンビス(ビススルホニル)]で架橋された分散剤ではない。

50

## 【0037】

我々の研究の初期の頃、我々は、膜精製により遊離した分散剤を除去することは、驚くほど難しく、特に我々が低分子量の反応性界面活性剤を類似の組成物から除去しうる容易さと比較した場合に、該分散剤を除去することは、特に困難であることを見出した。この理由は、架橋可能な分散剤の分子量が高い場合、より小さな顔料粒子及び/又はより高分子量の架橋された遊離分散剤で目が覆われない(目詰まりしない)適当なMWCを有する膜を選択することが難しくなるからであると、我々は推測する。しかし、架橋前に、分散剤のMWCと重量平均分子量との間に上記の関係を有する膜を選択することにより、遊離した分散剤がはるかに容易に除去できることが見出された。

## 【0038】

10

架橋可能な分散剤は、本質的には、単量体であってよいが、好ましくは、重合体である。好ましくは、架橋可能な分散剤は、重量平均分子量1,000~100,000、さらに好ましくは、5,000~100,000、特に、5,000~70,000、最も特に、10,000~50,000を有する。

## 【0039】

好ましくは、重量平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)により測定される。好ましくは、GPC用に使用される分子量標準は、ポリスチレン標準である。GPCに使用される溶剤は、好ましくは、テトラヒドロフラン(THF)又はジメチルホルムアミド(DMF)である。

## 【0040】

20

架橋可能な分散剤は、好ましくは、ポリウレタン、ポリエステル、又は、さらに好ましくはポリビニルポリマーであるか、あるいはそれらを含む。好ましくは、架橋可能な分散剤は、(メタ)アクリレート、スチレン又は(メチル)アクリレート-コ-スチレンポリマーであるか、あるいはそれらを含む。

## 【0041】

好ましくは、架橋可能な分散剤は、遊離基に暴露した時、重合せず、さらに好ましくは、架橋可能な分散剤は、不飽和基(例えば、アルケン及び/又はアルキン基)を含有しない。

## 【0042】

架橋可能な分散剤は、ホモポリマーであってよいが、好ましくは、コポリマーである。架橋可能な分散剤は、好ましくは、1つ以上の親水性基(特に、-CO<sub>2</sub>H、-SO<sub>3</sub>H、-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>、-OH又はポリエチレンオキシド)を含有する少なくとも1つのモノマーと、このような親水性基を含まない少なくとも1つのモノマーとを重合させることによって得られるコポリマーである。分散剤が酸基(例えば、-CO<sub>2</sub>H、-SO<sub>3</sub>H、-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)を有する場合、これらは、遊離酸の形、又は、さらに好ましくは、塩の形であってよい。好ましい塩形態は、金属イオン類(特に、アルカリ金属イオン類)、アンモニウム、及び置換されたアンモニウムイオンを有するものである。

30

## 【0043】

架橋可能な分散剤は、好ましくは、交互ポリマー又はランダムポリマー(例えば、統計学的に短いブロック又はセグメントを有する)又はブロックポリマーもしくはグラフトポリマー(例えば、より長いブロック又はセグメントを有する)である。架橋可能な分散剤は、分岐ポリマー又はスターポリマーであってよいが、好ましくは、線状ポリマーである。架橋可能な分散剤は、2つ以上のセグメントを有するポリマーであってよいが、好ましくは、該分散剤は、セグメントを有しないポリマーである。

40

## 【0044】

架橋可能な分散剤は、カチオン性基を有してもよいが、それは、好ましくは、アニオン性及び/又は非イオン性基である。1つの実施態様において、架橋可能な分散剤は、カチオン性基を有しない。1つの実施態様において、架橋可能な分散剤は、アミン基を有しない。1つの実施態様において、架橋可能な分散剤は、ポリエチレンイミンではない。

## 【0045】

好ましくは、分散剤は、アニオン性基、特に、-CO<sub>2</sub>H、-SO<sub>3</sub>H及びPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>基並びにそれら

50

の混合物から選択されるアニオン性基を含む。

最も好ましくは、分散剤は、-CO<sub>2</sub>H基を含む。

【0046】

架橋可能な分散剤が非イオン性基を含む場合、該非イオン性基は、好ましくは、-OH及び/又はポリエチレンオキシド基である。

好ましくは、架橋可能な分散剤は、PCT特許出願WO 2006/064193に記載されている通りのものである。

【0047】

架橋剤が使用される場合、該架橋剤は、架橋可能な分散剤と反応し得る架橋基を有する。架橋剤が有する架橋基、及び、分散剤上の相溶性架橋可能な基との適切な組み合わせの例は、EP 1,123,358、5頁、表1；及び、WO 2005/061087、6頁、表1に開示されており、これらの特許は、参照により本明細書中に援用する。

10

【0048】

架橋基及び架橋可能な基の好ましい組み合わせは、表1にて示す通りである：

【0049】

【表2】

表1

架橋可能な分散剤中の架橋可能な基	架橋剤中の架橋基
カルボン酸	エポキシ
ヒドロキシ	イソシアネート
ケト、アルデヒドおよびペータ-ジケト	アミン、イミン、ヒドラジン 及び ヒドラジド

20

【0050】

好ましくは、架橋剤は、ビニル基を含有せず、特に、ビニルスルホニル基を含有しない。好ましくは、架橋剤は、ビス-エテン，1,1'-[メチレンビス(スルホニル)]ではない。

30

【0051】

架橋剤は、液体媒体に不溶性、又は部分的に可溶性であってよいが、好ましくは、架橋剤は、液体媒体に実質的に可溶性である。「実質的に可溶性」とは、ごく少量(例えば、1重量%未満の架橋剤)が液体媒体に不溶であり得ることを意味する。

【0052】

架橋剤は、好ましくは、1分子当り2つ以上(好ましくは、2、3又は4)の架橋基を有する。好ましい架橋剤としては、ジ-、トリ-及びテトラ-アミン、イソシアネート並びにエポキシドが挙げられる。

【0053】

架橋剤は、好ましくは、分散剤ではない。つまり、架橋剤は、顔料を液体媒体に分散させるために適切に使用することはできない。

40

好ましい実施態様において、架橋可能な分散剤は、重量平均分子量5,000～100,000と顔料とを有し、該分散剤に封入された顔料は、d90体積平均粒子寸法50～200nmを有する。

【0054】

さらに好ましい実施態様にて、架橋可能な分散剤は、重量平均分子量5,000～70,000を有し、それに封入された顔料は、d90体積平均粒子寸法50～200nmを有し、膜のMWCは、架橋前の分散剤の5～20倍の重量平均分子量である。

【0055】

好ましくは、本発明の第1の態様による方法において、以下の条件(a)、(b)及び(c)の少なくとも1つ、又は、より好ましくは全部が満たされる。

50

- (a) 顔料は、二酸化ケイ素ではないこと；
- (b) 架橋分散剤は、架橋したポリエチレンイミンではないこと；及び、
- (c) 架橋分散剤は、ビス-エテン,1,1'-[メチレンビス(スルホニル)]と架橋した分散剤ではないこと。

【0056】

好ましくは、封入された顔料は、顔料、架橋可能な分散剤、架橋剤及び液体媒体を混合する工程を含む方法により得られている。場合によっては、必ずしもというわけではないが、封入された顔料を形成する工程は、本発明の第1の態様による方法の一部である。

【0057】

この封入プロセスにおいて、顔料対液体媒体の重量比は、好ましくは、1:100~1:2.5、さらに好ましくは、1:100~1:3、特に、1:100~1:5となるように選択される。好ましくは、架橋可能な分散剤対封入プロセスに使用される液体媒体は、1:1,000~1:2.5、さらに好ましくは、1:100~1:3.3、特に、1:100~1:5である。

【0058】

典型的には、架橋剤対封入プロセスに使用される液体媒体の重量比は、1:10,000~1:10、さらに好ましくは、1:2,000~1:20である。

好ましくは、封入プロセスを実施することにより、架橋剤中の架橋基対架橋可能な分散剤中の架橋可能な基のモル比が2:1~1:20、さらに好ましくは、1:1~1:10、特に、0.6:1~1:10となるような濃度で架橋剤が液体媒体中に存在するようにする。

【0059】

かくして、好ましくは、封入される顔料は、以下の成分：

- (a) 液体媒体；
  - (b) 重量比1:100~1:3、さらに好ましくは、1:100~1:5の顔料；
  - (c) 重量比1:100~1:3.3、さらに好ましくは、1:100~1:5の架橋可能な分散剤；及び、
  - (d) 重量比1:10,000~1:10、さらに好ましくは、1:2000~1:20の架橋剤；
- を、混合する工程を含み、ここで、全ての重量比は、液体媒体を基準にしたものであることを特徴とする方法により製造した。

【0060】

架橋された顔料を調製するために、顔料、架橋可能な分散剤、架橋剤及び液体媒体の混合は、いずれかの適当な方法（例えば、機械的攪拌、攪拌等）により行うことができる。低温は、液体媒体中で封入された顔料の低レベルの粒径成長及び凝集を生ずるので、混合のためには好ましい。好ましくは、混合は、温度100℃より下、さらに好ましくは、80℃より下、特に、60℃より下、さらに特に、40℃より下で行う。それより低い温度限界は、液体媒体の凝固点及び所望の架橋速度により決定されるが、好ましい下限温度は0℃である。

【0061】

混合のための時間は、温度、架橋剤と架橋可能な分散剤との反応性、及び、触媒の有無にある程度は依存する。しかし、好ましい時間は、1~24時間、さらに好ましくは、1~8時間である。必要に応じて、触媒は、反応をスピードアップするために加えられる。

【0062】

本発明の第1の態様による精製方法は、好ましくは、0~100℃、さらに好ましくは、0~50℃、特に、10~30℃の温度で行われる。好ましくは、本発明の第1の態様による方法において規定される組成物は、特に、遊離した分散剤がアニオン性である場合、pH7~13、さらに好ましくは、pH7~11である。

【0063】

必要に応じて、本発明の方法は、さらに、少なくとも一部の遊離した分散剤が本発明の方法により除去される前に、本発明以外の方法により組成物を予め精製する工程を含む。例えば、このような予備精製工程は、分散剤を含まない液体媒体で封入された顔料をフィルター洗浄し、続いて、洗浄され、封入された顔料を液体媒体と混合する工程を含んでよ

10

20

30

40

50

い。

#### 【0064】

遊離した分散剤の大部分又は全部は、分散剤のMWCと重量平均分子量との間の上記関係を有する膜により除去される。

本発明の方法により調製される精製組成物は、インクジェット印刷インクを製造するために使用することができる。幾つかの実施態様において、このようなインクジェット印刷インクは、加熱インクジェットプリンターから印刷される時、焦げ付きの問題が少ないことを実証する。コゲーションは、加熱インクジェット印刷ヘッドにおける熱抵抗器はインク中の不純物で汚染され又は覆われるプロセスである。コゲーションは、インクジェットプリンターの印刷の質を損ないやすく、また、ノズルが適切に又は完全に噴射することを妨げる。かくして、コゲーションの問題は、最終印刷物中に線の消失又は縞を生じかねず、これらは、印刷回数が多くなるにしたがって現れるようになり、又、いっそうひどくなる。

10

#### 【0065】

本発明の方法により製造される精製組成物は、インクを調製するために使用することができる。幾つかの実施態様において、このようなインクは、改善された安定性、特に、顔料の凝集及び沈殿に対して改善された安定性を示す。このような改善された安定性がある場合、該安定性は、高温における貯蔵に対するインク安定性の差、インク中における塩の存在及び/又は有機水混和性補助溶剤の存在により検出されうる。幾つかの実施態様において、このようなインクは、光学密度が改善された印刷を提供する。光学密度の改善がある場合、該改善は普通紙上でさらに際立つ傾向がある。

20

#### 【0066】

本発明の第2の態様では、液体媒体；封入された顔料；及び、封入された顔料以外の全ての成分の重量に基づき、5,000重量ppm未満、さらに好ましくは、1000重量ppm未満、特に、500重量ppm未満、最も特に、100重量ppm未満の遊離分散剤を含む、精製された組成物が提供される。

20

#### 【0067】

封入された顔料以外の全ての成分に対する残りの遊離分散剤の量を測定するための好ましい方法は、以下の順に：

30

- (i) 本発明の第1の態様による方法により得られる精製組成物の試料を超遠心分離し、それにより、封入された顔料から残りの遊離分散剤を含有する液体媒体を分離する工程；
  - (ii) 工程(i)において調製した超遠心分離された試料から遊離分散剤を含有する液体媒体だけを除去する工程；
  - (iii) 工程(ii)において除去した液体媒体中の遊離分散剤の量を測定する工程；
- の工程(i)~(iii)を含む。

#### 【0068】

工程(i)は、好ましくは、高速空気遠心分離を使用して行われる。

工程(ii)は、好ましくは、封入された顔料ではなく遊離分散剤を含有する液体媒体をデカンテーションするか又はピベットで取り出すことによって行われる。

40

#### 【0069】

工程(iii)は、好ましくは、屈折率検出器を使用し、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)により行われる。

好ましくは、本発明の第2の態様による組成物は、本発明の第1の態様による方法によって得られる。

#### 【0070】

組成物の純度をモニターするための便利な方法は、透過物中の遊離した分散剤の量を測定し、かつ、透過物が上述した量未満の遊離分散剤を有するまで、本発明の方法を継続することである。透過物中の遊離分散剤の量を測定するために適した方法としては、高性能液体クロマトグラフィー、導電率及び重力が挙げられる。遊離分散剤の量は、ppmで架橋前の分散剤の量を上記特性(例えば導電率)に対してプロットする検量線を作成すること

50

により得ることができる。

【0071】

これまでに、我々は、架橋可能な分散剤が(先に記載したような)高分子量を有する架橋可能な分散剤を、顔料を封入するために使用する場合、このような低レベルの遊離分散剤は特に達成することが困難であることを見出していた。

【0072】

本発明の方法を実施した後の組成物中に存在する遊離分散剤の量は、膜と組成物との間の接触時間にある程度依存する。一般的には、接触時間が長いほど、遊離分散剤がさらに除去される結果となる。

【0073】

本方法は、場合によっては、さらに、透過物としての膜を通過して失われた液体媒体を置換するために、分散剤を含まない液体媒体を組成物に添加する工程を含む。この実施態様において、封入された顔料は、分散剤を含まない液体媒体を使用し、組成物の、好ましくは、少なくとも5倍、さらに好ましくは、少なくとも10倍、特に少なくとも20倍の体積で洗浄される。

【0074】

好ましくは、分散剤を含まない液体媒体は、水、特に、純水である。水は、例えば、蒸留、脱イオン樹脂、逆浸透等により精製することができる。

本発明の第1の態様による方法は、また、組成物から一部の又は全ての液体を除去する工程を含む。一部の液体媒体は、便宜上、精製プロセスの間に透過物として失われる全て又は一部の液体媒体を置換することなく組成物から除去することができる。この実施態様は、更に経済的な輸送手段のための濃縮物及び“ドライ”組成物を提供するという利点を有する。

【0075】

本発明の第3の態様では、インクを製造するための方法であって、1つ以上のインク添加剤を、本発明の第2の態様による組成物又はは本発明の第1の態様による方法により得られる組成物と混合する工程を含む方法を提供する。

【0076】

好ましいインク添加剤は、水混和性有機液体、界面活性剤、アンチコゲーション剤、消泡剤、粘度改質剤、殺生物剤、腐蝕抑制剤、抗凝集剤、緩衝液、染料及び/又は結合剤である。

【0077】

好ましくは、前記インク添加剤は、少なくとも1つの水混和性有機溶剤、さらに好ましくは、少なくとも1つの水混和性有機溶剤、及び、少なくとも1つの界面活性剤を含む。本発明の第3の態様による方法により製造される、封入された顔料を含有するインクは、特に遊離分散剤の量が非常に低い場合に、良好な光学密度を有することが多い。

【0078】

本発明の第4の態様では、本発明の第2の態様による組成物を含むか、又は、本発明の第1の態様による方法により得られる組成物を含むインクが提供される。

好ましくは、インクは、25℃の温度で測定する場合、粘度50mPa.s未満、さらに好ましくは、30mPa.s未満、特に、10mPa.s未満を有する。

【0079】

好ましくは、粘度は、コーン・プレート・ジオメトリー(cone and plate geometry)を使用し、Bohlinレオメータにより測定される。好ましくは、粘度は、回転速度を10rpmにして測定される。好ましくは、インクの粘度は、実質的に、ニュートニアである。

【0080】

好ましくは、インクは、遠心分離するか又はフィルターで濾過されて、インクジェット印刷ヘッドに使用される微細なノズルを目詰まりさせかねない粒状物質が除去される。好適なフィルターは、平均気孔寸法10ミクロン未満、さらに好ましくは、5ミクロン未満、特に、1ミクロン以下を有する。好ましくは、インクは、平均気孔寸法10~0.5ミクロン、

10

20

30

40

50

さらに好ましくは、5~0.5ミクロン、特に、2~0.5ミクロンを有するフィルターで濾過した。

#### 【0081】

本発明の第5の態様では、基板上に画像を印刷するための方法であって、本発明の第4の態様によりインクを基板に塗布する工程を含む方法が提供される。好ましくは、印刷は、インクジェットプリンターによる。

#### 【0082】

本発明の第6の態様では、本発明の第4の態様によるインクで印刷された基板が提供される。

本発明の第7の態様では、チャンバ及びインクを含むカートリッジであって、該インクが該チャンバ内にあり、該インクは、本発明の第4の態様によるインクである、前記カートリッジが提供される。

#### 【0083】

本発明の第8の態様では、カートリッジを含むプリンターであって、該プリンターカートリッジが本発明の第7の態様によるプリンターカートリッジである、前記プリンターが提供される。好ましくは、プリンターは、インクジェットプリンターである。

#### 【実施例】

#### 【0084】

##### 実施例

以下の実施例により本発明を説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。実施例中、全ての部は、特に断らない限り、重量部である。

#### 【0085】

##### 架橋可能な分散剤(1)の調製

モノマー供給組成物は、メタクリル酸(236部)、メチルメタクリレート(413部)、2-エチルヘキシリメタクリレート(350部)及びイソプロパノール(375部)を混合することにより調製した。開始剤供給組成物は、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)(22.05部)及びイソプロパノール(187.5部)を混合することにより調製した。

#### 【0086】

イソプロパノール(187.5部)は、反応容器内で80まで加熱し、連続して攪拌し、窒素ガス雰囲気でバージした。モノマー供給組成物及び開始剤供給組成物は、内容物を攪拌しつつ、反応容器内に緩やかに供給し、温度を80に維持し、窒素雰囲気に維持した。モノマー供給物及び開始剤供給物は、ともに、2時間かけて反応器に供給した。反応器容器内容物は、80に、さらに4時間、維持してから、25まで冷却した。分散剤は、ついで、減圧下、ロータリーエバボレータにより反応容器内容物から単離した。これは、分散剤(1)として示した。分散剤(1)は、GPCにより測定して、数平均分子量17,119、重量平均分子量30,048及び多分散性1.75を有するアクリル系コポリマーであった。

#### 【0087】

##### 分散剤(1)

分散剤(1)(150部)を水(470部)に溶解させ、水酸化カリウム水溶液で中和すると、pH8.7の水溶液(分散剤溶液(1)と表記する)が得られた。

#### 【0088】

##### ミルベース(1)

Sunfast Cyan(商標)顔料(260部)を分散剤溶液(1)(117部)及び水(221部)と混合した。Sunfast Cyanは、C.I.Pigment Blue 15:4の工業製品等級である。混合物をMini-Zetaミルで3時間混練した。この結果、d90体積平均粒子寸法101nm、d50体積平均粒子寸法76nm、pH 9.7及び顔料含有率15重量%を有する混練された練り顔料を含むミルベース(ミルベース(1)と表記する)が得られた。

#### 【0089】

##### 組成物(1)

水(1部)中ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル(架橋剤)(1.89部、Aldrichに

10

20

30

40

50

より供給される)を緩やかにミルベース(1)(150部)に約25 の温度で加え、生じた混合物を、ついで、加熱し、40~50 の温度で6時間攪拌した。架橋反応前の混合物のpHは、約10であった。生成した封入された顔料の分散液は、組成物(1)として表記した。

【0090】

少なくとも一部の遊離分散剤の除去

分子量カットオフ300,000ドルトンを有するポリエーテルスルホン膜が取り付けられたWhatman Ultran Miniflex(商標)膜ユニットを使用し、封入された顔料、液体媒体及び遊離分散剤を含む組成物(1)を限外濾過した。このMWCは、架橋前の分散剤の重量平均分子量のほぼ10倍に相当する(30,048)。限外濾過プロセスでは、10体積の脱イオン水を使用した。この結果、組成物(1)に比べて遊離分散剤の含有量がはるかに少ない、精製された封入顔料組成物(PEPD(1)として表記する)が得られた。

10

【0091】

インク

本発明により精製された封入された顔料を含有する、表I及びIIに記載のインクを調製することができる。欄に記載された数字は、当該成分の部数を表し、全ての部は、重量部である。第1の欄は、固体の封入された顔料の量に基づき、PEPD(1)の重量部数を示す。インクは、加熱又は圧電インクジェット印刷により紙に塗布することができる。

【0092】

以下の略号を表I及びIIにて使用する:

PG	=	プロピレングリコール
DEG	=	ジエチレングリコール
NMP	=	N-メチルピロリドン
DMK	=	ジメチルケトン
IPA	=	イソプロパノール
MEOH	=	メタノール
2P	=	2-ピロリドン
MIBK	=	メチルイソブチルケトン
P12	=	プロパン-1,2-ジオール
BDL	=	ブタン-2,3-ジオール
CET	=	セチルアンモニウムプロマイド
PHO	=	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
TBT	=	t-ブタノール
TDG	=	チオジグリコール

20

30

【0093】

【表3】

表 I

PEPD (1) 含有率	水	PG	DEG	NMP	DMK	NaOH	Na ステアレ ト	IPA	MEOH	2P	MIBK
2.0	80	5	5	6	4	0.2			5	1	1
3.0	90	3	8	5	3	0.5	0.2	4	9	5	5
10.0	85	5	5	9	3	0.5	0.5	6	10	5	4
2.1	91	5	4	15	20			10	6	6	5
3.1	88	4	15	5	4	0.3		5	1	4	15
1.1	81	4	15	3	3					5	6
2.5	60	5	5	5	5					2	3
5	65	5	5	5	5					3	5
2.4	75	5	5	5	4						
4.1	80	5	5	5	4						
3.2	65	5	5	5	5						
5.1	98	5	5	5	5						
10.8	90	2	6	2	6						
10.0	80	2	5	2	5						
1.8	80	2	11	2	11						
2.6	84	2	7	2	7						
3.3	80	2	20	2	20						
12.0	90	2	4	2	4						
5.4	69	2	20	2	20						
6.0	91	4	4	4	4						

【0 0 9 4】

10

20

30

40

【表4】

表II

PEPD (1) 含有率	水	PG	DEG	NMP	CET	TBT	TDG	BDL	PHO	2P	PI2	
											5	5
3.0	80	15	5	5	0.2	5.0	0.2	5	1.2	5	6	11
9.0	90	5	6	4	0.15	4.0	0.3	1	0.12	6	3	5
1.5	85	4	8	10	0.3	5	0.3	2	0.2	6	7	5
2.5	90	82	4	10	5	4	3	2	0.95	5	6	12
3.1	85	80	5	10	10	3	6	7	0.1	5	5	15
0.9	8.0	4.0	10	5	5	4	6	7	0.2	10	12	8
2.2	75	75	4	10	11	9	7	5	0.1	5	6	10
10.0	91	76	5	78	5	5	5	5	0.2	10	12	15
9.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

## 【手続補正書】

【提出日】平成21年6月15日(2009.6.15)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

組成物を精製するための方法であつて、

(i) 架橋された分散剤を含む封入剤と顔料とを含む封入された顔料、

- (ii) 液体媒体、及び、
- (iii) 遊離した分散剤

を含み、該方法が、架橋前の分散剤の重量平均分子量の3~30倍の分子量カットオフを有する膜を使用し、組成物より少なくとも一部の遊離分散剤を除去する工程を含むが、ただし、以下の条件(a)、(b)及び(c)：

- (a) 顔料は、二酸化ケイ素ではないこと、
- (b) 架橋分散剤は、架橋したポリエチレンイミンではないこと、及び、
- (c) 架橋分散剤は、ビス-エテン,1,1'-[メチレンビス(スルホニル)]で架橋された分散剤ではないこと、

の少なくとも1つが満たされていることを特徴とする前記方法。

【請求項2】

顔料が、二酸化ケイ素ではない、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

膜が、架橋前に分散剤の重量平均分子量の5~20倍の分子量カットオフを有する、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

膜が、1,000,000以下の分子量カットオフ及び0.3ミクロン以下の細孔径を有する、請求項1~3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】

封入された顔料のd90体積平均粒径が50nm~200nmである、請求項1~4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

膜の分子量カットオフが50,000~1,000,000である、請求項1~5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

分散剤が、架橋前に、高分子である、請求項1~6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】

分散剤が、架橋前に、5,000~100,000の重量平均分子量を有する、請求項7に記載の方法。

【請求項9】

遊離した分散剤の大部分又は全部が、膜を使用して除去される、請求項1~8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】

膜が、ポリエーテルスルホン若しくはポリスルホン材料であるか、又は、ポリエーテルスルホン若しくはポリスルホン材料を含む、請求項1~9のいずれか1項に記載の方法。

【請求項11】

さらに、請求項1~10のいずれか1項に記載以外の方法により組成物を予め精製してから、請求項1~10のいずれか1項に記載の方法により組成物から少なくとも一部の遊離した分散剤を除去する工程を含む、請求項1~10のいずれか1項に記載の方法。

【請求項12】

- (i) 架橋された分散剤を含む封入剤と顔料とを含む封入された顔料、
- (ii) 液体媒体、及び、
- (iii) 遊離した分散剤

を含む組成物であり、該組成物が、封入された顔料以外の全ての成分の重量に基づき5,000重量ppm未満の遊離した分散剤を含むが、ただし、以下の条件(a)、(b)及び(c)：

- (a) 顔料は、二酸化ケイ素ではないこと、
- (b) 架橋分散剤は、架橋したポリエチレンイミンではないこと、及び、
- (c) 架橋分散剤は、ビス-エテン,1,1'-[メチレンビス(スルホニル)]で架橋された分散剤ではないこと、

の少なくとも1つが満たされていることを特徴とする前記組成物。

**【請求項 1 3】**

顔料が、二酸化ケイ素でない、請求項12に記載の組成物。

**【請求項 1 4】**

請求項12又は13に記載した方法により得られる組成物を含み、25で測定した時、粘度50mPa.sを有することを特徴とするインク。

**【請求項 1 5】**

請求項14に記載のインクで印刷された基板。

**【請求項 1 6】**

チャンバとインクとを含むカートリッジであって、該インクが該チャンバ内にあり、該インクが請求項14に記載されているカートリッジ。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/GB2007/003760
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <b>INV. C09D11/00</b>		
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) <b>C09D</b>		
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) <b>EPO-Internal</b>		
<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	US 2004/229974 A1 (MIYABAYASHI TOSHIYUKI [JP]) 18 November 2004 (2004-11-18) cited in the application paragraphs [0457], [0256], [0266]; claims 4,14	1-24
X	US 2005/176877 A1 (MIYABAYASHI TOSHIYUKI [JP]) 11 August 2005 (2005-08-11) cited in the application paragraph [0491]; claims 7,40	1-24
X	WO 2005/061087 A (AVECIA INKJET LTD [GB]; O'DONNELL JOHN [GB]; YEATES STEPHEN GEORGE [GB] 7 July 2005 (2005-07-07) cited in the application page 4, lines 9,10; claims 1,10 page 14, lines 14,15	15-24
		-/-
<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		
Date of the actual completion of the international search  <b>11 December 2007</b>		Date of mailing of the international search report  <b>18/01/2008</b>
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL- 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  <b>Eilrich, Klaus</b>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/GB2007/003760
C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/20520 A (DU PONT [US]) 13 April 2000 (2000-04-13) claims; examples -----	15-24

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/GB2007/003760

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 2004229974	A1	18-11-2004	JP	2005097476 A	14-04-2005
US 2005176877	A1	11-08-2005	US	2007157848 A1	12-07-2007
WO 2005061087	A	07-07-2005	EP	1697030 A1	06-09-2006
			JP	2007526357 T	13-09-2007
			US	2007276089 A1	29-11-2007
WO 0020520	A	13-04-2000	AU	755162 B2	05-12-2002
			AU	6290199 A	26-04-2000
			CA	2341977 A1	13-04-2000
			CN	1322228 A	14-11-2001
			DE	69916094 D1	06-05-2004
			DE	69916094 T2	28-10-2004
			EP	1123358 A1	16-08-2001
			JP	3631140 B2	23-03-2005
			JP	2002526259 T	20-08-2002

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
B 4 1 M 5/00 (2006.01)	B 4 1 M 5/00	E
B 4 1 J 2/01 (2006.01)	B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y

(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

(74) 代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74) 代理人 100139642

弁理士 相馬 貴昌

(72) 発明者 ピッソン, エイドリアン・ピーター

イギリス国マンチェスター エム9・8ズィーエス, ブラックリー, ヘキサゴン・タワー, ピー・オー・ボックス 42

(72) 発明者 マッキンタイア, チャールズ・ルパート

イギリス国スターリングシャー エフケイ3・8エックスジー, グランジマウス, アールズ・ロード

(72) 発明者 カスバートソン, ゲーリー

イギリス国スターリングシャー エフケイ3・8エックスジー, グランジマウス, アールズ・ロード

(72) 発明者 コードウェル, リチャード・ジョン・スチュアート・アラン

イギリス国マンチェスター エム9・8ズィーエス, ブラックリー, ヘキサゴン・ハウス, ピー・オー・ボックス 42

(72) 発明者 アナブル, トム

イギリス国マンチェスター エム9・8ズィーエス, ブラックリー, ヘキサゴン・ハウス, ピー・オー・ボックス 42

F ターム(参考) 2C056 EA04 FC01 FC02

2H186	AA17	DA14	FB14	FB15	FB16	FB17	FB25	FB29	FB30	FB31
FB41	FB54									
4J037	AA02	AA15	AA22	AA24	CB04	CC16	DD24	EE08	EE28	FF23
4J039	AD09	AD10	BA04	BA13	BA32	BA35	BA37	BC07	BC08	BC09
BC13	BC16	BC18	BC50	BE01	BE12	BE22	CA03	CA06	EA41	
EA44	EA46	GA24								