

(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2007-501317****(P2007-501317A)**(43) 公表日 **平成19年1月25日(2007.1.25)**

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>C O 9 D 11/00 (2006.01)</b>		C O 9 D 11/00		2 C O 5 6
<b>B 4 1 M 5/00 (2006.01)</b>		B 4 1 M 5/00	E	2 H 1 8 6
<b>B 4 1 M 5/50 (2006.01)</b>		B 4 1 M 5/00	A	4 H O 5 7
<b>B 4 1 M 5/52 (2006.01)</b>		B 4 1 M 5/00	B	4 J O 3 9
<b>B 4 1 J 2/01 (2006.01)</b>		B 4 1 J 3/04	1 O 1 Y	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願2006-522790 (P2006-522790)	(71) 出願人	390023674
(86) (22) 出願日	平成16年8月6日 (2004.8.6)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(85) 翻訳文提出日	平成18年2月3日 (2006.2.3)		アンド・カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/025669		E. I. DU PONT DE NEMO
(87) 国際公開番号	W02005/014735		URS AND COMPANY
(87) 国際公開日	平成17年2月17日 (2005.2.17)		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(31) 優先権主張番号	60/492, 905		ントン、マーケット・ストリート 100
(32) 優先日	平成15年8月6日 (2003.8.6)		7
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100077481
			弁理士 谷 義一
		(74) 代理人	100088915
			弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェットインク

## (57) 【要約】

本発明は、顔料着色剤と塩素化ブタジエンモノマーに基づく規定ラテックス結合剤とを含むインクジェットインク、特に水性インクジェットインクに関する。このインクは織物基材上に噴射させるために特に有利である。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

顔料着色剤、水性ビヒクルおよびポリマーラテックス添加剤を含むインクジェットインクであって、前記ポリマーラテックス添加剤のポリマーが塩素化ブタジエンモノマーから少なくとも部分的に誘導されることを特徴とするインクジェットインク。

## 【請求項 2】

前記塩素化ブタジエンモノマーが 2 - クロロブタジエン、1 - クロロブタジエン、2, 3 - ジクロロブタジエンおよびそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載のインク。

## 【請求項 3】

前記ポリマーラテックスのポリマーが全モノマー重量を基準にして少なくとも約 10 重量 % の塩素化ブタジエンモノマーから誘導されることを特徴とする請求項 1 に記載のインク。

## 【請求項 4】

前記ポリマーラテックスのポリマーが全モノマー重量を基準にして少なくとも約 30 重量 % の塩素化ブタジエンモノマーから誘導されることを特徴とする請求項 3 に記載のインク。

## 【請求項 5】

前記ポリマーラテックスのポリマーが全モノマー重量を基準にして少なくとも約 50 重量 % の塩素化ブタジエンモノマーから誘導されることを特徴とする請求項 4 に記載のインク。

## 【請求項 6】

前記ポリマーラテックス添加剤がインクの全重量を基準にして約 0.5 ~ 約 30 重量 % (ポリマー固形物) の量で存在することを特徴とする請求項 1 に記載のインク。

## 【請求項 7】

前記インクが前記インクの全重量を基準にして約 0.1 ~ 約 10 重量 % の顔料、25 で約 20 ダイン / cm ~ 約 70 ダイン / 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ことを特徴とする請求項 1 に記載のインク。

## 【請求項 8】

少なくとも 3 種の異なる着色インクを含み、前記インクの少なくとも 1 種が請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のインクジェットインクであることを特徴とするインクセット。

## 【請求項 9】

前記少なくとも 3 種の異なる着色インクがシアン (C) インク、マゼンタ (M) インクおよびイエロー (Y) インクを含み、CMY インクの各々が個々に請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のインクジェットインクを含むことを特徴とする請求項 8 に記載のインクセット。

## 【請求項 10】

基材上にインクジェット印刷する方法であって、  
 (a) デジタルデータ信号に応答するインクジェットプリンタを準備する工程、  
 (b) 印刷しようとする基材を前記プリンタに装填する工程、  
 (c) 請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のインクジェットインクまたは請求項 8 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のインクジェットインクセットを前記プリンタに装填する工程および  
 (d) デジタルデータ信号に応答して前記インクジェットインクまたは前記インクジェットインクセットを用いて前記基材上に印刷する工程  
 を含むことを特徴とする方法。

## 【請求項 11】

前記印刷された基材を熱および / または圧力で後処理する工程 (e) を更に含むことを特徴とする請求項 10 に記載の方法。

## 【請求項 12】

前記基材が織物であることを特徴とする請求項 10 に記載の方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 13】

前記印刷された織物基材のクロック ( c r o c k ) が試験法 A A T C C 8 - 1 9 9 6 に準拠して少なくとも 4 / ドライおよび 3 / ウェットであることを特徴とする請求項 12 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は顔料着色剤と規定ラテックス結合剤とを含むインクジェットインク、特に水性インクジェットインクに関する。このインクは織物基材上に噴射させるために特に有利である。

10

## 【背景技術】

## 【0002】

織物の印刷はロータリースクリーン法によって現在主として実行されている。運転に際してスクリーン印刷は迅速であり、長期運転については費用効果に優れる。しかし、スクリーンの切削は高価であり、時間がかかり、よって短期間運転の場合、単位当たりのコストがかなり上がり、多くの場合、法外に高くなる。

## 【0003】

インクジェット印刷などのデジタル印刷法は従来のスクリーン印刷法に比べて多くの潜在的な利点を提供する。デジタル印刷は、スクリーン調製に付随する設置費用を排除し、費用効果に優れた短期間運転生産を潜在的に可能にすることができる。

20

## 【0004】

インクジェット印刷は、スクリーン印刷法によって実用的に達成できない階調勾配および無限模様反復サイズなどの視覚効果を更に可能にする。

## 【0005】

織物のための一つのこうしたデジタル印刷は、共通の所有者に所有される米国特許公報 ( 特許文献 1 ) で開示されている。この特許は、あたかも完全に記載されたかのようにすべての目的のために本明細書に引用して援用する。

## 【0006】

しかし、現在存在するようなインクジェット印刷は比較的速度が遅いので不利である。短期間運転に関してさえもスクリーン印刷に対して競争力があるために、インクジェット

30

## 【0007】

インクジェット印刷、特に顔料化インクによるインクジェット印刷のもう一つの欠点は、インクジェット印刷された布地が摩耗によって色除去を特に受けやすく、よって劣った耐久性または耐クロック ( c r o c k ) 性を有することである。

## 【0008】

印刷速度を上げるためにインクジェットハードウェアの改善が行われながらも、耐クロック性および耐水性も改善するための方法が見出されない場合、織物工業におけるインクジェット印刷の採用は妨げられるであろう。

## 【0009】

米国特許公報 ( 特許文献 2 ) には、織物のために適するインクジェットインク配合物が開示されている。布地はこのインクで画像形成され、5 分にわたり 1 5 0 で加熱することにより固定された。耐洗浄性は優れていると記載されていた。

40

## 【0010】

米国特許公報 ( 特許文献 3 ) には、遷移金属キレートを添加剤として含むインクジェットインク配合物であって、改善された耐水性を提供する配合物が開示されている。

## 【0011】

米国特許公報 ( 特許文献 4 ) には、織物に架橋可能な熱可塑性ポリマーを浸透させ、その後、水性インクで織物に画像形成し、1 0 0 ~ 1 9 0 の温度で硬化させるインク / 織物の組み合わせが開示されている。改善された耐水性が得られた。

50

## 【 0 0 1 2 】

米国特許公報（特許文献５）には、インク中の相互作用性ポリマーまたは浸透させた相互作用性ポリマーあるいは織物上の相互作用性ポリマーが粒状着色剤を結合するのを助け、耐水性を提供するインク／織物の組み合わせが開示されている。

## 【 0 0 1 3 】

（特許文献６）（１９９７）には、布地上に画像形成され１３０℃で加熱することにより固定される熱硬化性樹脂によるインクジェットインクが開示されている。

## 【 0 0 1 4 】

（特許文献７）（１９９６）には、高いＴｇを有する規定樹脂エマルジョンによるインクジェットインクが開示されている。

10

## 【 0 0 1 5 】

（特許文献８）には、エマルジョンポリマーおよび架橋剤を含む織物のために適する顔料化インクジェットインクであって、耐クロック性および耐水性を改善するインクが開示されている。

## 【 0 0 1 6 】

共通所有米国特許公報（特許文献９）には、インクジェット印刷された織物に熱および圧力を加えることを含む溶融法であって、クロックを改善する方法が開示されている。

## 【 0 0 1 7 】

上の刊行物のすべては、あたかも完全に記載されたかのようにすべての目的のために本明細書に引用して援用する。

20

## 【 0 0 1 8 】

特に着色剤が顔料である場合に織物上のインクジェット画像の改善された耐久性が技術上なお必要とされている。

## 【 0 0 1 9 】

【特許文献１】米国特許第２００３／０１２８２４６Ａ１号明細書

【特許文献２】米国特許第４，５９７，７９４号明細書

【特許文献３】米国特許第５，８９７，６９４号明細書

【特許文献４】米国特許第５，９５８，５６１号明細書

【特許文献５】米国特許第６，１４６，７６９号明細書

【特許文献６】ＪＰ－Ａ－第０９／１４３４０７号明細書

30

【特許文献７】ＪＰ－Ａ－第０８／２８３６３６号明細書

【特許文献８】国際公開第０３／０２９３６２号パンフレット

【特許文献９】米国特許第２００３０１６０８５１号明細書

【特許文献１０】米国特許第５，５５４，７３９号明細書

【特許文献１１】米国特許第５，５７１，３１１号明細書

【特許文献１２】米国特許第５，６０９，６７１号明細書

【特許文献１３】米国特許第５，６７２，１９８号明細書

【特許文献１４】米国特許第５，６９８，０１６号明細書

【特許文献１５】米国特許第５，７０７，４３２号明細書

【特許文献１６】米国特許第５，７１８，７４６号明細書

40

【特許文献１７】米国特許第５，７４７，５６２号明細書

【特許文献１８】米国特許第５，７４９，９５０号明細書

【特許文献１９】米国特許第５，８０３，９５９号明細書

【特許文献２０】米国特許第５，８３７，０４５号明細書

【特許文献２１】米国特許第５，８４６，３０７号明細書

【特許文献２２】米国特許第５，８５１，２８０号明細書

【特許文献２３】米国特許第５，８６１，４４７号明細書

【特許文献２４】米国特許第５，８８５，３３５号明細書

【特許文献２５】米国特許第５，８９５，５２２号明細書

【特許文献２６】米国特許第５，９２２，１１８号明細書

50

【特許文献 27】米国特許第 5, 928, 419 号明細書  
 【特許文献 28】米国特許第 5, 976, 233 号明細書  
 【特許文献 29】米国特許第 6, 057, 384 号明細書  
 【特許文献 30】米国特許第 6, 099, 632 号明細書  
 【特許文献 31】米国特許第 6, 123, 759 号明細書  
 【特許文献 32】米国特許第 6, 153, 001 号明細書  
 【特許文献 33】米国特許第 6, 221, 141 号明細書  
 【特許文献 34】米国特許第 6, 221, 142 号明細書  
 【特許文献 35】米国特許第 6, 221, 143 号明細書  
 【特許文献 36】米国特許第 6, 277, 183 号明細書  
 【特許文献 37】米国特許第 6, 281, 267 号明細書  
 【特許文献 38】米国特許第 6, 329, 446 号明細書  
 【特許文献 39】米国特許第 6, 332, 919 号明細書  
 【特許文献 40】米国特許第 6, 375, 317 号明細書  
 【特許文献 41】米国特許第 2001/0035110 号明細書  
 【特許文献 42】E P - A - 第 1086997 号明細書  
 【特許文献 43】E P - A - 第 1114851 号明細書  
 【特許文献 44】E P - A - 第 1158030 号明細書  
 【特許文献 45】E P - A - 第 1167471 号明細書  
 【特許文献 46】E P - A - 第 1122286 号明細書  
 【特許文献 47】国際公開第 01/10963 号パンフレット  
 【特許文献 48】国際公開第 01/25340 号パンフレット  
 【特許文献 49】国際公開第 01/94476 号パンフレット  
 【特許文献 50】米国特許第 5, 085, 698 号明細書  
 【特許文献 51】E P - A - 第 0556649 号明細書  
 【特許文献 52】米国特許第 5, 231, 131 号明細書  
 【発明の開示】

10

20

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0020】

一態様において、本発明は、顔料着色剤、水性ビヒクルおよびポリマーラテックス添加剤を含むインクジェットインクであって、前記ポリマーラテックス添加剤のポリマーが塩素化ブタジエンモノマーから少なくとも部分的に誘導されることを特徴とするインクジェットインクに関する。好ましくは、塩素化ブタジエンモノマーは、2-クロロブタジエン（クロロブレン）、1-クロロブタジエン、2, 3-ジクロロブタジエンおよびそれらの混合物から選択される。好ましくは、ポリマーは、全モノマー重量を基準にして少なくとも約 10 重量%、より好ましくは少なくとも約 30 重量%、最も好ましくは少なくとも約 50 重量%の塩素化ブタジエンモノマーから誘導される。

30

#### 【0021】

本発明のもう一つの態様によると、インクの少なくとも 1 種が上述したような水性インクジェットインクである少なくとも 3 種の異なる着色インクを含むインクセットが提供される。

40

#### 【0022】

本発明は、基材上にインクジェット印刷する方法であって、  
 (a) デジタルデータ信号に応答するインクジェットプリンタを準備する工程、  
 (b) 印刷しようとする基材を前記プリンタに装填する工程、  
 (c) 上述したインクジェットインクまたはインクジェットインクセットを前記プリンタに装填する工程および  
 (d) デジタルデータ信号に応答して前記インクジェットインクまたは前記インクジェットインクセットを用いて基材上に印刷する工程  
 を含むことを特徴とする方法も提供する。

50

## 【 0 0 2 3 】

好ましい基材は織物基材であり、印刷された基材を熱および／または圧力で、より好ましくは熱と圧力の両方で処理することも好ましい（溶融法）。

## 【 0 0 2 4 】

織物基材を印刷するための本発明のインクの使用は、試験方法 A A T C C 8 - 1 9 9 6 に準拠して少なくとも 4 / ドライおよび 3 / ウェットのクロックをもたらすことが可能である。

## 【 0 0 2 5 】

本発明のこれらの特徴および利点ならびに他の特徴および利点は、以下の詳細な説明を読むことから当業者によってより容易に理解されるであろう。別個の実施形態の文脈において先行および以降で分かりやすくするために記載されている本発明の特定の特徴を単一実施形態における組み合わせでも提供してよいことが認められるべきである。逆に、単一実施形態の文脈において簡略のために記載されている本発明の種々の特徴を別個にまたはあらゆる下位組み合わせでも提供してよい。更に、単数で述べたことは、文脈において特に指示がない限り複数も含んでよい（例えば、「a」および「an」は 1 つあるいは 1 つまたは複数を指しうる）。

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 2 6 】

（着色剤）

本発明の着色剤は顔料であり、定義により、インクビヒクルに実質的に不溶性である。顔料は、伝統的には、特に高分子分散剤および界面活性剤などの分散剤によってビヒクル中で分散液に至るまで安定化される。けれども、より最近、いわゆる「自己分散性」顔料または「自己分散」顔料（以後「SDP」）が開発されてきた。名称が示唆するように、SDP は分散剤なしで水または水性ビヒクルに分散可能である。例えば、米国特許公報（特許文献 1 0 ）、米国特許公報（特許文献 1 1 ）、米国特許公報（特許文献 1 2 ）、米国特許公報（特許文献 1 3 ）、米国特許公報（特許文献 1 4 ）、米国特許公報（特許文献 1 5 ）、米国特許公報（特許文献 1 6 ）、米国特許公報（特許文献 1 7 ）、米国特許公報（特許文献 1 8 ）、米国特許公報（特許文献 1 9 ）、米国特許公報（特許文献 2 0 ）、米国特許公報（特許文献 2 1 ）、米国特許公報（特許文献 2 2 ）、米国特許公報（特許文献 2 3 ）、米国特許公報（特許文献 2 4 ）、米国特許公報（特許文献 2 5 ）、米国特許公報（特許文献 2 6 ）、米国特許公報（特許文献 2 7 ）、米国特許公報（特許文献 2 8 ）、米国特許公報（特許文献 2 9 ）、米国特許公報（特許文献 3 0 ）、米国特許公報（特許文献 3 1 ）、米国特許公報（特許文献 3 2 ）、米国特許公報（特許文献 3 3 ）、米国特許公報（特許文献 3 4 ）、米国特許公報（特許文献 3 5 ）、米国特許公報（特許文献 3 6 ）、米国特許公報（特許文献 3 7 ）、米国特許公報（特許文献 3 8 ）、米国特許公報（特許文献 3 9 ）、米国特許公報（特許文献 4 0 ）、米国特許公報（特許文献 4 1 ）、（特許文献 4 2 ）、（特許文献 4 3 ）、（特許文献 4 4 ）、（特許文献 4 5 ）、（特許文献 4 6 ）、（特許文献 4 7 ）、（特許文献 4 8 ）および（特許文献 4 9 ）を参照すること。これらの開示は、あたかも完全に記載されたかのようにすべての目的のために本明細書に引用して援用する。

## 【 0 0 2 7 】

好ましくは、顔料のための分散剤を用いる時、分散剤は、ランダム高分子分散剤または構造化高分子分散剤である。好ましいランダムポリマーには、アクリルポリマーおよびスチレンアクリルポリマーが挙げられる。A B、B A B および A B C ブロックコポリマー、分岐ポリマーおよびグラフトポリマーを含む構造化分散剤が最も好ましい。有用な幾つかの構造化ポリマーは、米国特許公報（特許文献 5 0 ）、（特許文献 5 1 ）および米国特許公報（特許文献 5 2 ）で開示されている。これらの特許は、あたかも完全に記載されたかのようにすべての目的のために本明細書に引用して援用する。

## 【 0 0 2 8 】

有用な顔料粒子サイズは、典型的には約 0 . 0 0 5 マイクロメートル～約 1 5 マイクロ

10

20

30

40

50

メートルの範囲内である。顔料粒子サイズは、好ましくは約 0.005 マイクロメートル～約 5 マイクロメートル、より好ましくは約 0.005 マイクロメートル～約 1 マイクロメートル、最も好ましくは約 0.005～約 0.3 マイクロメートルの範囲であるのがよい。

#### 【0029】

有機顔料の場合、インクは殆どのインクジェット印刷用途のための全インク組成物の約 30 重量%までの顔料を含有してもよいが、一般には約 0.5～約 15 重量%、好ましくは約 0.6～約 8 重量%の範囲内である。無機顔料によるインクは、無機顔料が一般により高い比重を有するので有機顔料を用いる比較インクより多少高い重量%の顔料を含有する傾向がある。顔料レベルは、インクの全重量を基準にして典型的には約 0.01～約 10 重量%、より好ましくは約 2～約 8 重量%の範囲内である。

10

#### 【0030】

分散剤を用いる時、分散剤は、典型的には約 2:1～約 1:2 の範囲の顔料対分散剤重量比で存在する。

#### 【0031】

織物用途のために有用な顔料セットは、例えば、カーボンブラックとカラーインデックス着色剤ピグメントブルー 15、ピグメントレッド 122 およびピグメントイエロー 14 を含む。色域を広げるために、セットはピグメントオレンジ 34 およびピグメントグリーン 36 などの他の着色剤による追加のインクを含むことが可能である。

#### 【0032】

顔料は、カラーインデックス(「C I」)番号によって規則的に参照される。「C I」番号付き顔料に関する情報は、繊維化学染色協会(AATCC)と連携して米国染料染色協会(SDC)によって刊行された「カラーインデックス」から見つけることが可能である。SDCのウェブサイトは <http://www.sdc.org.uk/publications/ci4intro.htm> であり、更なる情報はそれを参照することにより見られる。

20

#### 【0033】

(水性ビヒクル)

「水性ビヒクル」という用語は、水または水と少なくとも 1 種の水溶性有機溶媒(共溶媒)の混合物を意味する。適する混合物の選択は、所望の表面張力および粘度、選択された着色剤、インクの乾燥時間およびインクを上印刷する基材のタイプなどの特定の用途の要件に応じて異なる。選択してもよい水溶性有機溶媒の代表的な例は、米国特許公報(特許文献 50)で開示されている(その開示は、あたかも完全に記載されたかのようにすべての目的のために本明細書に引用して援用する)。

30

#### 【0034】

水と水溶性溶媒の混合物を用いる場合、水性ビヒクルは、典型的には約 30%～約 95%の水を含有し、残り(すなわち約 70%～約 5%)は水溶性溶媒である。好ましい組成物は、水性ビヒクルの全重量を基準にして約 60%～約 95%の水を含有する。

#### 【0035】

インク中の水性ビヒクルの量は、インクの全重量を基準にして典型的には約 70%～約 99.8%、好ましくは約 80%～約 99.8%の範囲内である。

40

#### 【0036】

水性ビヒクルは、界面活性剤またはグリコールエーテルおよび 1,2-アルカンジオールなどの浸透剤を含めることにより迅速浸透性(迅速乾索性)であるようにすることが可能である。グリコールエーテルには、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-イソ-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-イソ-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール

50

、プロピレングリコールモノ - t - ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ - イソ - プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテルおよびジプロピレングリコールモノ - イソ - プロピルエーテルが挙げられる。1, 2 - アルカンジオールは、好ましくは1, 2 - C<sub>4</sub> - 6アルカンジオール、最も好ましくは1, 2 - ヘキサジオールである。適する界面活性剤には、エトキシシラ化アセチレンジオール（例えばエア・プロダクツ（Air Products）製の「サーフィノールズ（Surfynols）」（登録商標）シリーズ）、エトキシシラ化第一アルコール（例えばシェル（Shell）製の「ネオドール（Neodol）」（登録商標）シリーズ）および第二アルコール（例えばユニオンカーバイド（Union Carbide）製の「タージトール（Tergitol）」（登録商標）シリーズ）、スルホスクシネート（例えばサイテック（Cytec）製の「アエロゾル（Aerosol）」（登録商標）シリーズ）、オルガノシリコン（例えばウィットコ（Witco）製の「シルウェット（Silwet）」（登録商標）シリーズ）およびフルオロ界面活性剤（例えば本願特許出願人製の「ゾニル（Zonyl）」（登録商標）シリーズ）が挙げられる。

10

#### 【0037】

添加されるグリコールエーテルおよび1, 2 - アルカンジオールの量は適切に決定されなければならないが、インクの全重量を基準にして典型的には約1 ~ 約15重量%、より典型的には約2 ~ 約10重量%の範囲内である。界面活性剤は、インクの全重量を基準にして典型的には約0.01 ~ 約5%、好ましくは約0.2 ~ 約2%の量で用いてもよい。

20

#### 【0038】

##### （ポリマーラテックス）

本明細書で用いられるラテックスという用語は、ビヒクルに分散されるポリマー粒子を意味する。ラテックスは、時には「エマルジョンポリマー」と呼ばれる。ラテックスは、ポリマー自体の一部（内部安定剤）または乳化剤などの別個の化学種（外部安定剤）であることが可能である安定剤によって分散液に至るまで安定化される。

#### 【0039】

本発明のラテックスポリマーは塩素化ブタジエンモノマーよりなる。好ましくは、塩素化ブタジエンモノマーは、2 - クロロブタジエン（「クロロプレン」）、1 - クロロブタジエン、2, 3 - ジクロロブタジエンおよびそれらの混合物から選択される。最も好ましい塩素化モノマーはクロロプレンである。ポリマーは、重量基準で好ましくは少なくとも10%、より好ましくは少なくとも30%、最も好ましくは少なくとも50%の塩素化ブタジエンを含有する。

30

#### 【0040】

ポリクロロプレン液体分散液またはラテックスは、「バイブレン（Bayprene）」（バイエル（Bayer））、「デンカ・クロロプレン（Denka-Chloroprene）」（電気化学工業（Denki-Kagaku Kogyo））、「ブタクロール（Butaclor）」（ディスタジル（Distugil））、「ネオプレン（Neoprene）」（デュポン・ダウ・エラストマーズ（DuPont Dow Elastomers））、「スキブレン（Skyprene）」（東曹（Tosoh））、「ショーブレン（Shoprene）」（昭和電工（Showa Denko））を含む多くの商品名で販売され、他の変種は、中国、アメリカおよびロシアから入手できる。

40

#### 【0041】

市販されているラテックスは約0.02 ~ 3マイクロメートルの範囲内の中央粒子サイズを有する。本発明のために、中央粒子サイズは、好ましくは1マイクロメートル未満、より好ましくは5マイクロメートル未満、最も好ましくは約0.03 ~ 0.3マイクロメートルの範囲内であるのがよい。

#### 【0042】

これらのラテックスに関するポリマー合成は、標準ラジカル開始剤、連鎖移動開始剤お

50

よび界面活性剤による乳化重合条件下で行うことが可能である。ドデシルメルカプタンおよび硫黄などの連鎖移動剤は、分子量、分岐およびゲル含有率を制御するために用いられる。分子量 (Mw) は、典型的には 100,000 から 1,000,000 g/mol を上回る範囲内である。% 転化率もゲル含有率を限定するために制御される。

#### 【0043】

塩素化ブタジエンの反応性は、殆どのビニルモノマーまたはアクリルモノマーの反応性の数倍であり、非塩素化モノマーとの共重合を困難にする。しかし、ルイス酸錯化剤の添加は、塩素化ブタジエンとブタジエン、イソプレン、ジメチルブタジエン、アクリロニトリル、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸およびそれらのエステルなどの殆どのモノマーとの共重合を可能にすることができる。

10

#### 【0044】

本発明において用いられるラテックスポリマーは、ポリマー配座から生じる結晶度を示す傾向がある。ポリクロロプレンの配座は、例えば重合温度と反比例して増加する規則性を有する主として 1,4-トランスである。-150 での重合によりほぼ 100% の 1,4-トランスポリマーを得ることが可能である一方で、殆どの商用ポリクロロプレンは 0 ~ -40 で合成され、90% の 1,4-トランス配座を含む。この高い構造規則度は、未硬化樹脂においてさえ使用できる強度および硬化樹脂における高い引張強度に変換する応力誘発結晶化および 10% までの結晶度をもたらす。結晶度および結晶化速度は、少ない% のコモノマーの導入によっても制御してよい。本発明に関して、より高い結晶度レベルは、改善された耐摩耗性およびより良好な耐クロック性ならびに耐洗浄性につながる。

20

#### 【0045】

ポリマーラテックスは、ポリマー固形物基準で、インクの全重量を基準にして一般には約 0.5 ~ 約 30 重量% の範囲内、より典型的には約 1 ~ 約 20 重量% の範囲内で用いられる。

#### 【0046】

(他の原料)

上述したように挙げられた顔料、ビヒクルおよびポリマー成分に加えて、当業者に周知されているような他の原料を添加して性能を最適化することが可能である。こうした他の原料は、こうした他の原料がインクの安定性および噴射性を妨げない範囲でインクジェットインクに配合してもよい。その範囲は、日常的な実験によって容易に決定することが可能である。

30

#### 【0047】

微生物の成長を抑制するために殺虫剤を用いてもよい。

#### 【0048】

エチレンジアミン四酢酸 (EDTA)、イミノ二酢酸 (IDA)、エチレンジアミンジ (o-ヒドロキシフェニル酢酸) (EDDHA)、ニトリロ三酢酸 (NTA)、ジヒドロキシエチルグリシン (DEG)、トランス-1,2-シクロヘキサジアミン四酢酸 (CyDTA)、ジエチレントリアミン-N,N,N',N'-五酢酸 (DTPA) およびグリコールエーテルジアミン-N,N,N',N'-四酢酸 (GEDTA) およびそれらの塩などの金属イオン封鎖剤 (またはキレート剤) を含めるのは、例えば重金属不純物の有害な作用を排除するために有利な場合がある。

40

#### 【0049】

滴速度、小滴の分離長さ、滴サイズおよびストリーム安定性は、インクの表面張力および粘度によって大幅に影響を受ける。インクジェットインクは、25 で典型的には約 20 ダイン/cm ~ 約 70 ダイン/cm の範囲内の表面張力を有する。粘度は 25 で 30 cP ほどに高いことが可能であるが、典型的には多少より低い。インクは、噴出条件およびプリントヘッド設計に調節される物理的特性を有する。インクは、インクジェット装置において著しい程度に目詰まりしないように長期間にわたって優れた貯蔵安定性を有するのがよい。更に、インクは、インクが接触することになるインクジェット印刷デバイスの

50

部品を腐食させるべきでなく、本質的に無臭で無毒であるべきである。

【 0 0 5 0 】

本発明のラテックスポリマーは高い固形物含有率でさえも低い粘度を提供する傾向がある。この特性は、より低い粘度を必要とするプリントヘッドのためにインクを配合する時に特に有利であることが可能である。特定のいかなる粘度範囲にもプリントヘッドにも限定されないけれども、本発明インクの粘度 ( 2 5 ) は、有利には約 1 0 c p s 未満、約 8 c p s 未満でさえあることが可能である。

【 0 0 5 1 】

( インクセット )

本発明によるインクセットは、好ましくは、インクの少なくとも 1 種が  
上述したような

10

( a ) 顔料着色剤

( b ) 水性ビヒクルおよび

( c ) ラテックスポリマー添加剤

を含む水性インクジェットインクであるシアン ( C )、マゼンタ ( M ) およびイエロー ( Y ) などの少なくとも 3 種の異なる着色インク、好ましくは少なくとも 4 種の異なる着色インク ( C M Y およびブラック ( K ) など) を含む。

【 0 0 5 2 】

インクセットの他のインクも好ましくは水性インクであり、着色剤としての染料、顔料またはそれらの組み合わせを含有してもよい。こうした他のインクは、一般的な意味で当  
業者に周知されている。

20

【 0 0 5 3 】

好ましくは、少なくとも 3 種の異なる着色インクは C、M および Y を含み、ここで、前記 C M Y の各々は個々に上の成分 ( a )、( b ) および ( c ) を含む。また、4 種のインクが存在するなら、4 種のインクは好ましくは K を含む。

【 0 0 5 4 】

( 基材 )

本インク組成物およびインクセットは、織物基材上に印刷するために特に有利である。

【 0 0 5 5 】

本発明において有用な織物には、コットン、ウール、ナイロンおよびポリエステルなら  
びにそれらのブレンドが挙げられるが、それらに限定されない。織物の最終形態には、布  
地、被服；ならびにカーペットおよび椅子張り生地などの室内装備品などが挙げられるが、それらに限定されない。織物は、天然材料および合成材料ならびにそれらのブレンドを  
含むことが可能であり、当該技術分野で知られているように処理または未処理であることが可能である。

30

【 0 0 5 6 】

織物が一旦印刷されると、織物は、好ましくは、前に援用した米国特許公報 ( 特許文献  
9 ) で開示されたように高温および高圧で溶融される。

【 0 0 5 7 】

一般に、上限温度は、印刷対象の特定の織物の許容範囲によって決定される。下限温度  
は、耐久性の所望レベルを達成するために必要とされる熱の量によって決定される。一般  
に、溶融温度は、少なくとも約 8 0 、好ましくは少なくとも約 1 0 0 、より好ましく  
は少なくとも約 1 4 0 、最も好ましくは少なくとも約 1 6 0 である。

40

【 0 0 5 8 】

改善されたクロックを達成するために必要とされる溶融圧力は非常に僅かであることが  
可能である。従って、圧力は、約 3 p s i、好ましくは少なくとも約 5 p s i、より好ま  
しくは少なくとも約 8 p s i、最も好ましくは少なくとも約 1 0 p s i であることが可能  
である。約 3 0 p s i およびそれ以上の圧力はクロックに追加的利点を与えないと思われ  
るが、こうした圧力を排除しない。

【 0 0 5 9 】

50

溶融の持続期間（印刷された織物が所望の温度で圧力下にある時間の量）は、特に決定的に重要であるとは見られなかった。溶融操作の時間の大部分は、一般にプリントを所望の温度に至るまでもっていくことを含む。一旦プリントがその温度に完全に至ると、圧力下にある時間は短い（秒）ことが可能である。

#### 【実施例】

##### 【0060】

（分散剤1のためのマクロモノマーの調製）

以下の手順を用いて、マクロモノマーであるエトキシトリエチレングリコールメタクリレート - c o - メタクリル酸（15.0 / 85.0 重量%）を調製した。

##### 【0061】

温度計、スターラー、添加漏斗、還流コンデンサおよび反応物上で窒素シールを維持する手段が装着された3リットルフラスコにイソプロパノール（530.5グラム）、アセトン（77.5グラム）、メタクリル酸（70.1グラム）およびエトキシトリエチレングリコールメタクリレート（12.4グラム）の混合物を投入した。混合物を還流温度に加熱し、約20分にわたり還流させた。その後、ジアクアビス（ボロンジフルオロジフェニルグリオキシマト）コバルト（II）、CO（DPG-BF-2）（0.1035グラム）、2,2'-アゾビス（メチルブチロニトリル）（本願特許出願人による「バゾ（Bazo）」（商標）67）（0.78グラム）およびアセトン（21.5グラム）の溶液を添加した。その後、反応混合物を約72の還流温度で保持しつつ、メタクリル酸（280.1グラム）およびエトキシトリエチレングリコールメタクリレート（49.4グラム）よりなる第1の溶液ならびにCO（DPG-BF-2）（0.1035グラム）、「バゾ（Bazo）」（商標）67）（4.5グラム）およびアセトン（47.5グラム）よりなる第2の溶液の2種の溶液を同時に添加した。第1の溶液の添加を4時間で完了し、第2の溶液の添加を90分で完了した。第2の溶液の添加を完了した時、CO（DPG-BF-2）（0.041グラム）、「バゾ（Bazo）」（商標）52）（2.30グラム）およびアセトン（40.5グラム）よりなる新たな溶液の添加を開始し、75分で完了した。

##### 【0062】

添加の過程全体を通して反応混合物を還流温度で保持しつつ、CO（DPG-BF-2）（0.062グラム）、「バゾ（Bazo）」（商標）52）（2.30グラム）およびアセトン（40.5グラム）を含む最終溶液を75分にわたって添加した。還流をもう1時間にわたり続け、溶液を室温に冷却した。

##### 【0063】

得られたマクロモノマー溶液は透明で薄い溶液であり、約34.8%の固形物含有率を有していた。マクロモノマーは、15%のエトキシトリエチレングリコールメタクリレートおよび85%のメタクリル酸（重量%）を含み、標準としてポリメチルメタクリレートを用いてメチル化マクロモノマーサンプルについてゲル透過クロマトグラフィ（GPC）によって測定した時、3,330の重量平均分子量および1,980の数平均分子量を有していた。

##### 【0064】

（分散剤1の調製）

これは、前述したマクロモノマーからのグラフトコポリマーであるフェノキシエチルアクリレート - g - エトキシ - トリエチレングリコールメタクリレート - c o - メタクリル酸、61.6 / 5.8 / 32.6 重量%の調製を実証している。

##### 【0065】

温度計、スターラー、添加漏斗、還流コンデンサおよび反応物上で窒素シールを維持する手段が装着された500mLフラスコにマクロモノマー（114.9グラム）と2-ピロリドン（20.0グラム）の混合物を投入した。混合物を還流温度に加熱し、約10分にわたり還流させた。t-ブチルペルオキシピバレート（「ルパーゾル（Lupersol）」（商標）11、ペンシルバニア州フィラデルフィアのエルフ・アトケム（Elf

10

20

30

40

50

A t o c h e m ( P h i l a d e l p h i a , P A ) ) ( 0 . 6 7 グラム ) およびアセトン ( 1 0 . 0 グラム ) を含有する溶液を添加した。その後、反応混合物を約 7 0 ~ 7 1 の還流温度で保持しつつ、フェノキシエチルアクリレート ( 6 4 . 2 グラム ) および 2 - ピロリドン ( 2 0 . 0 グラム ) よりなる第 1 の溶液ならびに「ルパーゾル ( L u p e r s o l ) 」 ( 商標 ) 1 1 ( 2 . 6 7 グラム ) およびアセトン ( 2 0 . 0 グラム ) よりなる第 2 の溶液の 2 種の溶液を 3 時間にわたり同時に反応器に添加した。この添加後、反応混合物をもう 1 時間にわたり還流させた。その後、「ルパーゾル ( L u p e r s o l ) 」 ( 商標 ) 1 1 ( 0 . 6 7 グラム ) およびアセトン ( 2 0 . 0 グラム ) よりなる最終溶液を一回で添加した。反応混合物をさらに 2 時間にわたり約 6 5 で還流させた。約 9 9 . 8 g の揮発分を集めるまで混合物を蒸留した。その後、1 0 5 . 0 g の 2 - ピロリドンを添加して、2 3 8 . 0 g の 4 3 . 3 % ポリマー溶液をもたらした。 10

【 0 0 6 6 】

グラフトコポリマーは、標準としてポリメチルメタクリレートを用いてメチル化サンプルについてゲル透過クロマトグラフィ ( G P C ) によって測定した時、1 8 , 8 0 0 の重量平均分子量および 8 , 8 1 0 の数平均分子量を有していた。

【 0 0 6 7 】

( ブラックコンセントレートの調製 )

ブラック分散液コンセントレートを以下の手順により調製した。原料 ( i ) 5 7 . 8 3 重量部 ( p b w ) の脱イオン水、( i i ) 2 1 . 6 7 p b w の分散剤 1 および ( i i i ) 2 . 5 p b w のジメチルエタノールアミンをよく混合する。カーボンブラック顔料 ( 1 8 p b w ) を徐々に添加する。バッチを粉碎のためにミル内で循環した。その後、粉碎した分散液をインクの製造に際して最終用途のために 1 5 重量 % の顔料に希釈した。1 5 重量 % 分散液は、1 2 c p s のブルックフィールド粘度、7 . 8 の p H、7 7 n m の中央粒子サイズ 20 の特性を有していた。

【 0 0 6 8 】

( ポリマーラテックス ( 結合剤 ) )

「ネオプレン ( N e o p r e n e ) 」ラテックス 1 1 5 ( デュポン・ダウ・エラストマーズ ( D u P o n t D o w E l a s t o m e r s ) ) はクロロプレンと約 2 . 8 % のメタクリル酸のエマルジョンコポリマーであって、0 . 3 マイクロメートルの中央粒子サイズ、低い結晶度 ( 約 2 % ) および低いゲルフракション ( 2 0 % ) を有するコポリマー 30 である。

【 0 0 6 9 】

「ネオプレン ( N e o p r e n e ) 」ラテックス 7 5 0 ( デュポン・ダウ・エラストマーズ ( D u P o n t D o w E l a s t o m e r s ) ) はクロロプレンと 2 , 3 - ジクロロ - 1 , 3 - ブタジエンのエマルジョンコポリマーであって、0 . 1 2 マイクロメートルの平均粒子サイズ、低い結晶度 ( 約 2 % ) および中程度のゲルフракション ( 6 0 % ) を有するコポリマーである。

【 0 0 7 0 】

「ネオプレン ( N e o p r e n e ) 」ラテックス 6 7 1 A ( デュポン・ダウ・エラストマーズ ( D u P o n t D o w E l a s t o m e r s ) ) はクロロプレンのエマルジョンホモポリマーであって、0 . 2 1 マイクロメートルの平均粒子サイズ、中程度の結晶度 ( 約 5 % ) および中程度のゲルフракション ( 4 0 % ) を有するホモポリマーである。 40

【 0 0 7 1 】

「アクリルラテックス」 ( 比較結合剤 ) は、前に援用した米国特許公報 ( 特許文献 1 ) の実施例の顔料化繊維物インクのために記載された「分散結合剤」と同じであった。

【 0 0 7 2 】

( インクの調製 )

以下の処方による原料を混合することによりインクを調製した。最終 p H をジメチルエタノールアミンで 7 . 5 ~ 8 . 5 に調節した。

【 0 0 7 3 】

【表 1】

インク 1 - 原料	量(g)
ブラックコンцентレート(15%顔料)	35.6
Neoprene 750 液体分散液(固形物 49%)	21.1
グリセロール	6.88
ジブロピレングリコールモノメチルエーテル	6.25
Liponics <sup>®</sup> EG-1	9.38
Dynol <sup>®</sup> 604	0.50
Proxel <sup>®</sup> GXL	0.25
水	45.4
粘度 (cPs)	6.0
表面張力 (ダイン/cm)	29.4

【 0 0 7 4 】

【表 2】

インク 2 - 原料	量 (g)	
ブラックコンцентレート (15% 顔料)	35.44	
Neoprene 671A 液体分散液 (固形物 49%)	17.44	
グリセロール	6.88	
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	6.25	
Liponics® EG-1	9.38	
Dynol® 604	0.5	10
Proxel® GXL	0.25	
水	48.92	
粘度 (cPs)	5.8	
表面張力 (ダイン/cm)	28.5	
インク 3 - 原料 (比較)	量 (g)	
ブラックコンцентレート (15% 顔料)	35.5	
アクリルラテックス (35%)	30.22	20
グリセロール	6.88	
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	6.25	
Liponics® EG-1	9.38	
Dynol® 604	0.50	
Proxel® GXL	0.25	
水	36.42	
粘度 (cPs)	7.3	
表面張力 (ダイン/cm)	29.5	
インク 4 - 原料	量 (g)	30
ブラックコンцентレート (15% 顔料)	280.53	
Neoprene 115 液体分散液 (固形物 49%)	213.54	
グリセロール	80	
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	30	
エチレングリコール	110.22	
Surfynol® 104E	4	
Silwet® L-77	2	
Proxel GXL	2	40
水	277.71	
粘度 (cPs)	8.1	
表面張力 (ダイン/cm)	28.4	

## 【 0 0 7 5 】

前の実施例で用いられた市販材料は、エアー・プロダクツ (Air Products) 製の「ダイノール (Dynol)」(登録商標) 604 界面活性剤および「サーフィノール (Surfynol)」(登録商標) 104E 界面活性剤、ウィトコ (Witco) 50

製の「シルウェット (Silwet)」(登録商標) L-77 界面活性剤、リポ・コーポレーション (Lipo Corporation) 製の「リポニックス (Liponics)」(登録商標) EG-1 エトキシシル化グリセロールおよびアベシア (Avecia) 製の「プロキセル (Proxel)」(登録商標) GXL 殺虫剤である。

#### 【0076】

##### (耐クロック性)

AATCC クロックメータ、モデル CM-5 (イリノイ州シカゴのアトラス・エレクトリック・デバイセス・カンパニー (Atlas Electric Devices Company (Chicago, IL))) を用いて AATCC 法 8-1996 に準拠して摩擦に対する耐変色性 (耐クロック性) を決定した。白色試験布地見本をテストファブリックス (Testfabrics, Inc.) (ペンシルバニア州ウェストピットトン (West-Pittston, PA)) から得た。このカタログ項目番号は、スレッドカウント 80 × 84 の糊抜漂白コマ綿芝からの 2' × 2' クロック正方形である「クロック (CLOCK)」2 として記載されていた。クロックメータのアームは、クロック動作が 10.4 cm トラックに沿って起きるように最長ストローク長さを与える最外穴に固定した。合計で 10 ストロークに関して各ストロークについて、クロックフィンガーは 10.4 cm だけ後方におよび 10.4 cm だけ前方に動いた。クロック試験の前に最少で 4 時間にわたるプリントの状態調節を見込むために、すべてのサンプルを 70 ° F / 65 % RH で別個に吊すか、または置いた。試験布地を乾かして (ドライクロック) および試験布地を脱イオン水で湿らせて (ウェットクロック) 耐クロック性を決定した。

#### 【0077】

クロックを 0 ~ 5 の尺度で採点する。5 は最も望ましく、摩擦色落ちを示さない。「ミノルタ (Minolta)」3600D (デスクトップ装置または携帯装置) および「スペクトラマッチ (Spectramatch) PC プログラムを用いて数値クロック評点を分光分析で決定した。報告したクロックデータは、カラーインデックス ISO 105-AO4 法に準拠して計算された「ミノルタ (Minolta)」/「スペクトラマッチ (Spectramatch) パッケージからの AO4 値に対応する。3 / ドライおよび 2 / ウェットの最少クロック評点は商業用途のために一般に必要とされる。4 / ドライおよび 3 / ウェットのより高いクロック評点は、伝統的スクリーン印刷法から得ることができる値に匹敵するためにより好ましい。

#### 【0078】

##### (耐洗浄性)

洗濯に対する色耐久性 (耐洗浄性) は、促進 AATCC 法 61-1996 3A および 2A 試験方法に準拠して決定した。2A 法は、温暖設定 (38 / 100 ° F) での 5 回の商用機洗濯または家庭用機洗濯を模擬するのに対して、3A 法は、5 回の商用 (49 / 120 ° F) 洗濯または高温設定 (60 / 140 ° F) での家庭用洗濯と同等である。

#### 【0079】

耐洗浄性評点は、洗浄後のサンプルの退色に基づく。5 の評点は退色がないことを表し、1 の評点は、サンプルが白色に本質的に洗浄されたことを表す。報告した耐洗浄性評点は、カラーインデックス ISO 105-AO4 法に準拠して計算されている「ミノルタ (Minolta)」/「スペクトラマッチ (Spectramatch) パッケージからの AO3 値に対応する。商業的な要件は用途によって異なるけれども、インクは、2A と 3A の両方の耐洗浄性試験のために少なくとも 3 の評点、より好ましくは 2A 耐洗浄性のために少なくとも 4、最も好ましくは 2A と 3A の両方の耐洗浄性のために少なくとも 4 の評点を提供するのがよい。

#### 【0080】

##### (実施例 1)

「デュポン (DuPont)」2020 テキスタイルプリンタを用いて、インク 4 の固体ブロック (100 % 被覆範囲) を 419 コットン上に印刷した。比較として、市販され

ている本願特許出願人の「アーティストリ ( A r t i s t r i ) 」 ( 登録商標 ) ピグメントブラック織物インクの固体ブロックを「デュポン ( D u P o n t ) 」インクジェット 3 2 1 0 プリンタで印刷した。1 6 0 および 1 0 p s i の圧力で 1 分にわたり溶融させることにより、画像形成された領域を後処理した。後処理されたサンプルに関する耐クロック性試験および耐洗浄性試験の結果を以下で表にまとめている。データは、「アーティストリ ( A r t i s t r i ) 」 ( 登録商標 ) 商用インクと比較して本発明インクに関するウェット耐クロック性および耐洗浄性の大幅な改善を実証している。

【 0 0 8 1 】

【表 3】

10

インク	ドライ クロック	ウェット クロック	2A 耐洗浄性	3A 耐洗浄性
インク 4	5	3.5	4.5	4.0
Artistri® ピグメントブラック	4.5	2.5	3.5	2.5

【 0 0 8 2 】

( 実施例 2 )

高速引落ツール ( ガードナー ( G a r d n e r ) 製 ) 上で # 7 ロッドを用いて、インク 1、2 および 3 の固体ブロックを 4 3 9 コットン上に被覆した。1 6 0 および 1 0 p s i の圧力で 1 分にわたり溶融させることにより、サンプルを後処理した。サンプルの耐クロック性試験および耐洗浄性試験の結果を以下で表にまとめている。データは、インク 3 と比較して本発明インク 1 および 2 に関する大幅により高いドライクロックを実証している。

20

【 0 0 8 3 】

【表 4】

インク	ドライクロック	ウェットクロック
インク 1	4.5	2.5
インク 2	4.5	2.0
インク 3 (比較)	3.0	2.0

30

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		US2004/025669
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 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) IPC 7 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		
<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	DE 101 05 238 A (LANGHALS HEINZ) 14 August 2002 (2002-08-14) the whole document	1-13
X	US 5 981 773 A (VON UNOLD PETRA CHRISTA ET AL) 9 November 1999 (1999-11-09) the whole document	1-13
X	DE 195 12 773 A (LANGHALS HEINZ DR) 10 October 1996 (1996-10-10) the whole document	1-13
Y	US 6 548 571 B1 (FU MIN-HONG ET AL) 15 April 2003 (2003-04-15) the whole document	1-13
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*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)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>*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</p> <p>*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</p> <p>*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.</p> <p>*G* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
7 October 2004	15/10/2004	
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  Glomm, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

US2004/025669

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 101 61 609 A (CLARIANT GMBH) 26 June 2003 (2003-06-26) the whole document	1-13
Y	WO 01/83626 A (BELLAS THOMAS M ; CREANOVA INC (US)) 8 November 2001 (2001-11-08) the whole document	1-13
Y	US 6 498 202 B1 (SUTHAR AJAY K ET AL) 24 December 2002 (2002-12-24) the whole document	1-13
Y	US 2003/105187 A1 (IIJIMA HIROTAKA) 5 June 2003 (2003-06-05) the whole document	1-13

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

US2004/025669

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10105238	A	14-08-2002	DE 10105238 A1	14-08-2002
US 5981773	A	09-11-1999	DE 19700990 A1	16-07-1998
			AU 729773 B2	08-02-2001
			AU 5861698 A	07-08-1998
			CZ 9902461 A3	17-11-1999
			WO 9831678 A1	23-07-1998
			EP 1019388 A1	19-07-2000
			JP 2001509172 T	10-07-2001
DE 19512773	A	10-10-1996	DE 19512773 A1	10-10-1996
US 6548571	B1	15-04-2003	NONE	
DE 10161609	A	26-06-2003	DE 10161609 A1	26-06-2003
			WO 03052000 A1	26-06-2003
WO 0183626	A	08-11-2001	AU 5926901 A	12-11-2001
			EP 1282671 A1	12-02-2003
			WO 0183626 A1	08-11-2001
			US 2003167259 A1	04-09-2003
US 6498202	B1	24-12-2002	AU 1817801 A	25-06-2001
			EP 1268585 A1	02-01-2003
			TW 572975 B	21-01-2004
			WO 0144326 A1	21-06-2001
US 2003105187	A1	05-06-2003	EP 1074589 A1	07-02-2001
			JP 2001106951 A	17-04-2001

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード ( 参考 )  
**D 0 6 P 5/00 (2006.01)** D 0 6 P 5/00 1 1 1 A

(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, IT, LU, MC, 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 シー・チャド ロバーツ  
 アメリカ合衆国 1 9 8 0 8 デラウェア州 ウィルミントン ファーガソン ドライブ 2 1 3  
 2

F ターム ( 参考 ) 2C056 EA13 FC02  
 2H186 AA01 AB13 DA17 FA18 FB08 FB11 FB16 FB17 FB18 FB25  
 FB29 FB48 FB54  
 4H057 AA01 AA02 BA15 CA03 CB08 CC02 DA01 DA34 GA06 GA08  
 4J039 AD15 BE01 BE22 BE28 CA06 EA36 FA03 GA24