

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-314698

(P2005-314698A)

(43) 公開日 平成17年11月10日(2005.11.10)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

**C09D 11/00**  
**B41J 2/01**  
**B41M 5/00**  
**// C07C 231/02**  
**C07C 231/08**

F 1

C09D 11/00  
B41M 5/00 A  
B41M 5/00 E  
B41J 3/04 101Y  
B41J 3/04 101Z

テーマコード(参考)

2C056  
2H186  
4H006  
4J039

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-123898 (P2005-123898)  
(22) 出願日 平成17年4月21日 (2005.4.21)  
(31) 優先権主張番号 04076260.1  
(32) 優先日 平成16年4月28日 (2004.4.28)  
(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 593016732  
オセーテクノロジーズ ビーブイ  
オランダ国 5914 シーシー ヴェン  
ロ セイント ウルバヌスヴェーク 43  
番地  
(74) 代理人 100070150  
弁理士 伊東 忠彦  
(74) 代理人 100091214  
弁理士 大貫 進介  
(74) 代理人 100107766  
弁理士 伊東 忠重  
(72) 発明者 ヨハネス ハー アー キュイペル  
オランダ国, 5971 アーアー グリュ  
ッベンフォルスト ブルフ・ファン・ケン  
ペントラート 21

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アルキルケテン二量体から誘導された担体を有する熱溶融型インク

## (57) 【要約】

【課題】 新規な熱溶融型インクを提供する。

【解決手段】 熱溶融型インクは、着色剤、結合剤、並びに、アルコール、アミン、メルカプタン、カルボン酸、カルボキサミド、及びアンモニアより選択される反応物とC6-C24のアルキルケテンの二量体を反応させることによって得られる担体を少なくとも含む。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

着色剤、  
自由選択の結合剤、及び、  
アルキルケテンの二量体を、反応性の水素原子を有する化合物を含む非水の反応物と反応させることによって得られる担体  
を含む熱溶融型インク。

## 【請求項 2】

前記担体は、アルコール、アミン、メルカプタン、カルボン酸、カルボキサミド、及び  
アンモニアより選択される反応物と前記アルキルケテンの二量体を反応させることによつ  
て得られる、請求項 1 に記載の熱溶融型インク。 10

## 【請求項 3】

前記担体は、



I ) 及び



並びに  
それらの混合物より選択され、

$X_1$  、  $X_2$  、 及び  $X_3$  は、 O 、 SH 、 NR<sub>7</sub> 、 及びオキシカルボニル [ C ( = O ) - O ] より独立に選択され、 20

$R_1$  は、 C 1 - C 5 0 のアルキル又はアルコキシアルキル、 C 7 - C 2 0 のアルカリール、 C 5 - C 2 0 のシクロアルキル、アビエチル、及びヒドロアビエチルより選択され、

$R_7$  は、 H 、 C 1 - C 3 0 のアルキル、及び C 1 - C 3 0 のアシルより選択され、

$R_2$  、  $R_3$  、  $R_5$  、  $R_6$  、  $R_8$  、 及び  $R_9$  は、 C 1 - C 5 0 のアルキル又はアルコキシアルキル、 C 7 - C 2 0 のアルカリール、 C 5 - C 2 0 のシクロアルキル、及び C 5 - C 2 0 のアルケニルより独立に選択され、

$R_4$  は、 C 2 - C 2 0 のアルキレン又はアルコキシアルキレン、 C 7 - C 2 0 のアルカリレン、シクロヘキシレン、 C 8 - C 2 0 のモノ又はジアルキレンシクロヘキシレン、ビフェニレン、フェニレンオキシフェニレン、及び(ビスフェニレン)アルキレンより選択され、 30

該アルキル基及び該アルキレン基の各々は、分岐の又は分岐でない、飽和又は不飽和のアルキル及びアルキレン基であってもよい、請求項 1 又は 2 に記載の熱溶融型インク。

## 【請求項 4】

$R_3$  は、 C 6 - C 2 4 のアルキルである、請求項 3 に記載の熱溶融型インク。

## 【請求項 5】

$R_4$  は、エチレン、シクロヘキシレン、シクロヘキシル - 1 , 3 - ビスマチレン、及びシクロヘキシル - 1 , 4 - ビスマチレンより選択される、請求項 3 又は 4 に記載の熱溶融型インク。

## 【請求項 6】

少なくとも着色剤及び自由選択で結合剤をさらに含む熱溶融型インクを作るための、アルキルケテンの二量体を、反応性の水素原子を有する化合物を含む非水の反応物と反応させることによって得られる担体の使用。 40

## 【請求項 7】

受容性の要素を熱溶融型インク組成物で印刷する方法であつて、

該インクを、それが液体である温度より上まで加熱すること、

受容性の要素へ該液体のインクを画像様に転写すること、

自由選択で、該インクを、媒介物の要素を介して、該受容性の要素へ転写すること  
を含む方法において、

請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の熱溶融型インク組成物が、使用されることを特  
徴とする方法。 50

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、少なくとも、着色剤、自由選択の結合剤、及び担体を含む熱溶融型インクに、熱溶融型インクを作るための前記担体の使用に、並びに、インクを、それが液体である温度より上まで加熱するステップ及び受容性の要素へ液体のインクを画像様に転写するステップを含む前記熱溶融型インク組成物で受容性の材料を印刷する方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

一般的に、熱溶融型インクは、周囲温度で固相にあるが、インクジェット印刷デバイスの高められた動作温度で液相に存在する。ジェットの動作温度では、液体のインクの滴が、印刷デバイスから噴射されると共に、インクの滴が、印刷媒体の表面又は中間の転写の表面に接触するとき、それらは、凝固したインクの滴の所定のパターンを形成するために、直ちに凝固する。

## 【0003】

それらは、使用することが容易であると共に安全である。それらを、一般に、イエロー、マゼンタ、シアン、及びブラックのインクの固体の棒の形態で、使用者がプリンターに容易に装填することができる。プリンターの内部で、これらのインクは、多くの開口部を有する印刷ヘッドにおいて、高められた温度で溶融させられ、その開口部を通じて、溶融したインクが、紙又はオーバーヘッドの透明度フィルムのような、所望の媒体の基体上へ噴出されることになる。あるいは、溶融したインクを、回転するドラムへ転写してもよく、そして、基体へ転写してもよい。インクが、基体上で冷却すると、それは、所定の画像を形成するために、再度凝固する。この再度の凝固の工程、又は熱溶融は、瞬間的であると共に、このように、印刷された乾燥した画像は、プリンターから離れる際に作られると共に、使用者には直ちに利用可能である。

## 【0004】

熱溶融型の印刷インクを使用する熱溶融型の印刷方法は、例えば、80 Shore Aよりも小さい硬度を有するエラストマーが、使用され、0.15 W / m Kよりも大きい熱伝導係数を有すると共に、10 %よりも少ないインクの吸収及び0.3よりも小さい損失係数（タンデルタ）を有する方法を開示する、特許文献1に記載されている。

## 【0005】

熱溶融型インクは、一般に、熱溶融型インクの担体の組成物を含み、その組成物は、少なくとも一つの相溶性の熱溶融型インクの着色剤と組み合わせられる。担体の組成物は、一般に、樹脂、脂肪酸アミド、及び樹脂から誘導された材料で構成されてきた。また、可塑剤、ワックス、酸化防止剤などを、担体の組成物に加えてきた。一般に、使用される樹脂は、水に不溶性であると共に、担体の組成物は、用いられる噴出させる温度で揮発性である構成成分を含有しない。また、これらの担体の構成成分は、時間と共に及び/又は高められた温度の条件下でそれらの化学的な同一性を失わないために、化学的に安定であるべきである。従来の担体は、特許文献2に開示されるような脂肪族アミド又は特許文献3に開示されるようなイミドである。

## 【0006】

好ましくは、着色した熱溶融型インクを、相溶性の着色剤の材料、好ましくは減法原色の着色剤と、上述したインクの担体の組成物を組み合わせることによって、形成することになる。減法原色で着色した熱溶融性インクは、四つの色素の成分、すなわち、シアン、マゼンタ、イエロー、及びブラックを含む。

## 【0007】

熱溶融性インク用の担体は、好ましくは、結晶化の温度より下の温度で溶解性を有さない又は低い溶解度を有すると共に、融点より上の温度で、ある溶剤における溶解度を有する。さらに、担体は、好ましくは、ゴム（状）の媒介物を介してインクジェットの過程を管理するために、様々な量又は種類の結晶化した担体を使用することによって調節するこ

10

20

30

40

50

とができる降伏応力を有する。オクタデカンアミド、ステアリル＝ステアラミドなどを含む脂肪酸アミドのような、ここより上で述べた従来の熱溶融型インクが、熱安定性の欠如を示し、その熱安定性は、酸化防止剤の添加を必要とすることが、知られている。これらの従来のインクは、好ましくない柔軟なワックス様の性質をさらに有し、その性質は、それらを汚れ得るものにする。

【特許文献1】欧州特許出願公開第1378357号明細書

【特許文献2】米国特許第5,372,852号明細書

【特許文献3】米国特許第6,322,624号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0008】

従って、より硬いものであると共に改善された固有の強さを有する、従って、汚れ得るものではない、ここより前に述べた不都合のない熱溶融型インクに対して相当な要望がある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

このために、好ましくは、アルコール、メルカタン、アミン、カルボン酸、カルボキサミド、及びアンモニア（又は、カルバミン酸アンモニウム若しくは炭酸アンモニウムのような、アンモニアを発生させる化合物）から選択される、反応性水素原子を有する化合物を含む非水反応物とアルキルケテンの二量体を反応させることによって得られる担体を使用することによって、改善された熱溶融型インクを作ることを見出した。非水は、この意味では、約10%未満の水を含むことを意味する。

20

【0010】

本担体は、インクの選択に自由度を与える。これは、インクがすでに多くの要件を満たす必要があるため、重要である。それは、インクジェットの印刷ヘッドにおいて処理することが可能でなければならない。それは、受容性の材料との十分な相互作用に入ることができなければならない。それは、（印刷された受容性の材料を、例えば、別のプリンターへの入力としてそれを使用することによって、急速に機械的な負荷にさらすことができるよう、）冷却の後に、十分に急速に硬くなければならない。それは、印刷された画像が、時間の経過で駄目にならないように、耐久性のあるものでなければならない。

30

【0011】

インクが、本発明に従う方法との組み合わせで、（100%までの）非常に良好な転写の歩留まり及び良好な画質を備えた間接的な印刷過程に帰着することが、見出されてきた。また、本発明は、このようなインク及び本発明に従う方法を適用することに適切なプリンターの組み合わせに関する。驚くべきことに、プリンターが、相対的に柔軟なエラストマーの表面を有する媒介物の要素を含有するという事実にも関わらず、この組み合わせが、非常に良好な印刷の結果に帰着することが、見出されてきた。

30

【0012】

媒介物の要素において使用されるエラストマーを、シリコーンゴム、フルオロシリコーンゴム、及びパフルオロボリエーテルゴムからなる群より選択することができる。この種のエラストマーは、先行技術から十分に周知である。これらの材料は、それらが、しばしば、本来良好な剥離性を有するように、低い表面張力を有する。本発明に従う方法で用いるための要件を満たすこれらのタイプの各々のエラストマーを得ることが、可能であることが、見出されてきた。また、これらのゴムを、それらを、本発明に従う方法で用いるために予め顕著に適切なものにする、熱的に安定な形態で得ることができる。

40

【0013】

本発明に従う方法で用いるための適切なエラストマーは、エラストマーの硬度を決定する、エラストマーの熱伝導係数を決定する、エラストマーのインクの吸収を決定する、エラストマーの損失係数を決定する、エラストマーの表面張力の極性の部分を決定することによって選択され、ここでエラストマーは、表面張力の極性部分が20mN/mまでであ

50

るとすれば、硬度が 80 Shore A 未満である、熱伝導係数が、0.15 W / m K よりも大きいものであるインクの吸収が 10 % 未満である、及び、損失係数が 0.3 未満であるように選択される。このような決定を、任意の所望の様式で実行することができる。例えば、パラメータを決定することが、それを見積もることによって可能であるかもしれない。例えば、パラメータの値が、あらゆる場合に本発明の制限内にあることが、使用される原料を基礎として演繹的に明確であるとすれば、それをパラメータの値の決定とみなすことができる。このように、正しい様式で作られたシリコーンゴムは、0.1 mN / m と 4 mN / m との間ににおける表面張力の極性部分を有することになる。本発明に従う担体を、従来の方法によって調製することができる。調製の適切な方法において、商業的に利用可能な脂肪酸が、例えば Kirk and Othmer, Vol. 13, pp. 875 - 893 (3rd Edition) の標準的なハンドブックに開示されるような、既知の方法で、アルキルケテンの二量体に変換される。また、多くのアルキルケテンの二量体は、Aquapel (登録商標) 及び Precis (商標) (両方とも、Hercules Powder Co. から) のような、商業的に利用可能なものである。アルキルケテンの二量体を、本発明に従う担体を得るために、例えば、モノ、ジ、トリ、などのアルコール、メルカプタン、アミン、酸、アミド、アンモニア、若しくは、アンモニアを発生させる化合物、又は、ヒドロキシアミンのような、混合した官能性を備えた化合物と反応させることができる。この過程は、スキーム

【0014】

【化1】

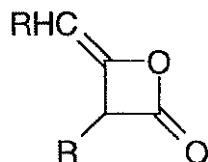
10

20

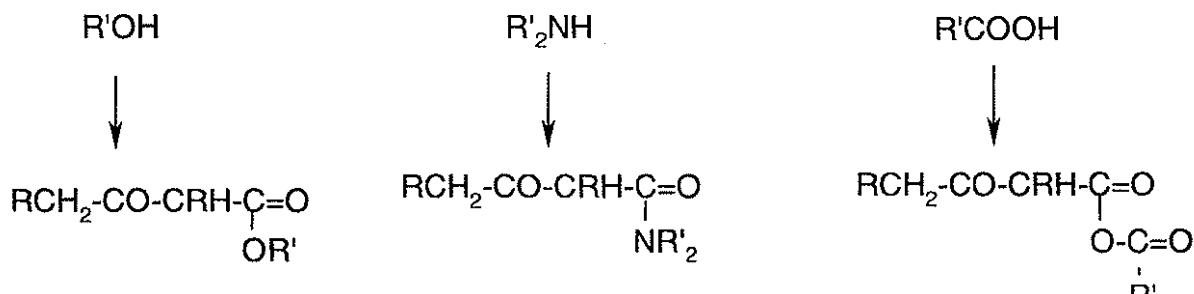
30

40

スキーム



+



で描かれる。

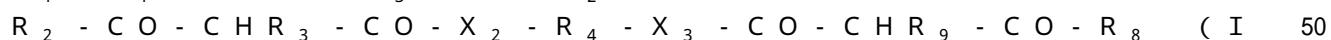
40

【0015】

反応物としてアンモニア又は(カルバミン酸アンモニアのような)アンモニアを発生させる化合物を使用するとき、アミドが得られる。本発明に従う適切な担体は、室温で少なくとも 5 N / mm<sup>2</sup>、好ましくは少なくとも 20 N / mm<sup>2</sup> の硬度、140 より下、好ましくは 100 より下の融点、及び、少なくとも 50 の結晶点を有する。担体は、低い粘度、好ましくは 130 で 15 ミリパスカル (mPa s) 未満を有するべきである。

【0016】

より好ましくは、担体は、



50

## I ) 及び

可能な副産物としての  $R_5 - CO - R_6$  (III) 並びに  
それらの混合物

より選択された式を有するが、ここで、

$X_1$ 、 $X_2$ 、及び $X_3$ は、O、SH、NR<sub>7</sub>、及びオキシカルボニル [C(=O)-O]より独立に選択され、

$R_1$ は、C1-C50のアルキル又はアルコキシアルキル、C7-C20のアルカリール(alkaryl)、C5-C20のシクロアルキル、アビエチル(abietyl)、及びヒドロアビエチル(hydroabietyl)より選択され、

$R_7$ は、H、C1-C30のアルキル、及びC1-C30のアシルより選択され、

$R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_8$ 、及び $R_9$ は、C1-C50のアルキル又はアルコキシアルキル、C7-C20のアルカリール、C5-C20のシクロアルキル、及びC5-C20のアルケニルより独立に選択され、

$R_4$ は、C2-C20のアルキレン又はアルコキシアルキレン、C7-C20のアルカリレン(alkylene)、シクロヘキシレン、C8-C20のモノ又はジアルキレンシクロヘキシレン、ビフェニレン、フェニレンオキシフェニレン、及び(ビスフェニレン)アルキレンより選択され、

ここで、アルキル基及びアルキレン基の各々は、分岐の又は分岐でない、飽和又は不飽和のアルキル及びアルキレン基であってもよい。

## 【0017】

上のスキームにおける好適な試薬は、メチル、エチル、(n-及びイソ-)プロピル、(n-、イソ-、s-、及びt-)ブチル、(n-、イソ-、t-など)ペンチル、(n-、イソ-、t-など)ヘキシル、(n-、イソ-、t-など)オクチル、(n-、イソ-、t-など)ノニル、(n-及び分岐の)デシル、(n-及び分岐の)ウンデシル、(n-及び分岐の)オクタデシル、(n-及び分岐の)ヘキサデシル、(n-及び分岐の)ドデシル、シクロヘキシル、2,3-ジメチル-1-シクロヘキシルのような脂肪族の基(すなわち、スキームにおける $R'$ )、又は、フェニル、ジフェニル、フェノキシフェニル、ベンジル、及びそれらのアルキル置換された類似体のような任意の芳香族の基を含有する、アルコール、アミン、及びカルボン酸である。

## 【0018】

好適な担体は、C6-C24のアルキル、より好ましくはC14-C22のアルキルである基 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_8$ 、及び $R_9$ を有する。特に有用なアルキル基は、カプロン(C6)、カブリル(C8)、カブリン(C10)、ラウリン(C12)、ミリスチン(C14)、パルミチン(C16)、ステアリン(C18)、ベヘン(C22)、オレイン(C18)、エライジン(C18)、シス-11-エイコセン(C20)、エルカ(C22)などを含む飽和及び不飽和の脂肪酸から誘導される分岐の及び分岐でないアルキル基である。適用可能な場合には、アルキル基は、また、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシルなどのような低級アルキル基であってもよい。

## 【0019】

$R$ が、アルコキシアルキル部分であるとき、このような部分は、その鎖に一つ以上の酸素原子を含有するアルキル基である。例は、3-メトキシプロピル、2-エトキシエチル、プロポキシメチルなどである。

## 【0020】

$R_4$ の定義におけるアルキレン基は、エチレン、プロピレン、2,2-ジメチルプロピレン、ブチレン、2,3-ジメチルブチレンなどのような、2-20個の炭素原子を有するアルキレン基である。

## 【0021】

アルコキシアルキレン基は、上のアルキレン基を同様であるが、それらは、加えて、それらの鎖に一つ以上の酸素原子を含有する。例は、3-メチレンオキシプロピレン、2-エチレンオキシエチレン、プロピレンオキシメチレンなどである。特に有用な基 $R_4$ は、

10

20

30

40

50

エチレン、シクロヘキシレン、シクロヘキシル-1,3-ビスマチレン、及びシクロヘキシル-1,4-ビスマチレンより選択される。

【0022】

様々な基X及びRのさらなる例は、実験の部における表に与えられる。

【0023】

本発明の熱溶融型インク組成物で用いられる着色剤及び顔料は、用いられる特定の熱溶融型インクの担体の組成物と相溶性の任意の減法原色の着色剤又は顔料であってもよい。この発明の減法原色の着色した熱溶融型インクは、一般に、原色の成分の色、すなわち、シアン、マゼンタ、イエロー、及びブラックを提供する色素を含む。減法原色の着色剤として用いられる色素は、次の色素の部類、色指数(C.I.)の色素、溶剤の色素、分散色素、変性させた酸の直接色素、及び塩基性色素からの色素であってもよい。これらの部類の色素より他に、本発明のインク組成物は、また、一つ以上の着色剤として、選択された高分子の色素を含んでもよい。

【0024】

また、組成物は、結合剤を含有してもよい。これらは、例えば、Eastmanによって列挙される商標名の下で製造されると共に販売される、KE-311の樹脂又はKE-100の樹脂(Arakawa Chemical Industries, Ltd.によって作られた水素化されたアビエチン(ロジン)酸のグリセロールエステル)、FORAL(登録商標)85(水素化されたアビエチン(ロジン)酸のグリセロールエステル)、FORAL(登録商標)105(ヒドロアビエチン(ロジン)酸のペンタエリトリトルエステル)、CELLLOYN(商標)21-E(フタル酸のヒドロアビエチック(ロジン)アルコールエステル(hydroabietic (rosin) alcohol ester))、Neville Chemical Companyによって列挙される商標名の下で製造されると共に販売される、合成のポリテルペン樹脂、NEV TAC(商標)2300及びNEV TAC(商標)80、及び、Good year Chemical Companyによって列挙される商標名の下で製造されると共に販売される、変性させた合成のポリテルペン樹脂、WINGTACK 86(商標)を含む。

【0025】

調合物に加えることができる他の結合剤は、例えば、ベンジルアルコール及び、商標名“TEXANOL(登録商標)”の下で販売される2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール=モノ(2-メチルプロパノアート)とのフタル酸の混合ジエステルである、SANTICIZER(登録商標)278のような、この目的に適切である商標名SANTICIZER(登録商標)の下でMonsantoによって販売されるフタル酸エステルの可塑剤の多くのものである。好適な試剤は、EastmanによるSTAYBELITE(登録商標)Resin-E、EastmanによるCELLOLYNE(商標)21、GLYPO-CHI(米国特許第6,471,758号明細書に従う、グリセロールプロポキシラート(glycerol propoxylate)(1/1のPO/OH)及びシクロヘキシルシアナート又はフェニルシアナートの反応生成物)、及びArizona ChemicalsからのSYLVARES(登録商標)520である。

【0026】

様々な変性剤を、担体と一緒に熱溶融型インクの担体の組成物に加えてもよい。これらは、テトラアミド化合物、ヒドロキシ官能性のテトラアミド化合物、モノアミド、及びヒドロキシ官能性のモノアミド、及びそれらの混合物のような脂肪酸アミドを含有する材料を含む。

【0027】

また、他の添加剤を、熱溶融型インクの担体の組成物と組み合わせてもよい。典型的な熱溶融型インクの化学組成においては、担体の組成物の変色を予防するための酸化防止剤が、加えられる。好適な酸化防止剤の材料は、Ciba GeigyによるIRGANOZ(商標)1010並びにUniroyal Chemical CompanyによるNAUGARD(登録商標)76、NAUGARD(登録商標)455、NAUGARD

10

20

20

30

40

50

(登録商標) 512、及びN A U G A R D (登録商標) 524を含むことができる。しかしながら、本担体の大部分は、このような酸化防止剤を必要としないか、又は少なくとも、先行技術の既知の担体と比較して、それのかなり少ない量を必要とする。

【0028】

また、粘度降下剤を、本発明のインク組成物に用いてもよい。粘度降下剤の使用は、インク組成物の粘度を、所望の値まで調節することを可能にする。本発明のインク組成物で用いるための適切な粘度降下剤は、ステアリル=ステアリルアミド、ステアリル=モノエタノールアミド=ステアラート、及びエチレングリコールジステアラート(EGDS)を含む。一つの好適な粘度降下剤は、Witco Chemical Co.によって作られたKemamide(登録商標)S-180のステアリル=ステアリルアミドである。粘度降下剤は、インク組成物の約0重量%から約50重量%までの量で存在してもよい。与えられたインク組成物に使用される粘度降下剤の具体的な量は、使用者によって望まれる粘度に依存する。しかしながら、本担体の利点の一つは、特定のアルキルケテンの二量体及び特定のアルコール、アミン、又はエステルを選択することによって、並びに、他の粘度降下剤を添加する必要なしに、インク組成物におけるその生成物の量を選択することによって、粘度を調節することを可能なものにするそれらの多用性である。

【0029】

別の態様において、本発明は、また、  
インクを、それが液体である温度より上まで加熱すること、  
受容性の要素へ液体のインクを画像様に転写すること、及び  
インクを含有する受容性の要素を自由選択で融解させること  
を含むと共に、

熱溶融型インク組成物が、前に与えられたような担体を含むことを特徴とする、熱溶融型インク組成物で、受容性の材料を印刷する方法に属する。

【0030】

その方法は、インクが直接印刷される紙(受容性の要素)へ転写される方法又はインクが、最初に媒介物の要素へ、そして受容性の要素へ転写される間接的な過程の両方を含む。

【発明を実施するための最良の形態】

【0031】

今、本発明を、次の例を参考して詳細に説明することにする。

【0032】

[概略]

DSC:

熱溶融型インクの溶融及び結晶化の温度を、示唆走査熱量測定法(DSC)によって決定することができる。Perkin Elmer DSC7又はPerkin Elmer Pyris 1 DSC装置で測定を行うことができる。試料の約6mgを、50μlのアルミニウムの2本の棒のカプセルで秤量すると共に、そして、そのカプセルを、DSC装置中に置く。そして、次のプログラムに従う。-50で5分、-50からXまで加熱する、Xで2分保つ、Xから-50まで冷却する、-50で5分保つ、-50からXまで加熱する、ここで、加熱及び冷却の速度は、20/分である。Xは、インクの溶融温度よりも少なくとも20高い温度である。溶融温度及び溶融の熱は、第二の加熱の実行を使用して、決定される。結晶化の温度及び結晶化の熱は、冷却曲線を使用して、決定される。

【0033】

粘度( )

粘度を、DIN53018に従って測定した。

【0034】

装置: Rheometrics DSR-200

測定の幾何学的配置: 平行板; 典型的な寸法: 板の直径40mm / 板の間隙: 0.5 - 50

0 . 6 m m

材料は、間隙が完全にふさがれるような方式で、溶融した状態で二つの板の間に持てこられる。

【 0 0 3 5 】

粘度は、(融点より上の)要求される温度での定常的なせん断のモードにおいて決定される。材料は、平行板の幾何学的配置の使用を許容するニュートン性の挙動を示す。Rheometrics DSR-200は、応力が制御される機器である。これは、せん断応力を適用すると共に結果として生じるずり速度を測定することを意味する。せん断粘度は、ずり速度で割られたせん断応力の比である。報告された粘度は、(0/秒と10001/秒との間のずり速度の範囲が、包含されるような方式で選ばれる)約10の異なるせん断応力での測定の中間値である。各々の応力で、ずり速度が、測定される前に、流れは、少なくとも30秒間、安定化させられる。

10

【 0 0 3 6 】

硬度 (H U)

硬度を、次のように測定した。

【 0 0 3 7 】

装置 : F i s c h e r s c o p e H C U H 1 0 0 V S 硬度計 (F i s c h e r I n s t r u m e n t s)

F i s c h e r s c o p e の装置は、押し付けの間の力に依存して、ピッカース圧子(錐体の形態のダイヤモンドの針、頂角136°)の侵入深さを測定する。

20

【 0 0 3 8 】

測定は、次のステップに従って行われる。

【 0 0 3 9 】

1. 圧子は、屋根(F)を有する等距離の多くの階段においてインクの滑らかなブロックへ加圧される。

【 0 0 4 0 】

2. 10秒間、力を、1 Nに保つ。

【 0 0 4 1 】

3. 圧子を、屋根(F)を有する等距離の多くの階段において引っ込める。

30

【 0 0 4 2 】

4. 10秒間、力を、0.4 m Nに保つ。

【 0 0 4 3 】

これらの過程のステップの各々について、侵入深さが、記録される。

【 0 0 4 4 】

この方法は、Universal Hardness (H U)、クリープの力、並びにプラスチック及び弾性のある変形の決定を許容する。

【 0 0 4 5 】

[ 合成 ]

第一級アミンを、アミンの基当たり一つのアルキルケテンの二量体(AKD)の基を備えた化合物に対して反応させるとき、触媒が、要求されない。反応が、アルコール、カルボン酸、及びメルカプタンと行われるとき、触媒を使用することが、好適である。カルボキサミド、第二級アミン、又は第一級アミンに付けられる二つのAKDを使用するとき、触媒の使用は、強く好まれる。適切な触媒は、TEA(トリエチルアミン)、TMAH(テトラメチルアンモニウム=ヒドロキシド)、TMAc(テトラメチルアンモニウム=クロリド)、TPA(トリプロピルアミン)、TEAH(テトラエチルアンモニウム=ヒドロキシド)、及びDMAp(4-ジメチルアミノピリジン)である。

40

【 0 0 4 6 】

気体のアンモニアを、直接アンモニアシリンダーから得ることができるが、好ましくは、それは、気体の乾燥したアンモニアに分解するカルバミン酸アンモニウム又は炭酸アンモニウムを加熱することによって得られる。次の例において、アミノ基又はヒドロキシ基

50

当たり1分子のAKDを、化学量論的な比の維持の下で使用した。

【0047】

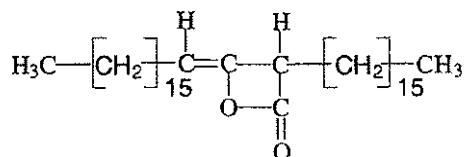
[例1]

磁気攪拌機、温度計、窒素の吸気口、及び冷却器を備えた供給材料の入り口が提供された1000mlの三つ口ボトルへ加えたのは、

150.0gのAquapel(登録商標)291(Hercules;オクタデシルジケテン、ステアリルジケテン)

【0048】

【化2】



及び375mlのトルエン

であった。

【0049】

混合物を、澄みきった溶液が得られるまで、攪拌の下で130の浴温で加熱した。そして、59.8gのヘキサデシルアミン(Adrich;パルミチルアミン)をゆっくりと加えた。

【0050】

混合物を一晩中還流した。熱い混合物を約300mlの沸騰しているトルエンに注入し、澄みきった黄色の溶液を、生成物を結晶化するために、攪拌の下で冷却した。結晶をろ過し、75及び20ミリバールで真空オーブンで乾燥させた。

【0051】

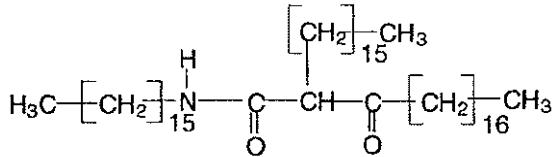
96-97のStuartに従う融点を有する186.6gの淡黄色の化合物を得た。

【0052】

残余の活性を除去するために、及び、生成物を脱色するために、それを800mlの沸騰するトルエンに溶解させ、0.063mm~0.2mmの標準的な乾燥したシリカを使用するシリカゲルのカラムでろ過した。得られた溶液は澄みきったものであった。ろ過、結晶化、及び乾燥の後、170.6gの白色に着色した生成物

【0053】

【化3】



を得た。融点(Stuart): 98-100、130での粘度8.6mPa秒

項目1~8、11~12、15、18、20~22、24(表を参照のこと)を、同様の様式で調製した。

【0054】

[例2]

磁気攪拌機、温度計、窒素の吸気口、温度計、及び冷却器を備えた二つ口のアダプターが提供された250mlの三つ口ボトルへ加えたのは、

50.0gのAquapel(登録商標)532(ベヘニルジケテン、Hercules)

10

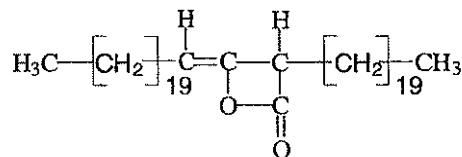
30

40

50

【0055】

【化4】



、20.9 g のドコサノール（ベヘニルアルコール、Aldrich）及び  
125 ml のトルエン  
であった。

10

【0056】

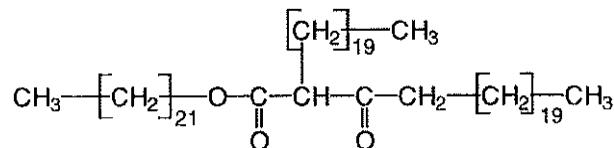
混合物を、すべてのものを完全に溶融させると共に溶解させるまで、130 の浴温での攪拌の下で加熱した。そして、約0.20 g のTEA（トリエチルアミン、Merck）を加えた。混合物を、3-4時間還流させ、その後にトルエンを蒸発させると共に、混合物をアルミニウムの膜上に注いだ。生成物を、

72-73 の融点（Stuart）を有すると共に化学構造

【0057】

20

【化5】



を有する69.1 g の黄白色の化合物を与えるために、20ミリバールで125 の真空オーブンで乾燥させた。

【0058】

130 における粘度は、6.1 mPa秒であると共に、HU硬度は、16 N/mm<sup>2</sup> 30 であった。

【0059】

同様の様式で、項目9、16、17、及び23を調製した。

【0060】

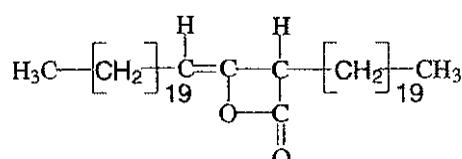
[例3]

磁気攪拌機、温度計、窒素の吸気口、及び冷却器を備えた供給材料の入り口が提供された500 ml の三つ口ボトルへ加えたのは、250 ml のトルエン中における100.0 g のAquapel（登録商標）AQ532（ベヘニルジケテン、Hercules）

【0061】

40

【化6】



であった。

【0062】

混合物を、それを溶解させるまで、攪拌の下で加熱し、そしてゆっくりと3.4 g の2-アミノエタノール（Aldrich）を加えた。

50

## 【0063】

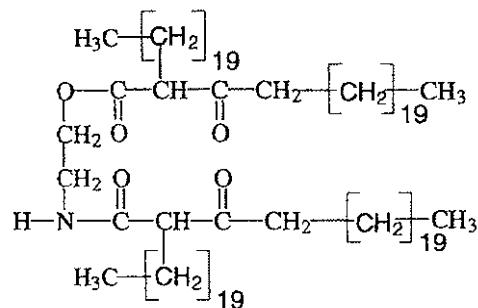
混合物は、エタノールアミンの追加の後、直ちに還流することを開始し、別の3時間の間還流させた。トルエンの蒸発の後、74.1gの淡黄色の粉末を得た。そしてその粉末を、125及び20ミリバールの真空オーブンで24時間乾燥させた。

## 【0064】

化学構造：

## 【0065】

## 【化7】



10

融点 (Stuart) : 83

130における粘度 : 8.0 mPa秒

同様の様式で、項目10、13、及び14を調製した。

20

## 【0066】

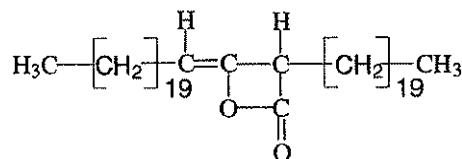
## [例4]

磁気攪拌機、温度計、窒素の吸気口、及び冷却器を備えた供給材料の入り口が提供された2000mlの三つ口ボトルへ加えたのは、

300gのAquapel (登録商標) AQ532 (Hercules、エイコシルジケン、ベヘニルジケン)

## 【0067】

## 【化8】



30

、60.0gのカルバミン酸アンモニウム (Merck) 及び

1500mlのトルエン

であった。

## 【0068】

混合物を、100まで加熱し、カルバミン酸アンモニウムを、約112の温度で、少しづつ1.5時間で加えた。3時間の還流の後、トルエンを蒸発させ、混合物をアルミニウム膜上に注ぎ、そして、125の真空オーブンで数時間乾燥させた。

40

## 【0069】

115~116の融点 (Stuart) を備えた結晶質のほとんど白色の粉末を得た。

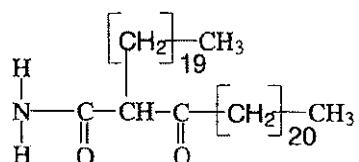
## 【0070】

化学構造を、

A (主生成物) :

## 【0071】

【化9】

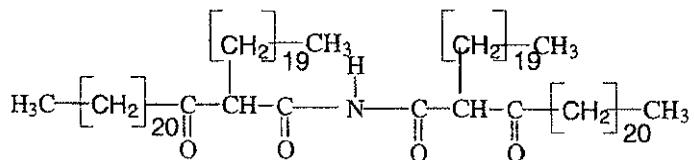


B(副生成物) :

【0072】

【化10】

10



によって表すことができる。

【0073】

過剰のアルキルジケテンを使用するとき、副生成物Bを形成することができる。

20

【0074】

130における粘度8.6 mPa秒

硬度H.U.: 39 N/mm<sup>2</sup>

表1に上の方法に従って作られた担体の性質を与える。

【0075】

【表1】

表1

項目	アルキルケテンの二量体	反応物	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	η (130°C)	HU (N/mm <sup>2</sup> )
1	ベヘニルジケテン	オクタデシルアミン	102	88	8.5	37
2	ベヘニルジケテン	トリデシルアミン	92	79	8.3	24
3	ベヘニルジケテ	オクチルアミン	88	66	8.0	43
4	ベヘニルジケテン	4-エチルアニリン	100	70	8.5	47
5	ベヘニルジケテン	3-メキシ-プロピルアミン	97	75	6.7	58
6	ステアリルジケテン	ヘキサデシルアミン	98	84	7.8	34
7	ステアリルジケテン	シクロヘキシルアミン	89	70	n.d.	n.d.
8	ステアリルジケテン	3-メキシ-プロピルアミン	93	74	5.4	n.d.
9	ベヘニルジケテン	1,2-エタノジオール	63	55	7.2	34
10	ベヘニルジケテン	2-アミノエタノール	75	63	8.0	31
11	ベヘニルジケテ	1,2-ジアミノエタン	114	100	13	53
12	ステアリル/パルミチルジケテン	1,2-ジアミノエタン	112	96	20.4	55
13	ベヘニルジケテン	3-(1-ヒドロキシ-エチル)アニリン	64	53	10.7	41
14	ベヘニルジケテン	4-アミノフェニルアルコール	96	61	13.5	39
15	ステアリルジケテン	1,3-シクロヘキシルビス(メチルアミン)	101	69	19.4	48
16	ベヘニルジケテン	4,4'-ジヒドロキシフェニルエーテル	53	42	10.9	41
17	ステアリルジケテン	4,4'-ビスフェノール	53	33	11.5	40
18	ベヘニルジケテン	1,3-ジアミノ-2,2-ジメチルプロパン	66	64	12.0	49
19	ベヘニルジケテン	カルバミン酸アンモニウム	100	76	8.6	57
20	ベヘニルジケテン	ヘキサデシルアミン	95	81	7.5	n.d.
21	ステアリルジケテン	オクタデシルアミ	99	82	8.5	n.d.
22	ステアリルジケテン	トリデシルアミン	93	75	7.8	n.d.
23	ベヘニルジケテン	トコサノール	71	63	6.1	16
24	ベヘニルジケテン	ドテシルアミン	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n. d. 未決定

ベヘニルジケテン(ドコサニルジケテン)(例: Hercules Powder Co.)

ステアリルジケテン(オクタデシルジケテン)(例: Hercules Powder Co.)

ステアリルジケテン/パルミチルジケテン(例: Hercules Powder Co.)

化学構造を表2に与える。

【0076】

10

20

30

40

【表2】

項目	式	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>9</sub>
1	-	N	-	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	-	-	H	
2	-	N	-	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	-	-	H	
3	-	N	-	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	-	-	H	
4	-	N	-	-	p-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	-	-	H	
5	-	N	-	-	CH <sub>3</sub> O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	-	-	H	
6	-	N	-	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -CH <sub>3</sub>	-	-	H	
7	-	N	-	-	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -CH <sub>3</sub>	-	-	H	
8	-	N	-	-	CH <sub>3</sub> O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -CH <sub>3</sub>	-	-	H	
9		-	O	O	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	
10		-	O	NH	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	
11		-	NH	NH	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	
12		-	NH	NH	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> -CH <sub>3</sub>	
13		-	O	NH	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	
14		-	O	NH	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	
15		-	NH	NH	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -CH <sub>3</sub>	1,3-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> -CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -CH <sub>3</sub>	
16		-	O	O	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	4,4'-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	
17		-	O	O	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -CH <sub>3</sub>	4,4'-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -CH <sub>3</sub>	
18		-	NH	NH	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	
19	-	N	-	H	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	-	H	-	
20	-	N	-	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	-	H	-	
21	-	N	-	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -CH <sub>3</sub>	-	-	H	
22	-	N	-	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -CH <sub>3</sub>	-	-	H	
23	-	O	-	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>21</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	-	-	H	
24	-	N	-	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	-	H	-	

表2

【例5】  
熱溶融型インクの調製

10

20

30

40

50

次の組成物を調製した。

【0077】

A)

50重量%の項目22の生成物

50重量%のGlypoo-chi(商標)(グリセリル=プロポキシラートのシクロヘキシルウレタン)

2phrのSaviny1 black(商標)RLSN(ClariantからのCIソルベントブラック45)

B)

50重量%の項目5の生成物

50重量%のCelloloyn(商標)21E(Eastmanからのヒドロアビエチルアルコールのフタラートエステル)

2phr%のSaviny1 black(商標)RLSN(ClariantからのCIソルベントブラック45)

C)

50重量%の項目20の生成物

50重量%のStaybelit(登録商標)resin-E(Eastmanからの部分的に水素化されたロジン)

2phrのSaviny1 black(商標)RLSN(ClariantからのCIソルベントブラック45)

D)

50重量%の項目21の生成物

50重量%のSylvares(登録商標)520(Arizona Chemicalからのスチレン及びメチルスチレンのフェノールで変性させた共重合体)

2phrのSaviny1 black(商標)RLSN(ClariantからのCIソルベントブラック45)

E)

50重量%の項目6の生成物

50重量%のCelloloyn(商標)21E(Eastmanからのヒドロアビエチルアルコールのフタラートエステル)

2phrのSaviny1 black(商標)RLSN(ClariantからのCIソルベントブラック45)

F)

50重量%の項目1の生成物

50重量%のCelloloyn(商標)21E

2phrのTelajet(登録商標)NS(Clariantからのソルベントブラック27)

使用前に、これらのインクを、不溶性の残留物を取り除くために、金属のフィルタでろ過した。

10

20

30

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
C 07C 231/12	C 07C 231/02	
C 07C 235/80	C 07C 231/08	
C 07C 235/88	C 07C 231/12	
	C 07C 235/80	
	C 07C 235/88	

(72)発明者 ペーテル エム アー ウェッテンス  
オランダ国, 5976 ペーエム クローネンベルフ デン・ビュンデル 20

(72)発明者 マルティニス アー クレメルス  
オランダ国, 6595 アーテー オッテルシュム ブレーデウェッハ 15  
Fターム(参考) 2C056 EA13 EC45 FC01 FD02 FD13  
2H186 AA01 FB05 FB29 FB30 FB35 FB48 FB53 FB54  
4H006 AA03 AC53 BV22  
4J039 AB08 AD18 BC12 BC16 BC20 BC33 BC54 BE01 CA09 GA06  
GA24