

(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2018-149803

(P2018-149803A)

(43) 公開日 平成30年9月27日(2018.9.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 4 1 M 5/00 (2006.01)</b>	B 4 1 M 5/00 1 3 2	2 C 0 5 6
<b>B 4 1 J 2/01 (2006.01)</b>	B 4 1 J 2/01 1 2 3	2 H 1 8 6
<b>C 0 9 D 11/38 (2014.01)</b>	B 4 1 M 5/00 1 3 4	4 J 0 3 9
	B 4 1 M 5/00 1 1 0	
	C 0 9 D 11/38	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 15 頁)		

(21) 出願番号 特願2018-25900 (P2018-25900)  
 (22) 出願日 平成30年2月16日 (2018.2.16)  
 (31) 優先権主張番号 15/457, 282  
 (32) 優先日 平成29年3月13日 (2017.3.13)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 596170170  
 ゼロックス コーポレイション  
 XEROX CORPORATION  
 アメリカ合衆国 コネチカット州 068  
 51-1056 ノーウォーク メリット  
 7 201  
 (74) 代理人 110001210  
 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所  
 (72) 発明者 マンダキニ・カナンゴ  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 145  
 26 ペンフィールド ペニコット・サー  
 クル 9

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二成分インクの噴射可能なプライマー、および三次元物体に印刷するためのこのインクへの接着促進剤の組み込み

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】異なる基材に対し、インクの良い接着を確実にするために表面を処理するための方法の提供。

【解決手段】表面処理方法であって、架橋剤を含む、プライマー組成物の第1の成分を基材上に噴射することと、架橋活性化剤を含む、プライマー組成物の第2の成分を基材上に噴射することと、第1の成分と第2の成分とを混合し、プライマー層を形成することとを含み、第1の成分と第2の成分の噴射は、少なくとも1つのプリントヘッドからのものである、方法が提供される。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

表面処理方法であって、

架橋剤を含む、プライマー組成物の第 1 の成分を基材上に噴射することと、

架橋活性化剤を含む、プライマー組成物の第 2 の成分を前記基材上に噴射することと、

前記第 1 の成分と前記第 2 の成分とを混合し、プライマー層を形成することと

を含み、

前記第 1 の成分と前記第 2 の成分の噴射は、少なくとも 1 つのプリントヘッドからのものである、方法。

**【請求項 2】**

10

前記第 1 の成分の噴射と、前記第 2 の成分の噴射によって、前記第 1 の成分と前記第 2 の成分を混合させる、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

前記少なくとも 1 つのプリントヘッドが、第 1 のプリントヘッドと第 2 のプリントヘッドとを備えており、前記第 1 の成分の噴射が前記第 1 のプリントヘッドからのものであり、前記第 2 の成分の噴射が前記第 2 のプリントヘッドからのものである、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 4】**

前記基材上に少なくとも 1 つのインク組成物を噴射する工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

20

**【請求項 5】**

前記少なくとも 1 つのインク組成物の噴射が、前記少なくとも 1 つのプリントヘッドからのものである、請求項 4 に記載の方法。

**【請求項 6】**

前記少なくとも 1 つのインク組成物が、少なくとも 1 つの接着促進剤を含む、請求項 4 に記載の方法。

**【請求項 7】**

前記少なくとも 1 つの接着促進剤が、熱硬化性接着促進剤を含む、請求項 6 に記載の方法。

**【請求項 8】**

30

前記少なくとも 1 つの接着促進剤が紫外線（UV）硬化性接着促進剤を含む、請求項 6 に記載の方法。

**【請求項 9】**

前記少なくとも 1 つのインク組成物の噴射が、前記プライマー層上にインク層を形成する、請求項 4 に記載の方法。

**【請求項 10】**

表面処理方法であって、

インク組成物を基材上に噴射することと、

接着促進剤を前記基材上に噴射することと、

前記インク組成物と前記接着促進剤とを混合し、インク層を形成することと

を含み、

前記インク組成物の噴射と、前記接着促進剤の噴射は、少なくとも 1 つのプリントヘッドからのものである、方法。

40

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本明細書に記載の実施形態は、一般的に、例えば、水性インクジェットプリンタへの印刷に関し、特に、異なる基材に対し、インクの良い接着を確実にするために表面を処理するための方法を含む、水性インクのインクジェット印刷のための表面調製に関する。

**【背景技術】**

50

## 【 0 0 0 2 】

様々な基材上に画像を印刷することが望ましい。このような用途では、インクジェット印刷によって所望の画像を形成することができる。一般に、インクジェット印刷機またはインクジェットプリンタは、基材の記録表面または画像形成表面に液体インクの液滴または噴射物を吐出する少なくとも1つのプリントヘッドを備えている。水性インクジェットプリンタは、顔料または他の着色剤が懸濁しているか、または溶液の状態になった水系インクまたは溶媒系インクを使用する。一方、UVインクに基づく「オブジェクトプリンタ」は、3次元(3D)物体を含むあらゆる物体に印刷するように特別に設計されたインクジェットプリンタである。これらの物体は、その幾何学的形状から形成される材料まで、形態が大きく異なる可能性がある。

10

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 3 】

水性インクおよび/またはUVインクが、プリントヘッドによって受像表面上に吐出されると、水または溶媒が蒸発して、受像表面上のインク画像を安定化させる。媒体にぶつかるインク液滴の広がり、媒体の表面特性および多孔度の関数である。例えば、ある場合に、水性インクが媒体上に直接吐出される場合、水性インクは、媒体(多孔質な場合がある)に染み込み、媒体の物理特性を変えてしまう傾向がある。滑らかで耐久性のある画像を作成するためには、物体の表面はインク受容性でなければならず、インクは印刷表面に十分に付着していなければならず、そうでなければ、印刷品質には一貫性がないだろう。この問題に対処するには、インクの変性するか、インクが印刷される媒体の特性を変性するか、どちらかを行わなければならない。例えば、インクに界面活性剤を添加すると、インクの表面張力が低下するが、そのような解決策は、インクの広がりが制御不能になることを含め、さらなる問題をもたらす。このことにより、1列分の画素ラインの縁部分が望ましくない波打ちを生じる可能性がある。さらに、水性プリントヘッドは、良好な噴射性能のために満たされなければならない特定の最小表面張力要件(すなわち、20 mN/mより大きい)を有する。あるいは、インクのより良好な濡れおよび接着を提供するために、物体表面の前処理がしばしば必要とされる。あるいは、媒体表面上に硬化性インクを吐出し、次いでこの硬化性インクを例えばUV硬化性インクのための紫外線(UV)照射によって硬化させることにより、または熱硬化性インクのための熱によって硬化させることにより、媒体上に保護ベース層を形成することができる。次いで、その後に印刷されるインク液滴は、媒体の特性(例えば、水性インク中の水または溶媒との媒体接触に反応して起こり、インク滴の広がりに影響を与えるもの)に起因する画質の変化を回避するような様式でベース層上に印刷されてもよい。

20

30

## 【 0 0 0 4 】

このように、硬化したインクによって形成されるベースは、典型的には、画像「ベース層」または「下層」と呼ばれ、白色インク、透明インクまたは様々な色のインクの1つ以上の層を含んでもよい。これらの下層の使用は、プラスチックに印刷する場合、特に透明または半透明のプラスチックに印刷する場合に、特に重要になる場合がある。インクと媒体の相互作用を避けるために、所望の最終画像色および全体的な製品外観を達成するためにはベースが必要であるが、UVインクベースまたは下層への印刷で生じる1つの問題は、その後にカラー印刷される画像がUVインクベースまたは下層を十分に濡らすことができないことである。このような下層は、他の問題の影響を受けやすい場合もある。例えば、下層が硬化不足の場合には、(例えば、媒体を移送するためにプリンタで使用されるローラー)と接触する他の表面に裏移りしてしまうことがある。また、硬化不足の状態では、その後に印刷されるカラーインク滴は、軟らかい硬化不足の下層によって包まれ、封入され、またはそうならずとも変形する可能性もある。同様に、ベースインク下層の過度な硬化は、その後に印刷される画像着色層の濡れが不十分であるなど、許容できない結果を引き起こす可能性もある。

40

## 【 0 0 0 5 】

50

さらに、硬化パラメータの最適化によってこれらの問題に対処することができるものの、他の問題が生じる場合がある。例えば、形成される画像によっては、ベース層の最適な硬化のための硬化パラメータは、画像毎に異なる場合があり、印刷される異なる媒体またはその上に堆積する画像形成インクに依存して変化する場合があり、または単純にそうはならないが、下層がプリンタの表面に接触するときに上述のような裏移りを起こす危険性がある。したがって、ベース下層を形成するUVインクを硬化させるための硬化パラメータを最適化することは、実現可能とは言えない場合がある。

#### 【0006】

他の低コストの従来の前処理方法には、パフ処理、IPA拭き取り、溶剤拭き取りおよび乾燥を含む手作業によるものが含まれる。より高価で時には自動化された処理オプションには、プラズマ、コロナ、ブローアークおよび火炎処理が含まれる。しかし、そのような方法は、オブジェクト印刷に最適ではない。したがって、従来の方法の非効率性および費用を克服する、表面特性を制御するための手法が必要である。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0007】

一実施形態において、表面処理方法であって、架橋剤を含む、プライマー組成物の第1の成分を基材上に噴射することと、架橋活性化剤を含む、プライマー組成物の第2の成分を前記基材上に噴射することと、前記第1の成分と前記第2の成分とを混合し、プライマー層を形成することとを含み、前記第1の成分と前記第2の成分の噴射は、少なくとも1つのプリントヘッドからのものである、方法が存在する。

#### 【0008】

一実施形態において、表面処理方法であって、インク組成物を基材上に噴射することと、接着促進剤を前記基材上に噴射することと、前記インク組成物と前記接着促進剤とを混合し、インク層を形成することとを含み、前記インク組成物の噴射と、前記接着促進剤の噴射は、少なくとも1つのプリントヘッドからのものである、方法が存在する。

#### 【0009】

利点としては、以下のうちの1つ以上を挙げることができる。表面処理方法の自動化、インクの指向性および制御可能な所定のパターン形成、改善されたプライマーおよびプライマー組成物成分、1つ以上のプリントヘッドによる1つ以上のプライマーおよび/またはインクの移送、基材表面上のインクの改善された接着性、プライマーとインクの無駄の削減。

#### 【0010】

これらの実施形態のさらなる利点は、一部は以下の説明に記載され、一部は以下の説明から理解されるか、または実施形態の実施によって学習されるだろう。これらの利点は、添付の特許請求の範囲において特に指摘されている要素および組み合わせによって実現され、達成されるであろう。

#### 【0011】

前述の一般的な説明および以下の詳細な説明は、例示的で説明的なものに過ぎず、特許請求される実施形態を限定するものではないことを理解されたい。

#### 【0012】

本明細書に組み込まれ、本明細書の一部を構成する添付の図面は、本記載と合わせ、本教示のいくつかの実施形態を説明し、本教示の原理を説明するのに役立つ。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0013】

【図1A】図1Aは、基材表面にプライマー層および/またはインク層が形成される実施形態の方法に基づく、基材表面の表面処理の図であり、挿入図は、基材上の表面処理の拡大図を示す。

【図1B】図1Bは、基材表面にプライマー層および/またはインク層が形成される実施形態の方法に基づく、基材表面の表面処理の図であり、挿入図は、基材上の表面処理の拡大図を示す。

10

20

30

40

50

## 【発明を実施するための形態】

## 【0014】

本教示の実施形態について詳細に参照し、その例を添付の図面に示す。可能な場合はいつでも、同じ部品または同様の部品を指すために、図面全体で同じ参照番号が使用される。

## 【0015】

本実施形態の広い範囲を記載する数値範囲およびパラメータは概算値であるが、具体例に記載する数値は、可能な限り正確に報告している。しかし、いかなる数値も、それぞれの試験測定でみられる標準偏差から必然的に生じる特定の誤差を固有に含む。さらに、本明細書に開示する全ての範囲は、その範囲に包含される任意の部分範囲およびあらゆる部分範囲を包含することが理解されるべきである。例えば、「10未満」という範囲は、最小値が0であり、最大値が10である（境界値を含む）任意の部分範囲およびあらゆる部分範囲、すなわち、最小値が0以上であり、最大値が10以下である任意の部分範囲およびあらゆる部分範囲（例えば、1～5）を含んでいてもよい。特定の場合には、パラメータとして述べられるような数値は、負の値であってもよい。この場合、「10未満」であると述べられる範囲の値の例は、負の値、例えば、-1、-2、-3、-10、-20、-30などを想定することができる。

## 【0016】

以下の実施形態は、図面を参照しつつ、説明のためにのみ記載される。当業者であれば、以下の説明は本質的に例示的なものであり、本実施形態の範囲から逸脱することなく、本明細書に記載のパラメータに対する様々な変更が可能であることを理解するであろう。明細書および実施例は、例としてのみ考慮されることが意図される。いくつかの実施形態を1つ以上の他の実施形態と組み合わせることで新しい実施形態を作り出すことができるので、様々な実施形態は必ずしも相互に排他的ではない。

## 【0017】

本明細書で使用される場合、特に断らない限り、「プリンタ」という用語は、デジタル複写機、製本機、ファクシミリ機、多機能機、静電写真装置、インクジェットプリンタなどの任意の目的のための印刷出力機能を発揮する任意の装置を包含する。

## 【0018】

図面に示された構造は、簡略化のために図示されていない追加の特徴を含んでいてもよく、図示されている構造は除去または修正されてもよいことが理解されよう。

## 【0019】

図1Aおよび図1Bは、基材110へのインク層120の改善された接着を提供する表面処理を含む基材を示す。本明細書に記載するように、インク組成物の接着性を改善する方法がある。このような方法は、接着促進剤124をインク組成物と組み合わせること、インク組成物および接着促進剤を含むインク層120を形成すること、および/または基材表面上にプライマー層（図示せず）を形成すること、その上にインク層を形成することを含んでいてもよい。

## 【0020】

一実施形態において、基材（例えば、図1Aの基材110）に適用することができる表面処理方法がある。この方法は、基材110の上にプライマー組成物の第1の成分を噴射することを含んでいてもよく、第1の成分は架橋剤を含む。この方法は、基材110の上にプライマー組成物の第2の成分を噴射することを含んでいてもよく、第2の成分は架橋活性化剤を含む。この方法は、第1の成分と第2の成分とを混合してプライマー層121を形成することを含んでいてもよい。次いで、プライマー層の上にインク組成物を形成することができる。インク層が硬化および/または乾燥され、インク層120を形成することができる。硬化されると、プライマー層は、プライマー官能基123を含み、プライマー官能基123は、二官能性であってもよく、基材110とインク層120との間の結合を可能にする。

## 【0021】

一実施形態において、基材（例えば、図１Ｂの基材１１０）に適用することができる表面処理方法がある。この方法は、インク組成物を基材上に噴射することと；接着促進剤１２４を前記基材上に噴射することと；前記インク組成物と前記接着促進剤とを混合し、インク層１２０を形成することとを含んでいてもよく、前記インク組成物の噴射と、前記接着促進剤の噴射は、少なくとも１つのプリントヘッドからのものである。一実施形態において、インク組成物の噴射と、接着促進剤の噴射によって、インク組成物と接着促進剤とを混合させる。例えば、接着促進剤は、基材表面上に噴射され、その後、接着促進剤の上および周囲にインク組成物を噴射することができる。あるいは、接着促進剤をインク組成物のマトリックス中に噴射してもよい。別の実施形態において、接着促進剤は、インク組成物中に保持された接着促進剤が基材１１０上に噴射されるように、インク組成物の成分

10

#### 【００２２】

プライマー成分および／またはインク組成物を噴射するために使用されるプリントヘッドは、複数のプライマー成分および／または組成物、例えばプリントヘッドあたり約４つまでの異なるプライマー成分を含むことができる。したがって、一実施形態において、プライマーの第１の成分およびプライマーの第２の成分の噴射は、少なくとも１つのプリントヘッドからのものである。例えば、少なくとも１つのプリントヘッドは、第１のプリントヘッドおよび第２のプリントヘッドを備え、プライマーの第１の成分の噴射は第１のプリントヘッドからのものであり、プライマーの第２の成分の噴射は第２のプリントヘッドからのものである。一実施形態において、第１の成分の噴射と第２の成分の噴射により、第１の成分と第２の成分を混合させる。

20

#### 【００２３】

実施形態の表面処理方法では、少なくとも１つのインク組成物を基材上に噴射することができる。例えば、少なくとも１つのインク組成物は、プライマー組成物の第１の成分を噴射し、プライマー組成物の第２の成分を基材上に噴射することによって形成されたプライマー層の上に噴出させることができる。あるいは、少なくとも１つのインク組成物を基材表面上に直接的に付着させることができる。

#### 【００２４】

いくつかの実施形態において、複数のプライマー組成物および／またはインク組成物が、少なくとも１つのプリントヘッドと共に使用されてもよく、少なくとも１つのプリントヘッドは、単一のプリントヘッドであってもよく、または複数のプリントヘッドであってもよい。したがって、一実施形態の表面処理方法では、少なくとも１つのインク組成物の噴射は、プライマー組成物の第１の成分および第２の成分を噴射するために使用される少なくとも１つのプリントヘッドからのものである。したがって、少なくとも１つのインク組成物の噴射によって、プライマー層上にインク層を形成することができる。言い換えれば、少なくとも１つのインク組成物の噴射は、少なくとも１つのインク組成物をプライマー層と接触させることを含む。

30

#### 【００２５】

少なくとも１つのインク組成物は、少なくとも１つの接着促進剤を含むことができる。少なくとも１つの接着促進剤は、熱硬化性接着促進剤または紫外線（ＵＶ）硬化性接着促進剤を含むことができる。一方、プライマー組成物は、熱硬化性プライマー組成物またはＵＶ硬化性プライマー組成物であってもよい。加熱または紫外線照射による硬化の際に、プライマー組成物は、基材表面に化学吸着された硬化プライマー層を形成することができる。

40

#### 【００２６】

プライマー組成物の第１の成分および／または第２の成分は、その粘度を制御するために薄め液を使用することによってインクジェットプリントヘッドからインクジェット印刷可能にすることができる。したがって、一実施形態において、プライマー組成物の第１の成分、プライマー組成物の第２の成分、またはその両方は、さらに変性アルコールを含む。

50

## 【 0 0 2 7 】

インク組成物のプライマー組成物および／または接着促進剤は、基材材料に適合するように個別に選択することができる。例えば、基材は、金属、ゴム、プラスチック、紙、ガラス、布、またはそれらの組み合わせを含むことができる。例えば、基材は、3次元(3D)印刷物を含むことができる。

## 【 0 0 2 8 】

少なくとも1つのプリントヘッドは、その上にパターンを形成するために基材の表面上に画像様に(例えば、インクジェット噴射によって)材料を堆積させるように構成することができる。典型的なプリントヘッドは、インクジェット吐出部内のアクチュエータを動作させる噴射信号に応答して、1つ以上のインク色のインク滴を受像表面上に吐出する複数のインクジェット吐出部を含む。インクジェットは、1つまたは複数の行および列のアレイに配置される。いくつかの実施形態において、インクジェットは、プリントヘッドの面を横切る互い違いの対角線の列に配置される。様々なプリンタの実施形態は、受像表面上にプライマー組成物および／またはインクのパターン、例えばインク画像を形成する1つ以上のプリントヘッドを備えている。いくつかのプリンタの実施形態は、印刷ゾーンに配置された複数のプリントヘッドを備えている。受像表面、例えば、何であれ適切な形態の基材は、材料シートまたは3次元(3D)物体を含め、印刷ゾーンを通る処理方向にプリントヘッドを通して移動し、および／またはプリントヘッドは、静止した基材の周囲に移動するような構成であってもよい。プリントヘッド内のインクジェットは、列になった噴射された液滴の形態で、例えば、受像表面を横切る処理方向に垂直な横断方向に、インクジェット印刷可能な材料、例えば、実施形態のプライマー組成物またはインク組成物を吐出する。

## 【 0 0 2 9 】

現在の設計のプリントヘッドは、各色(例えばCMYKカラーモデルではシアン、マゼンタ、イエロー、ブラック)のための4つのインク入口と、対応するノズルを有するように構成されていてもよい。そのようなプリントヘッドは、上述のように、1つ以上の噴射ノズルを介して、プライマー組成物およびインクジェットインク組成物の第1の成分および第2の成分とを噴射するために使用されてもよい。噴射ノズルは、基材に近接して配置されてもよい。

## 【 0 0 3 0 】

いくつかの実施形態において、基材に近接して配置される少なくとも1つの第1のプリントヘッドおよび少なくとも1つの第2のプリントヘッドからの噴射ノズルは、パターン(例えば、画像)を形成するために基材表面上に画像様に材料を堆積させる(例えば、インクジェット噴射によって)ように構成されていてもよい。

## 【 0 0 3 1 】

少なくとも1つのプリントヘッドは、プリントヘッドモジュールを備えていてもよい。プリントヘッドモジュールは、プリンタのフレームに動作可能に接続され、プライマー組成物の第1の成分、プライマー組成物の第2の成分、およびインク噴射可能なインクを基材表面上に画像様パターンで吐出するように整列していてもよい。少なくとも1つのプリントヘッドのための関連するプリントヘッドモジュールは、少なくとも1つのプリントヘッドにプライマー組成物および／またはインク組成物を供給するための対応する電子機器、リザーバ、および導路を含むことができる。例えば、導路は、インク供給源を少なくとも1つのプリントヘッドに動作可能に接続して、1つ以上のプリントヘッドに、少なくとも1つのプライマーと、インクを供給することができる。少なくとも1つのプリントヘッドは、それぞれ、インクジェットプリントヘッドのようなインクを堆積させるために使用されるのと同じ種類のプリントヘッドであってもよい。

## 【 0 0 3 2 】

少なくとも1つのインクジェットプリントヘッドは、本明細書に記載のプライマー組成物および／またはインク組成物を噴射することができる。一実施形態において、プライマー組成物は、1回通過で150dpiの解像度で、または例えば75dpiのように低い

10

20

30

40

50

解像度で複数のパスでインクジェットプリントヘッドを使用して基材上に堆積させることができる。一実施形態において、少なくとも1つのインクジェットプリントヘッドは、基材表面全体を濡らすのではなく、基材の選択された表面部分上に少なくとも1つのプライマー組成物を移送する。

#### 【0033】

基材表面上のプライマーおよび/または接着促進剤の添加は、基材とその上に形成されるインク組成物との間の界面に有機層として現れてもよい。プライマーおよび/または接着促進剤を含む層は、二官能性であり、基材およびその上に形成される層、例えばインク、接着剤および/またはシーラントの両方に良好に結合することができる。実施形態のプライマーおよび接着促進剤の両方を基材の表面上に吸着させることができる。いくつかの実施形態において、そのような吸着は、吸着が不可逆的である強度のものである。したがって、実施形態のプライマーおよび接着促進剤の両方が、基材の表面に化学吸着される。

10

#### 【0034】

プライマーの使用は、後で基材に堆積するインク組成物のより良い濡れと接着のための良好なベースとして基材を調製するのに役立つ。実施形態のプライマー組成物は、一成分プライマーまたは二成分プライマーであってもよい。例えば、プライマー組成物は、第1の成分(すなわち成分A)および第2の成分(すなわち成分B)を含んでいてもよい。一例では、第1の成分は、架橋剤などの反応性成分を含む。一例では、第2の成分は、架橋活性化剤などの反応活性化成分を含む。第1の成分と第2の成分を混合してプライマー組成物を形成し、場合により、さらに、高い温度または紫外線にさらされると、重合化学反応が起こる。プライマー組成物を基材の表面に塗布し、変性アルコールなどの溶剤を蒸発させた後、重合反応を続けて、非常に硬く、溶媒と耐薬品性に優れた緻密な架橋フィルムを製造する。一実施形態において、プライマー組成物は、ポリオールとポリイソシアネートの二成分プライマー、またはアクリル、ウレタン、アクリルウレタンおよびビニルからなる群から選択される一成分プライマーであってもよい。ある実施において、プライマー組成物は、二成分イソシアネート架橋系(ポリウレタン)であってもよいし、二成分エポキシ系(エポキシ樹脂)に由来していてもよい。

20

#### 【0035】

実施形態の好適な二成分プライマーの例としては、限定されるものではないが、K o p - C o a t , I n c . ( d / b / a ニュージャージー州ロッカウェイのK o p - C o a t M a r i n e G r o u p ) から入手可能なP E T I T P A I N T 6 4 5 5 / 0 4 4 金属プライマー、S u n 3 D C o r p o r a t i o n ( フロリダ州ポンパノビーチ) から入手可能なN A N O U V P R I M E R S ( 登録商標)、二成分アクリルプライマー、例えば、W e i s s C h e m i e + T e c h n i k G m b H & C o . ( ドイツ、ハイガー) によって製造されるC O S M O S P - 8 3 0 . 1 1 0、二成分透明UV硬化性プライマー、M A R A ( 登録商標) S h i e l d U V - P G L が挙げられる。実施形態のプライマー組成物は、液体キャリア中の親水性ポリウレタンコーティング組成物であってもよい。

30

#### 【0036】

ある実施形態において、プライマー組成物が堆積している基材表面を、例えばコロナで処理して表面に官能基を作り、プライマーを表面に結合させるのを助けることができる。

40

#### 【0037】

プライマー組成物は、熱硬化されてもよく、またはUV硬化されてもよい。例えば、プライマー組成物の噴射中に、様々な成分を、例えば薄め液(溶媒)と共に一緒に混合して、基材の表面上にプライマー組成物の薄層を作製する。熱硬化したプライマー組成物の場合、薄い層は、溶媒を蒸発させるために、(例えば、加熱チャンバを通すか、またはホットエアガンで乾燥させ)高温にさらされ、それにより、基材表面に化学吸着された薄いプライマー層を残してもよい。UV硬化性プライマー組成物の場合、溶媒を蒸発させ、プライマー組成物の薄層をUV照射(例えば、硬化ランプ)にさらして、プライマーを硬化および架橋させることができる。

50



## 【0038】

架橋剤の例には、末端がトリアルコキシシランまたはトリヒドロキシシランのポリジアルキルシロキサン架橋剤、例えばテトラエトキシシラン（TEOS）、末端トリアルコキシシランのポリジアルキルシロキサンおよび／または１種類以上のトリアルコキシシリル末端ポリマーが挙げられる。

## 【0039】

架橋活性化剤は、架橋促進剤または触媒であってもよい。架橋活性化剤の例としては、エポキシ官能性シランで変性されていてもよいポリイソシアネート活性化剤が挙げられる。

## 【0040】

実施形態のインク組成物は、任意の適切なインク組成物であってもよい。本明細書での使用に適したインク組成物の例には、インクジェットプリンタから噴射することができる特徴を有するものが含まれる。一実施形態において、少なくとも１つの実施形態の少なくとも１つのインク組成物は、紫外線（UV）硬化性インク、例えば紫外線硬化性水性インクを含んでいてもよい。本明細書で使用される場合、用語「水性インク」は、着色剤が水および／または１種以上の液体溶媒を含む液体溶媒による溶液、懸濁物または分散物の状態である、液体インクを含む。用語「液体溶媒」またはより単純に「溶媒」は、着色剤を溶液に溶解することができる化合物、または着色剤を溶解することなく懸濁物または分散物中に着色剤の粒子を保持する液体であり得る化合物を含むように広く使用される。

## 【0041】

一実施形態において、UV硬化性インク組成物は、黒色着色剤、マゼンタ着色剤、シアン着色剤、イエロー着色剤、白色着色剤またはそれらの組み合わせを含むことができる。一実施形態において、UV硬化性インクは、透明UV硬化性インクを含むことができる。

## 【0042】

上述のように、接着促進剤は、インク組成物の一部として組み込まれてもよい。インク組成物に組み込むことができる接着促進剤は、インク組成物のバインダーと、インク組成物が形成される基材との間に化学結合を生成することにより、様々な基材に対する種々の塗料系の接着性を改善することができる。接着促進剤は、例えば、基材表面に共有結合するような反応性基を含むアンカー部分を含み、それにより接着促進剤が本明細書の方法に従って混合されるインク組成物の接着性を増加させることができる。アンカー部分の反対側は、インクの他の成分と結合するための他の反応性官能基であってもよい。アンカー部分および反応性官能基は、ポリマー骨格によって分離されていてもよい。

## 【0043】

例示的な接着促進剤には、有機シランカップリング剤が含まれ、ガラス、シリカ、アルミナまたは活性金属などの基材に対するインクジェットインクの接着性を改善することができる。したがって、接着促進剤はカップリング剤を含んでいてもよい。一例では、接着促進剤は、シラン系接着促進剤を含む。一例では、シラン系接着促進剤は、アルコキシシランまたはハロシランを含む。アルコキシシランは、Rがアミノ（ $\text{NH}_2$ ）、メルカプト（ $\text{SH}$ ）またはイソシアノ（ $\text{NCO}$ ）などの活性化学基である $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ で表すことができる。ハロシランは、クロロシランを含んでいてもよい。適切な接着促進剤には、BYK-4500、BYK-4509、BYK-4510、BYK-4511、BYK-4512およびBYK-4513などのドイツ、ヴェセルのBYK-Chemie GmbHから入手可能なものが含まれる。

## 【0044】

ある実施形態において、インク組成物が堆積する基材表面は、例えばコロナで処理されて表面上に官能基を生成し、接着促進剤を表面に結合させるのを助ける。いくつかの実施形態において、接着促進剤は基材の表面に吸着される。いくつかの実施形態において、接着促進剤は表面に化学吸着される。

## 【0045】

一例では、インク組成物のバインダーは、少なくとも１つの多官能性モノマーを含むこ

10

20

30

40

50

とができる。一実施形態において、少なくとも1つの多官能性モノマーは、少なくとも約2～約5個のビニル部分を有するマルチビニルモノマーを含む。適切な多官能性モノマーの例には、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、1,2-エチレングリコールジアクリレート、1,2-エチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、1,12-ドデカノールジアクリレート、1,12-ドデカノールジメタクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート、アルコキシ化ヘキサンジオールジアクリレート、アルコキシ化シクロヘキサンジメタノールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレート、3官能アクリレートエステル、アミン修飾されたポリエーテルアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、グリセロールプロポキシレートトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、およびこれらの混合物および組み合わせが挙げられる。インク組成物のためのバインダーまたはインク媒剤はまた、アクリレート、メタクリレート、アルケン、ビニルエーテル、アリルエーテル、およびそれらの混合物および組み合わせなどのモノマー化合物を含むことができる。モノマーの具体例としては、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソボルニル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸イソデシル、メタクリル酸イソデシル、カプロラクトンアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、アクリル酸イソオクチル、メタクリル酸イソオクチル、アクリル酸ブチル、スチレン、イソブレン、アルコキシ化ラウリルアクリレート、エトキシ化ノニルフェノールアクリレート、エトキシ化ノニルフェノールメタクリレート、エトキシ化ヒドロキシエチルメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、およびそれらの混合物および組み合わせが挙げられる。さらに、バインダーは、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、ラウリルジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化ラウリルアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、グリセリルトリアクリレート、トリアクリレート、およびそれらの混合物および組み合わせを含んでいてもよい。

10

20

30

40

#### 【0046】

一実施形態において、紫外線硬化性水性インクは、紫外線重合性化合物を含んでいてもよい。紫外線重合性化合物としては、紫外線によりラジカル重合する重合性基を有する化合物を例示することができ、単量体、オリゴマーまたはそれらの混合物であってもよい。重合性基としては、エチレン性不飽和二重結合を有する基を例示することができ、具体例としては、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、ビニルエーテル基、無水マレイン酸基、N-置換マレイミド基が挙げられるだろう。紫外線重合性化合物は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせで用いてもよい。

#### 【0047】

紫外線重合性化合物は、水溶性の紫外線重合性化合物であってもよいし、水不溶性の紫外線重合性化合物であってもよい。紫外線重合性化合物の一例において、「水溶性」とは、対象物質が25で100質量部の水に対して5質量部以上(好ましくは10質量部以上)の量を溶解することを意味する。紫外線重合性化合物の一例において、「水不溶性」とは、対象物質が25で100質量部の水に対して5質量部未満の量しか溶解しないことを意味する。

#### 【0048】

50

紫外線重合性化合物は、水溶性の紫外線重合性化合物を含んでいてもよい。水溶性紫外線重合性化合物は、従来から知られている紫外線重合性化合物を含んでいてもよい。一実施形態において、水溶性紫外線重合性化合物としては、アクリロイルモルホリン（ACMO）、ヒドロキシエチルアクリルアミド（HEAA）、ジアセトンアクリルアミド、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルホルムアミド、ビニルナフタレンスルホン酸、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、無水コハク酸と2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとのエステル、無水オルトフタル酸と2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートのエステルのようなラジカル重合性モノマー、およびこれらの組み合わせが挙げられるだろう。一実施形態において、水溶性紫外線重合性化合物としては、多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステル、多価アルコールに由来するグリシジルエーテルの（メタ）アクリル酸エステルなどの水溶性紫外線重合性モノマーが挙げられてもよい。

10

#### 【0049】

水不溶性紫外線重合性化合物としては、従来から知られている水不溶性の紫外線重合性物質を例示することができ、水不溶性の紫外線重合性物質の具体例としては、アルコール、多価アルコールまたはアミノアルコールのアクリル酸エステル；アルコールまたは多価アルコールのメタクリル酸エステル；アクリル酸脂肪族アミド；アクリル系脂環式アミド；アクリル芳香族アミドなどのラジカル重合性モノマーが挙げられるだろう。

#### 【0050】

紫外線重合性化合物は、水溶性の紫外線重合性化合物を含んでいてもよい。水不溶性の紫外線重合性化合物は、水不溶性の紫外線重合性モノマーを必要な重合度で重合させることによって得られるオリゴマーを含んでいてもよい。例えば、水不溶性の紫外線重合性化合物は、エポキシ骨格、ウレタン骨格、ポリエステル骨格、ポリエーテル骨格にアクリロイル基またはメタクリロイル基を有するアクリレート（例えば、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ウレタンメタクリレート、ポリエステルメタクリレート）を有するオリゴマーを含んでいてもよい。一実施形態において、水不溶性の紫外線重合性化合物を、従来から知られている方法により水性インクに乳化分散させる。水不溶性紫外線重合性材料は、自己乳化していてもよく、または分散剤によって乳化していてもよい。

20

#### 【0051】

紫外線硬化型水性インクは、さらに、紫外線重合開始剤を1種以上含んでいてもよい。例えば、1種以上の紫外線重合開始剤は、水溶性紫外線重合開始剤または水不溶性紫外線重合開始剤を含んでいてもよい。一実施形態において、紫外線重合開始剤は、水不溶性チオキサントン化合物を含んでいてもよい。チオキサントン化合物の具体例としては、イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、クロロチオキサントン、ジメチルチオキサントン、メチルエチルチオキサントン、メチルイソプロピルチオキサントンなどが挙げられるだろう。紫外線重合開始剤は、チオキサントン化合物に加えて、またはチオキサントン化合物以外に、他の紫外線重合開始剤と併用されてもよい。例えば、紫外線重合開始剤は、ヒドロキシアセトフェノン類（1-フェニル-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパノン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパノン）、アミノアセトフェノン類（例えば、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン）、チオキサントンアンモニウム塩類、ベンゾフェノンアンモニウム塩類などの従来から知られている紫外線重合開始剤を含め、1種類以上の水溶性紫外線重合開始剤を含んでいてもよい。その他の水不溶性紫外線重合開始剤としては、ベンゾイン化合物（例えば、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル）、ベンゾフェノン、アシルホスフィンオキシド化合物（ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルベンチルホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイ

30

40

50

ルフェニルエトキシホスフィンオキシド、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド)、アントラキノン化合物(例えば、エチルアントラキノン)のような従来から知られている紫外線重合開始剤が挙げられるだろう。その他の水不溶性紫外線重合開始剤は、従来から知られている分散剤などを用いて水性インクに乳化分散させてもよいし、水溶性有機溶媒に溶解または分散させ、インク中に分散させてもよい。

#### 【0052】

紫外線硬化型水性インクは、水素供与剤(すなわち、紫外線重合補助開始剤)をさらに含んでいてもよい。水素供与剤としては、水不溶性の第三級アミン化合物を使用してもよい。例えば、水不溶性第三級アミン化合物としては、2 - ジメチルアミノエチルベンゾエート、4 - ジメチルアミノエチルベンゾエート、4 - ジメチルアミノイソアミルベンゾエート、4 - ジメチルアミノメチルベンゾエート、4 - ジメチルアミノ 3 - メチルブチルベンゾエート、4 - ジメチルアミノ 2 - エチルヘキシルベンゾエート、p - ピペリジニルメチルベンゾエート、p - ピペリジニルエチルベンゾエート、p - ピペラジニルメチルベンゾエート、p - ピペラジニルエチルベンゾエート、p - モルホリノメチルベンゾエート、p - モルホリノエチルベンゾエート、4 - ジエチルアミノメチルベンゾエート、4 - ジエチルアミノ 3 - メチルブチルベンゾエート、2 - ジエチルアミノエチルベンゾエート、4 - ジエチルアミノエチルベンゾエート、4 - ジエチルアミノイソアミルベンゾエート、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ジメチルフェニルピペラジン、1 - (2 - エトキシフェニルピペラジン)および1 - (2, 6 - ジメトキシフェニル)ピペラジンおよびこれらの組み合わせが挙げられるだろう。水素供与剤(紫外線重合補助剤)は、水不溶性第三級アミン化合物の他に、他の水素供与剤と併用されてもよい。その他の水素供与剤の例としては、脂肪族アミン、芳香族基を有するアミン(ピペリジン)、トリエタノールアミンなどのアミン含有化合物類、アリルウレア、o - トリルチオウレアなどの尿素含有化合物類、ジエチルジチオリン酸ナトリウムのような硫黄含有化合物類および芳香族スルフィン酸の可溶性塩、N, N - 二置換p - アミノベンゾニトリルなどのニトリル含有化合物類、トリ - n - ブチルホスフィン、ジエチルジチオリン酸ナトリウムなどのリン含有化合物類、M i c h l e r ケトン、N - ニトロソヒドロキシルアミン誘導体類、オキサゾリジン化合物類、テトラヒドロ - 1, 3 - オキサジン化合物類、アルデヒド(ホルムアルデヒドまたはアセトアルデヒド)とジアミンとの縮合物などの含窒素化合物類、エポキシ樹脂とアミンとの反応生成物で構成される重合アミン、およびトリエタノールアミンとリアクリレートのような従来から知られている水素供与剤が挙げられるだろう。

#### 【0053】

紫外線硬化型水性インクは、水をさらに含んでいてもよい。水は、イオン交換水、超純水、蒸留水、限外濾過水などを含んでいてもよく、特に不純物の混入や微生物の生成を抑制する観点から適切に例示されてもよい。

#### 【0054】

紫外線硬化型水性インクは、水溶性有機溶媒をさらに含んでいてもよい。その他の水溶性有機溶媒の例としては、多価アルコール類、多価アルコール誘導体類、含窒素溶媒、アルコール類、硫黄含有溶媒等が挙げられるだろう。水溶性有機溶媒のさらなる例としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートが挙げられるだろう。多価アルコール類の例としては、エチレングリコール、ジ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、トリエチレングリコール、1, 5 - ペンタジオール、1, 2 - ヘキサジオール、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、キシリトールなどの糖アルコール類、およびキシロース、グルコース、ガラクトースなどの糖類が挙げられるだろう。多価アルコール誘導体類の例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、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メチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジグリセリンのエチレンオキシド付加物が挙げられるだろう。水溶性有機溶媒は、単独で用いてもよく、2 種

以上を組み合わせる用いてもよい。水溶性有機溶媒の含有量は、水に対して1質量%～60質量%が好ましく、1質量%～40質量%がより好ましい。

【0055】

上述のように、少なくとも1つの実施形態の少なくとも1つのインクは、白色、透明、または色を含むことができる。一例では、インク組成物は、着色剤、例えば顔料を含んでもよい。一実施形態において、UV硬化性材料は、黒色顔料、シアン、マゼンタおよび/またはイエローを含む原色顔料の少なくとも1つ、赤色、緑色、青色、茶色および白色のような特定の色の顔料、金および銀のような金属光沢顔料、無色顔料、またはこれらの組み合わせを含んでもよい。顔料粒子は、コアであるシリカ、アルミナまたはポリマービーズの表面に染料または顔料を固定することによって得られてもよく、および/または染料、着色エマルジョンおよび着色ラテックスの不溶性レーキ製品を含んでもよい。

10

【0056】

黒色顔料の具体例としては、Raven 7000、Raven 5750、Raven 5250、Raven 5000 ULTRA II、Raven 3500、Raven 2000、Raven 1500、Raven 1250、Raven 1200、Raven 1190 ULTRA II、Raven 1170、Raven 1255、Raven 1080およびRaven 1060（いずれもColumbian Carbon Co., Ltd製）、Regal 400R、Regal 330R、Regal 660R、Mogul L、Black Pearls L、Monarch 700、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 1300、Monarch 1400（いずれもCabot Corporation製）、Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black 18、Color Black FW200、Color Black 5150、Color Black S160、Color Black 5170、Printex 35、Printex U、Printex V、Printex 140U、Printex 140V、Special Black 6、Special Black 5、Special Black 4AおよびSpecial Black 4（いずれもDEGUSSA Corporation製）、No. 25、No. 33、No. 40、No. 47、No. 52、No. 900、No. 2300、MCF-88、MA600、MA7、MA8、MA100（いずれも三菱化学株式会社製）を挙げることができるが、本明細書に記載の実施形態は、これに限定されるものではない。シアン着色顔料の具体例としては、C.I. Pigment Blue - 1、- 2、- 3、- 15、- 15:1、- 15:2、- 15:3、- 15:4、- 16、- 22および- 60を挙げることができるが、本明細書に記載の実施形態は、これに限定されるものではない。マゼンタ色顔料の具体例としては、C.I. Pigment Red - 5、7、- 12、- 48、- 48:1、- 57、- 112、- 122、- 123、- 146、- 168、- 177、- 184、- 202、およびC.I. Pigment Violet - 19が挙げられるが、これらに限定されるものではない。イエロー顔料の具体例としては、C.I. Pigment Yellow - 1、- 2、- 3、- 12、- 13、- 14、- 16、- 17、- 73、- 74、- 75、- 83、- 93、- 95、- 97、- 98、- 114、- 128、- 129、- 138、- 151、- 154、および- 180が挙げられるが、これらに限定されるものではない。一実施形態において、顔料が着色剤として使用される場合、顔料と共に顔料分散剤が好ましくは使用される。使用可能な顔料分散剤の例としては、高分子分散剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤などが挙げられるだろう。

20

30

40

【0057】

これらの実施形態を、1つ以上の実施について説明してきたが、添付の特許請求の範囲の精神および範囲から逸脱することなく、示されている実施例に対し、変更および/または改変を行ってもよい。それに加え、実施形態の具体的な特徴が、いくつかの実施の1つ

50

のみに関して開示されていてもよいが、このような特徴を、所望であり得る他の実施の1つ以上の他の特徴および任意の所与の機能または具体的な機能の利点と組み合わせてもよい。

【0058】

さらに、「～を含む(including)」、「含む(include)」、「～を有する(having)」、「有する(has)」、「伴う(with)」という用語またはこれらの変形語をいずれかの詳細な記載および特許請求の範囲に使用する程度まで、このような用語は、「～を含む(comprising)」という語句と同様の様式で包括的であることを意図している。本明細書で使用されるように、「1つ以上」との句、例えば、A、BおよびCとは、A、BまたはCのいずれか単独、またはAとB、BとCおよびAとCのような2つの組み合わせ、またはA、B、C、3つの組み合わせのいずれかを意味する。

【0059】

他の実施形態は、本明細書に開示される記載の仕様および実施の考察から当業者には明らかになるであろう。本明細書および実施例は、単なる例示としてみなされ、実施形態の真の範囲および精神は、添付の特許請求の範囲によって示されることが意図される。

10

【図1A】

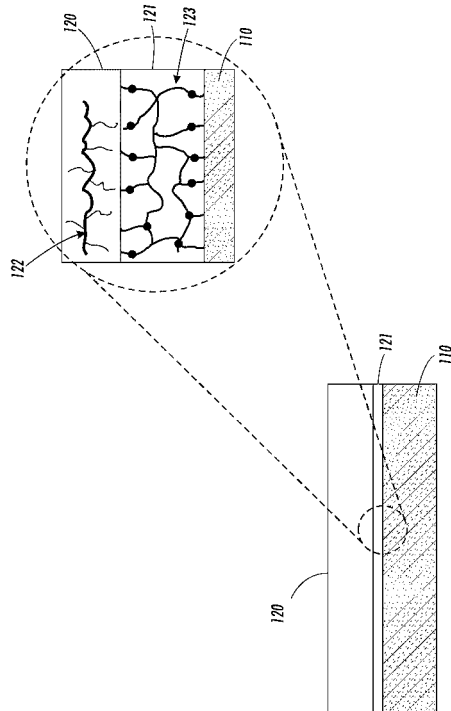


図1A

【図1B】

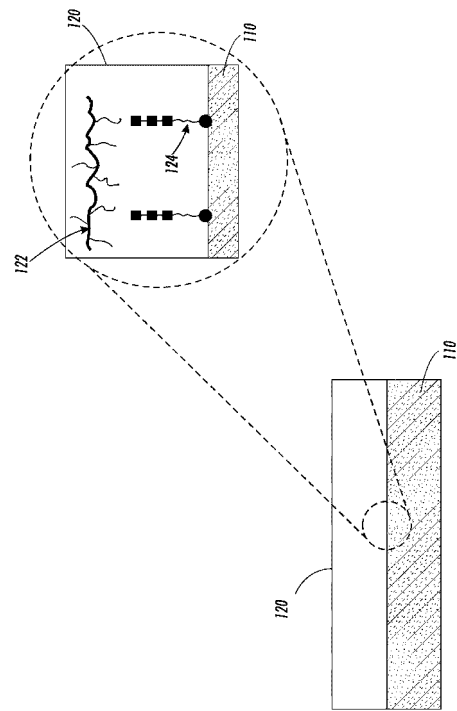


図1B

---

フロントページの続き

(72)発明者 ジャック・ティー・レストレンジ  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 5 0 2 マセドン ビュー・ポワント・ドライブ 3 5 5  
9

(72)発明者 ピーター・ジェイ・クナウスドルフ  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 4 6 7 ヘンリエッタ ビターネル・レーン 1 8

(72)発明者 アンソニー・エス・コンデロ  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 5 8 0 ウェブスター フィールドクレスト・ドライブ  
1 4 7 9

F ターム(参考) 2C056 EA04 EA21 HA42  
2H186 AB03 AB04 AB05 AB06 AB10 AB11 AB39 AB50 AB51 AB52  
BA08 DA08 DA12 DA17 DA18 FA14 FB04 FB25 FB34 FB35  
FB36 FB37 FB44 FB46 FB54  
4J039 AD21 BC57 BE01 BE33 CA06 EA06 GA24