

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第6157321号  
(P6157321)

(45) 発行日 平成29年7月5日 (2017.7.5)

(24) 登録日 平成29年6月16日 (2017.6.16)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 D 11/34 (2014.01)

B 4 1 J 2/01 (2006.01)

B 4 1 M 5/00 (2006.01)

C O 9 D 11/34

B 4 1 J 2/01 5 O 1

B 4 1 M 5/00 1 2 O

請求項の数 16 (全 46 頁)

(21) 出願番号	特願2013-231777 (P2013-231777)	(73) 特許権者	596170170
(22) 出願日	平成25年11月8日 (2013.11.8)		ゼロックス コーポレーション
(65) 公開番号	特開2014-101510 (P2014-101510A)		XEROX CORPORATION
(43) 公開日	平成26年6月5日 (2014.6.5)		アメリカ合衆国、コネチカット州 068
審査請求日	平成28年11月7日 (2016.11.7)		56、ノーウォーク、ビーオーボックス
(31) 優先権主張番号	13/680, 271		4505、グローバー・アヴェニュー 4
(32) 優先日	平成24年11月19日 (2012.11.19)		5
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	110001210

早期審査対象出願

特許業務法人 Y K I 国際特許事務所  
(72) 発明者 リナ・カルリーニ  
カナダ国 オンタリオ州 エル6エイチ  
0ビー9 オークビル ロブマール・ドラ  
イブ 2433

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オリゴマー性ロジンエステルを含有する相変化インク

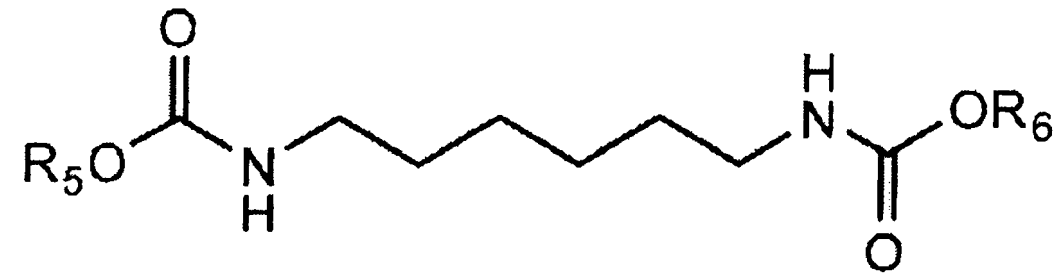
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) トランス - 桂皮酸ジエステルである結晶性構成成分、又はトランス - 桂皮酸ジエステルと酒石酸のジエステルおよび / またはジウレタンとの混合物である結晶性構成成分 ; および

(b) 非晶質ロジンエステルを含む、インクキャリアを含む相変化インクであって、前記ジウレタンは、以下の式であり、

【化 1】



R<sub>5</sub> および R<sub>6</sub> はそれぞれ、互いに独立にベンジル、2 - フェニルエチル、2 - フェノキシエチル、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> -、シクロヘキシル、2 - メチルシクロヘキシル、3 - メチルシクロヘキシル、4 - メチルシクロヘキシル、3 - フェニルプロパニル、シクロヘキシルメチル、2 - メチルシクロヘキシルメチル、3 - メチルシクロヘキシルメチル、

4 - メチルシクロヘキシルメチル、又は 4 - エチルシクロヘキシルである、相変化インク。

【請求項 2】

さらに着色剤を含む、請求項 1 に記載のインク。

【請求項 3】

前記トランス - 桂皮酸ジエステルが、プロパン - 1, 3 - トランス - シンナメート、ブタン - 1, 4 - トランス - シンナメート、ヘキサン - 1, 6 - トランス - シンナメート、トランス - シクロヘキサン - 1, 4 - ジメタノール - トランス - シンナメート、パラ - フェニル - 1, 4 - ジメタノール - トランス - シンナメート、ビス(ヒドロキシメチル)フラン - トランス - シンナメート、2, 5 - ジヒドロキシメチル - テトラヒドロフラン - トランス - シンナメート、トランス - 桂皮酸 - 2, 3 - ブタンジオールジエステル、またはこれらの混合物である、請求項 1 に記載のインク。

10

【請求項 4】

前記酒石酸のジエステルが、ジベンジル - L - タートレート、ジフェネチル - L - タートレート、ビス(3 - フェニル - 1 - プロピル) - L - タートレート、ビス(2 - フェノキシエチル) - L - タートレート、ジフェニル - L - タートレート、ビス(4 - メチルフェニル) - L - タートレート、ビス(4 - メトキシフェニル) - L - タートレート、ビス(4 - メチルベンジル - L - タートレート、ビス(4 - メトキシベンジル) - L - タートレート、ジシクロヘキシル - L - タートレート、ビス(4 - tert - ブチルシクロヘキシル) - L - タートレート、又はこれらの混合物である、請求項 1 に記載のインク。

20

【請求項 5】

前記結晶性構成成分は、インクキャリアの 60 ~ 95 重量%の量でインク中に存在する、請求項 1 に記載のインク。

【請求項 6】

前記非晶質ロジンエステルは、インクキャリアの 5 ~ 40 重量%の量でインク中に存在する、請求項 1 に記載のインク。

【請求項 7】

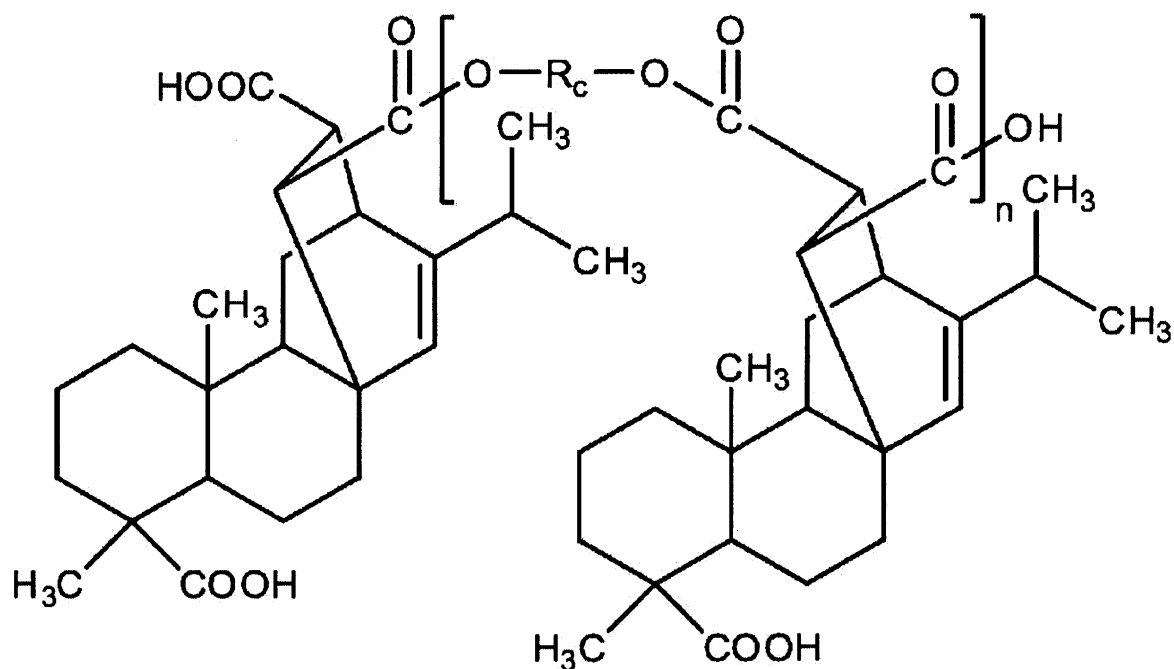
(1) 結晶性構成成分；および

(2) 非晶質ロジンエステルを含む、インクキャリアを含む相変化インクであって、前記非晶質ロジンエステルが：

式(a)

30

## 【化 2】



10

20

式中、 $R_c$  が：

(i) 置換非置換アルキレン基を含むアルキレン基であって、ヘテロ原子がアルキレン基に存在してもよく、または存在しなくてもよいアルキレン基；

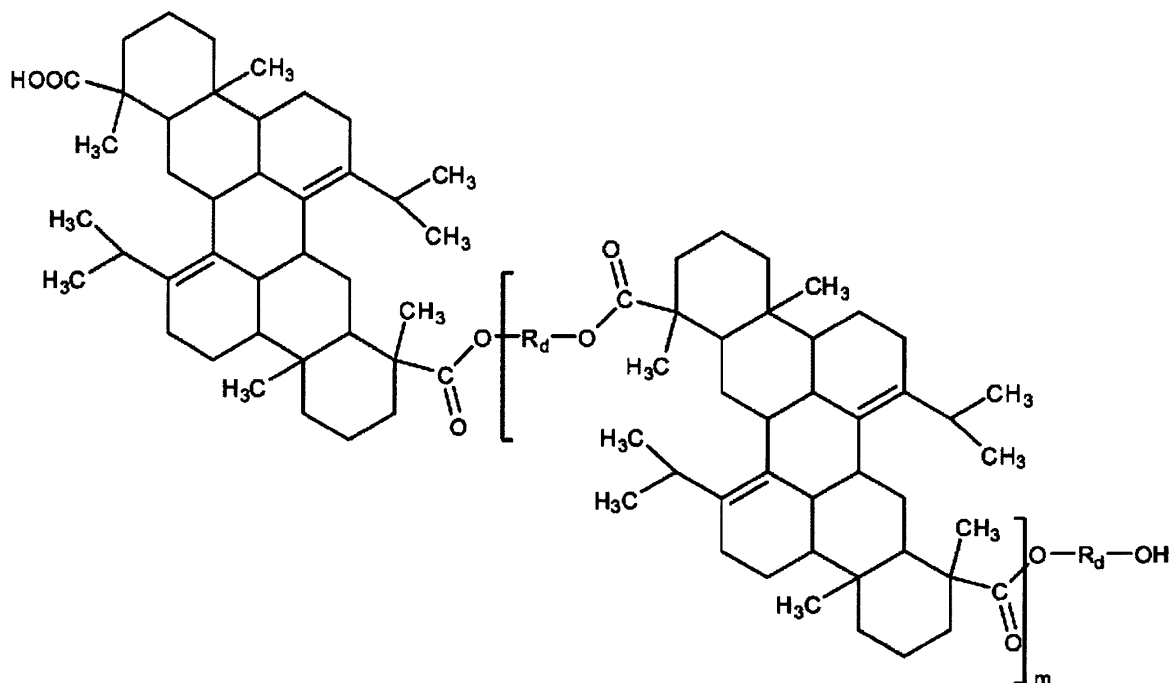
(ii) 置換および非置換アリーレン基を含むアリーレン基であって、ヘテロ原子がアリーレン基に存在してもよく、または存在しなくてもよいアリーレン基；

(iii) 置換および非置換アリールアルキレン基を含むアリールアルキレン基であって、ここでヘテロ原子が、アリールアルキレン基のアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方に存在してもよく、または存在しなくてもよいアリールアルキレン基；または

(iv) 置換および非置換アルキルアリーレン基を含むアルキルアリーレン基であって、ヘテロ原子が、アルキルアリーレン基のアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方に存在してもよく、または存在しなくてもよいアルキルアリーレン基であり；  
 $n$  が繰り返しモノマーユニットの数を表す整数であり；あるいは式 (b)

30

## 【化 3】



式中、 $R_d$  が：

( i ) 置換非置換アルキレン基を含むアルキレン基であって、ヘテロ原子がアルキレン基に存在してもよく、または存在しなくてもよいアルキレン基；

( i i ) 置換および非置換アリーレン基を含むアリーレン基であって、ヘテロ原子がアリーレン基に存在してもよく、または存在しなくてもよいアリーレン基；

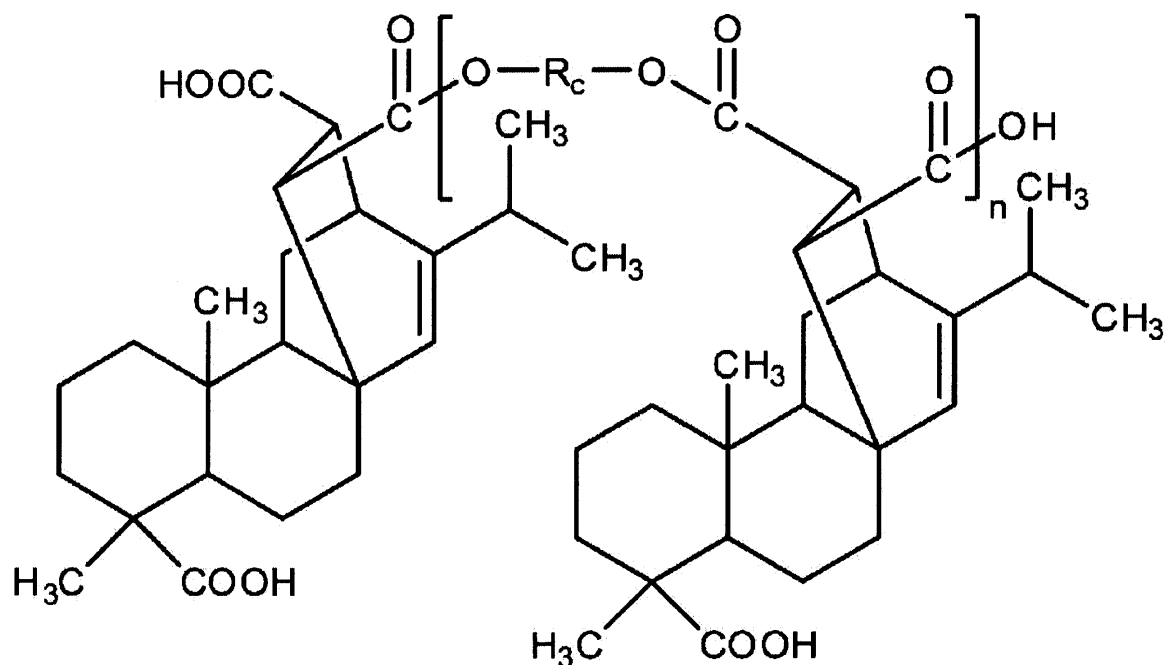
( i i i ) 置換および非置換アリールアルキレン基を含むアリールアルキレン基であって、ここでヘテロ原子が、アリールアルキレン基のアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方に存在してもよく、または存在しなくてもよいアリールアルキレン基；または

( i v ) 置換および非置換アルキルアリーレン基を含むアルキルアリーレン基であって、ヘテロ原子が、アルキルアリーレン基のアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方に存在してもよく、または存在しなくてもよいアルキルアリーレン基であり；  
 $m$  が繰り返しモノマーユニットの数を表す整数である、相変化インク。

## 【請求項 8】

前記非晶質ロジンエステルが、以下の式を有する、請求項 7 に記載のインク

【化 4】



10

。

20

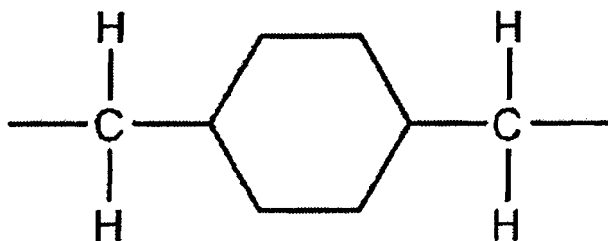
【請求項 9】

前記  $R_c$  が、 $-(CH_2)_4-$  である、請求項 8 に記載のインク。

【請求項 10】

前記  $R_c$  が、

【化 5】



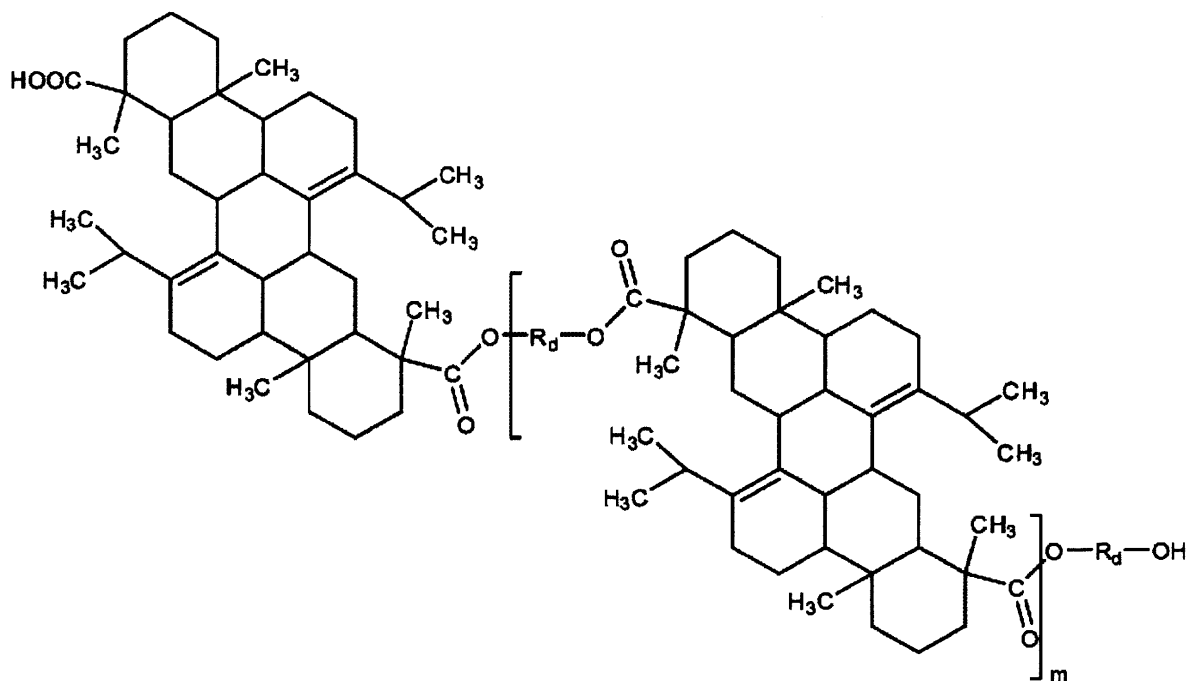
30

である、請求項 8 に記載のインク。

【請求項 11】

前記非晶質ロジンエステルが、以下の式を有する、請求項 7 に記載のインク

## 【化 6】



10

20

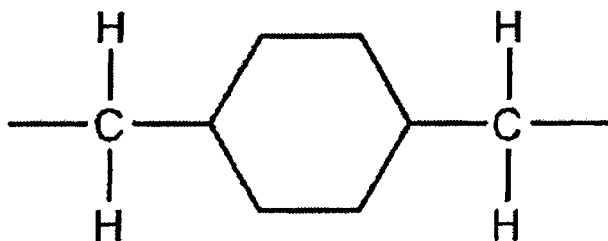
## 【請求項 1 2】

前記 R<sub>d</sub> が、- (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> - である、請求項 1 1 に記載のインク。

## 【請求項 1 3】

前記 R<sub>d</sub> が、

## 【化 7】



30

である、請求項 1 1 に記載のインク。

## 【請求項 1 4】

前記 n が 2 ~ 0 であり、前記 m が 2 ~ 10 である、請求項 7 に記載のインク。

## 【請求項 1 5】

(1) 5 ~ 22 cps の 100 ~ 130 における温度範囲内の熔融粘度；

(2) 1 × 10<sup>6</sup> cps 以上の 50 におけるピーク固化粘度；および

(3) 少なくとも 70 の 25 の硬度を示す、請求項 1 に記載のインク。

40

## 【請求項 1 6】

以下を含むインクキャリアを含む相変化インクであって：

(a) インクキャリアの 60 ~ 95 重量%の量でキャリア中に存在する結晶性構成成分であって、これが：

(1) トランス - 桂皮酸ジエステル；

(2) 酒石酸のジエステル；または

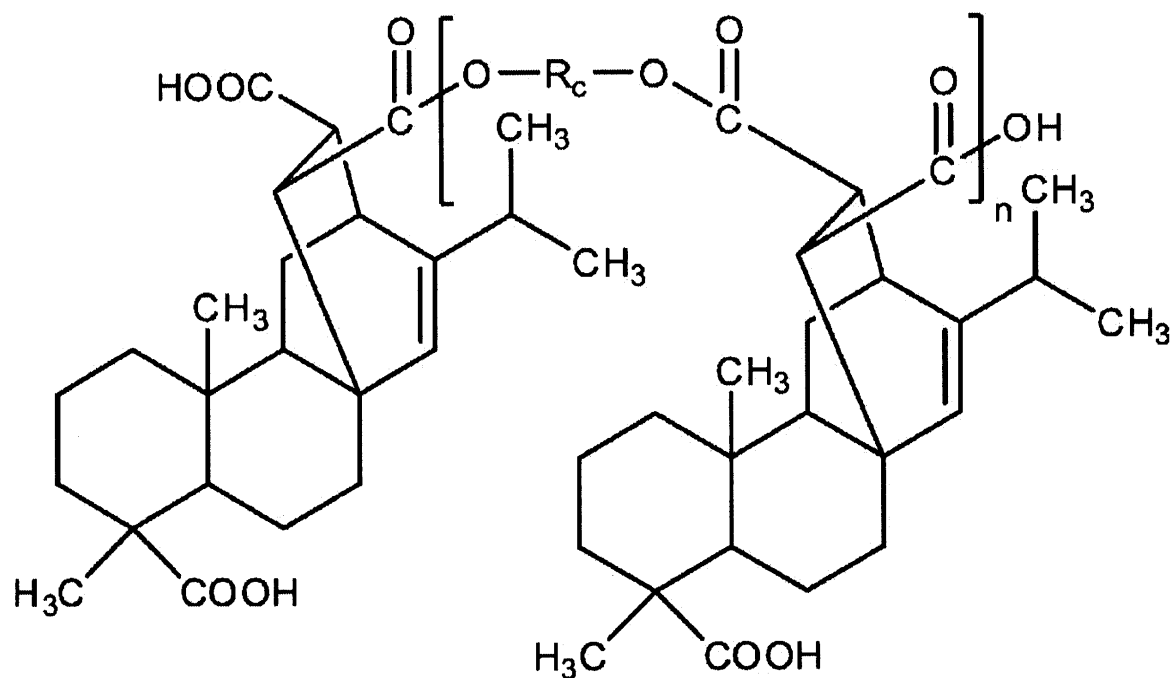
(3) ジウレタンである成分；および

(b) 非晶質ロジンエステルで、インクキャリアの 5 ~ 40 重量%の量でインク中に存在する成分であって：

以下の式 (1)

50

## 【化 8】



10

20

$R_c$  が :

( i ) 置換非置換アルキレン基を含むアルキレン基であって、ヘテロ原子がアルキレン基に存在してもよく、または存在しなくてもよいアルキレン基 ;

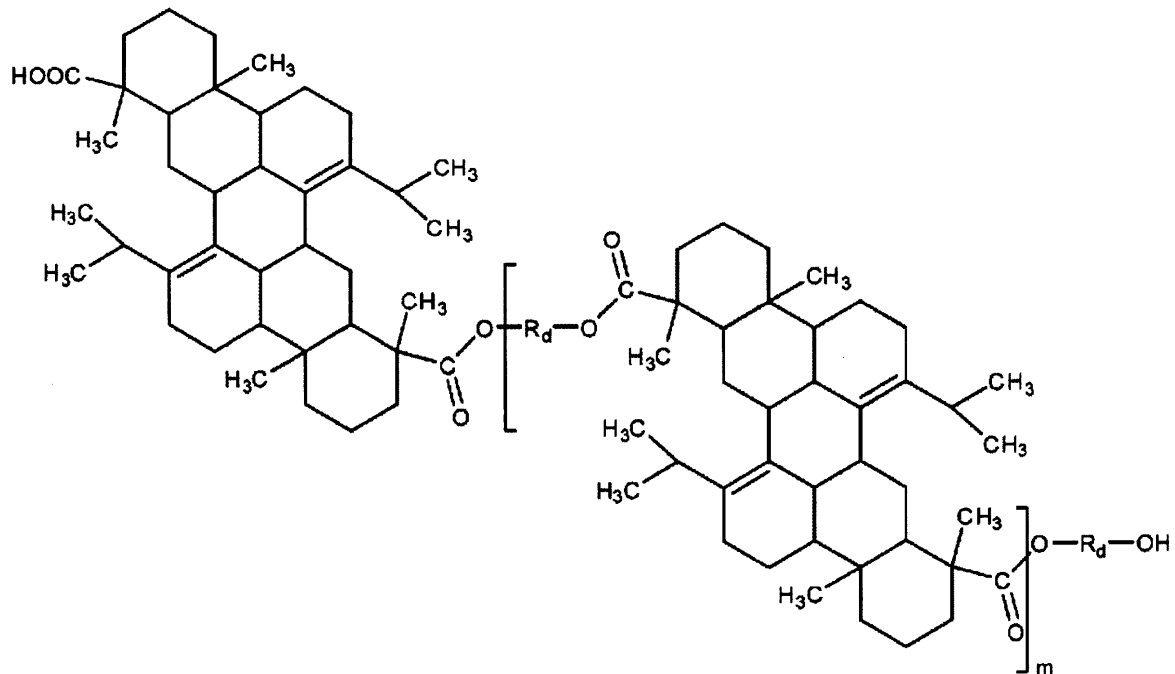
( i i ) 置換および非置換アリーレン基を含むアリーレン基であって、ヘテロ原子がアリーレン基に存在してもよく、または存在しなくてもよいアリーレン基 ;

( i i i ) 置換および非置換アリールアルキレン基を含むアリールアルキレン基であって、ここでヘテロ原子が、アリールアルキレン基のアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方に存在してもよく、または存在しなくてもよいアリールアルキレン基 ; または

( i v ) 置換および非置換アルキルアリーレン基を含むアルキルアリーレン基であって、ヘテロ原子が、アルキルアリーレン基のアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方に存在してもよく、または存在しなくてもよいアルキルアリーレン基であり ;  $n$  が繰り返しモノマーユニットの数を表す整数であり ; あるいは以下の式 ( 2 )

30

## 【化 9】



式中、 $R_d$  が：

(i) 置換非置換アルキレン基を含むアルキレン基であって、ヘテロ原子がアルキレン基に存在してもよく、または存在しなくてもよいアルキレン基；

(ii) 置換および非置換アリーレン基を含むアリーレン基であって、ヘテロ原子がアリーレン基に存在してもよく、または存在しなくてもよいアリーレン基；

(iii) 置換および非置換アリールアルキレン基を含むアリールアルキレン基であって、ここでヘテロ原子が、アリールアルキレン基のアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方に存在してもよく、または存在しなくてもよいアリールアルキレン基；または

(iv) 置換および非置換アルキルアリーレン基を含むアルキルアリーレン基であって、ヘテロ原子が、アルキルアリーレン基のアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方に存在してもよく、または存在しなくてもよいアルキルアリーレン基であり；

$m$  が繰り返しモノマーユニットの数を表す整数である；

を有する成分を含み

このインクが：

(A) 150 以下のピーク融点；

(B) 60 以上のオンセット結晶化温度；

(C) 5 cps ~ 22 cps の 100 ~ 130 における温度範囲内の熔融粘度；

(D)  $1 \times 10^6$  cps 以上の 50 におけるピーク固化粘度；および

(E) 少なくとも 70 の 25 の硬度を示す、インク。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

非晶質および結晶性構成成分を含有する相変化インクが本明細書において開示され、ここでこの非晶質構成成分はオリゴマー性ロジン誘導エステルである。

## 【背景技術】

## 【0002】

既知の相変化インクは、一般に、熔融液体状態から固体状態にシャープに迅速な相転移を可能にする、構成成分、例えば結晶性ワックスおよび他の材料を含有する。しかし、多くの既知の相変化インクは、コーティングされた紙基材に対する接着性に劣るような欠点を示し、結果として不十分な引掻耐性、不十分な画像堅牢性、硬質および脆弱特性、文書

10

20

30

40

50



を折り曲げたときの画像のクラック形成およびしわ形成のような不十分な「紙折り」性能、および文書のオフセットをもたらす。さらに、これらのインク構成成分の無極性は、多くの場合、一般的に入手可能な染料および顔料との相溶性問題を導き、結果としてインクキャリア中への良好な溶解性または分散性、および着色剤の分解または着色剤の移動を防止するための良好な長期間の熱安定性を確実にするために、より高価なまたはカスタム設計された着色剤の必要性が生じる。

#### 【0003】

顧客によりまた、バイオベースの、または再生可能な資源から少なくとも部分的に誘導される材料に対する要求が生じている。エネルギーおよび環境政策、上昇する不安定なオイル価格、および世界的な化石埋蔵量の急速な欠乏に対する公の認識/政治的認識が、バイオ材料から誘導される持続可能なモノマーを見出す必要性を生み出している。バイオ再生可能な原料を用いることで、製造者は、そのカーボンフットプリントを減らすことができ、ゼロカーボンまたはさらにはカーボンニュートラルなフットプリントに移すことができる。バイオベースのポリマーはまた、比エネルギーおよび排出量削減の観点から非常に魅力的な場合がある。バイオベースの原料を用いることにより、国内の農業のための新たな収入源を提供することに役立ち、不安定な地域から輸入される石油への依存に関連した経済的なリスクおよび不確かさを減らすことができる。

#### 【0004】

従って、既知の材料およびプロセスがそうした意図する目的に好適である一方で、改善された相変化インクが必要とされている。加えて、熔融液体状態から固体状態へのシャープに迅速な相転移を示す相変化インクが必要とされている。さらに、コーティングされた紙基材に対する良好な接着性を示す相変化インクが必要とされている。加えて、良好な引掻耐性を示す相変化インクが必要とされている。良好な画像堅牢性を示す相変化インクも必要とされている。加えて、良好な「紙折り」性能を示し、文書を折り曲げたときに画像のクラック形成およびしわ形成を低減する相変化インクが必要とされている。さらに、良好な文書オフセット性能を示す相変化インクが必要とされている。加えて、一般的に入手可能な着色剤との良好な相溶性を示す相変化インクが必要とされている。加えて、再生可能な資源から少なくとも部分的に誘導される少なくとも一部の材料を含有する相変化インクが必要とされている。さらに、所望により低コストで調製できる相変化インクが必要とされ続けている。加えて、一部の生分解性構成成分を含有する相変化インクが必要とされている。

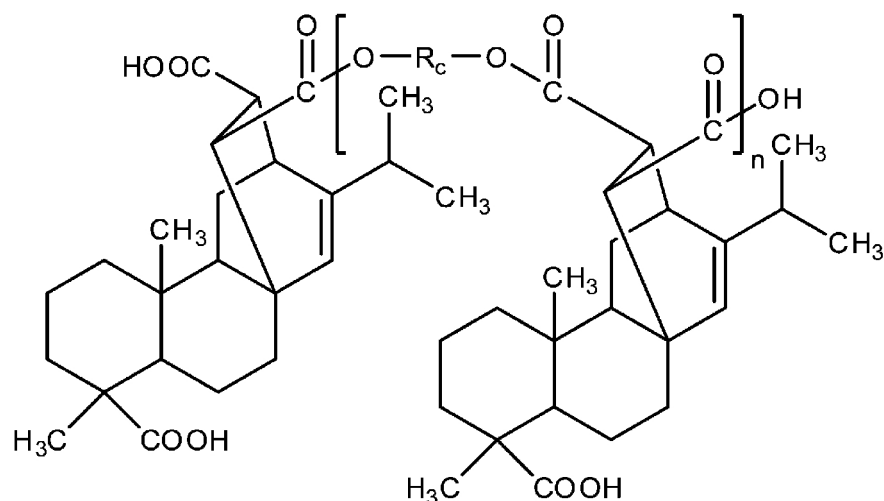
#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0005】

(a) 結晶性構成成分；および (b) 非晶質ロジンエステルを含む、インクキャリアを含む相変化インクが本明細書において開示される。(a) 結晶性構成成分；および (b) 非晶質ロジンエステルを含むインクキャリアを含む相変化インクも開示され；このインクが、(1) 約5 ~ 約22 cps の約100 ~ 約130 における温度範囲内の熔融粘度；(2) 約  $1 \times 10^6$  cps 以上の約50 におけるピーク固化粘度；および (3) 少なくとも約70 の約25 での硬度を示す。(a) インクキャリアの約60 ~ 約95 重量%の量でキャリア中に存在する結晶性構成成分であって、(1) トランス桂皮酸ジエステル；(2) 酒石酸のジエステル；または (3) ジウレタンである成分；および (b) インクキャリアの約5 ~ 約40 重量%の量でインク中に存在する非晶質ロジンエステルであって；以下の式(1)

## 【化 1】

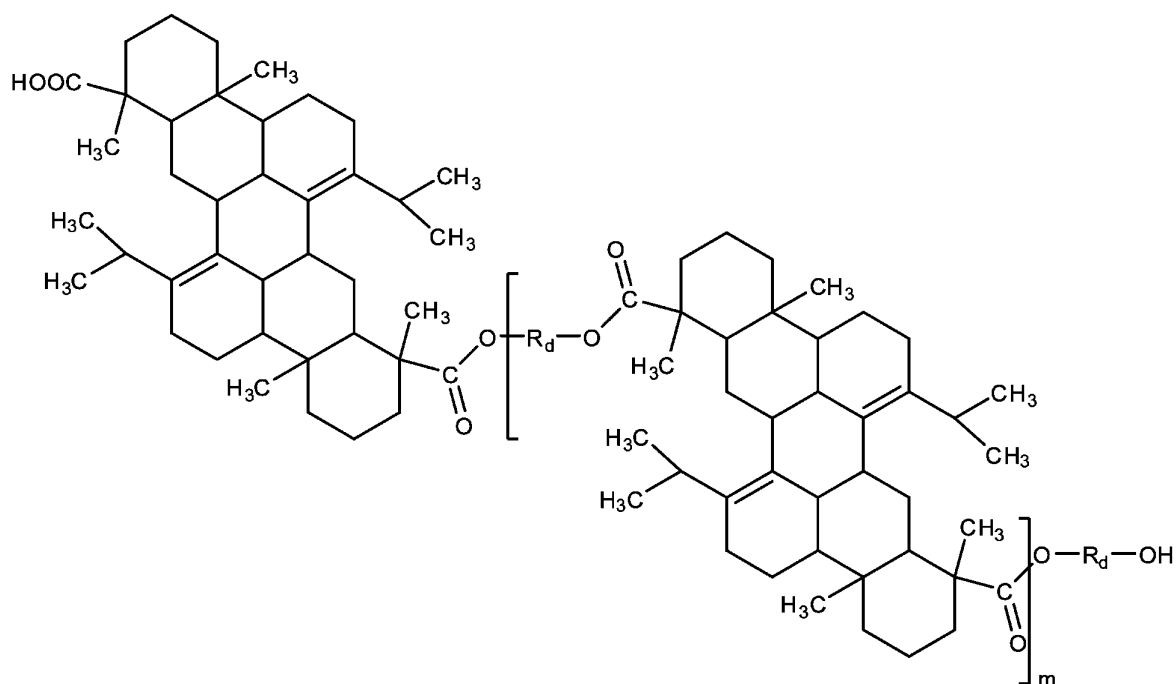


10

式中、 $R_c$  は、( i ) 置換非置換アルキレン基を含むアルキレン基であって、ヘテロ原子がアルキレン基に存在してもよく、または存在しなくてもよいアルキレン基；( ii ) 置換および非置換アリーレン基を含むアリーレン基であって、ヘテロ原子がアリーレン基に存在してもよく、または存在しなくてもよいアリーレン基；( iii ) 置換および非置換アリールアルキレン基を含むアリールアルキレン基であって、ヘテロ原子がアリールアルキレン基のアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方に存在してもよく、または存在しなくてもよいアリールアルキレン基；または( iv ) 置換および非置換アルキルアリーレン基を含むアルキルアリーレン基であって、ヘテロ原子がアルキルアリーレン基のアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方に存在してもよく、または存在しなくてもよいアルキルアリーレン基であり； $n$  が繰り返しモノマーユニットの数を表す整数である；または式 ( 2 )

20

## 【化 2】



30

40

式中、 $R_d$  は、( i ) 置換非置換アルキレン基を含むアルキレン基であって、ヘテロ原子がアルキレン基に存在してもよく、または存在しなくてもよいアルキレン基；( ii ) 置換および非置換アリーレン基を含むアリーレン基であって、ヘテロ原子がアリーレン基

50

に存在してもよく、または存在しなくてもよいアリーレン基；(iii)置換および非置換アリールアルキレン基を含むアリールアルキレン基であって、ヘテロ原子がアリールアルキレン基のアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方に存在してもよく、または存在しなくてもよいアリーレン基；または(iv)置換および非置換アルキルアリーレン基を含むアルキルアリーレン基であって、ヘテロ原子がアルキルアリーレン基のアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方に存在してもよく、または存在しなくてもよいアルキルアリーレン基であり；mが繰り返しモノマーユニットの数を表す整数である、

であるエステルを含む、インクキャリアを含む相変化インクがさらに開示され、

このインクは、(A)約150以下のピーク融点；(B)約60以上のオンセット結晶化温度；(C)約5cps~約22cpsの約100~約130における温度範囲内の溶融粘度；(D)約 $1 \times 10^6$  cps以上の約50におけるピーク固化粘度；および(E)少なくとも約70の約25での硬度を示す。

【図面の簡単な説明】

【0006】

【図1】図1は、本明細書に開示されるインクについてのレオロジー特徴を示すプロットである。

【図2】図2は、本明細書に開示されるインクについての引掻耐性性能のプロットである。

【図3】図3は、本明細書に開示されるインクについてのゴージ耐性性能のプロットである。

【発明を実施するための形態】

【0007】

本明細書で使用される場合：

アルキルは、芳香族部分を有さない一価脂肪族炭化水素基またはそれらの置換基を指し；

アルキレンは、芳香族部分を有さない二価または多価の脂肪族炭化水素基またはそれらの置換基を指し；

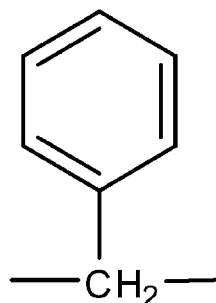
アリールは、脂肪族部分を有さない一価の芳香族炭化水素基またはそれらの置換基を指し；

アリーレンは、脂肪族部分を有さない二価または多価の芳香族炭化水素基またはそれらの置換基を指し；

アリールアルキルは、1つ以上の芳香族部分を有する一価の脂肪族炭化水素基またはそれらの置換基を指し、ここで基の結合点は、脂肪族基を介するものであり、例えばベンジルなどであり；

アリールアルキレンは、1つ以上の芳香族部分を有する二価または多価の脂肪族炭化水素基またはそれらの置換基を指し、ここで基の結合点は、(1)すべて脂肪族基を介するものであり、例えば

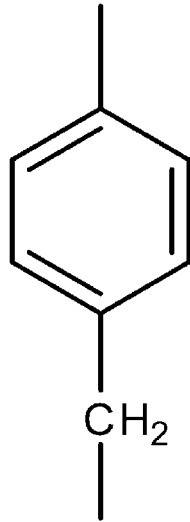
【化3】



であり；

または(2)少なくとも1つは脂肪族基を介するものであり、少なくとも1つは芳香族基を介するものであり、例えば

【化4】



10

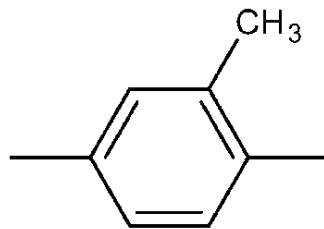
であり；

アルキルアリールは、1つ以上の脂肪族部分を有する一価の芳香族炭化水素基またはそれらの置換基を指し、ここで基の結合点は、芳香族基を介するものであり、例えばトリルなどであり；

20

アルキルアリーレンは、1つ以上の脂肪族部分を有する二価または多価の芳香族炭化水素基またはそれらの置換基を指し、ここで基の結合点は両方とも芳香族基を介するものであり、例えば

【化5】



30

である。

【0008】

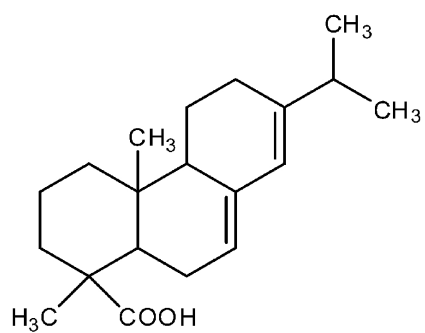
本明細書に開示されるインクは、ロジンから誘導される非晶質樹脂および結晶性構成成分を含有する。

【0009】

本明細書に開示される非晶質樹脂は、ロジンから誘導される。ロジンは、一般に針葉樹および他の植物から誘導され、有機酸、例えばアビエチン酸および関連する化合物および異性体（それらとしてはネオアビエチン酸、パルストリン酸、ピマール酸、レボピマール酸、イソピマール酸、デヒドロアビエチン酸、サンダラコピマル酸などが挙げられる（が、これらに限定されない））の混合物を含む；

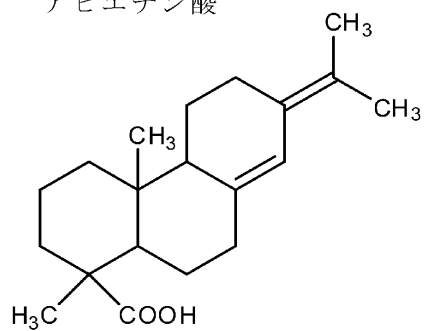
40

## 【化 6 - 1】



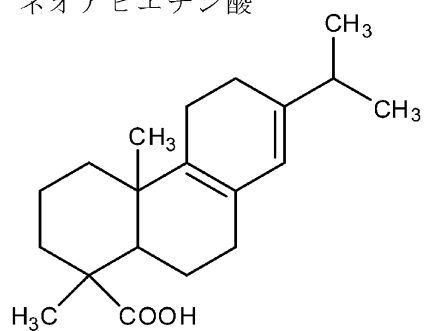
アビエチン酸

10



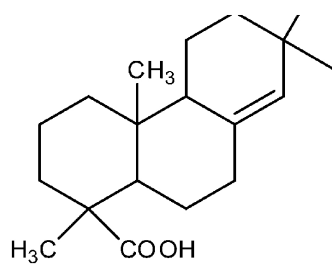
ネオアビエチン酸

20



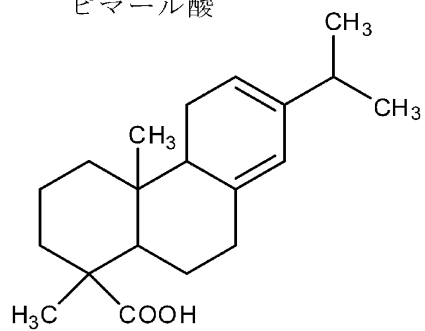
パルストリン酸 =

30



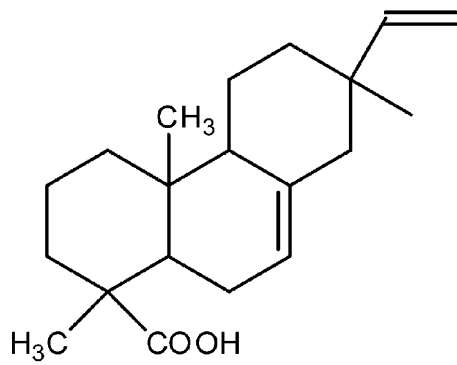
ピマール酸

40



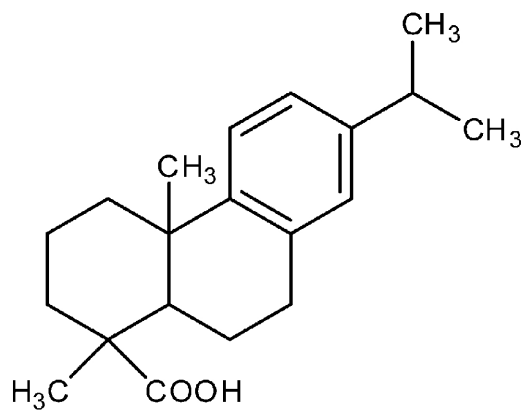
レボピマール酸

## 【化 6 - 2】



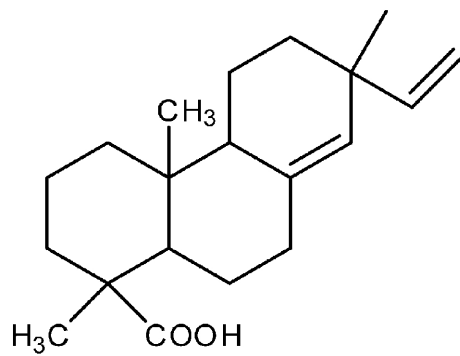
イソピマール酸

10



デヒドロアビエチン酸

20



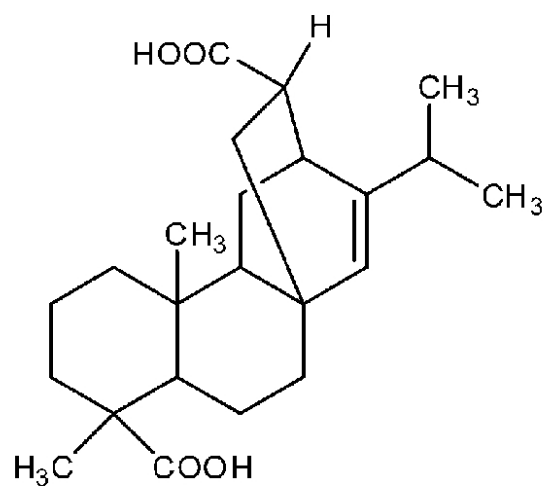
サンダラコピマル酸

30

40

これらの材料はさらに、オリゴエステル樹脂を製造するのに有用なモノマーを提供するために酸または無水物と反応させることができる。例えば、アビエチン酸はアクリル酸と反応して、以下のような化合物を生じ：

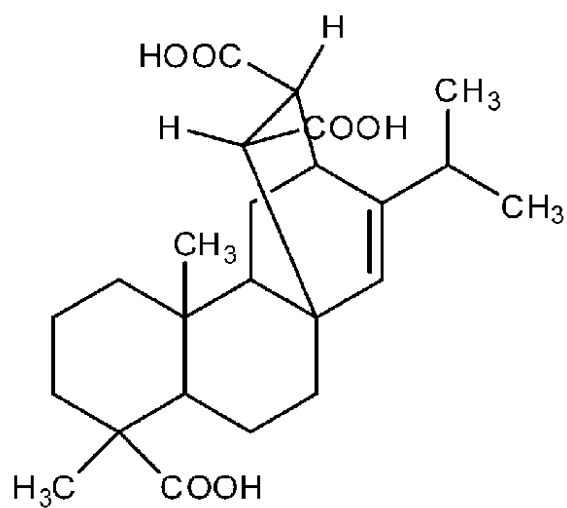
【化 7】



アクリル酸変性アビエチン酸

フマル酸と反応して、以下のような化合物を生じ：

【化 8】



フマル酸変性アビエチン酸

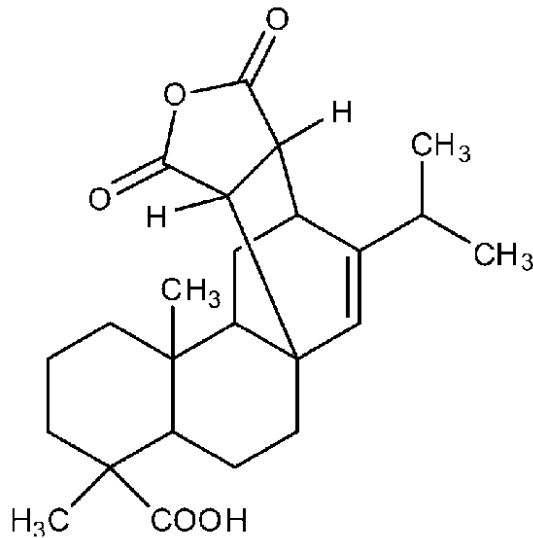
無水マレイン酸と反応して、以下のような化合物を生じる：

10

20

30

## 【化 9】



無水マレイン酸変性アビエチン酸

## 【 0 0 1 0 】

エステルは、官能化ロジンから形成できる。「官能化」は、ロジンが、そこに、エステルまたはオリゴエステルを形成するためにアルコールまたはジオール（または高級アルコール）と重縮合反応を行うことができる官能基または官能基の組み合わせ、例えばカルボン酸基、エステル基、無水物基などを有することを意味する。エステルは、例えば以下のような種々のアルコールから形成できる：式  $\text{HO} - \text{R}_2 - \text{OH}$  のジオール、式中、 $\text{R}_2$  は、（１）線状、分岐状、飽和、不飽和、環状、置換、および非置換アルキレンを含むアルキレンであって、ここでヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アルキレンに存在してもよく、または存在しなくてもよく、１つの実施形態において少なくとも約２個の炭素、別の実施形態において少なくとも約４個の炭素、さらに別の実施形態において少なくとも約６個の炭素を有し、１つの実施形態において約４０個以下の炭素、別の実施形態において約２２個以下の炭素、さらに別の実施形態において約１２個以下の炭素を有するアルキレン、（２）置換および非置換アリーレンを含むアリーレンであって、ここでヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アリーレンに存在してもよく、または存在しなくてもよく、１つの実施形態において少なくとも約６個の炭素、別の実施形態において少なくとも約８個の炭素、さらに別の実施形態において少なくとも約１２個の炭素を有し、１つの実施形態において約４０個以下の炭素、別の実施形態において約２２個以下の炭素、さらに別の実施形態において約１６個以下の炭素を有するアリーレン、例えばフェニレンなど、（３）置換および非置換アリールアルキレンを含むアリールアルキレンであって、ここでアリールアルキレンのアルキル部分は、線状、分岐状、飽和、不飽和、および／または環状であることができ、ヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アリールアルキレンのアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方に存在してもよく、または存在しなくてもよく、１つの実施形態において少なくとも約７個の炭素、別の実施形態において少なくとも約８個の炭素、さらに別の実施形態において少なくとも約１０個の炭素を有し、１つの実施形態において約４０個以下の炭素、別の実施形態において約２２個以下の炭素、さらに別の実施形態において約１６個以下の炭素を有するアリールアルキレン、例えばベンジレンなど、あるいは（４）置換および非置換アルキルアリーレンを含むアルキルアリーレンであって、ここでアルキルアリーレンのアルキル部分は、線状、分岐状、飽和、不飽和、および／または環状であることができ、ヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アルキルアリーレンのアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方に存在してもよく、または存在しなくてもよく、１つの実施形態において

10

20

30

40

50



少なくとも約 7 個の炭素、別の実施形態において少なくとも約 8 個の炭素、さらに別の実施形態において少なくとも約 10 個の炭素有し、1 つの実施形態において約 40 個以下の炭素、別の実施形態において約 22 個以下の炭素、さらに別の実施形態において約 16 個以下の炭素有するアルキルアリーレン、例えばトリレンなどであり、例えばトリエングリコール、ジプロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、他のアルキレングリコール、例えばプロピレングリコール、1, 3 - および 1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、ネオペンチルグリコールなど；式  $R_3 - (OH)_3$  のトリオール、式中、 $R_3$  は、(1) 線状、分岐状、飽和、不飽和、環状、置換、および非置換アルキレンを含むアルキレンであって、ここでヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アルキレンに存在してもよく、または存在しなくてもよく、1 つの実施形態において少なくとも約 1 個の炭素、別の実施形態において少なくとも約 4 個の炭素、さらに別の実施形態において少なくとも約 6 個の炭素有し、1 つの実施形態において約 40 個以下の炭素、別の実施形態において約 22 個以下の炭素、さらに別の実施形態において約 12 個以下の炭素有するアルキレン、(2) 置換および非置換アリーレンを含むアリーレンであって、ここでヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アリーレンに存在してもよく、または存在しなくてもよく、1 つの実施形態において少なくとも約 6 個の炭素、別の実施形態において少なくとも約 8 個の炭素、さらに別の実施形態において少なくとも約 12 個の炭素有し、1 つの実施形態において約 40 個以下の炭素、別の実施形態において約 22 個以下の炭素、さらに別の実施形態において約 12 個以下の炭素有するアリーレン、例えばフェニレンなど、(3) 置換および非置換アリールアルキレンを含むアリールアルキレンであって、ここでアリールアルキレンのアルキル部分は、線状、分岐状、飽和、不飽和、および/または環状であることができ、ヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アリールアルキレンのアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方に存在してもよく、または存在しなくてもよく、1 つの実施形態において少なくとも約 7 個の炭素、別の実施形態において少なくとも約 8 個の炭素、さらに別の実施形態において少なくとも約 10 個の炭素有し、1 つの実施形態において約 40 個以下の炭素、別の実施形態において約 22 個以下の炭素、さらに別の実施形態において約 16 個以下の炭素有するアリールアルキレン、例えばベンジレンなど、あるいは(4) 置換および非置換アルキルアリーレンを含むアルキルアリーレンであって、ここでアルキルアリーレンのアルキル部分は、線状、分岐状、飽和、不飽和、および/または環状であることができ、ヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アルキルアリーレンのアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方に存在してもよく、または存在しなくてもよく、1 つの実施形態において少なくとも約 7 個の炭素、別の実施形態において少なくとも約 8 個の炭素、さらに別の実施形態において少なくとも約 12 個の炭素有し、1 つの実施形態において約 40 個以下の炭素、別の実施形態において約 22 個以下の炭素、さらに別の実施形態において約 16 個以下の炭素有するアルキルアリーレン、例えばトリレンなどであり；例えばグリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ヘキサントリオールなど；式  $R_4 - (OH)_4$  のテトラオール、式中、 $R_4$  は、(1) 線状、分岐状、飽和、不飽和、環状、置換、および非置換アルキレンを含むアルキレンであって、ここでヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アルキレンに存在してもよく、または存在しなくてもよく、1 つの実施形態において少なくとも約 1 個の炭素、別の実施形態において少なくとも約 4 個の炭素、さらに別の実施形態において少なくとも約 6 個の炭素有し、1 つの実施形態において約 40 個以下の炭素、別の実施形態において約 22 個以下の炭素、さらに別の実施形態において約 12 個以下の炭素有するアルキレン、(2) 置換および非置換アリーレンを含むアリーレンであって、ここでヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アリーレンに存在してもよく、または存在しなくてもよく、1 つの実施形態において少なくとも約 6 個の炭素、別の実施形態において少なくとも約 8 個の炭素、さらに別の実施形態において少なくとも約 12 個の炭素有し、1 つの

10

20

30

40

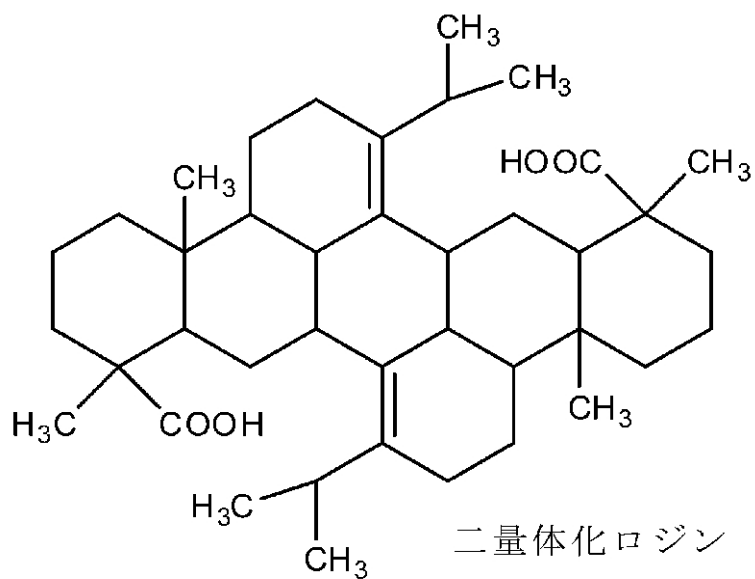
50

実施形態において約 40 個以下の炭素、別の実施形態において約 22 個以下の炭素、さらに別の実施形態において約 12 個以下の炭素有するアリーレン、例えばフェニレンなど、(3)置換および非置換アリールアルキレンを含むアリールアルキレンであって、ここでアリールアルキレンのアルキル部分は、線状、分岐状、飽和、不飽和、および/または環状であることができ、ヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アリールアルキレンのアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方に存在してもよく、または存在しなくてもよく、1つの実施形態において少なくとも約 7 個の炭素、別の実施形態において少なくとも約 8 個の炭素、さらに別の実施形態において少なくとも約 10 個の炭素有し、1つの実施形態において約 40 個以下の炭素、別の実施形態において約 22 個以下の炭素、さらに別の実施形態において約 16 個以下の炭素有するアリールアルキレン、例えばベンジレンなど、あるいは(4)置換および非置換アルキルアリーレンを含むアルキルアリーレンであって、ここでアルキルアリーレンのアルキル部分は、線状、分岐状、飽和、不飽和、および/または環状であることができ、ヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アルキルアリーレンのアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方に存在してもよく、または存在しなくてもよく、1つの実施形態において少なくとも約 7 個の炭素、別の実施形態において少なくとも約 8 個の炭素、さらに別の実施形態において少なくとも約 12 個の炭素有し、1つの実施形態において約 40 個以下の炭素、別の実施形態において約 22 個以下の炭素、さらに別の実施形態において約 16 個以下の炭素有するアルキルアリーレン、例えばトリレンなどであり；例えばペンタエリスリトール、 $\alpha$ -メチルグルコシド、ジグリセロールなど、ここで、置換アルキル、アルキレン、アリール、アリーレン、アリールアルキル、アリールアルキレン、アルキルアリール、およびアルキルアリーレン基上の置換基は、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アミン基、イミン基、アンモニウム基、シアノ基、ピリジン基、ピリジニウム基、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、エステル基、アミド基、カルボニル基、チオカルボニル基、スルフェート基、スルホネート基、スルホン酸基、スルフィド基、スルホキシド基、ホスフィン基、ホスホニウム基、ホスフェート基、ニトリル基、メルカプト基、ニトロ基、ニトロソ基、スルホン基、アシル基、酸無水物基、アジド基、アゾ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、カルボキシレート基、カルボン酸基、ウレタン基、尿素基、シリル基、シロキシル基、シラン基、これらの混合物などを挙げることができる(が、これらに限定されず)、2つ以上の置換基が共に結合して環を形成できる。

#### 【0011】

さらに、ロジン、2つ以上のカルボン酸基をその上に有する材料を提供するように二量体化できる。二量体化ロジンはまた、当該技術分野においては重合ロジンとも称されることも多いが、「重合ロジン」はまた、通常、二量体化不可能なロジン酸、例えばデヒドロアビエチン酸、反応しない一部の不飽和を含有するロジン酸、多数の異なるタイプの重合ロジン酸(二量体化ロジン酸、エステル、ロジン酸無水物、および非けん化性物質を含む)を含有する未精製反応生成物を含む樹脂性混合物を指す。二量体化または重合ロジンは、例えば米国特許第 2,017,866 号明細書、米国特許第 2,108,928 号明細書、米国特許第 2,136,525 号明細書、米国特許第 2,307,641 号明細書、米国特許第 2,322,316 号明細書、米国特許第 2,328,681 号明細書、米国特許第 2,375,618 号明細書、米国特許第 2,492,146 号明細書、米国特許第 2,515,218 号明細書、米国特許第 4,414,146 号明細書、および米国特許第 4,536,333 号明細書、および Parkin, Jr. et al., 「Thermal Dimerization of Rosin,」 Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 8(3), pp. 304-306 (1969), Sinclair et al., 「Influence of Reaction Conditions on the Dimerization of Abietic Acid and Rosin,」 Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 9(1), pp. 60-65 (1970)、および Fujii et al., 「D

imeric Components from the Dimerization of Abietic Acid, JAOCS, 64(8), pp. 1144-1149 (1987)に記載されるように製造できる。二量体化ロジンは、例えばEastman Chemical Co. からDYMEREXとして入手可能な以下の化合物【化10】

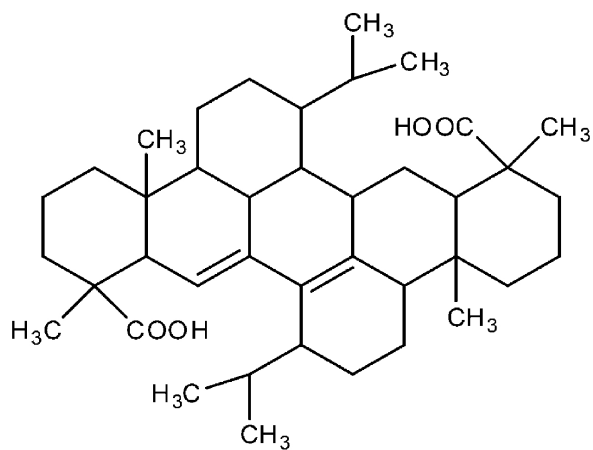


10

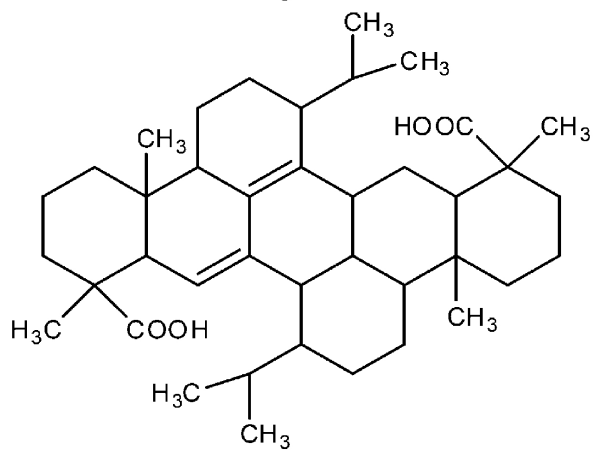
20

、ならびに以下の他の提案された構造：

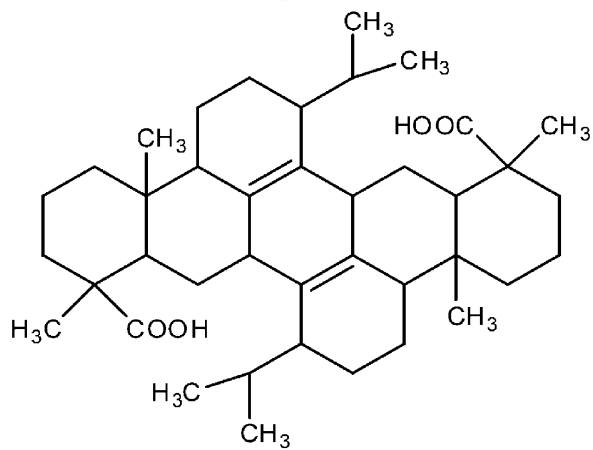
## 【化 1 1 - 1】



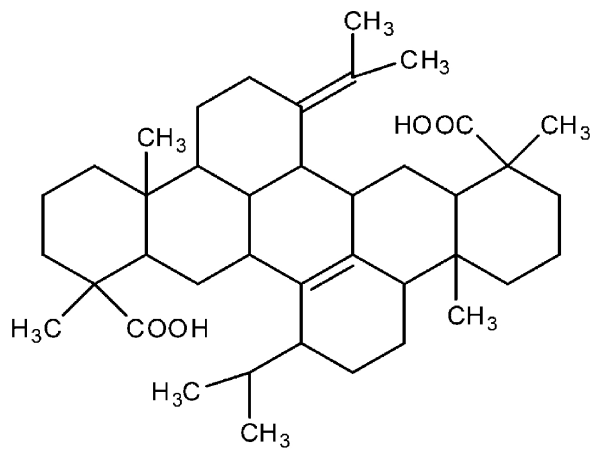
10



20

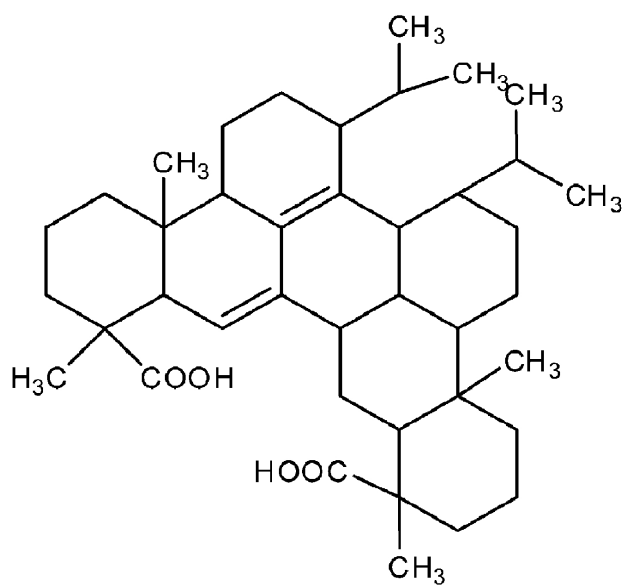


30

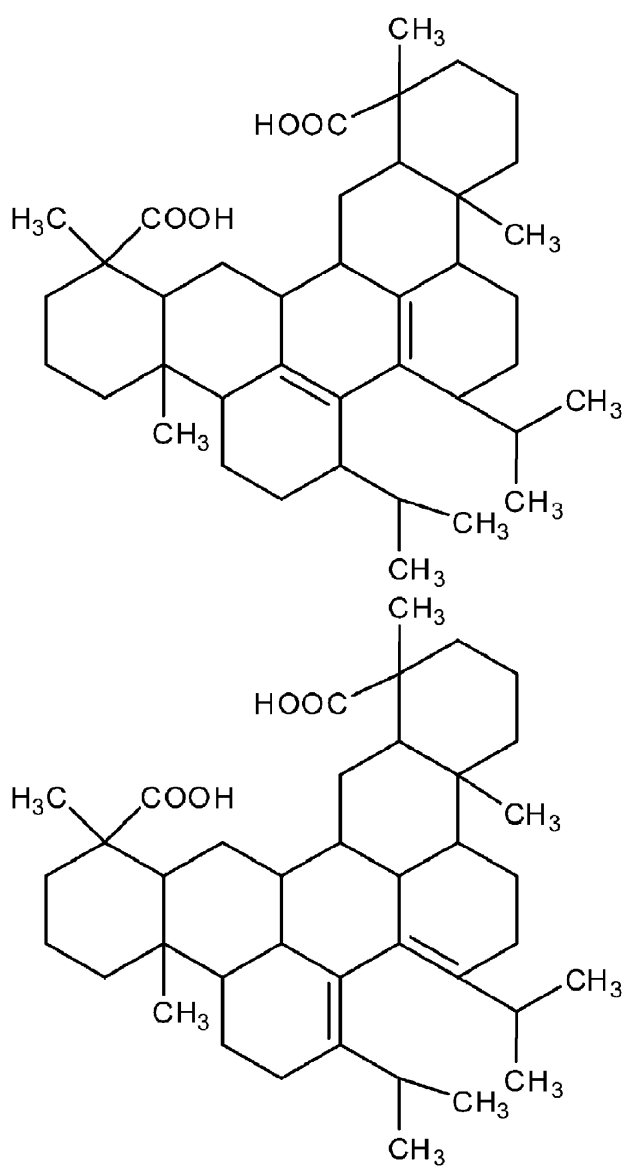


40

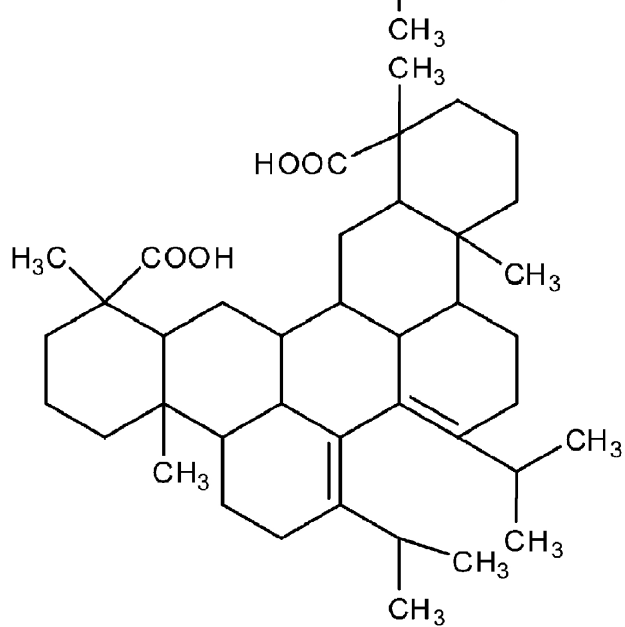
## 【化 1 1 - 2】



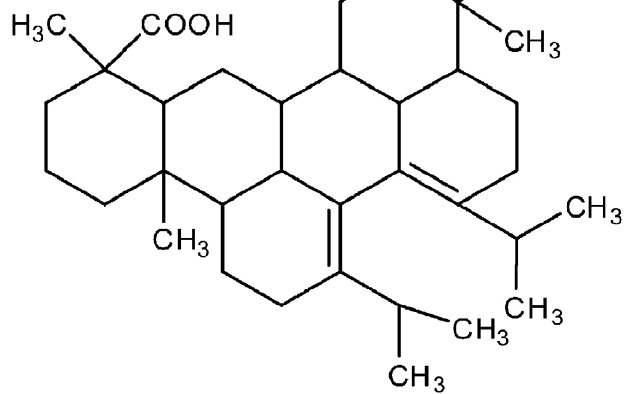
10



20

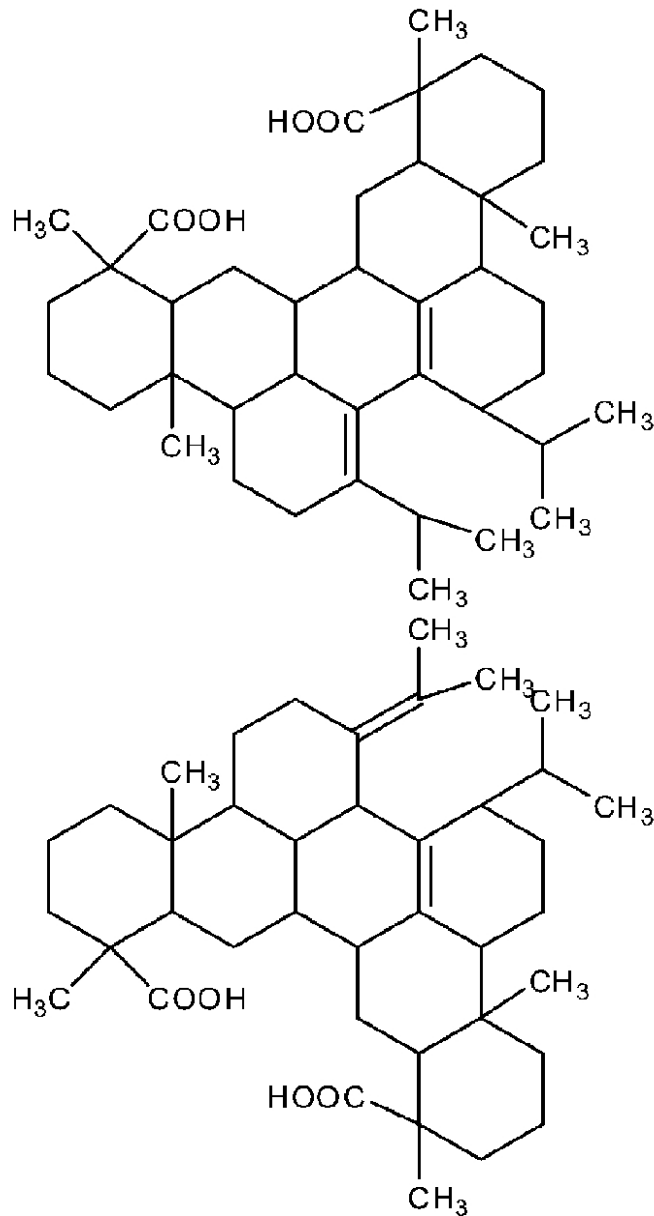


30



40

## 【化 1 1 - 3】



などにおけるような多数の異なる構造を有すると考えられ、すべての二量体化ロジンは、本開示の目的に好適である。

## 【0012】

ロジン酸とそうした酸および無水物との間の反応条件は、当該技術分野において既知であり、例えば「Preparation of Acrylic Modified Rosin,」Noah J. Halbrook and Ray V. Lawrence, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., Vol. 11, No. 2, p. 200 - 202, 1972, 「Fumaric Modified resin,」Noah J. Halbrook and Ray V. Lawrence, Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 50, No. 3, March 1958, pp. 321 - 322、および「rosin-based acid anhydrides as alternatives to petrochemical curing agents,」Xiaoqing Liu, Wenbo Xin, and Jinwen Zhang, Green Chem., 2009, 11, 1018 - 1025に記載されている。

## 【0013】

10

20

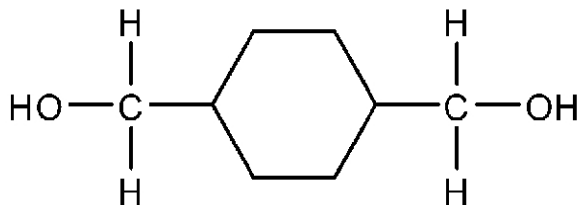
30

40

50

1つの特定実施形態において、ロジンは、特にバイオ再生可能となるように選択される、ジオールまたは高級アルコール（以降、集合的に「アルコール」と称される）と反応される。バイオ再生可能なアルコールの例としては、1,4-ブタンジオール、1,3-プロパンジオール、式

【化12】



10

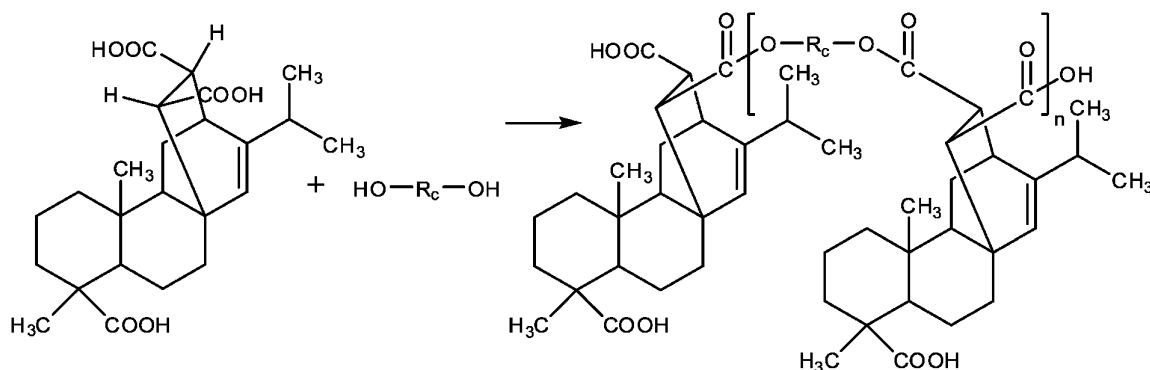
のシクロヘキサジメタノールなど、ならびにこれらの混合物が挙げられる（が、これらに限定されない）。

【0014】

2つ以上の酸官能基を有するロジン誘導体は、ジオール、トリオール、テトラオール、または高級アルコールと反応する場合、オリゴマー（1つの特定実施形態において約1～約10個の繰り返しモノマーユニットを有する）が形成できる。オリゴマーの例としては、次のように、3つ以上の酸官能基を有するロジンとジオールとの反応、例えばフマル酸

20

【化13】



30

式中、 $R_c$  は：

(i) 線状、分岐状、飽和、不飽和、環状、置換、および非置換アルキレンを含むアルキレンであって、ここでヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アルキレンに存在してもよく、または存在しなくてもよく、1つの実施形態において少なくとも約2個の炭素、別の実施形態において少なくとも約4個の炭素、さらに別の実施形態において少なくとも約6個の炭素を有し、1つの実施形態において約40個以下の炭素、別の実施形態において約22個以下の炭素、さらに別の実施形態において約12

40

(ii) 置換および非置換アリーレンを含むアリーレンであって、ここでヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アリーレンに存在してもよく、または存在しなくてもよく、1つの実施形態において少なくとも約6個の炭素、別の実施形態において少なくとも約8個の炭素、さらに別の実施形態において少なくとも約12個の炭素を有し、1つの実施形態において約40個以下の炭素、別の実施形態において約22個以下の炭素、さらに別の実施形態において約16個以下の炭素を有するアリーレン、例えばフェニレンなど；

(iii) 置換および非置換アリアルアルキレンを含むアリアルアルキレンであって、ここでアリアルアルキレンのアルキル部分は、線状、分岐状、飽和、不飽和、および/ま

50

たは環状であることができ、ヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アリアルアルキレンのアルキル部分およびアリアル部分のいずれかまたは両方に存在してもよく、または存在しなくてもよく、1つの実施形態において少なくとも約7個の炭素、別の実施形態において少なくとも約8個の炭素、さらに別の実施形態において少なくとも約10個の炭素有し、1つの実施形態において約40個以下の炭素、別の実施形態において約22個以下の炭素、さらに別の実施形態において約16個以下の炭素有するアリアルアルキレン、例えばベンジレンなど；あるいは

(iv) 置換および非置換アルキルアリーレンを含むアルキルアリーレンであって、ここでアルキルアリーレンのアルキル部分は、線状、分岐状、飽和、不飽和、および/または環状であることができ、ヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アルキルアリーレンのアルキル部分およびアリアル部分のいずれかまたは両方に存在してもよく、または存在しなくてもよく、1つの実施形態において少なくとも約7個の炭素、別の実施形態において少なくとも約8個の炭素、さらに別の実施形態において少なくとも約10個の炭素有し、1つの実施形態において約40個以下の炭素、別の実施形態において約22個以下の炭素、さらに別の実施形態において約16個以下の炭素有するアルキルアリーレン、例えばトリレンなどであり；ここで、置換アルキレン、アリーレン、アリアルアルキレン、およびアルキルアリーレン基上の置換基は、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アミン基、イミン基、アンモニウム基、シアノ基、ピリジン基、ピリジニウム基、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、エステル基、アミド基、カルボニル基、チオカルボニル基、スルフェート基、スルホネート基、スルホン酸基、スルフィド基、スルホキシド基、ホスフィン基、ホスホニウム基、ホスフェート基、ニトリル基、メルカプト基、ニトロ基、ニトロソ基、スルホン基、アシル基、酸無水物基、アジド基、アゾ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、カルボキシレート基、カルボン酸基、ウレタン基、尿素基、シリル基、シロキシル基、シラン基、これらの混合物などを挙げることができる（が、これらに限定されず）、2つ以上の置換基が共に結合して環を形成できる。

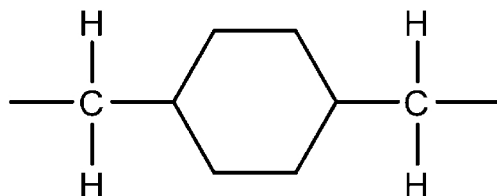
#### 【0015】

$n$  は、繰り返しモノマーユニットの数を表す整数であり、1つの実施形態では少なくとも約1、別の実施形態では少なくとも約2であり、1つの実施形態では約10以下である。

#### 【0016】

これらのオリゴエステルの具体的な例としては、フマル酸変性ロジンと1,4-ブタンジオールとのオリゴエステル（ここで、 $R_c$  は  $-(CH_2)_4-$  である）、フマル酸変性樹脂と、1,4-シクロヘキサジメタノールとのオリゴエステル（ここで、 $R_c$  は

#### 【化14】



である）など、ならびにこれらの混合物が挙げられる（が、これらに限定されない）。

#### 【0017】

追加の例としては、以下のように、2つの酸基を有する二量体化ロジン、例えば二量体化アビエチン酸と、ジオールとで形成されたものが挙げられる：

10

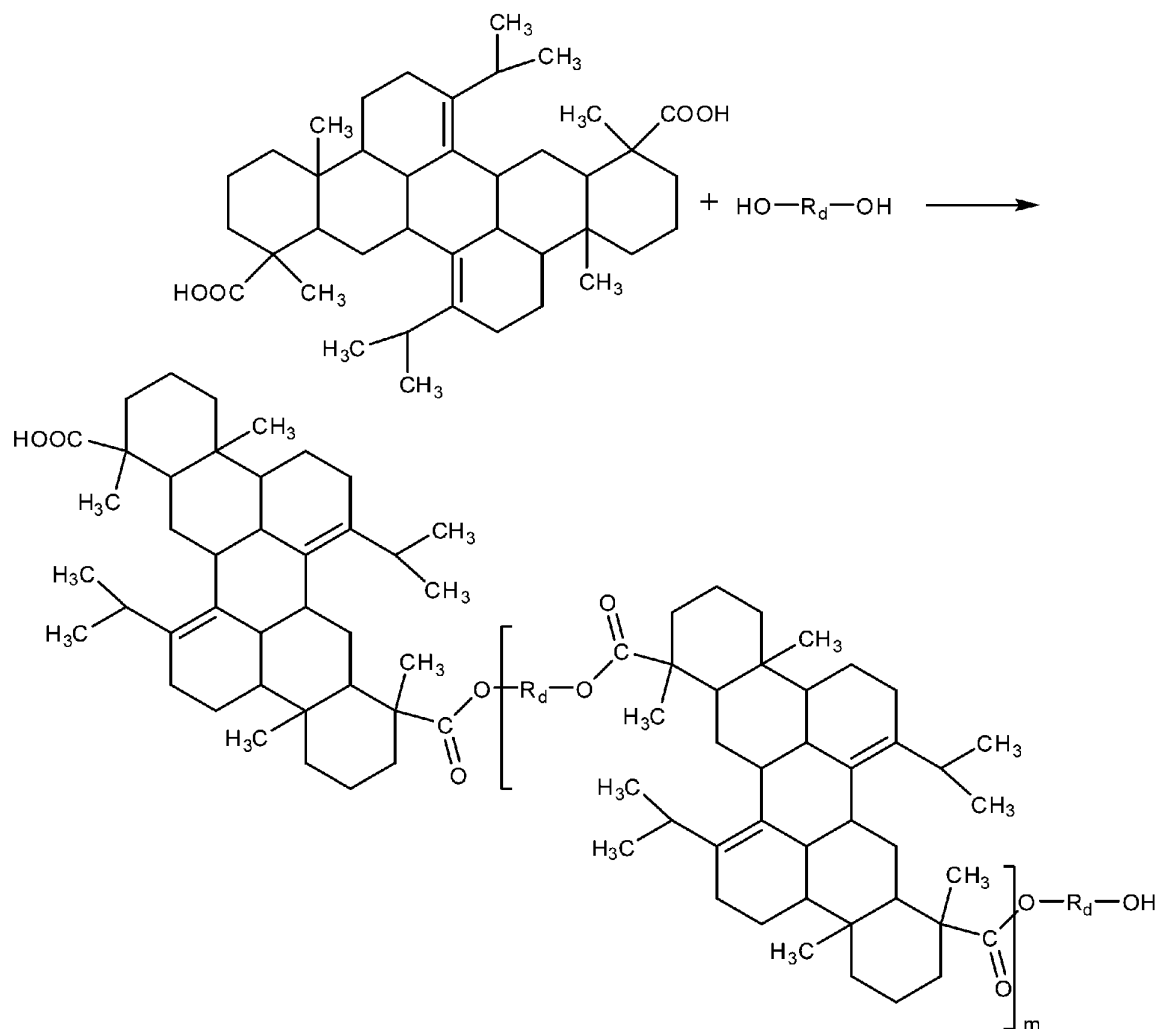
20

30

40



## 【化 15】



式中、 $R_d$  は：

(i) 線状、分岐状、飽和、不飽和、環状、置換、および非置換アルキレンを含むアルキレンであって、ここでヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アルキレンに存在してもよく、または存在しなくてもよく、1つの実施形態において少なくとも約2個の炭素、別の実施形態において少なくとも約4個の炭素、さらに別の実施形態において少なくとも約6個の炭素有し、1つの実施形態において約40個以下の炭素、別の実施形態において約22個以下の炭素、さらに別の実施形態において約12個以下の炭素有するアルキレン；

(ii) 置換および非置換アリーレンを含むアリーレンであって、ここでヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アリーレンに存在してもよく、または存在しなくてもよく、1つの実施形態において少なくとも約6個の炭素、別の実施形態において少なくとも約8個の炭素、さらに別の実施形態において少なくとも約12個の炭素有し、1つの実施形態において約40個以下の炭素、別の実施形態において約22個以下の炭素、さらに別の実施形態において約16個以下の炭素有するアリーレン、例えばフェニレンなど；

(iii) 置換および非置換アリールアルキレンを含むアリールアルキレンであって、ここでアリールアルキレンのアルキル部分は、線状、分岐状、飽和、不飽和、および/または環状であることができ、ヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アリールアルキレンのアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方に存在してもよく、または存在しなくてもよく、1つの実施形態において少なくとも約7個の炭素、別の実施形態において少なくとも約8個の炭素、さらに別の実施形態において

少なくとも約 10 個の炭素有し、1つの実施形態において約 40 個以下の炭素、別の実施形態において約 22 個以下の炭素、さらに別の実施形態において約 16 個以下の炭素有するアリールアルキレン、例えばベンジレンなど；あるいは

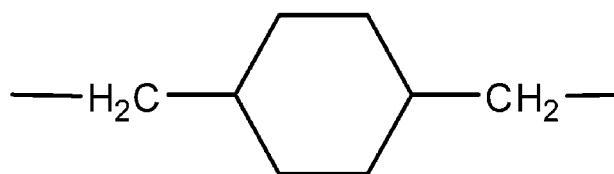
(iv) 置換および非置換アルキルアリーレンを含むアルキルアリーレンであって、ここでアルキルアリーレンのアルキル部分は、線状、分岐状、飽和、不飽和、および/または環状であることができ、ヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アルキルアリーレンのアルキル部分およびアリーレン部分のいずれかまたは両方に存在してもよく、または存在しなくてもよく、1つの実施形態において少なくとも約 7 個の炭素、別の実施形態において少なくとも約 8 個の炭素、さらに別の実施形態において少なくとも約 10 個の炭素有し、1つの実施形態において約 40 個以下の炭素、別の実施形態において約 22 個以下の炭素、さらに別の実施形態において約 16 個以下の炭素有するアルキルアリーレン、例えばトリレンなどであり、ここで、置換アルキレン、アリーレン、アリールアルキレン、およびアルキルアリーレン基上の置換基は、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アミン基、イミン基、アンモニウム基、シアノ基、ピリジン基、ピリジニウム基、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、エステル基、アミド基、カルボニル基、チオカルボニル基、スルフェート基、スルホネート基、スルホン酸基、スルフィド基、スルホキシド基、ホスフィン基、ホスホニウム基、ホスフェート基、ニトリル基、メルカプト基、ニトロ基、ニトロソ基、スルホン基、アシル基、酸無水物基、アジド基、アゾ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、カルボキシレート基、カルボン酸基、ウレタン基、尿素基、シリル基、シロキシル基、シラン基、これらの混合物などを挙げることができる（が、これらに限定されず）、2つ以上の置換基が共に結合して環を形成でき；

m は、繰り返しモノマーユニットの数を表す整数であり、1つの実施形態では少なくとも約 1、別の実施形態では少なくとも約 2 であり、1つの実施形態では約 10 以下である。

#### 【0018】

例えば、ジオールが 1, 4 - シクロヘキサジメタノールである場合、 $R_d$  は

#### 【化 16】



である。

#### 【0019】

本明細書で開示されるオリゴエステルは、1つの実施形態において少なくとも約 600 g/mol、別の実施形態において少なくとも約 800 g/mol であり、1つの実施形態において約 10,000 g/mol 以下、別の実施形態において約 2,000 g/mol 以下の重量平均分子量 (Mw) を有する。

#### 【0020】

本明細書に開示されるオリゴエステルは、1つの実施形態において少なくとも約 1 であり、1つの実施形態において約 2 以下である多分散性値を有する。

#### 【0021】

本明細書で開示される化合物は、1つの実施形態において少なくとも約 1、別の実施形態において少なくとも約 5 であり、1つの実施形態において約 30 以下、別の実施形態において約 25 以下のガラス転移温度 (中点 Tg) を有する。

#### 【0022】

本明細書に開示される材料のガラス転移温度は、示差走査熱量測定 (DSC) によって決定でき、例えば TA Instruments Q100 装置を使用し、毎分 10 の加

10

20

30

40

50

熱および冷却温度勾配を用い、加熱および冷却の第2の繰り返しサイクル後（サンプルの熱履歴を除くため）のT<sub>g</sub>を測定する。

【0023】

非晶質ロジン誘導樹脂は、いずれかの所望のまたは有効な量にて、1つの実施形態において少なくとも約5重量%、別の実施形態において少なくとも約10重量%であり、1つの実施形態において約40重量%以下、別の実施形態において約35重量%以下の量でインクキャリア中に存在する。

【0024】

本明細書に開示されるインクはまた、非晶質ロジン誘導樹脂に加えて、結晶性構成成分を含有する。

10

【0025】

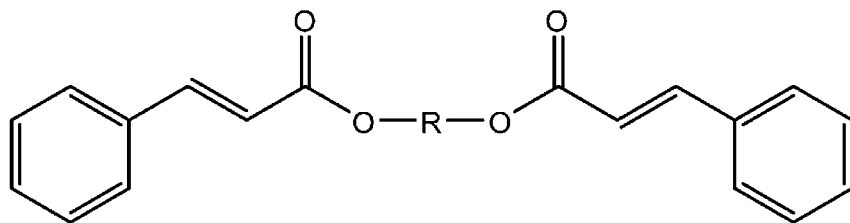
好適な結晶性構成成分の1つの例は、例えば米国出願13/095,784、米国出願13/095,715、および米国出願13/196,227に開示されるような、結晶性トランス-桂皮酸誘導ジエステルである。トランス-桂皮酸は、エゴノキまたはシアバタのような桂皮油またはバルサムに見出される天然材料である。トランス-桂皮酸はまた、酵素フェニルアラニンアンモニアリアーゼを用いて天然アミノ酸フェニルアラニンから誘導できる。式H<sub>2</sub>O-R-OHの異なるジオールは、トランス-桂皮酸と反応でき、ジエステルを得ることができる。

【0026】

好適なトランス-桂皮酸ジエステルの例としては、以下の式のものが挙げられる（が、これらに限定されない）。

20

【化17】



式中、Rは（1）線状、分岐状、飽和、不飽和、環状、置換、および非置換アルキレン基を含むアルキレン基であって、ここでヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アルキレン基に存在してもよく、または存在しなくてもよく、1つの実施形態において少なくとも約2個の炭素、別の実施形態において少なくとも約3個の炭素、さらに別の実施形態において少なくとも約4個の炭素有し、1つの実施形態において約20個以下の炭素、別の実施形態において約10個以下の炭素、さらに別の実施形態において約8個以下の炭素有するアルキレン基、（2）置換および非置換アリーレン基を含むアリーレン基であって、ここでヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アリーレン基に存在してもよく、または存在しなくてもよく、1つの実施形態において少なくとも約6個の炭素、別の実施形態において少なくとも約7個の炭素、さらに別の実施形態において少なくとも約8個の炭素有し、1つの実施形態において約20個以下の炭素、別の実施形態において約18個以下の炭素、さらに別の実施形態において約16個以下の炭素有するアリーレン基、例えばフェニレンなど、（3）置換および非置換アリールアルキレン基を含むアリールアルキレン基であって、ここでアリールアルキレン基のアルキル部分は、線状、分岐状、飽和、不飽和、および/または環状であることができ、ヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アリールアルキレン基のアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方に存在してもよく、または存在しなくてもよく、1つの実施形態において少なくとも約7個の炭素、別の実施形態において少なくとも約8個の炭素、さらに別の実施形態において少なくとも約9個の炭素有し、1つの実施形態において約20個以下の炭素、別の実施形態において約18個以下の炭素、さらに別の実施形態において約16個以下の炭素有するア

30

40

50

リールアルキレン基、例えばベンジレンなど、あるいは(4)置換および非置換アルキルアリーレン基を含むアルキルアリーレン基であって、ここでアルキルアリーレン基のアルキル部分は、線状、分岐状、飽和、不飽和、および/または環状であることができ、ヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アルキルアリーレン基のアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方に存在してもよく、または存在しなくてもよく、1つの実施形態において少なくとも約7個の炭素、別の実施形態において少なくとも約8個の炭素、さらに別の実施形態において少なくとも約9個の炭素を有し、1つの実施形態において約20個以下の炭素、別の実施形態において約18個以下の炭素、さらに別の実施形態において約16個以下の炭素を有するアルキルアリーレン基、例えばトリレンなどであり、ここで、置換アルキレン、アリーレン、アリールアルキレン、およびアルキルアリーレン基上の置換基は、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アンモニウム基、ピリジン基、ピリジニウム基、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、アミド基、カルボニル基、チオカルボニル基、スルフェート基、スルホネート基、スルホン酸基、スルフィド基、スルホキシド基、ホスフィン基、ホスホニウム基、ホスフェート基、ニトリル基、メルカプト基、ニトロ基、ニトロソ基、スルホン基、アシル基、酸無水物基、アジド基、イソチオシアナト基、カルボキシレート基、カルボン酸基、ウレタン基、尿素基、これらの混合物などを挙げることができる(が、これらに限定されず)、2つ以上の置換基が共に結合して環を形成できる。

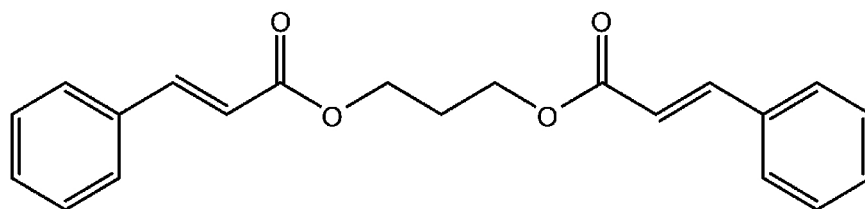
10

【0027】

好適なトランス-桂皮酸誘導ジエステルの具体的な例としては、以下の式のプロパン-1,3-トランス-シンナメート、

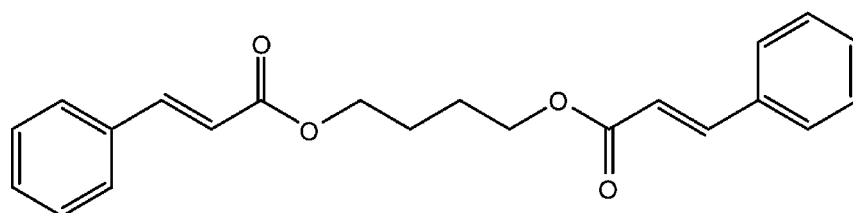
20

【化18】



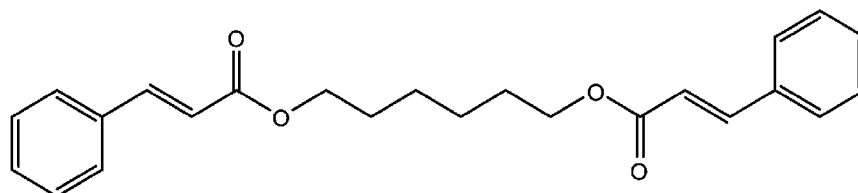
以下の式のブタン-1,4-トランス-シンナメート、  
【化19】

30



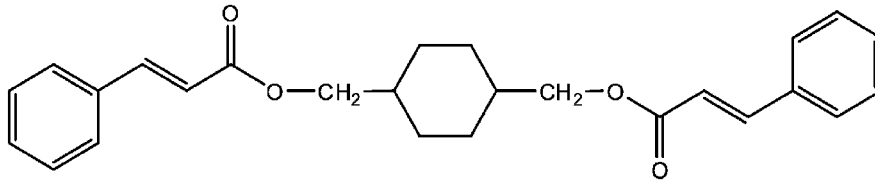
以下の式のヘキサン-1,6-トランス-シンナメート、  
【化20】

40



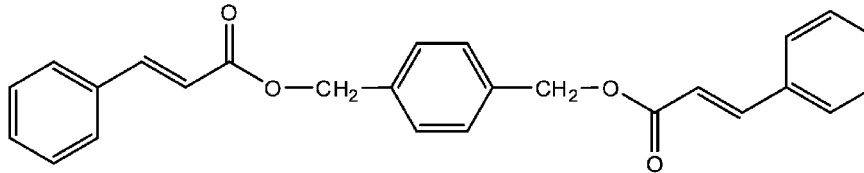
以下の式のトランス-シクロヘキサン-1,4-ジメタノール-トランス-シンナメート、

## 【化 2 1】



以下の式のパラ - フェニル - 1 , 4 - ジメタノール - トランス - シンナメート、

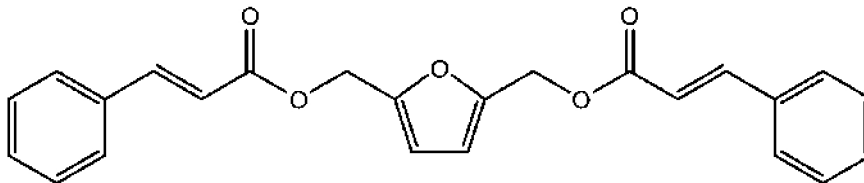
## 【化 2 2】



10

以下の式のビス (ヒドロキシメチル) フラン - トランス - シンナメート、

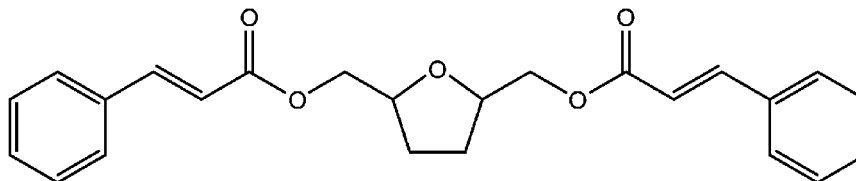
## 【化 2 3】



20

以下の式の 2 , 5 - ジヒドロキシメチル - テトラヒドロフラン - トランス - シンナメート、

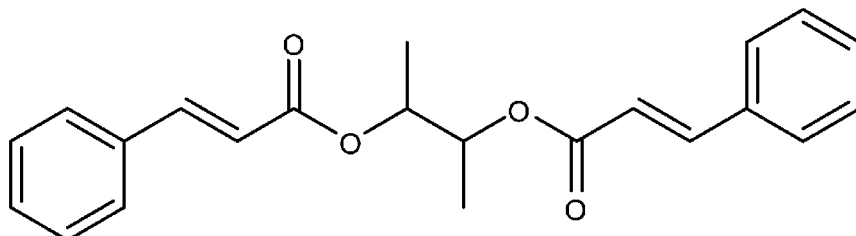
## 【化 2 4】



30

以下の式のトランス - 桂皮酸 - 2 , 3 - ブタンジオールジエステル、

## 【化 2 5】



40

など、ならびにこれらの混合物が挙げられる（が、これらに限定されない）。

## 【0028】

1つの特定実施形態において、ジオールは、バイオベースまたは再生可能な資源から誘導されるように選択される。生成物は、 $^{14}\text{C}$ 放射性炭素年代測定法によって、石油からまたは再生可能資源から供給されているかどうかをテストできる。石油から供給される生成物は、再生可能な資源から誘導される生成物の場合の非常に近いまたは現代の放射性炭素値に比べて、数百万年単位の実質的に高い $^{14}\text{C}$ 放射性炭素年代測定法値を有する。好適なバイオベースのジオールの例としては、糖から得ることができる1,4-ブタンジオ

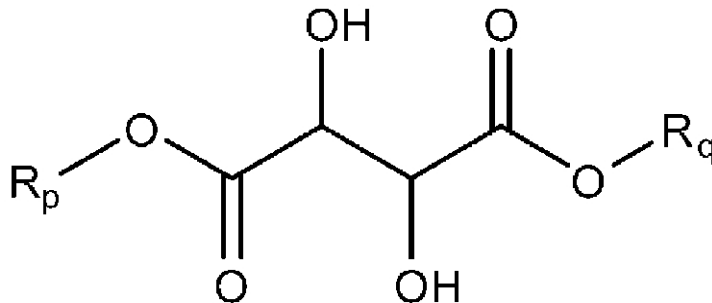
50

ール、1,3-プロパンジオール、2,3-ブタンジオールなど、ならびにこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。この様式において、トランス-桂皮酸ジエステル材料全体は、バイオベースであるように選択できる。

【0029】

好適な結晶性構成成分の別の例は、例えば米国出願13/095,715に開示されるような酒石酸の結晶性ジエステルである。こうした材料の特定の例としては、以下の式のものが挙げられる（が、これらに限定されない）。

【化26】



10

式中、 $R_p$  および  $R_q$  はそれぞれ互いに独立に：

(i) 線状、分岐状、飽和、不飽和、環状、置換、および非置換アルキル基を含むアルキル基であって、ここでヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アルキル基に存在してもよく、または存在しなくてもよく、1つの実施形態において少なくとも約1個の炭素、別の実施形態において少なくとも約4個の炭素、さらに別の実施形態において少なくとも約6個の炭素有し、1つの実施形態において約40個以下の炭素、別の実施形態において約22個以下の炭素、さらに別の実施形態において約12個以下の炭素有するアルキル基；

20

(ii) 置換および非置換アリール基を含むアリール基であって、ここでヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アリール基に存在してもよく、または存在しなくてもよく、1つの実施形態において少なくとも約4個の炭素（この場合は少なくとも1つのヘテロ原子が存在し得る）、別の実施形態において少なくとも約8個の炭素、さらに別の実施形態において少なくとも約12個の炭素有し、1つの実施形態において約40個以下の炭素、別の実施形態において約22個以下の炭素、さらに別の実施形態において約16個以下の炭素有するアリール基、例えばフェニルなど、

30

(iii) 置換および非置換アリールアルキル基を含むアリールアルキル基であって、ここでアリールアルキル基のアルキル部分は、線状、分岐状、飽和、不飽和、および/または環状であることができ、ヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アリールアルキル基のアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方に存在してもよく、または存在しなくてもよく、1つの実施形態において少なくとも約4個の炭素（この場合少なくとも1つのヘテロ原子が存在し得る）、別の実施形態において少なくとも約8個の炭素、さらに別の実施形態において少なくとも約10個の炭素有し、1つの実施形態において約40個以下の炭素、別の実施形態において約22個以下の炭素、さらに別の実施形態において約16個以下の炭素有するアリールアルキル基、例えばベンジルなど；あるいは

40

(iv) 置換および非置換アルキルアリール基を含むアルキルアリール基であって、ここでアルキルアリール基のアルキル部分は、線状、分岐状、飽和、不飽和、および/または環状であることができ、ヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アルキルアリール基のアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方に存在してもよく、または存在しなくてもよく、1つの実施形態において少なくとも約4個の炭素（この場合、少なくとも1つのヘテロ原子が存在し得る）、別の実施形態において少なくとも約8個の炭素、さらに別の実施形態において少なくとも約10個の炭素有し

50

、 1 つの実施形態において約 40 個以下の炭素、別の実施形態において約 22 個以下の炭素、さらに別の実施形態において約 16 個以下の炭素有するアルキルアリール基、例えばトリルなどであり、ここで、置換アルキル、アリール、アリールアルキル、およびアルキルアリール基上の置換基は、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アミン基、イミン基、アンモニウム基、シアノ基、ピリジン基、ピリジニウム基、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、エステル基、アミド基、カルボニル基、チオカルボニル基、スルフェート基、スルホネート基、スルホン酸基、スルフィド基、スルホキシド基、ホスフィン基、ホスホニウム基、ホスフェート基、ニトリル基、メルカプト基、ニトロ基、ニトロソ基、スルホン基、アシル基、酸無水物基、アジド基、アゾ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、カルボキシレート基、カルボン酸基、ウレタン基、尿素基、シリル基、シロキシル基、シラン基、これらの混合物などを挙げることができる（が、これらに限定されず）、2 つ以上の置換基が共に結合して環を形成できる。酒石酸骨格の R 基および立体化学に依存して、エステルは、結晶または非晶質化合物を形成できる。

10

【0030】

R<sub>p</sub> および R<sub>q</sub> の具体的な例としては、：

Cc1ccccc1, Cc1ccc(C)cc1, Cc1ccc(OC)cc1, Cc1ccccc1CC, Cc1ccc(C)cc1CC, Cc1ccc(COC)cc1CC, Cc1ccccc1CCCC, Cc1ccccc1CCCCC, Cc1ccccc1OCCCC, CC1CCCCC1, CC1(C)CCCC1C2CCCCC2

10

20

30

40

50

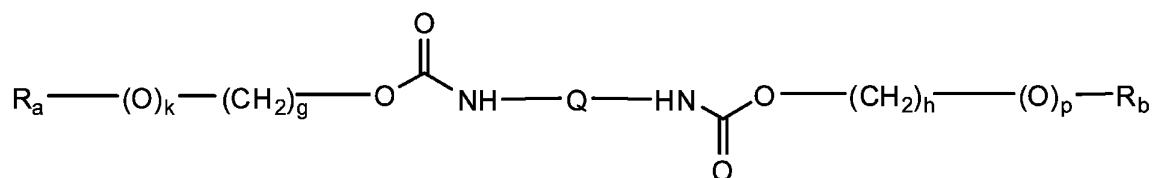


## 【 0 0 3 1 】

好適な結晶性酒石酸ジエステルの一部の具体的な例としては、ジベンジル - L - タートレート、ジフェネチル - L - タートレート、ビス ( 3 - フェニル - 1 - プロピル ) - L - タートレート、ビス ( 2 - フェノキシエチル ) - L - タートレート、ジフェニル - L - タートレート、ビス ( 4 - メチルフェニル ) - L - タートレート、ビス ( 4 - メトキシフェニル ) - L - タートレート、ビス ( 4 - メチルベンジル - L - タートレート、ビス ( 4 - メトキシベンジル ) - L - タートレート、ジシクロヘキシル - L - タートレート、ビス ( 4 - t e r t - ブチルシクロヘキシル ) - L - タートレートなど、ならびにこれらの混合物が挙げられる ( が、これらに限定されない ) 。

## 【 0 0 3 2 】

好適な結晶性構成成分の別の例は、ジウレタン、例えば米国出願 1 3 / 4 5 6 , 6 1 9 に開示されるようなものである。ジウレタンの例としては、以下の式のものが挙げられる【化 2 8 】



式中：

( 1 ) Q は、線状、分岐状、飽和、不飽和、環状、置換、および非置換アルキレン基を含むアルキレン基であって、ここでヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アルキレン基に存在してもよく、または存在しなくてもよく、1つの実施形態において少なくとも約 2 個の炭素、別の実施形態において少なくとも約 4 個の炭素有し、1つの実施形態において約 4 0 個以下の炭素、別の実施形態において約 8 個以下の炭素有するアルキレン基；

( 2 ) g および h はそれぞれ、互いに独立に、繰返し - C H <sub>2</sub> - 基の数を表す整数であり、それぞれ独立に、約 1 ~ 約 4 であり；

( 3 ) k および p はそれぞれ、互いに独立に酸素原子の数を表す整数であり、それぞれ互いに独立に 0 または 1 であり；

( 4 ) R <sub>a</sub> および R <sub>b</sub> はそれぞれ互いに独立に、以下であり：

( a ) 置換環状アルキル基を含む環状アルキル基であって、ここでヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、環状アルキル基に存在してもよく、または存在しなくてもよく、1つの実施形態において少なくとも約 6 個の炭素有する環状アルキル基、例えばシクロヘキシルなど；

( b ) 置換および非置換アリール基を含むアリール基であって、ここでヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アリール基に存在してもよく、または存在しなくてもよく、1つの実施形態において少なくとも約 6 個の炭素有するアリール基、例えばフェニルなど、

( c ) 置換および非置換アリールアルキル基を含むアリールアルキル基であって、ここでアリールアルキル基のアルキル部分は、線状、分岐状、飽和、不飽和、および / または環状であることができ、ヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アリールアルキル基のアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方に存在してもよく、または存在しなくてもよく、1つの実施形態において少なくとも約 7 個の炭素有し、1つの実施形態において約 5 0 個以下の炭素、別の実施形態において約 2 0 個以下の炭素、さらに別の実施形態において約 1 4 個以下の炭素、なお別の実施形態において約 1 0 個以下の炭素有するアリールアルキル基、例えばベンジルなど；あるいは

( d ) 置換および非置換アルキルアリール基を含むアルキルアリール基であって、ここでアルキルアリール基のアルキル部分は、線状、分岐状、飽和、不飽和、および / または環状であることができ、ヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素な

10

20

30

40

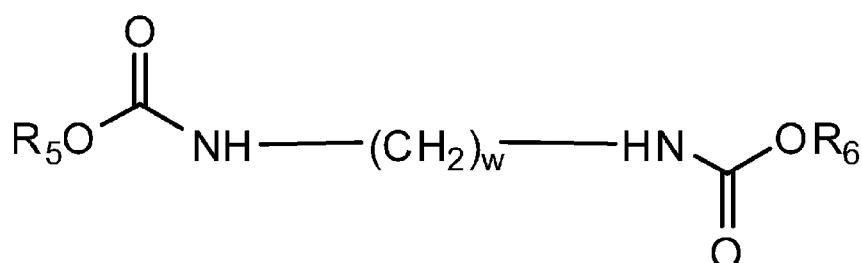
50

どが、アルキルアリール基のアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方に存在してもよく、または存在しなくてもよく、1つの実施形態において少なくとも約7個の炭素有し、1つの実施形態において約50個以下の炭素、別の実施形態において約20個以下の炭素、さらに別の実施形態において約14個以下の炭素、なお別の実施形態において約10個以下の炭素有するアルキルアリール基、例えばベンジルなどであり、ここで、置換アルキル、アリール、アリールアルキル、およびアルキルアリール基上の置換基は、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アミン基、イミン基、アンモニウム基、シアノ基、ピリジン基、ピリジニウム基、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、エステル基、アミド基、カルボニル基、チオカルボニル基、スルフェート基、スルホネート基、スルホン酸基、スルフィド基、スルホキシド基、ホスフィン基、ホスホニウム基、ホスフェート基、ニトリル基、メルカプト基、ニトロ基、ニトロソ基、スルホン基、アシル基、酸無水物基、アジド基、アゾ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、カルボキシレート基、カルボン酸基、ウレタン基、尿素基、シリル基、シロキシル基、シラン基、これらの混合物などを挙げることができる（が、これらに限定されず）、2つ以上の置換基が共に結合して環を形成できる。

【0033】

特定実施形態において、ジウレタンは以下の式を有する

【化29】



式中：

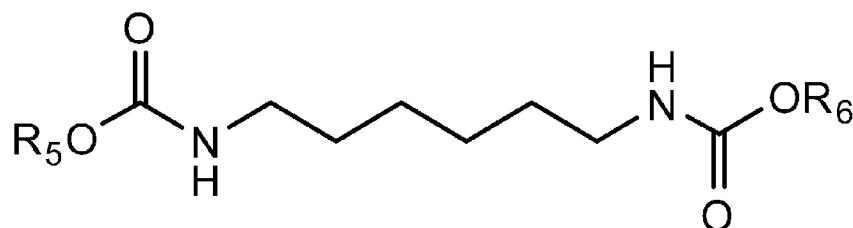
$w$ は、繰り返し-CH<sub>2</sub>-ユニットの数を表す整数であり、1つの実施形態において約4～約8であり；

$\text{R}_5$ および $\text{R}_6$ はそれぞれ、互いに独立にベンジル、2-フェニルエチル、2-フェノキシエチル、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-、シクロヘキシル、2-メチルシクロヘキシル、3-メチルシクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル、3-フェニルプロパニル、シクロヘキシルメチル、2-メチルシクロヘキシルメチル、3-メチルシクロヘキシルメチル、4-メチルシクロヘキシルメチル、4-エチルシクロヘキシルなどである。

【0034】

より詳細に実施形態において、ジウレタンは、以下の式を有する

【化30】



式中、 $\text{R}_5$ および $\text{R}_6$ はそれぞれ、互いに独立に上記で定義される通りである。

【0035】

結晶性構成成分は、いずれかの所望のまたは有効な量で、1つの実施形態において少な

くとも約60重量%、別の実施形態において少なくとも約65重量%、さらに別の実施形態において少なくとも約70重量%であり、1つの実施形態において約95重量%以下、別の実施形態において約90重量%以下、さらに別の実施形態において約85重量%以下の量で、インクキャリアに存在する。

【0036】

インク組成物はまた、任意の着色剤を含有できる。いずれかの所望のまたは有効な着色剤は、染料、顔料、これらの混合物などを含んで、インク組成物に利用されることができる。インクキャリア中に分散または溶解でき、他のインク構成成分と相溶性である限り、いかなる染料または顔料が選択されてもよい。

【0037】

減法混色の原色の他、他のインク色は、相変化印刷を用いる用途、例えば郵便消印、インダストリアルマーキング、およびラベリングに所望されることがあり、インクはこれらのニーズに適用可能である。さらに、赤外（IR）または紫外（UV）吸収染料も、製品の「不可視」コーディングまたはマーキングのような用途に使用するためのインクに組み込まれることができる。

【0038】

2つ以上の染料、2つ以上の顔料、および1つ以上の染料と1つ以上の顔料との混合物も使用できる。

【0039】

インクはまた、それらの既知の特性、例えばインク組成物中の顔料の湿潤特性を制御するなどのために1つ以上の分散剤および/または1つ以上の界面活性剤を含有できる。

【0040】

着色剤は、所望の色または色相を得るためにいずれかの所望のまたは有効な量で、1つの実施形態においてインクの少なくとも約0.5重量%、別の実施形態においてインクの少なくとも約1重量%、さらに別の実施形態においてインクの少なくとも約2重量%であり、1つの実施形態においてインクの約30重量%以下、別の実施形態においてインクの約20重量%以下、さらに別の実施形態においてインクの約15重量%以下、なお別の実施形態においてインクの約12重量%以下、さらに別の実施形態においてインクの約10重量%以下の量で、存在する。

【0041】

別の任意構成成分、例えば、相変化インクがインクジェット印刷のために低い粘度を有することができるように低い溶融粘度を有する、好適には低融点、好ましくは結晶性化合物である粘度調整剤がインクに含有されることができる。結晶性粘度調整剤は、1つの実施形態において少なくとも約40、別の実施形態において少なくとも約50、さらに別の実施形態において少なくとも約55であり、1つの実施形態において約100以下、別の実施形態において約95以下、さらに別の実施形態において約90以下の溶融温度を有することができる。本明細書に開示されるインクに使用するために好適な粘度調整剤の溶融粘度は、1つの実施形態において少なくとも約3 cP s、別の実施形態において少なくとも約4 cP s、さらに別の実施形態において少なくとも約5 cP sであり、1つの実施形態において約12 cP s以下、別の実施形態において約10 cP s以下、さらに別の実施形態において約9.5 cP s以下である。相変化インクのために好適な粘度調整剤の例としては、ペンタエリスリトールエステル、例えばペンタエリスリトールテトラステアレート、ペンタエリスリトールテトラベンゾエートなど、ソルビトールエステル（ソルビタントリスステアレートエステルなど、例えばSigma-Aldrich Fine Chemicals Inc.（ウィスコンシン州ミルウォーキー）から入手可能なSPAN65、SPAN60、SPAN85、SPAN40などを含む）；ステアリルステアラミド（Chemtura Corp., USAから入手可能なKEMAMIDES 180としても既知）、エルカアミド、ステアロン、スクローステトラステアレート、スクローステトラステアレートトリアセート（SISTERNA A10E-Cとして市販）、線状アルキルシンナメートエステル、一般式のエステル

10

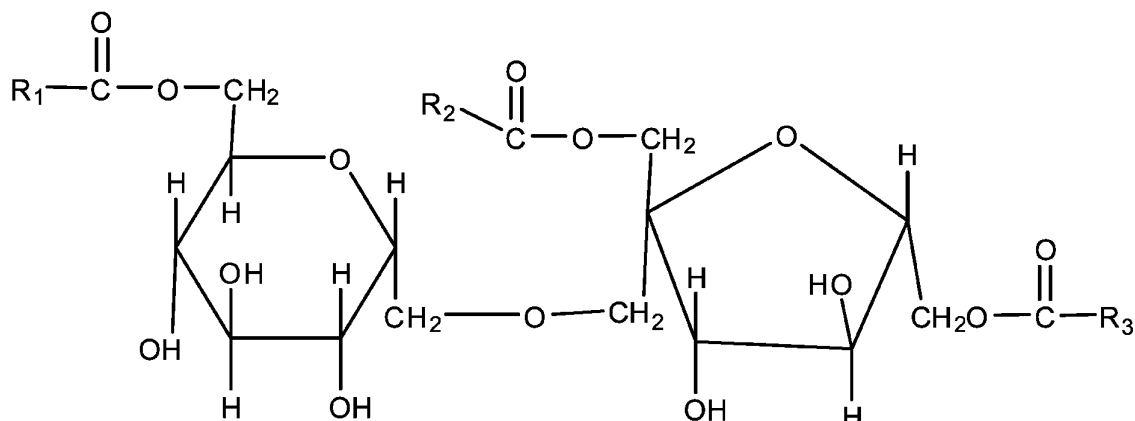
20

30

40

50

## 【化 3 1】



10

式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、および $R_3$ はそれぞれ、互いに独立に水素原子または飽和脂肪酸（例えばパルミチン酸など）から誘導されるアルキル鎖であり、ヘキサデカンアミド、オクタデカンアミド、エルカアミド、ステアリルステアラミドなどならびにこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されず、インク組成物中に、1つの実施形態において少なくとも約0.5重量%、別の実施形態において少なくとも約1重量%、さらに別の実施形態において少なくとも約2重量%であり、1つの実施形態において約15重量%以下、別の実施形態において約12重量%以下、さらに別の実施形態において約10重量%以下の量

20

## 【0042】

一部の実施形態において、インクは、場合により、酸化から画像を保護するための酸化防止剤を含有してもよく、インク貯蔵器にて加熱された熔融物として存在している間に酸化からインク構成成分を保護してもよい。酸化防止剤は、存在する場合、インク中に、いずれかの所望のまたは有効な量にて、1つの実施形態において少なくともインクの約0.25重量%、別の実施形態において少なくともインクの約1重量%であり、1つの実施形態においてインクの約10重量%以下、別の実施形態においてインクの約5重量%以下で存在し得る。

## 【0043】

30

本明細書で使用される場合、用語「インクキャリア」は、着色剤または着色剤混合物以外のインクの構成成分を指す。

## 【0044】

相変化インク組成物の熔融および結晶化温度は、示差走査熱量測定によって決定でき、例えばTA Instruments Q100装置を使用し、毎分10の加熱および冷却温度勾配を用い、加熱および冷却の第2の繰り返しサイクル後（サンプルの熱履歴を除くため）の結晶化温度を測定する。相変化インク組成物の熔融および結晶化温度はまた、動的レオロジーによって（例えばRheometrics RFS3歪制御レオメーター、25mm平行プレートジオメトリーツールを用いて）、ギャップ=0.2mm、毎分2での温度掃引を用いると同時に、約1Hzの一定振動周波数および約200%の適用歪下、初期の高温、例えば約140から約40へインクサンプルを冷却することによって測定できる。

40

## 【0045】

1つの実施形態においてインク組成物は、DSC方法において測定される場合に、1つの実施形態において約60以上、別の実施形態において約70以上のピーク融点、1つの実施形態において約150以下、別の実施形態において約125以下の融点を有する。

## 【0046】

1つの実施形態において、インク組成物は、動的レオロジー方法によって測定される場合、1つの実施形態において約60以上、別の実施形態において約65以上のオンセ

50

ット結晶化温度、および1つの実施形態において約120 以下、別の実施形態において約110 以下のオンセット結晶化温度を有する。

【0047】

インク組成物は、一般に、好適な噴出温度（1つの実施形態において約90 以上、別の実施形態において約95 以上、さらに別の実施形態において約100 以上であり、1つの実施形態において約150 以下、別の実施形態において約140 以下）での熔融粘度が、1つの実施形態において約22cps（センチポイズ）以下、別の実施形態において約18cps以下、さらに別の実施形態において約15cps以下、1つの実施形態において130 にて約5cps以上である。

【0048】

相変化インク組成物は、一般に、それらの結晶化（固化）相転移の終わりに（1つの実施形態において約40 以上、別の実施形態において約50 以上、さらに別の実施形態において約60 以上であり、1つの実施形態において約120 以下、別の実施形態において約110 以下）におけるピーク粘度が、1つの実施形態において50 にて約 $1 \times 10^6$  cps以上である。

【0049】

相変化インクの硬度は、印刷された画像におけるインク堅牢性（例えば、摩耗、折りしわなどに対する耐性）の指標として作用し得る特徴である。インク硬度は、標準1Kg負荷を用いてModel 476 Standを備えたPTC（登録商標）Durometer Model PS 6400 - 0 - 29001のような針入度計を用いて測定できる。このDurometer装置において、格納ポスト内に載置された鋭い先端が、インクの成型サンプルの表面に対して加圧される。インク表面に押し下げられるときに針先端に対する耐性の程度が測定され、これは針先端が載置ポストに後方格納した距離に相関する。100の測定値は、完全に硬質であり、不浸透性表面を示す。

【0050】

本明細書に開示されるインクは、黄銅製モールドにおいて設定された5gサンプルについてPTC（登録商標）Durometerを用いて約25 で測定される場合に、1つの実施形態において少なくとも約70、別の実施形態において少なくとも約75の硬度値を有する。

【0051】

バイオ再生可能な含有量（%BRC）は、インク組成物における原料の総重量からのバイオ再生可能なインク原料の総重量%として定義される。本明細書に開示されるインクは、1つの実施形態において少なくとも約25、別の実施形態において少なくとも約30、さらに別の実施形態において少なくとも約35の%BRCを有する。

【0052】

本明細書に開示される別の実施形態は、本明細書に開示されるインクをインクジェット印刷装置に組み込む工程、インクを溶融する工程、および溶融したインクの液滴を記録基材上の画像様パターンに放出させる工程を含むプロセスを対象とする。

【0053】

本明細書に開示されるさらに別の実施形態は、本明細書に開示されるインクをインクジェット印刷装置に組み込む工程、インクを溶融させる工程、溶融したインクの液滴を中間転写部材上に画像様パターンに放出させる工程および中間転写部材から画像様パターンのインクを最終記録基材に転写する工程を含むプロセスを対象とする。

【0054】

実施例I

フマル酸変性ロジン/ブタンジオールオリゴエステルAの合成

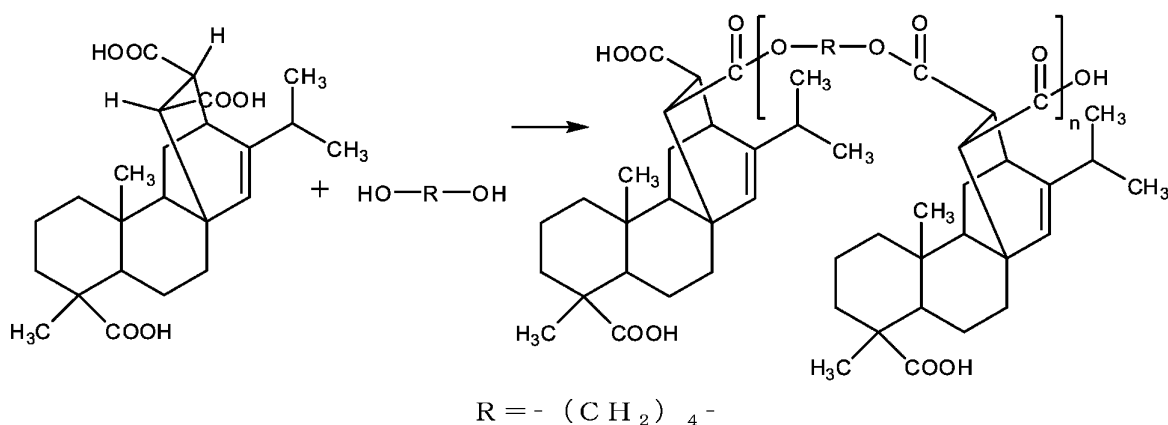
10

20

30

40

## 【化 3 2】



10

## 【0055】

水冷却器を備えた200mLの丸底フラスコに、フマル酸変性ロジン酸（HARIMAから得られる；10.0g，24mmol）、1，4-ブタンジオール（1.44g，15.95mmol；Aldrichから得られる）、触媒としてのパラトルエンスルホン酸（0.028g，0.160mmol）、および溶媒としてのトルエン（30mL）を充填した。得られた淡琥珀色溶液を磁性攪拌し、アルゴン雰囲気下、合計10時間還流温度（内部温度115℃）まで徐々に加熱した。最初に、反応混合物は相当粘稠になり、溶媒中でわずかにゲル化した（炭化水素溶媒中のカルボン酸基の自己集合による）、オリゴエステルへの転化が進行するにつれて、溶液の粘度は大きく低下し、色が暗くなった。反応完了後、溶媒を真空下で除去し、その後混合物をさらなるトルエン（150mL）で希釈し、3×150mL部分の脱イオン水および1×50mL部分のブライン溶液（水中の飽和NaCl）で洗浄した。有機層は、無水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>結晶で乾燥させ、次いで濾過し、真空下で濃縮して、10.50gの淡琥珀色半固体の粘着性材料を得た。この樹脂のMALDI-質量スペクトル分析により、分子量データがM<sub>n</sub>=837、M<sub>w</sub>=884であり、多分散性指数PDIが1.06であることがわかった。平均分子量は890であり、DSCによって測定されたT<sub>g</sub>は17.2℃であり、130℃での粘度は2440センチポイズであり、140℃での粘度は4150センチポイズであり、70℃での粘度は>1×10<sup>6</sup>センチポイズであり、%BRC（組成物中のバイオ再生可能な含有量の量）は100であった。

20

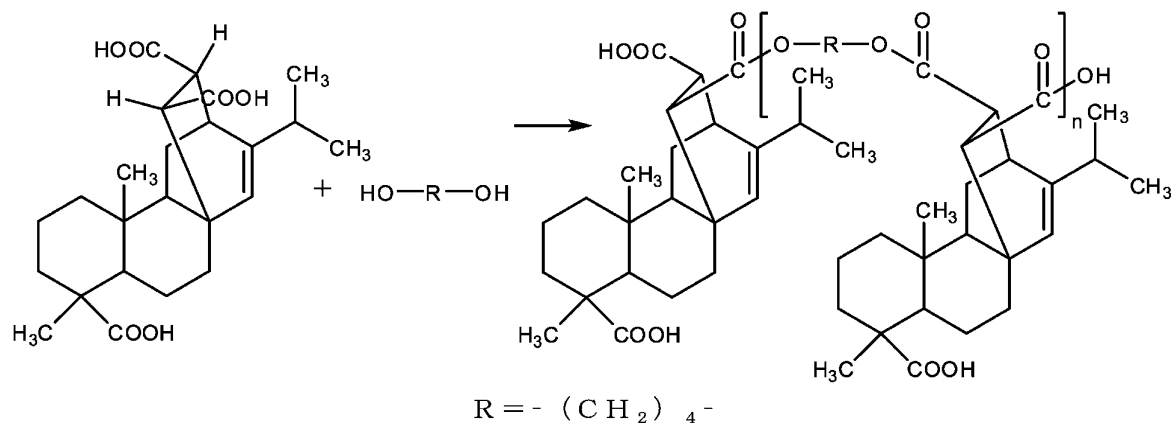
30

## 【0056】

## 実施例II

## フマル酸変性ロジン/ブタンジオールオリゴエステルBの合成

## 【化 3 3】



40

## 【0057】

50

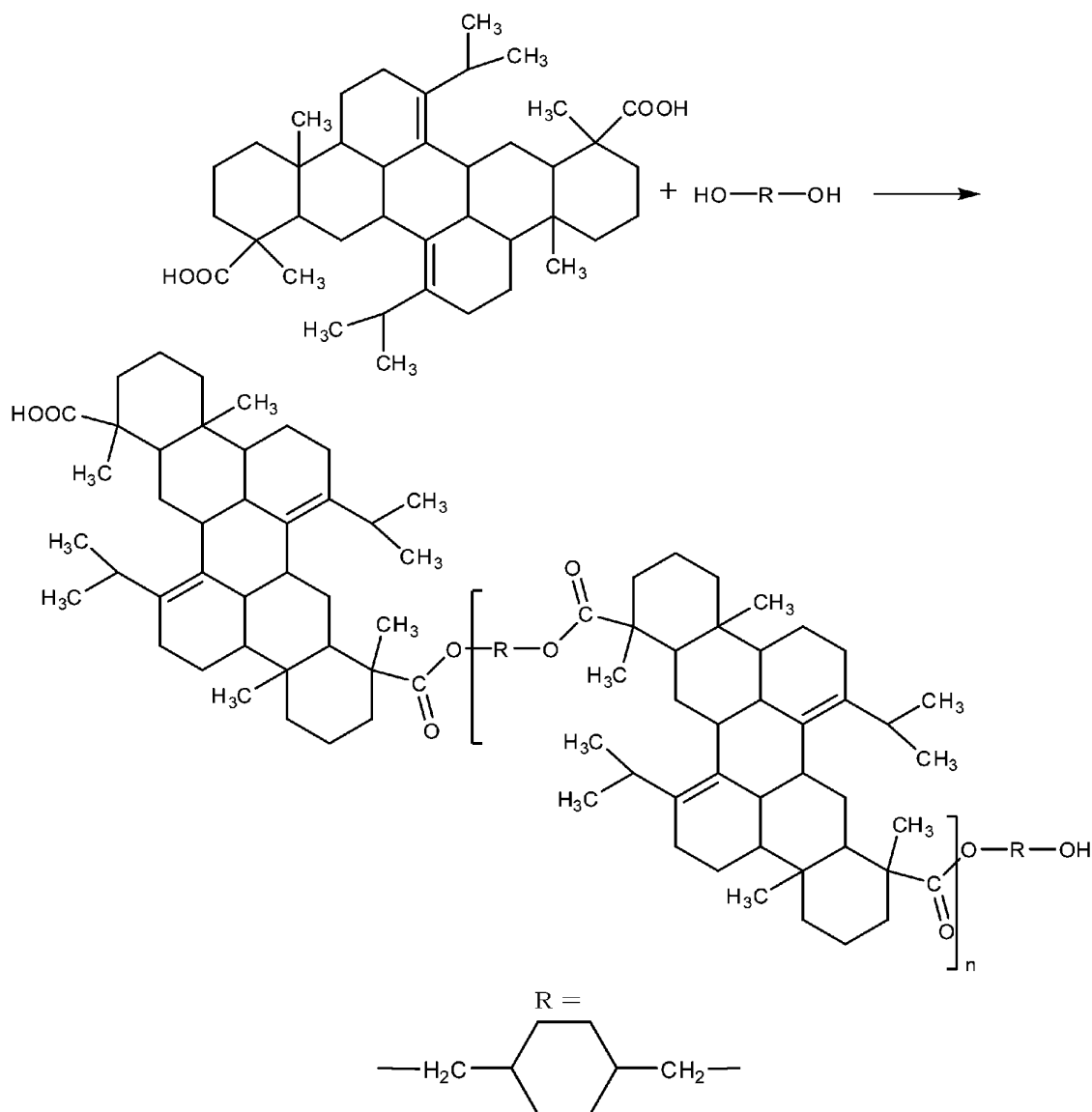
水冷却器を備えた200mLの丸底フラスコに、フマル酸変性ロジン酸（HARIMAから得られる；10.0g，24mmol）、1，4-ブタンジオール（1.56g，17.31mmol；Aldrichから得られる）、触媒としてのパラトルエンスルホン酸（0.028g，0.160mmol）、および溶媒としてのトルエン（50mL）を充填した。得られた淡琥珀色溶液を磁性攪拌し、アルゴン雰囲気下、合計8時間還流温度（内部温度115℃）まで徐々に加熱した。最初に、反応混合物は相当粘稠になり、溶媒中でわずかにゲル化した。オリゴエステルへの転化が進行するにつれて、溶液の粘度は大きく低下し、色が暗くなった。反応完了後、溶媒を真空下で除去し、その後混合物をさらなるトルエン（200mL）で希釈し、1×50mL部分の脱イオン水および1×50mL部分のブライン溶液で洗浄した。有機層は、無水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>結晶で乾燥させ、次いで濾過し、真空下で濃縮して、8.67gの淡琥珀色半固体の粘着性材料を得た。130℃での粘度は1834センチポイズであり、70℃での粘度は9.4×10<sup>7</sup>センチポイズ、%BRC（組成物中のバイオ再生可能な含有量の量）は100であった。

【0058】

実施例II I

二量体化ロジン/シクロヘキサンジメタノールオリゴエステルの合成

【化34】



【0059】

水冷却器を備えた200mLの丸底フラスコに、DYMEREX（5.00g，8.2

7 mmol ; 二量体化アビエチン酸 , Eastman から得られる )、1,4 - シクロヘキサジメタノール ( 2.147 g , 14.9 mmol ; Aldrich から得られる )、触媒としてのパラトルエンスルホン酸 ( 0.014 g , 0.083 mmol )、および溶媒としてのトルエン ( 30 mL ) を充填した。得られた淡琥珀色溶液を磁性攪拌し、アルゴン雰囲気下、合計 10 時間還流温度 ( 内部温度 115 ) まで徐々に加熱した。オリゴエステルへの反応転化が進行するにつれて、溶液の粘度は増大し、色が暗くなった。反応完了後、溶媒を真空下で除去し、その後混合物をさらなるトルエン ( 150 mL ) で希釈し、3 × 150 mL 部分の脱イオン水および 1 × 50 mL 部分のブライン溶液で洗浄した。有機層は、無水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 結晶で乾燥させ、次いで濾過し、真空下で濃縮して、6.27 g の黄褐色固体材料を得た。DSC によって測定された T<sub>g</sub> は 15.3 であり、140 での粘度は 3660 センチポイズであり、70 での粘度は > 1 × 10<sup>7</sup> センチポイズ、% BRC ( 組成物中のバイオ再生可能な含有量の量 ) は 100 であった。

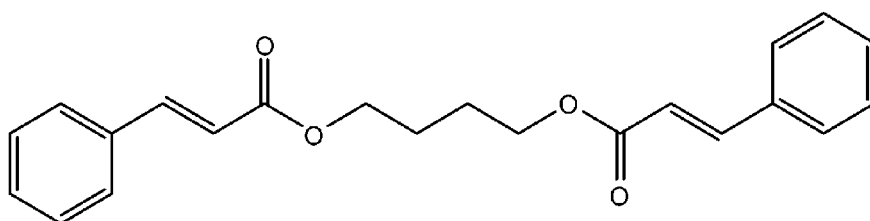
10

【0060】

実施例 I V

ブタン - 1,4 - トランス - シンナメートの合成

【化35】



20

Dean - Stark トラップ、冷却器、熱電対、およびアルゴン入口を備えた 500 mL の 3 つ口丸底フラスコに、トランス - 桂皮酸 ( 100 g , 674 mmol , Sigma - Aldrich から得られる )、1,4 - ブタンジオール ( 30.4 g , 337 mmol , Sigma - Aldrich から得られる )、および FASCAT 4201 ( 0.12 g , 0.1 重量% , Arkema Inc から得られる ) を添加した。混合物をアルゴン下で 120 に徐々に加熱し、この間にトランス - 桂皮酸が溶融した。温度を 180 に上昇させ、約 150 付近で縮合が開始した。反応混合物を 180 で一晩攪拌した ( 約 20 時間 )。その後、真空 ( 1 - 2 mm - Hg ) を 20 分間適用した。合計 5.3 mL の水をディーンスタークトラップに回収した。反応をアルゴン下で 100 に冷却し、アルミニウムトレイに放出し、室温まで冷却して、オフホワイトの固体として 110 g の生成物を得た。生成物を 500 mL の Erlennmeyer フラスコに移し、そこに 125 mL のイソプロパノールを添加し、混合物を 85 に加熱し、その間に生成物が溶解した。次いで混合物を室温まで冷却し、その間に生成物を結晶化させた。生成物を濾過し、60 で一晩真空オープン中で乾燥させ、オフホワイトの固体として 90 g の生成物を得た ( 79% 収率 )。生成物は NMR によって純粋であることがわかり、DSC によって測定される場合に 93 の溶融温度、DSC によって測定される場合に 72 の結晶化温度、レオロジー技術によって測定される場合に 86 の結晶化温度、4.85 センチポイズの 130 での粘度、> 7 × 10<sup>7</sup> センチポイズの室温での粘度、および 25% の % BRC を有していた。

30

40

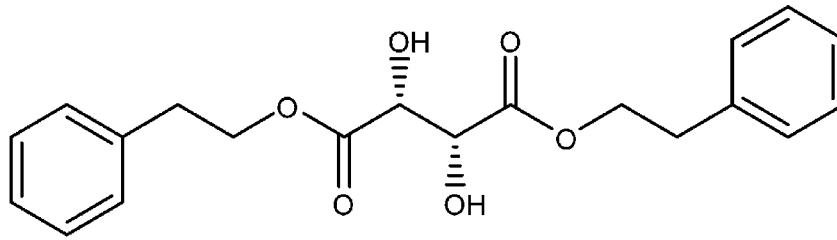
【0061】

実施例 V

ジ - フェニルエチル - ( L ) - タートレーートの合成



## 【化 3 6】



## 【0062】

10

Dean-Starkトラップを備えた500mLフラスコにおいて、L-酒石酸(9.0g, 60mmol)、フェネチルアルコール(22.0g, 180mmol)、およびトルエン(120mL)を添加し、懸濁液を得た。p-トルエンスルホン酸一水和物(0.14g, 0.75mmol)を添加し、混合物を水と共沸除去しながら17時間還流した。反応混合物を室温まで冷却し、NaHCO<sub>3</sub>水溶液(2×)およびブライン(1×)で洗浄し、次いでMgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。濾過および溶媒の除去後、残渣をトルエンから再結晶化し、16.9g(収率79%)の白色結晶を得た。サンプルを、<sup>1</sup>H NMRおよび酸価分析(4.06mg KOH/g)、DSCによって測定される場合に110の溶融温度、DSCによって測定される場合に83の結晶化温度、レオロジー技術によって測定される場合に110の結晶化温度、4.7センチポイズの130での粘度、>10<sup>6</sup>センチポイズの室温での粘度、および41%の%BRCによって特徴付けた。

20

## 【0063】

## インク1~4の調製

インクは、以下の表に列挙される構成成分の重量%割合を用いて、5または10グラムのスケールにて配合された。インク実施例1は、インク製造のために通常の手順を与える。30mLのガラス容器に、以下の順序で充填した：3.73gのブタン-1,4-トランス-シンナメート(74.5重量%)、1.0gのフマル酸変性ロジン/ブタンジオールオリゴエステル(20重量%)、および相溶化添加剤として0.15gのソルビタントリステアレートエステル(SPAN65, Aldrichから得られる)(3重量%)。材料を、130で1時間溶融し、その後0.13gのOrasol Blue GN染料(2.50重量%着色剤、CIBAから得られる)を溶融混合物に添加した。次いで着色されたインク混合物を、350rpmにてさらに2時間攪拌しながら130で加熱した。次いで暗青色溶融インクを黄銅製ディスクモールドに注ぎ、室温で冷却して固化した。

30

【表 1】

インク構成成分	インク 1	インク 2	インク 3	インク 4
ブタン-1, 4-トランス-シナメート (%BRC25)	74.5	74.5	74.5	0
ジフェニルエチル- (L) -タートレート (%BRC41)	0	0	0	74.5
フマル酸変性ロジン/ブタンジオールオリゴエステルA (%BRC100)	0	20	20	0
フマル酸変性ロジン/ブタンジオールオリゴエステルB (%BRC100)	0	0	0	20
二量体化ロジン/シクロヘキサンジメタノールオリゴエステル (%BRC>90)	20	0	0	0
ソルビタントリステアレートエステル (%BRC100)	3	3	3	3
Orasol Blue GN染料	2.5	2.5	2.5	2.5
130℃での粘度 (センチポイズ)	9.3	11.7	11.2	12.3
50℃での粘度 (センチポイズ)	$> 2 \times 10^7$	$> 4 \times 10^7$	$1.3 \times 10^7$	$2.0 \times 10^7$
結晶化オンセット (℃, レオロジー)	65	67	61.5	95.5
結晶化オンセット (℃, DSC)	---	---	---	57.5
平均durometer硬度	84	79	82	75
インク%BRC (パイオベース材料重量%として)	39.6	41.6	41.6	53.5
物理的観察	なし	なし	臭気あり	なし

--- = 測定せず

## 【0064】

DSCおよびレオロジーによる粘度、結晶化オンセット温度測定、ピークT溶融、および硬度のためのテスト方法は、インク特徴に関して上記に記載される通りであった。

## 【0065】

## インクレオロジー

インク1~4は、9~12cPsの範囲の130 を超える温度にて溶融粘度を有していたが、これは圧電インクジェット印刷に好適である。約60 未満の温度にて、インク粘度はすべて、約 $1 \times 10^4$  cPsを超え、約50 未満の温度にて、インクのすべては完全に固化し、粘度は約 $1 \times 10^7$  cPsを超えた。インクのためのレオロジープロファイルを図1に示すが、これは複素粘度対温度を示す。

## 【0066】

## 引掻テスト

インク1~4を、低圧に設定された圧力ロールを装備したK-ブルーファークラピア印刷プレートを用いて、Xerox Digital Color Elite Gloss コーティング紙(120gsmストック)上に印刷した。グラビアプレート温度コントローラを142 に設定したが、実際のプレート温度は約134 であった。K-ブルーフド・インク・プリントの画像堅牢性は、「コイン」引掻テストを用いて評価した。テストは、斜角縁部を有する「コイン」ツールを表面にわたって走らせた後、どれ程のインクがコーティングから除去されたかを調べた。このテストのために、カスタム「コイン」スクラッチチップを有する変更されたTaber Industries Linear Abraser (Model 5700)を使用した。引掻アタッチメント(「コイン」ホルダー、スクラッチチップ、土台の全体の質量)は100gであり、テストサンプルに下げ、その後25サイクル/分の周波数にて3サイクルまたは9サイクルのいずれかで引掻かれた。2インチ長さの引掻が試験され、どのような損傷がプリントに生じたかを確認し

10

20

30

40

50

た。次いでコーティングされた紙から除去された材料の量を、フラット・ベッド・スキャナーを用いて引掻長さに沿ってまず走査することによって測定した。市販の画像分析ソフトウェアにより、ピクセルカウントを無単位測定 C A (しわ領域) に変換した。引掻ゾーンにおける白色領域 (すなわち、インクがスクラッチチップによって基材から除去されている領域) をカウントした。より高いピクセルカウントは、より多くのインクがプリントから除去されていることに対応し、損傷が多いことを示していた。引掻のない完全なインクプリントは、除去される材料はなく、そのため 0 に近い非常に低いピクセルカウント (および C A) を有していた。

#### 【 0 0 6 7 】

図 2 は、引掻テストされたプリントのしわ領域 (画像分析ソフトウェアによって測定される) のプロットを示す。比較目的のために、高品質の市販のインクも印刷され、同じ条件下でテストした。結果が示すように、実施例のインクのすべてが、市販のインクに比べて約 2 . 5 倍 ~ 約 1 5 倍の範囲の改善で相当良好な引掻耐性テストを示した (インクが除去されたしわ領域の画像分析に基づく)。一部の例において、コイン引掻性能は、市販のインクプリントに比べて 5 倍以上顕著に改善された。

#### 【 0 0 6 8 】

別の引掻テストツールはゴージ・フィンガー・テスターと呼ばれ、これはインクプリントのサンプルにわたってドラッグされる 3 つの別々の鋭いフィンガー様チップを備えたカスタム装置である。異なる応力負荷を 3 つのフィンガーに適用し、重量、中間、および軽量の応力負荷と標識した。実施例のインクを用いて調製されたプリントは、これらが応力テスト条件と考えられるので、中間および重量負荷ゴージ・フィンガー・ツールのみを用いて引掻テストされた。各ゴージフィンガーチップに関して、プリントサンプルの長さにわたって走るシングルスクラッチを、一定の速度設定にて行った。次いでプリントサンプルの引掻領域は、試験されて、上記で記載されたコイン引掻テスターに関して行われた同じ様式において、プリントサンプルから除去されたインクまたはトナー材料の量を特徴付けた。市販の画像分析ソフトウェアにより、ピクセルカウントを無単位測定 C A (しわ領域) に変換した。引掻ゾーンにおける白色領域 (すなわち、インクがスクラッチチップによって基材から除去されている領域) をカウントした。より高いピクセルカウントは、より多くのインクがプリントから除去されていることに対応し、損傷が多いことを示していた。引掻のない完全なインクプリントは、除去される材料はなく、そのため 0 に近い非常に低いピクセルカウント (および C A) を有する。

#### 【 0 0 6 9 】

図 3 は、市販のインクに比べて、インク 3 および 4 について重い重量負荷 (最も極端な引掻テスター) を用いたゴージテスト結果を示す。結果が示すように、実施例のインクは、市販のインクに比べて引掻耐性において 2 0 倍を超える改善を示した。

#### 【 0 0 7 0 】

接触角および表面自由エネルギー

実施例 V I にて得られたプリントの接触角は、F i b r o D A T 1 1 0 0 計器を用いた。K - プルーフ固体インクプリントの表面自由エネルギー (S F E) は、3 つの液体 (水、ホルムアミド、およびジヨードメタン) を用いて測定された接触角に基づき、ルイス酸 - 塩基理論を用いて計算されたが、これは以下の式による固体 - 液体界面自由エネルギーを定義する：

#### 【 数 1 】

$$\gamma_j (1 + \cos \theta_j) = 2 \left( \gamma_s^{LW} \gamma_j^{LW} \right)^{\frac{1}{2}} + 2 \left( \gamma_s^{-} \gamma_j^{+} \right)^{\frac{1}{2}} + 2 \left( \gamma_s^{+} \gamma_j^{-} \right)^{\frac{1}{2}}$$

式中、( L W )、( + )、( - ) は、それぞれ S F E 指数の分散力、酸および塩基成分

であり、 $j$  は液体 1、2、3 を指し、  
【数 2】

$$\theta_j$$

は、基材上の液体  $j$  の接触角であり、  
【数 3】

$$\gamma_j$$

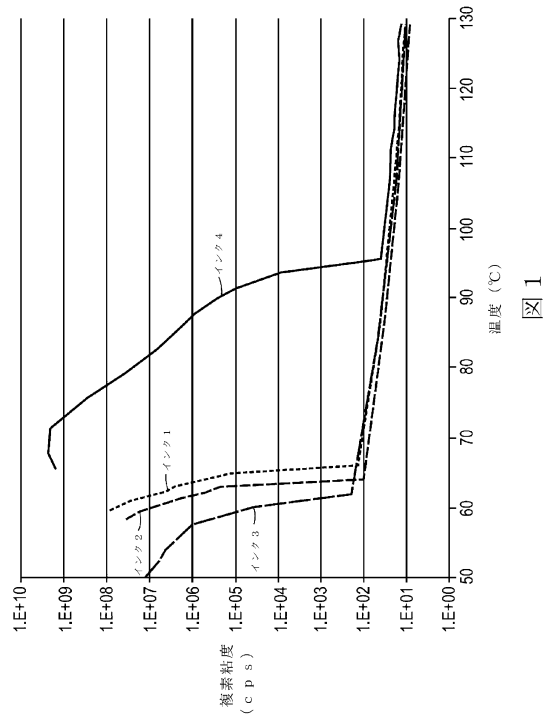
は液体  $j$  の表面張力であり、下付き文字  $s$  は固体を指す。3 つのテスト液体についてのこれらのパラメータの理論値を以下の表に示す。

【表 2】

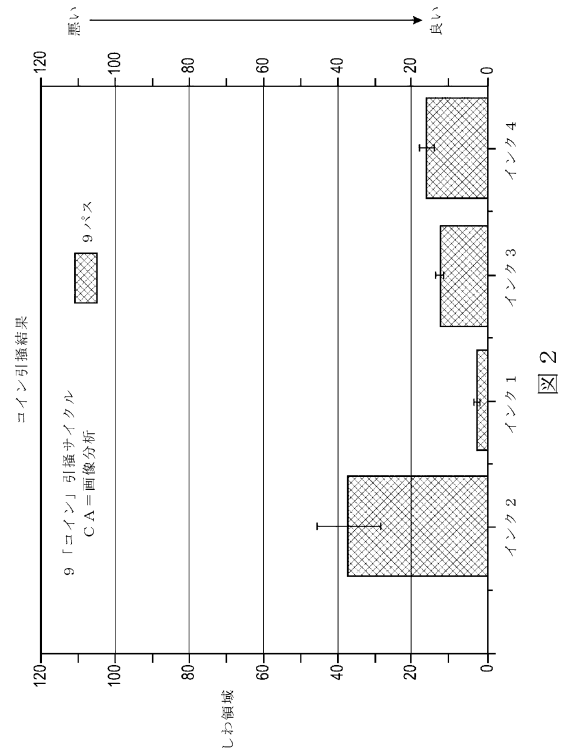
液体	$\gamma$ (erg/cm <sup>2</sup> )	$\gamma^{LW}$ (erg/cm <sup>2</sup> )	$\gamma^+$ (erg/cm <sup>2</sup> )	$\gamma^-$ (erg/cm <sup>2</sup> )
水	72.8	21.8	25.5	25.5
ホルムアミド	58	39	2.28	39.6
ジヨードメタン	50.8	50.8	0	0

表面自由エネルギーは、インク 1 および 2 について計算し、それぞれメートルあたり 26.6 および 25.3 ミリニュートン (mN/m) であることがわかった。比較目的のために、市販のインクの表面自由エネルギーも計算され、24.4 mN/m であるとわかった。基材の表面エネルギー (XEROX (登録商標) DIGITAL COLOR ELITE GLOSS) は高かった (40 ~ 42 mN/m)。インク 1 および 2 は、それらがわずかに高い表面自由エネルギーを示したので、市販のインクに比べて良好に広がると予測される。動的接触角は、インク 1 および 2 について 6 秒の時間間隔にわたって測定し、それは、2 つの実施例インクについてのデータが、その時間間隔にわたって最大 5 ° で変化する接触角を有して相対的に一定であった。インク 1 について水中の動的接触角は 105 ~ 103 ° であり、インク 2 については 102 ~ 97 ° であった。比較の市販のインクについて水中の動的接触角は 111 ° であった。インク 1 および 2 は、低い接触角を有していたので、市販のインクに比べて良好に広がると予測される。

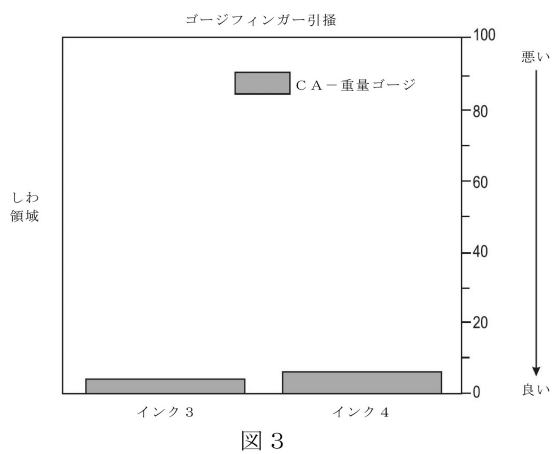
【図 1】



【図 2】



【図 3】



## フロントページの続き

- (72)発明者 アデラ・ゴレデマ  
カナダ国 オンタリオ州 エル5エイチ 3ブイ1 ミシサガ ショウンマー・ロード 130 -  
1050
- (72)発明者 エドワード・ジー・ザルツ  
カナダ国 オンタリオ州 エル5ジェイ 4ビー2 ミシサガ インヴァーハウス・ドライブ 9  
15 ユニット ナンバー85
- (72)発明者 ケンタロウ モリミツ  
カナダ国 オンタリオ州 エル5エム 7アール8 ミシサガ キヴァーモント・アベニュー 1  
102 - 4879
- (72)発明者 ゲイル・ソン  
カナダ国 オンタリオ州 エル9ティー 6エス4 ミルトン イーガー・ロード 1016

審査官 牟田 博一

- (56)参考文献 特開平10 - 101979 (JP, A)  
特開2001 - 064556 (JP, A)  
特開2008 - 106275 (JP, A)  
カナダ国特許出願公開第02775191 (CA, A1)  
特開2013 - 032520 (JP, A)  
特開2013 - 108073 (JP, A)  
特開2014 - 101361 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C09D 11/00 ~ 11/54  
B41J 2/01 ~ 2/21  
B41M 5/00