

(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2015-78187
(P2015-78187A)

(43) 公開日 平成27年4月23日(2015.4.23)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C07C 69/76 (2006.01)	C07C 69/76	C S P A
C09D 11/38 (2014.01)	C09D 11/38	
C09D 11/34 (2014.01)	C09D 11/34	
B41J 2/01 (2006.01)	B41J 2/01	501
B41M 5/00 (2006.01)	B41M 5/00	E

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2014-205644 (P2014-205644)	(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 06856、ノーウォーク、ピーオーボックス 4505、グローバー・アヴェニュー 45
(22) 出願日	平成26年10月6日 (2014.10.6)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
(31) 優先権主張番号	14/053,569	(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
(32) 優先日	平成25年10月14日 (2013.10.14)	(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ヴィ1 ミシサガ ショウンマー・ロード 130-1050
(33) 優先権主張国	米国(US)		

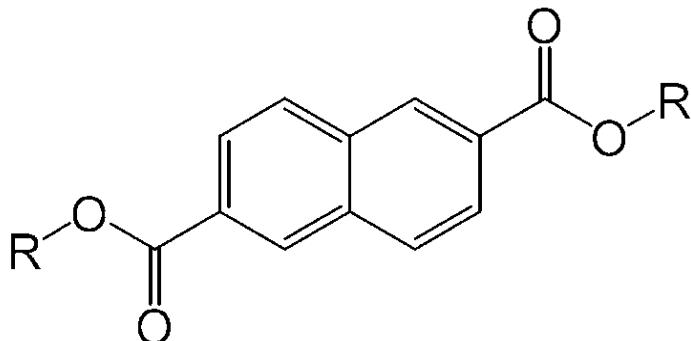
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】相変化インクのための新規結晶性化合物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】コーティング基材への接着性に優れ、耐引っ搔性及び画像堅牢性に優ぐれた画像をもたらすジェットインク印刷用の相変化インクで使用するための、少なくとも2個の芳香族部分を含む新規結晶性化合物の提供。

【解決手段】下式で表されるジエステル化合物である結晶性化合物。



10

(Rは飽和又はエチレン性不飽和の脂肪族基；好ましくは、RがC6-60のアルキル基)

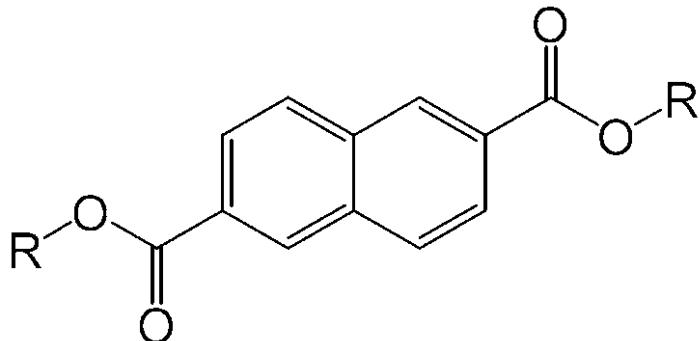
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の構造を有するジエステル化合物である結晶性成分を含み、

【化 1】



10

式中、Rは、飽和またはエチレン性不飽和の脂肪族基である、結晶性化合物。

【請求項 2】

Rが、少なくとも6個の炭素原子を含み、60個以下の炭素原子を含むアルキル基である、請求項1に記載の結晶性化合物。

【請求項 3】

約140の温度での粘度が10cP未満である、請求項1に記載の結晶性化合物。

20

【請求項 4】

約100～約140の範囲の吐出のときに、粘度が約1～約10cPである、請求項1に記載の結晶性化合物。

【請求項 5】

T_{melt} が150未満である、請求項1に記載の結晶性化合物。

【請求項 6】

T_{cryst} が65より高い、請求項1に記載の結晶性化合物。

【請求項 7】

室温での粘度が約10⁶cPより大きい、請求項1に記載の結晶性化合物。

30

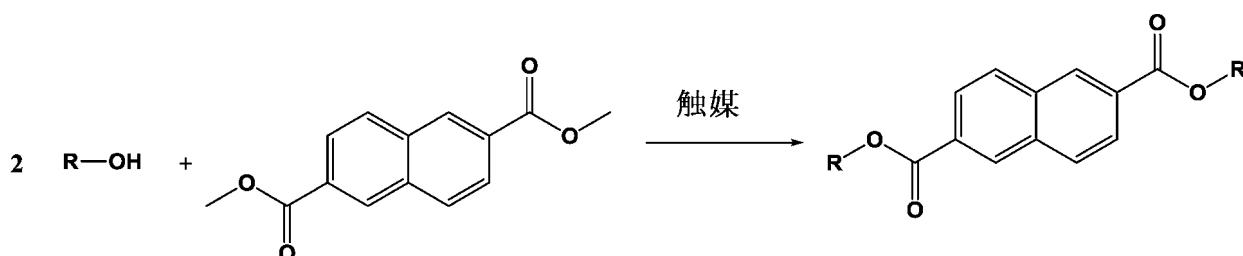
【請求項 8】

ナフタレンジカルボン酸ジアルキル化合物を含む、請求項1に記載の結晶性化合物。

【請求項 9】

以下の反応の生成物であるナフタレンジカルボン酸ジアルキル化合物

【化 2】



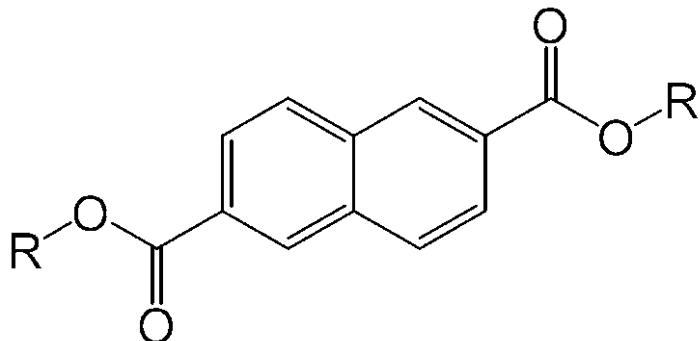
40

を含み、式中、Rが、飽和またはエチレン性不飽和の脂肪族基である、結晶性化合物。

【請求項 10】

以下の構造を有するジエステル化合物である結晶性成分を含み、

【化 3】



10

式中、Rは、飽和またはエチレン性不飽和の脂肪族基である、相変化インク成分。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明の実施形態は、室温で固体であり、溶融したインクが基材に塗布されるような高温では溶融していることを特徴とする相変化インク組成物に関する。これらの相変化組成物をインクジェット印刷に使用することができる。本発明の実施形態は、アモルファス化合物、結晶性化合物と、場合により着色剤とを含む新規な相変化インク組成物、およびこれを製造する方法に関する。相溶性が低く、生物によって再生可能な材料から誘導されるアモルファス化合物と結晶性化合物の組み合わせを含み、迅速に結晶化し、コーティングされた紙基材に印刷されたときに高品質の画像を生成する堅牢性の高いインク組成物を与える具体的な配合物を本明細書に記載した。特に、本発明の実施形態は、相変化インクで使用するための、少なくとも2個の芳香族部分を含む新規結晶性化合物を提供する。

【背景技術】

【0002】

30

インクジェット印刷プロセスは、室温で固体であり、高温で液体であるインクを使用してもよい。このようなインクは、固体インク、ホットメルトインク、相変化インクなどと呼ばれることがある。ホットメルトインクを使用する圧電インクジェット印刷プロセスでは、印刷装置中の加熱器によって相変化インクを溶融し、従来の圧電インクジェット印刷と同様の様式で液体として利用する（吐出する）。印刷記録媒体と接触したら、溶融したインクは迅速に固化し、毛細管作用によって記録媒体（例えば紙）内部に運ばれるのではなく、記録媒体表面に着色剤を実質的に留まらせることができ、それによって、液体インクを用いて一般的に得られるよりも高密度の印刷を可能にする。したがって、インクジェット印刷中の相変化インクの利点は、取り扱い中にインクが流出する可能性を排除すること、さまざまな範囲の印刷密度および印刷品質、最小限の紙の皺または歪み、ノズルが詰まる危険性なく、ノズルを塞ぐことすらなく、無限に印刷しない期間が可能であることがある。

【0003】

40

一般的に、相変化インク（時に、「ホットメルトインク」または「固体インク」と呼ばれる）は、周囲温度で固体相であるが、インクジェット印刷デバイスを操作する高温では液体相で存在する。吐出温度では、液体インクの液滴は、印刷デバイスから放出され、インク液滴が、直接的に、または加熱した中間転写ベルトまたはドラムを介して記録媒体表面と接触すると、インク液滴はすばやく固化し、固化したインク液滴の所定のパターンを形成する。

【0004】

50

カラー印刷のための相変化インクは、典型的には、相変化インクに相溶性の着色剤と合わせた相変化インク担体組成物を含む。具体的な実施形態では、インク担体組成物と、相溶性の減法混色の原色着色剤とを合わせることによって、一連の着色した相変化インクを生成することができる。減法混色の原色着色した相変化インクは、4成分の染料または顔

料（つまり、シアン、マゼンタ、イエローおよびブラック）を含んでいてもよいが、インクは、これらの4色に限定されない。単一の染料または顔料、または染料または顔料の混合物を用いることによって、これらの減法混色の原色の着色したインクを生成することができる。

【0005】

相変化インクは、運搬、長期間保存などの間は室温で固体相のままであるため、インクジェットプリンタには相変化インクが望ましい。それに加え、液体インクジェットインクを用いたインク蒸発の結果生じるノズルの詰まりに関連する問題は大部分がなくなり、それによって、インクジェット印刷の信頼性が高まる。さらに、インク液滴を最終的な記録媒体（例えば、紙、透明材料など）に直接塗布する相変化インクジェットプリンタでは、液滴は、記録媒体と接触するとすぐに固化し、その結果、印刷媒体に沿った移動の移動が抑えられ、ドット品質が高まる。

10

【0006】

鮮明な画像を製造し、多孔性の紙に対する吐出部の使用の経済性および基材の自由度を与えることについて、一般的に上の従来の相変化インク技術で上手くいくが、このような技術は、コーティング基材の場合には満足のいくものではない。例えば、市販の相変化インクは、コーティング基材への接着性が悪いという問題もあり、耐引っ掻き性および画像堅牢性が悪くなる。このようなインクは、これらを製造する出発材料の一部が硬く、脆いという問題もある。これにより、インク自体が硬く、脆くなり、「紙の折り畳み」性能および書類の裏移りが悪化することによって、基材への悪い接着性がさらに悪化する。したがって、これらの意図する目的には、既知の組成物およびプロセスが適しているとはいうものの、コーティングされた紙基材の上で画像を作成するか、または印刷するためのさらなる手段が依然として必要である。このように、消費者に対し、あらゆる基材に優れた画質を与える代替となる組成物、好ましくは、相変化インク組成物および将来的な印刷技術のための生物によって再生可能な供給源から誘導される組成物を見つけることが必要である。さらに、大量印刷のように迅速に印刷する環境に適したこのような相変化インク組成物を提供することが必要である。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本明細書に示す実施形態によれば、制限された相溶性を有するアモルファス材料および結晶性材料と、染料または有機顔料とを含み、インクジェット高速印刷（例えば、コーティングされた紙基材への印刷）に適した新規な相変化インク組成物を提供する。さらに、本発明の実施形態は、得られた相変化インクに改良された耐引っ掻き性を付与する新規な結晶性材料を提供する。

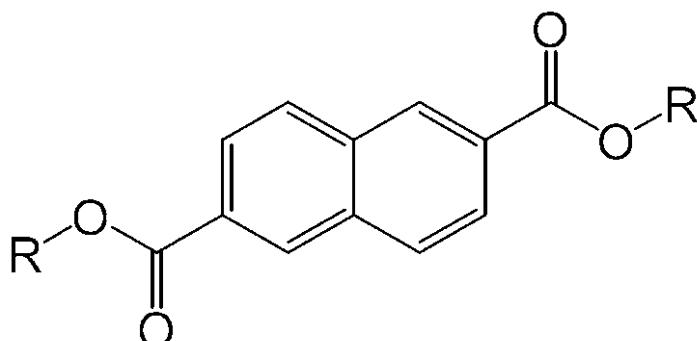
30

【課題を解決するための手段】

【0008】

特に、本発明の実施形態は、以下の構造

【化1】



40

を有するジエステル化合物である結晶性成分を含む結晶性化合物を提供し、式中、Rは

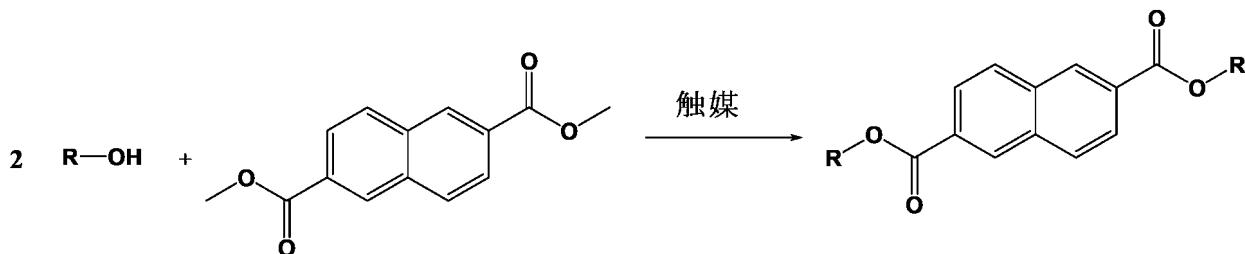
50

、飽和またはエチレン性不飽和の脂肪族基である。

【0009】

さらなる実施形態では、以下の反応の生成物であるナフタレンジカルボン酸ジアルキル化合物

【化2】

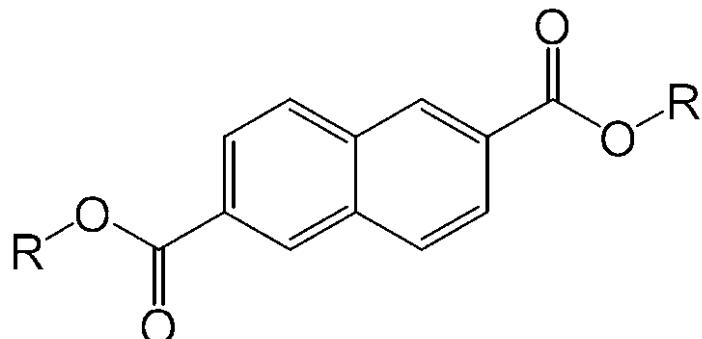


を含む結晶性化合物を提供し、式中、Rは、飽和またはエチレン性不飽和の脂肪族基である。

【0010】

さらに他の実施形態では、以下の構造

【化3】



を有するジエステル化合物である結晶性成分を含む相変化インク成分を提供し、式中、Rは、飽和またはエチレン性不飽和の脂肪族基である。

30

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は、本発明の実施形態にしたがって製造された結晶性化合物1のレオロジデータを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0012】

相変化インクの技術は、印刷の可能性を広げ、顧客基盤を多くの市場へと広げ、多様な印刷用途は、印刷ヘッド技術、印刷プロセスおよびインク材料の有効な融合によって促進されるだろう。相変化インク組成物は、室温 (RT) (例えば、20 ~ 27) で固体であり、溶融したインクを基材に塗布するような高温では溶融していることを特徴とする。上述のように、現行のインクの選択肢は、多孔性紙基材には上手くいくが、これらの選択肢は、コーティングされた紙基材の場合では、常に満足がいくとは限らない。

40

【0013】

鮮明な画像を製造し、吐出部を使用する経済性および多孔性紙に対する基材の自由度について、従来の相変化インク技術は成功をおさめている。しかし、このような技術は、コーティングされた基材では満足のいくものではない。したがって、既知の組成物およびプロセスが、これらの意図した目的に適しているとはいうものの、コーティングされた紙基材の上に画像を作成するか、または印刷するためのさらなる手段が依然として必要である。このように、望ましいインク成分として使用するのに適した異なる種類の材料を選択し、特定することを含め、消費者に対し、あらゆる基材に優れた画質を与えるために、相変

50

化インク組成物および将来的な印刷技術のための代替となる組成物を見つけることが必要である。さらに、生産環境でのデジタルプレスに必要となるような高速で、これらのインクを印刷することが必要である。

【0014】

例えば、エネルギーおよび環境政策、上昇し、変動しやすい油の価格、地球規模の化石資源の迅速な枯渇に対する公的／政治的な注意喚起によって、バイオ材料から誘導される持続可能なモノマーを見つけるという需要が作られてきた。本発明の実施形態は、インク組成物で使用するために生物によって再生可能な材料を使用する。「生体再生可能な」との用語は、植物材料に由来する1種類以上のモノマーから構成される材料を意味するように用いられる。このような生体由来で再生可能な原料を用いることによって、製造業者は、原料のカーボンフットプリントを減らし、ゼロカーボンまたは増減のないカーボンニュートラルフットプリントへと移行するだろう。生体由来の材料は、具体的なエネルギーおよび排出量の節約という観点でもきわめて魅力的である。生体再生可能な原料を利用すると、埋め立ての対象となる廃棄物の量を減らすことができ、不安定な領域から輸入される石油に頼ることに付随する経済的な危険性および不確実性を減らすことができる。

10

【0015】

相変化インク配合物に結晶性およびアモルファス性の低分子化合物の混合物を用いることで、コーティングされた紙の上で堅牢性の高い画像を示す堅牢性の高いインク、特に、相変化インクを与えることがすでに発見されている。

20

【0016】

本願発明者らは、結晶性成分およびアモルファス成分で作られる組成物の迅速な結晶化が、組成物の固有の特性ではないことをさらに発見した。結晶性／アモルファス性混合物の結晶化速度は、単に独立して結晶性成分およびアモルファス成分の機能だけではなく、さらにもっと重要なことに、結晶性材料とアモルファス材料の対を選択することによって影響を受ける。例えば、所与の結晶性成分は、あるアモルファス成分と混合したときに、迅速に結晶化する組成物を与えることがあるが、同じ結晶性成分が、異なるアモルファス成分と混合したときには、ゆっくりと結晶化する組成物を与えることがある。結晶性成分とアモルファス成分の対の化学構造間の関係は、所与の混合物の結晶化速度を制御する。しかし、次いで、迅速に結晶化するインクを与えるような結晶性成分とアモルファス成分の特定の対の選択は複雑である。

30

【0017】

本発明の実施形態は、堅牢性の高いインク（特に、コーティングされた紙の上で堅牢性の高い画像を示す相変化インク）を与えるだけではなく、さらに、迅速に結晶化し、生物によって再生可能な材料によって誘導される、結晶性成分とアモルファス成分に由来するインク組成物の配合物を提供する。

【0018】

本発明の実施形態は、（1）結晶性化合物と（2）アモルファス化合物とのブレンドを、一般的に、それぞれ約60：40～約95：5の重量比で含む新しい種類のインクジェット相変化インク組成物を提供する。さらに具体的な実施形態では、結晶性化合物とアモルファス化合物の重量比は、約65：35～約95：5、または約70：30～約90：10である。

40

【0019】

それぞれの化合物または成分は、相変化インクに特定の性質を付与し、これらのアモルファス化合物および結晶性化合物のブレンドを組み込んで得られるインクは、コーティングされていない基材およびコーティングされた基材の上で優れた堅牢性を示す。インク配合物中の結晶性化合物は、冷却すると迅速に結晶化することによって、相変化を促す。結晶性化合物は、最終的なインク膜の構造も決め、アモルファス化合物の粘着性を低減させることによって、硬いインクを生成する。アモルファス化合物は、印刷したインクに粘着性を与え、堅牢性を付与する。

【0020】

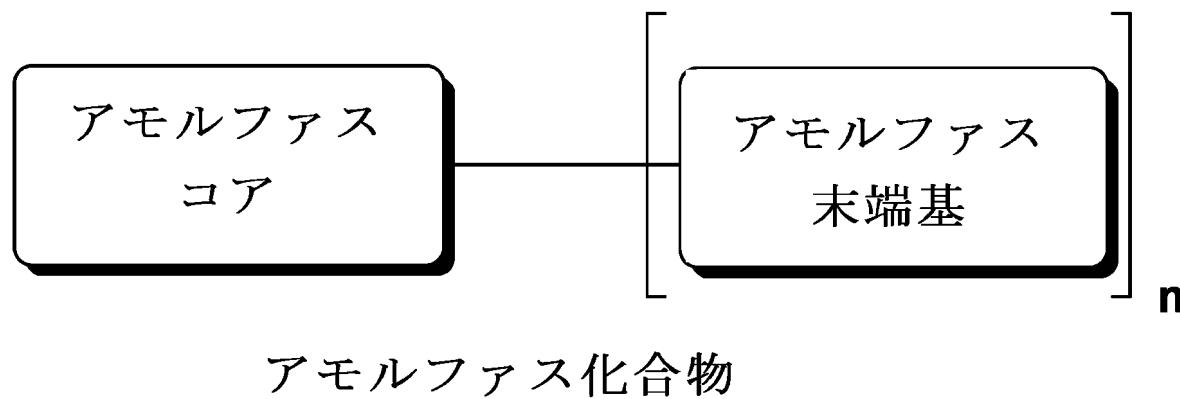
50

米国特許出願第13/457,157号は、結晶性成分およびアモルファス成分が制限された相溶性を有する組成物を用いることによって、迅速に固化するインクを達成する方法を開示しており、この内容は、全体的に本明細書に参考として組み込まれる。制限された相溶性とは、2つの成分が、溶融状態から冷却するとすぐに相分離する傾向を有することを意味する。制限された相溶性は、迅速に結晶化する能力を与えるために、結晶性成分とアモルファス成分の選択された対について、それぞれの化学構造中に存在する官能基間の関係に関する一連の設計ルールを満足するように結晶性成分およびアモルファス成分を選択することによって達成される。簡単に言うと、この設計ルールは、以下のように記載される。

(1) 相変化インク組成物は、アモルファス化合物と、結晶性化合物とを含む。 10

(2) アモルファス化合物は、アモルファスコア部分を含み、このアモルファスコア部分は、少なくとも1個の官能基を含み、少なくとも1個のアモルファス末端基に接続しており、アモルファス末端基は、アルキル基を含み、このアルキルは、約1～約40個の炭素原子を含む直鎖、分枝鎖または環状、飽和または不飽和、置換または非置換であり、アモルファス化合物の構造を示す図を以下に示す。

【化4】



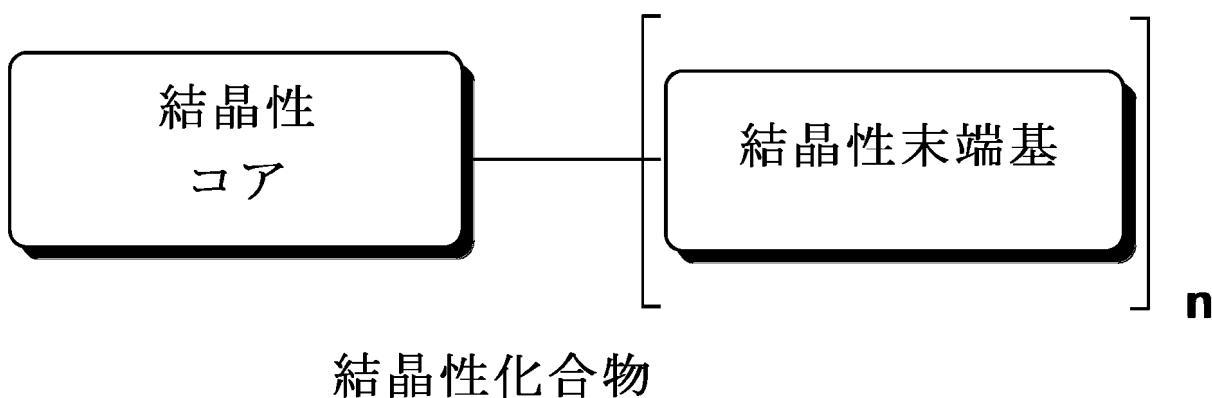
$n = 1-4$;

20

30

(3) 結晶性化合物は、結晶性コア部分を含み、この結晶性コア部分は、少なくとも1個の官能基を含み、少なくとも1個の結晶性末端基に接続しており、結晶性コア基は、芳香族基を含み、結晶性化合物の構造を示す図を以下に示す。

【化5】



$n = 1-4$

40

50

(4) アモルファスコア部分の官能基は、結晶性コア部分の官能基と同じではない。

【0021】

特に、本発明の実施形態は、少なくとも2個の融合した芳香族コア基と、生物によって再生可能な材料から誘導されるアモルファス成分とを含む、生物によって再生可能で、迅速に結晶化するジエステルを使用する。いくつかの実施形態では、本発明の実施形態は、少なくとも20%の生物によって再生可能な内容物、または約20～約85%の生物によって再生可能な内容物、または約60～約80%を含むインクを提供する。このことは、インク成分の少なくとも20%が、再生可能な資源、例えば植物から誘導されることを意味する。特に、インク組成物は、アモルファスバインダー樹脂として機能する他の生物によって再生可能な材料に加え、脂肪族モノアルコールおよびナフタレンジカルボン酸ジアルキル、例えば、ナフタレンジカルボン酸ジメチルから誘導される、安価で鋭敏に溶融し、相変化成分として機能する結晶性材料を含有する。脂肪族アルコールは、インクにある程度の疎水特性を与え、インクの広がり性を高めるのに役立ち、この点は、他のインク配合物からの改良点である。さらに、アルコールは、生物によって再生可能であり、例えば、綿油、ココナツ油、パーム核油、トウゴマ油、菜種油、大豆油およびヒマワリ油のような植物油から誘導される。したがって、結晶性材料は、両方とも安価であり、生物によって再生可能であり、生分解性である。これらの材料から作られる相変化インクは、市販の相変化インクと比較して、同じ基材の上で優れた堅牢性を示す。

10

【0022】

いくつかの実施形態では、相変化インクは、特定の具体的な物理特性を満たす。例えば、本発明の実施形態の相変化インクは、融点(T_{melt})が約60～約140、または約70～約130である。他の実施形態では、このインクは、結晶化温度(T_c)が、DSCによって10/分の速度で測定した場合、約65～約110または約70～約100である。他の実施形態では、本発明の実施形態のインクは、約100～約140の吐出範囲での粘度が約1～約22cPである。特に、本発明の実施形態のインクは、140での粘度が、12cPより小さく、または約12cP～約3cP、または約10cP～約5cPである。このインクは、室温での粘度が約10⁶cPより大きくてよい。

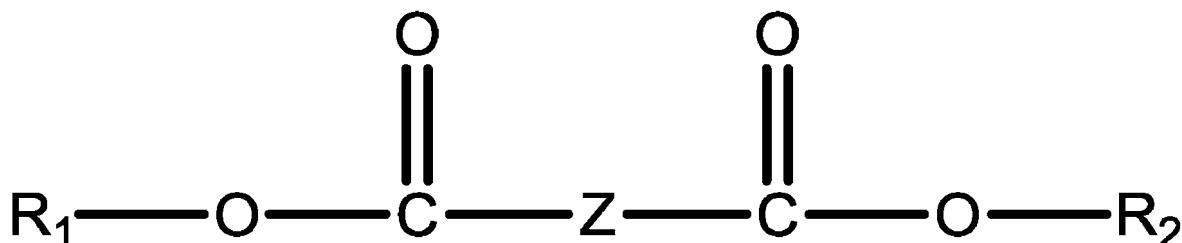
20

【0023】

いくつかの実施形態では、アモルファス化合物は、結晶性成分および任意の着色剤または他の少量の添加剤のためのバインダー剤として機能する。本発明の実施形態では、アモルファス化合物は、一般式

30

【化6】



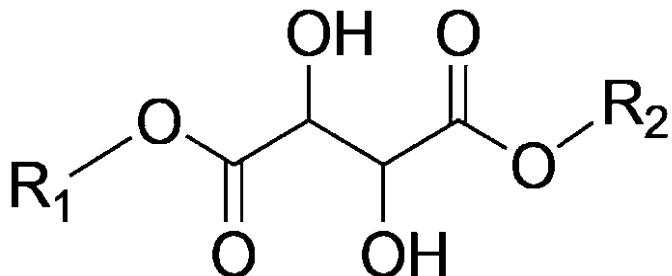
40

を有するエステル化合物であり、式中、R₁およびR₂は、それぞれ互いに独立して、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または二環系であり、Zは、アルキレン基、アリーレン基、アリールアルキレン基、またはアルキルアリーレン基である。具体的な実施形態では、アモルファス化合物は、以下に記載する構造を有する。

【0024】

アモルファス材料は、以下の式

【化7】



を有する酒石酸エステルを含んでいてもよく、式中、R₁およびR₂は、それぞれ互いに独立して、つまり、これらが同じであってもよく、異なっていてもよいことを意味し、アルキル基（そのアルキル部分は、約1～約40個の炭素原子を含む直鎖、分枝鎖または環状、飽和または不飽和、置換または非置換であってもよい）、または置換または非置換の芳香族基またはヘテロ芳香族基、およびこれらの混合物からなる群から選択される。特定の実施形態では、R₁およびR₂は、それぞれ独立して、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチルおよびt-ブチルから選択される1個以上のアルキル基で場合により置換されたシクロヘキシリル基である。

10

【0025】

酒石酸骨格は、L-(+)-酒石酸、D-(-)-酒石酸、DL-酒石酸、またはメソ酒石酸、およびこれらの混合物から選択される。R基および酒石酸の立体化学に依存して、そのエステルは、結晶を形成し得るか、または安定なアモルファス化合物を形成し得る。具体的な実施形態では、アモルファス化合物は、L-酒石酸ジ-L-メンチル、L-酒石酸ジ-DL-メンチル(DMT)、DL-酒石酸ジ-L-メンチル、DL-酒石酸ジ-DL-メンチル、およびこれらの任意の立体異性体およびこれらの混合物からなる群から選択される。

20

【0026】

これらの材料は、吐出温度付近で(140、または約100～約140、または約105～約140)比較的低い粘度を示す(<10²センチポイズ(cP)、または約1～約100cP、または約5～約95cP)が、室温で非常に高い粘度を示す(>10⁵cP)。

30

【0027】

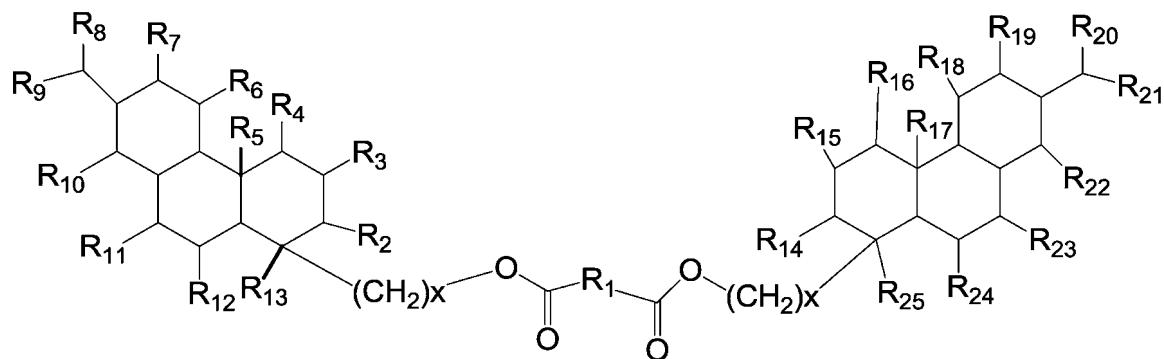
アモルファス成分を合成するために、酒石酸を種々のアルコールと反応させ、ジエステルを製造した。本発明の実施形態とともに使用すべき適切なアルコールは、アルキルアルコールからなる群から選択されてもよく、このアルコールのアルキル部分は、約1～約40個の炭素原子を含む直鎖、分枝鎖または環状、飽和または不飽和、置換または非置換であってもよく、または置換または非置換の芳香族基またはヘテロ芳香族基およびこれらの混合物であってもよい。エステル化において、例えば、メントール、イソメントール、ネオメントール、イソネオメントールのような種々のアルコール、および任意の立体異性体およびこれらの混合物を使用してもよい。脂肪族アルコールの混合物をエステル化に使用してもよい。例えば、2種類の脂肪族アルコールの混合物をエステル化に使用してもよい。これらの混合反応で使用可能な脂肪族アルコールの適切な例は、シクロヘキサノールおよび置換シクロヘキサノール(例えば、2-、3-または4-t-ブチルシクロヘキサノール)である。脂肪族アルコールのモル比は、25:75～75:25、40:60～60:40、または約50:50であってもよい。

40

【0028】

別の実施形態では、アモルファス材料は、一般式

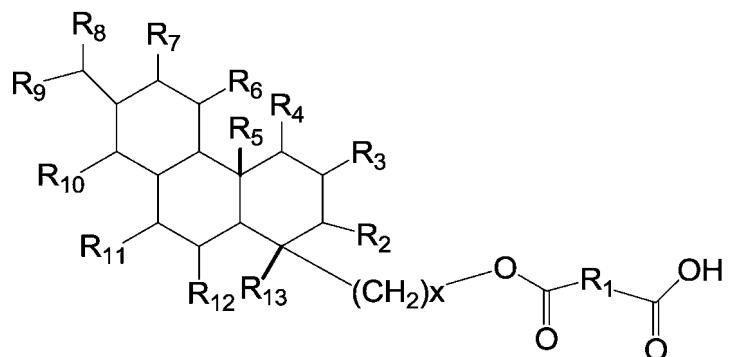
【化 8】



10

(I)

または



20

(II)

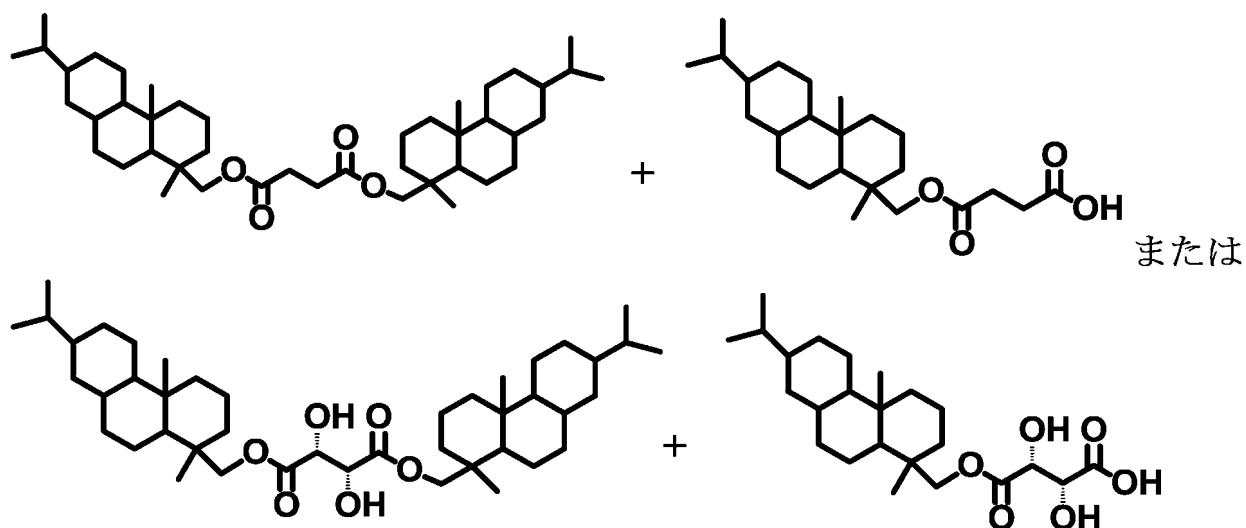
を有するジエステル、または一般式 I および / または II の 1 種類以上の化合物の混合物を含んでいてもよく、式中、R₁ は、アルキレン基、アリーレン基、アリールアルキレン基、アルキルアリーレン基（置換および非置換のアルキレン基を含む）であり、アルキレン基（例えば、2 ~ 約 12 個の炭素原子を含むアルキレン基）中にヘテロ原子が存在していてもよく、存在していないくともよく、R₂ ~ R₂₅ 基は、独立して、水素、アルキル基、アリールアルキル基、アルキルアリール基およびヘテロ環基からなる群から選択され、R₂ ~ R₂₅ 基の 1 つ以上が環構造に含まれ、(CH₂)_x は、1 つ以上のメチレン基を示し、x は、1 ~ 約 20 の整数である。

30

【0029】

さらに具体的には、アモルファス化合物は、以下の構造

【化9】



を有するコハク酸または酒石酸と A b i t o l E アルコールとのエステルである。

【0030】

アモルファス成分を合成するために、G o r e d e m a らに対する米国特許出願第13/680,200号に示される合成スキームに示されるように、コハク酸または酒石酸を、A B I T O L E (商標)アルコール (H e r c u l e s , I n c . (ウィルミントン、デラウェア) から入手可能) と反応させた。A B I T O L E は、それぞれの構造によって示され、ヒドロアビエチルアルコール (C A S [1 3 3 9 3 - 9 3 - 6]) 、水素化ロジンのメチルエステル (C A S [8 0 5 0 - 1 5 - 5]) および脱炭酸ロジン (C A S [8 0 5 0 - 1 8 - 8]) を含む。

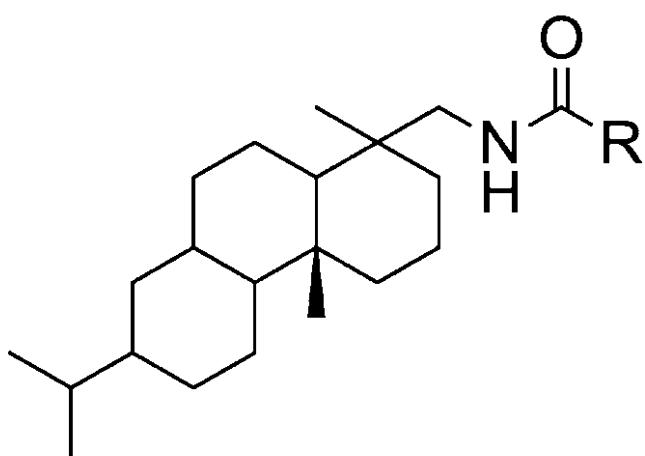
20

【0031】

具体的な実施形態では、アモルファス材料は、一般式

【化10】

30



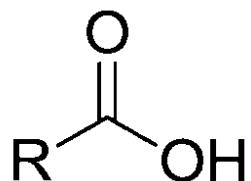
40

を有するアミドを含んでいてもよく、式中、R は、アルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される。

【0032】

本明細書に記載するアモルファスアミドを、任意の適切な方法または望ましい方法によって調製することができる。いくつかの実施形態では、本発明のアミンDアモルファスアミド化合物は、アミンDと、以下の式

【化11】



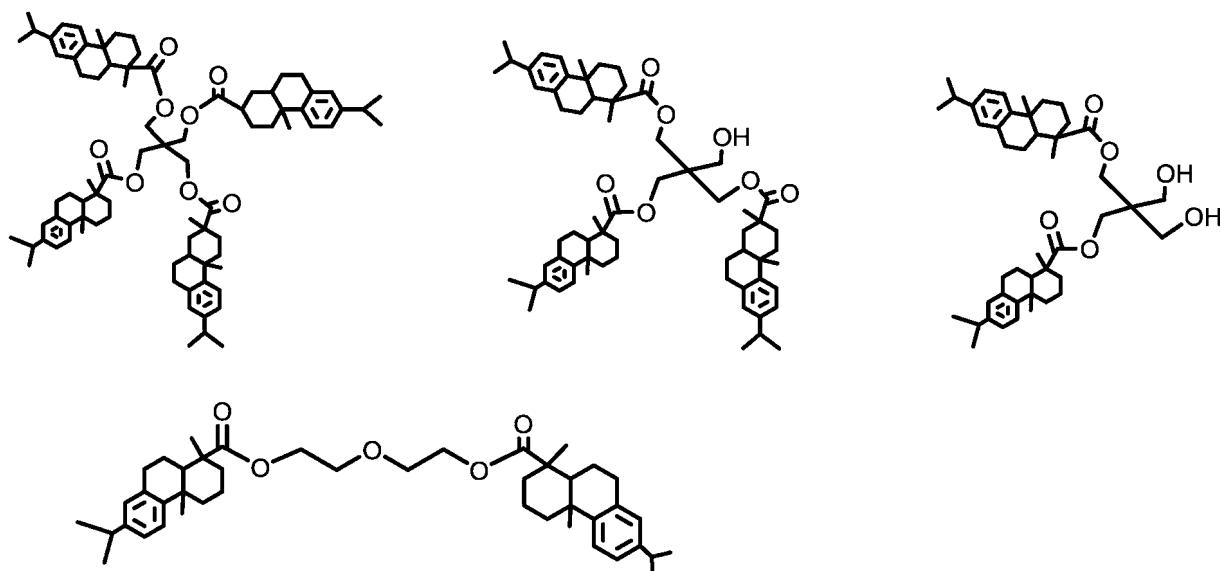
の酸とを反応させることによって調製され、式中、Rは、約1～約22個の炭素原子を含むアルキル基であり、このアルキル基は、直鎖、分枝鎖、飽和、不飽和、環状、置換および非置換のアルキルから選択されてもよい。

10

【0033】

具体的な実施形態では、アモルファス材料は、

【化12】

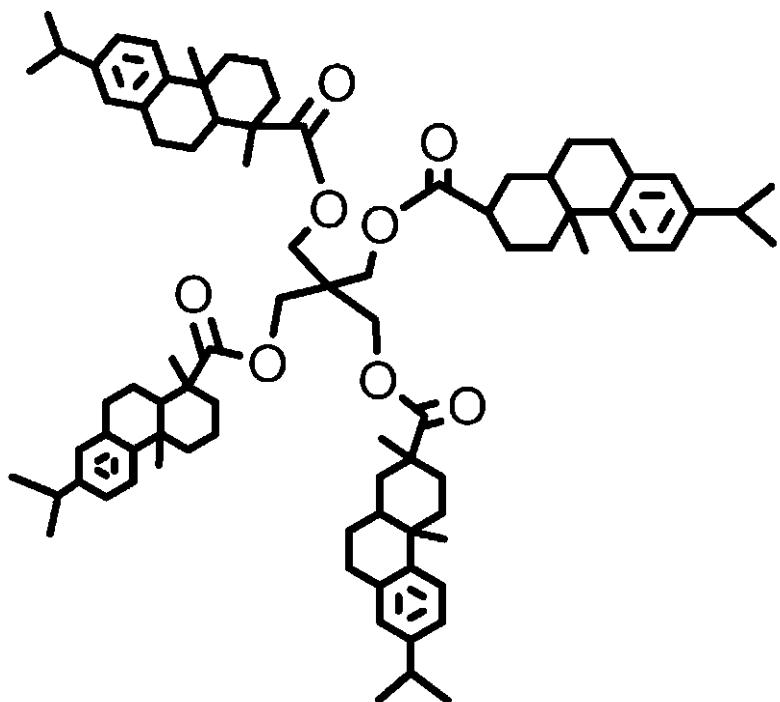


20

からなる群から選択される芳香族ロジンエステルおよびこれらの混合物を含んでいてよい。さらなる実施形態では、アモルファス成分は、アモルファス成分の合計重量の約5重量%～約15重量%、または約5重量%～約10重量%の

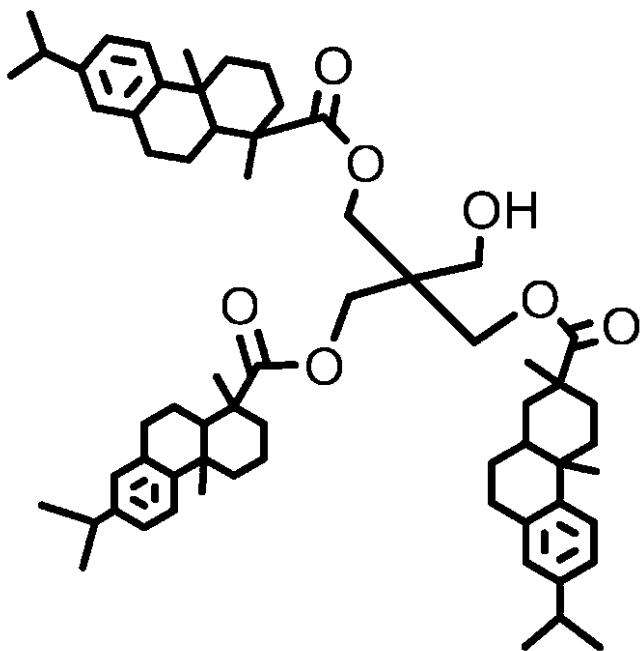
30

【化13】



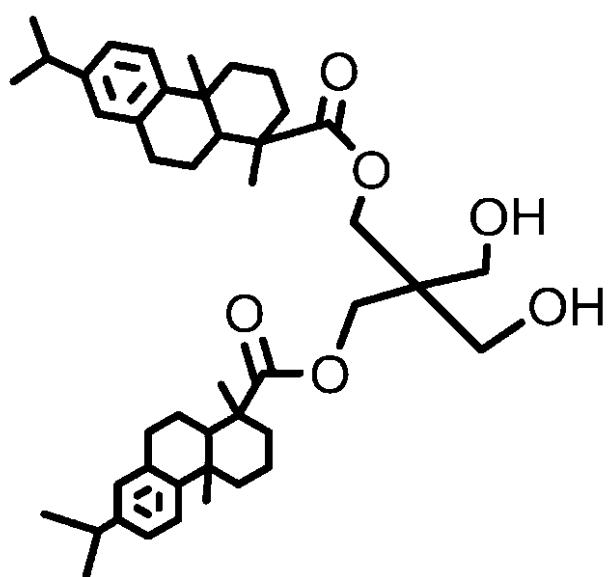
と、アモルファス成分の合計重量の約1重量%～約6重量%、または約1重量%～約3重量%の

【化14】



と、アモルファス成分の合計重量の約3重量%～約8重量%、または約4重量%～約6重量%の

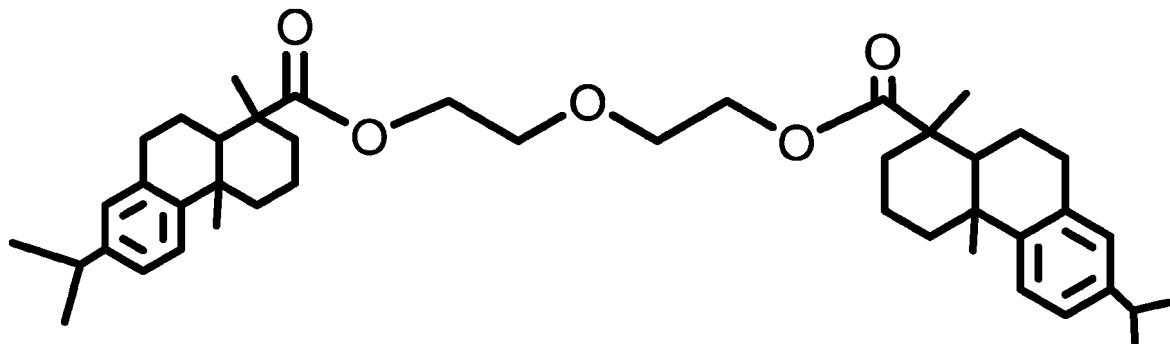
【化15】



10

と、アモルファス成分の合計重量の約75重量%～約90重量%、または約75重量%
～約85重量%の

【化16】



30

との混合物を含む。

【0034】

具体的な実施形態では、アモルファスバインダーは、メントールと酒石酸のジエステル(DMT)である(以下の表1に示す化合物1)。酒石酸は、生物によって再生可能な材料であり、ワイン産業の一般的な副生成物である。メントールも、供給源によっては生物によって再生可能な場合がある。他の実施形態では、アモルファスバインダーは、シクロヘキサノールおよびt-ブチルシクロヘキサノール(比率50:50)と、酒石酸の混合物のエステルである(以下の表1の化合物2)。別の具体的な実施形態では、アモルファスバインダーは、Abitol Eとコハク酸ジエステルのエステルである(以下の表1に示す化合物3)。Abitol Eは、パインサップと、トウモロコシまたはソルガムから入手可能な生物由来のコハク酸とから誘導される樹脂である。生物によって再生可能な内容物は、生物由来材料の重量%を基準とする。化合物3は、Gore de malaに対する米国特許出願第13/680,200号に開示されており、その全体が本明細書に参考として組み込まれる。化合物4は、アミンDから誘導されるアミド(骨格材料としてデヒドロアビエチン酸から誘導されるテルペノイド化合物である)であり、Eastman Chemicals Co. (キングスポート、テネシー) から市販されている。別の

40

50

具体的な実施形態では、アモルファスバインダーは、Eastman Chemical Company から入手可能なアミン D と、ヘキサン酸とのアミドである（表 1 に示される表の化合物 4）。化合物 5 は、Arizona Chemical（ジャクソンビル、フロリダ）から市販されるロジン系バインダーである。さらに別の具体的な実施形態では、アモルファスバインダーは、Arizona Chemical（ジャクソンビル、フロリダ）から市販される芳香族ロジン系バインダーである（表 1 に示す化合物 5）。

【表 1】

表 1

化合物	構造	生物によって再生可能な内容物 (%)
1		27~100*
2		30
3	 Abitol E カプロ酸ジエステル	100
4	 アミン D ヘキサン酸ジアミド	71
5	 Sylvatac RE 40	80

* BRC は、メントールの供給源による。

【0035】

アモルファス化合物は、吐出温度付近で（140）比較的低い粘度を示す（<10² センチポイズ（cP）、または約1~約100cP、または約5~約95cP）が、室温で非常に高い粘度を示す（>10⁵ cP）。

【0036】

いくつかの実施形態では、アモルファス化合物を結晶性化合物とともに配合し、相変化インク組成物を生成する。結晶性成分のすべてと、バインダーの一部はエステルである。この種の材料は、容易に分解することがよく知られている。インク組成物は、良好なレオロジープロフィールを示す。Kブルーフによってコーティング紙の上に相変化インク組成物によって作られる印刷サンプルは、優れた堅牢性を示す。

【0037】

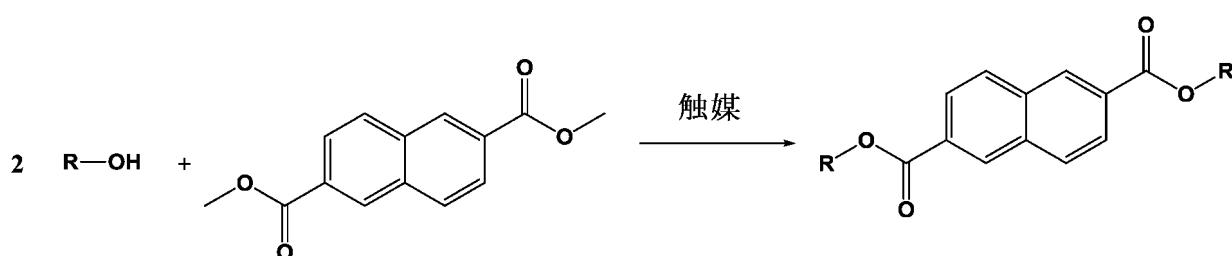
いくつかの実施形態では、アモルファス材料は、インク組成物の合計重量の約5重量%～約40重量%、または約10重量%～約35重量%、または約15重量%～約30重量%の量で存在する。

10

【0038】

本発明の実施形態の新規の持続可能な結晶性材料は、ナフタレンジカルボン酸ジアルキル、例えば、ナフタレンジカルボン酸ジメチル(NDC)から合成され、これを異なるアルコールと反応させ、以下のスキームで示すように、コアに2個の芳香族基を含むジエステルを与える。

【化17】



20

式中、Rは、飽和またはエチレン性不飽和の脂肪族基であり、一実施形態では、少なくとも約6個の炭素原子を含み、別の実施形態では、少なくとも約8個の炭素原子を含み、一実施形態では、約100個以下の炭素原子を含み、別の実施形態では、約80個以下の炭素原子を含み、さらに別の実施形態では、約60個以下の炭素原子を含むが、炭素原子の数は、これらの範囲からはずれてもよい。具体的な実施形態では、結晶性化合物は、天然の脂肪族アルコール、例えば、オクタノール、ステアリルアルコール、ラウリルアルコール、ベヘニルアルコール、ミリスチルアルコール、カプリンアルコール、リノレイルアルコールおよびこれらの混合物などから誘導される。上の反応は、スズ触媒(例えば、ジブチルスズジラウレート(Fascat 4202)、ジブチルスズ酸化物(Fascat 4100))；亜鉛触媒(例えば、Bicat Z)；またはビスマス触媒(例えば、Bicat 8124；Bicat 8108)、チタン触媒(例えば、二酸化チタン)存在下、溶融物中でテレフタル酸ジメチルとアルコールを合わせることによって行われてもよい。このプロセスには、ほんの痕跡量の触媒が必要なだけである。

30

【0039】

いくつかの実施形態では、触媒は、生成物全体の重量の約0.01重量%～2重量%、または約0.05重量%～約1重量%の量で存在する。

40

【0040】

この反応は、約150～約250、または約160～約210の高温で行われる。無溶媒プロセスは、環境的に持続可能であり、副生成物の問題をなくし、さらに、反応器のスループットが高くなることを意味する。

【0041】

これらのアルコールのほとんどは、例えば、綿油、ココナツ油、パーム核油、トウゴマ油、菜種油、大豆油およびヒマワリ油のような植物油から誘導される生物によって再生可能な材料である。これらのアルコールを、ナフタレンカルボン酸ジメチルと反応させ、対応するジ-エステルを与える。

【0042】

50

本発明で使用するアルコールの例としては、天然の脂肪族アルコール、例えば、ステアリルアルコール、ラウリルアルコール、ベヘニルアルコールおよびこれらの混合物が挙げられる。これらのアルコールは、すべて、例えば、綿油、ココナツ油、パーム核油、トウゴマ油、菜種油、大豆油およびヒマワリ油のような植物油から誘導される生物によって再生可能な材料である。

【0043】

ジエステル化合物を製造するために使用する（結晶性化合物として使用する）ための具体的なアルコールのサンプルを評価し、結果を表2に示す。ほとんどの化合物は、望ましい温度範囲内（すなわち、 $60 < T < 130$ ）で非常に鋭敏な遷移を示し、このことは、インクの相を変化させる材料として有望な特性を示す。

10

【表2】

表2

サンプルのID番号	R-OH	生物によって再生可能な内容物(%) *	T _{mel} t (°C) (DSC)	T _{cryst} (°C) (DSC)	140°Cでの粘度(cP)
化合物1	ステアリルアルコール (CH ₃ (CH ₂) ₁₇ OH)	74	89	77	5.99
化合物2	ベヘニルアルコール (CH ₃ (CH ₂) ₂₁ OH)	78	97	88	8.67
化合物3	ラウリルアルコール (CH ₃ (CH ₂) ₁₁ OH)	67	--	--	--

20

【0044】

生物によって再生可能な内容物は、生物由来材料の重量%を基準とする。本発明の実施形態の結晶性成分を製造するために用いられる出発物質はすべて安価である。さらに、これらの材料を、単に副生成物としてメタノールを含む無溶媒縮合手順を用い、単純で、費用が安く、環境に優しい合成経路によって調製する。例えば、いくつかの実施形態では、結晶性成分は、生物によって再生可能な内容物が少なくとも65重量%、または約60～約85重量%または約60～約80重量%である。

30

【0045】

結晶性材料は、鋭敏な結晶化を示し、比較的低い粘度を示す（約140の温度で10¹センチボイズ(cP)、または約0.5～約10cP、または約1～約10cP）が、室温では非常に高い粘度を示す(>10⁶cP)。これらの材料は、150未満、または約65～約150、または約66～約145の鋭敏な融点(T_{mel}t)を有し、60より大きく、または約60～約140、または約65～約120の鋭敏な結晶化温度(T_{cryst})を有する。T_{mel}tとT_{cryst}のTは、約55未満である。

40

【0046】

いくつかの実施形態では、結晶性材料は、インク組成物の合計重量の約60重量%～約95重量%、または約65重量%～約95重量%、または約70重量%～約90重量%の量で存在する。

【0047】

実施形態のインクは、さらに、従来の添加剤と関連する既知の機能性を利用するため、このような従来の添加剤を含んでいてもよい。このような添加剤としては、例えば、少なくとも1つの酸化防止剤、消泡剤、すべり剤およびレベリング剤、清澄剤、粘度調整剤、接着剤、可塑剤などが挙げられる。

【0048】

50

インクは、場合により、画像の酸化を防ぐために酸化防止剤を含んでいてもよく、インク容器中で加熱した溶融物として存在する間にインク成分が酸化するのも防いでもよい。適切な酸化防止剤の例としては、N, N' - ヘキサメチレンビス(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシンナムアミド) (IRGANOX 1098、BASF から入手可能) ; 2, 2 - ビス(4 - (2 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシンナモイルオキシ))エトキシフェニル)プロパン(TOPANOL - 205、Verte 11us から入手可能) ; トリス(4 - tert - ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル)イソシアヌレート(Aldrich) ; 2, 2' - エチリデンビス(4, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル)フルオロホスホナイト(ETHANOX - 398、Albermarle Corporation から入手可能) ; テトラキス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 4, 4' - ビフェニルジホスホナイト(Aldrich) ; ペンタエリスリトールテトラステアレート(TCI America) ; トリブチルアンモニウム次亜磷酸塩(Aldrich) ; 2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メトキシフェノール(Aldrich) ; 2, 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - (4 - メトキシベンジル)フェノール(Aldrich) ; 4 - ブロモ - 2, 6 - ジメチルフェノール(Aldrich) ; 4 - ブロモ - 3, 5 - ジメチルフェノール(Aldrich) ; 4 - ブロモ - 2 - ニトロフェノール(Aldrich) ; 4 - (ジエチルアミノメチル) - 2, 5 - ジメチルフェノール(Aldrich) ; 3 - ジメチルアミノフェノール(Aldrich) ; 2 - アミノ - 4 - tert - アミルフェノール(Aldrich) ; 2, 6 - ビス(ヒドロキシメチル) - p - クレゾール(Aldrich) ; 2, 2' - メチレンジフェノール(Aldrich) ; 5 - (ジエチルアミノ) - 2 - ニトロフェノール(Aldrich) ; 2, 6 - ジクロロ - 4 - フルオロフェノール(Aldrich) ; 2, 6 - ジブロモフルオロフェノール(Aldrich) ; 2 - トリフルオロ - o - クレゾール(Aldrich) ; 2 - ブロモ - 4 - フルオロフェノール(Aldrich) ; 4 - フルオロフェノール(Aldrich) ; 4 - クロロフェニル - 2 - クロロ - 1, 1, 2 - トリ - フルオロエチルスルホン(Aldrich) ; 3, 4 - ジフルオロフェニル酢酸(Adrich) ; 3 - フルオロフェニル酢酸(Aldrich) ; 3, 5 - ジフルオロフェニル酢酸(Aldrich) ; 2 - フルオロフェニル酢酸(Aldrich) ; 2, 5 - ビス(トリフルオロメチル)安息香酸(Aldrich) ; エチル - 2 - (4 - (4 - (トリフルオロメチル)フェノキシ)フェノキシ)ピロピオネート(Aldrich) ; テトラキス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 4, 4' - ビフェニルジホスホナイト(Aldrich) ; 3 - (2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 - ヒドロキシフェニルアルコール(Aldrich) ; NAUGARD 76、NAUGARD 445、NAUGARD 512 および NAUGARD 524 (Chemtura Corporation によって製造)など、およびこれらの混合物が挙げられる。酸化防止剤が存在する場合、酸化防止剤は、インク中に任意の望ましい量または有効な量で、例えば、インクの約0.25重量% ~ 約10重量%、インクの約1重量% ~ 約5重量%の量で存在していてもよい。

【0049】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載する相変化インク組成物は、着色剤も含む。したがって、本発明の実施形態のインクは、着色剤を含むインクまたは着色剤を含まないインクであってもよい。相変化インクは、場合により、着色剤、例えば、染料または顔料を含んでいてもよい。着色剤は、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラック(CMYK)のセットに由来してもよく、または特注の色染料または顔料または顔料混合物から得られるスポット色に由来してもよい。染料系着色剤は、結晶性要素およびアモルファス要素および任意の他の添加剤を含むインクベース組成物と混和性である。

【0050】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載する相変化インク組成物は、着色剤も含む。染料、顔料、これらの混合物などを含む任意の望ましい着色剤または有効な着色剤を相変

10

20

30

40

50

化インク組成物に使用してもよいが、但し、着色剤が、インク担体に溶解可能または分散可能である場合に限る。任意の染料または顔料を選択してもよいが、但し、この染料または顔料がインク担体に溶解可能または分散可能であり、他のインク要素と適合する場合に限る。相変化担体組成物を、従来の相変化インク着色剤材料などと組み合わせて使用してもよい。

【0051】

顔料も、相変化インクに適した着色剤である。インク基剤中の顔料分散物は、相乗剤および分散剤によって安定化されていてもよい。一般的に、適切な顔料は、有機材料または無機物であってもよい。例えば、堅牢性の高い磁気インク文字認識（M I C R）インクを製造するための磁性材料に由来する顔料も適している。磁性顔料としては、磁性ナノ粒子、例えば、強磁性ナノ粒子が挙げられる。

10

【0052】

いくつかの実施形態では、溶媒染料を使用する。本明細書で使用するのに適した溶媒染料の例としては、本明細書に開示するインク担体との相溶性に起因して、可溶性のスピリット染料が挙げられるだろう。

20

【0053】

着色剤は、相変化インク中に、望ましい色または色相を得るのに任意の望ましい量または有効な量で、例えば、インクの少なくとも約0.1重量%～インクの約50重量%、インクの少なくとも約0.2重量%～インクの約20重量%、インクの少なくとも約0.5重量%～インクの約10重量%の量で存在していてもよい。

20

【0054】

インク組成物を任意の望ましい方法または適切な方法によって調製することができる。例えば、インク担体のそれぞれの要素を一緒に混合し、次いで、この混合物を少なくともその融点まで、例えば、約60～約150、80～約145、85～約140

30

まで加熱してもよい。インク成分を加熱する前、またはインク成分を加熱した後に、着色剤を加えてもよい。顔料が、選択された着色剤である場合、インク担体への顔料の分散を行うために、溶融する混合物をアトライタまたはメディアミル装置で研磨してもよい。次いで、加熱した混合物を約5秒～約30分またはそれより長く攪拌し、実質的に均質で均一の溶融物を得て、次いで、インクを周囲温度（典型的には約20～約25）まで冷却する。このインクは、周囲温度で固体である。直接的に印刷するインクジェットプロセスのための装置および間接的な（オフセット）印刷インクジェット用途に、このインクを使用することができる。本明細書に開示する別の実施形態は、本明細書に開示するようなインクをインクジェット印刷装置に組み込むことと、インクを溶融させることと、溶融したインク液滴を記録基材の上に画像状のパターンになるように放出することとを含むプロセスに関する。本明細書に開示するさらに別の実施形態は、本明細書に開示するようなインクをインクジェット印刷装置に組み込むことと、インクを溶融させることと、溶融したインク液滴を中間転写体の上に画像状のパターンになるように放出することと、画像状のパターンのインクを中間転写体から最終的な記録基材に転写することとを含むプロセスに関する。具体的な実施形態では、中間転写体を、最終記録シートの温度より高く、印刷装置中の溶融したインクの温度より低い温度まで加熱する。別の具体的な実施形態では、中間転写体および最終的な記録シートの両方を加熱し、この実施形態では、中間転写体および最終的な記録シートを両方とも、印刷装置中の溶融インクの温度より低い温度まで加熱し、この実施形態では、中間転写体と最終的な記録シートの相対的な温度は、以下のとおりであってもよい。（1）中間転写体を、最終的な記録基材より高く、印刷装置中の溶融インクより低い温度まで加熱するか、（2）最終的な記録基材を、中間転写体の温度より高く、印刷装置中の溶融インクより低い温度まで加熱するか、または（3）中間転写体および最終的な記録シートをほぼ同じ温度まで加熱する。ある具体的な実施形態では、印刷装置は、圧電振動要素の振動によって、インク液滴を画像状のパターンになるように放出する圧電印刷プロセスを使用する。本明細書に記載するインクを、例えば、ホットメルト音響インクジェット印刷、ホットメルト熱インクジェット印刷、ホットメルト連続流型

40

50

または偏向型のインクジェット印刷などの他のホットメルト印刷プロセスに使用することもできる。本明細書に開示するような相変化インクを、ホットメルトインクジェット印刷プロセス以外の印刷プロセスに使用することもできる。

【0055】

普通紙、例えば、XEROX 4200紙、XEROX Image Series紙、Courtland 4024 DP紙、罫線付ノート紙、ボンド紙、シリカコーティング紙、例えば、Sharp Companyシリカコーティング紙、Jujo紙、HAMMERMILL LASERPRINT紙など、光沢コーティング紙、例えば、XEROX Digital Color Elite Gloss、Sappi Warren Papers LUSTROGLOSS、特殊紙、例えば、Xerox DURA紙など、透明材料、布地、繊維製品、プラスチック、ポリマー膜、無機記録媒体、例えば、金属および木材などを含む任意の適切な基材または記録シートを使用してもよい。10

【実施例】

【0056】

(実施例1)

(ナフタレン-2,6-ジカルボン酸ジステアリル(化合物1、表2)の合成)

3ツ口100mL丸底フラスコにディーンスタークトラップ、凝縮器、熱電対、アルゴン注入口を取り付け、これにナフタレン-2,6-ジカルボン酸ジメチル(10グラム、40.94ミリモル、Sigma Aldrichから入手可能)、ステアリルアルコール(22.15グラム、81.89ミリモル、Spectrum Chemicalから入手可能)、Fascat 4100(0.03グラム、0.1wt%、Arkema Incから入手可能)およびキシレン(50ml、Sigma Aldrichから入手可能)を加えた。アルゴン下、この混合物を160までゆっくりと加熱し、この間に、試薬が溶融/溶解した。温度を180まで上げた。反応混合物を180で一晩(~20時間)攪拌し、この間に、キシレンおよびメタノールの混合物を46mL集めた。約10分間減圧を適用し(1~2mm-Hg)、この間に、キシレンおよびメタノールの混合物をさらに5mL集めた。この溶液をアルゴン下で約140まで冷却し、アルミニウム皿に取り出し、室温まで冷却し、オフホワイト色固体として生成物を与えた。この生成物を1Lエレンマイヤーフラスコに移し、イソプロピルアルコール約100mLを加え、約100まで加熱し、この間に生成物が溶解した。この溶液を室温まで冷却し、この間に生成物が結晶化して析出し、これを濾過し、減圧ポンプで一晩乾燥させ、25.33グラムの生成物をオフホワイト色固体として得た(収率86%)。この生成物は、¹H NMRによって純粋であることが示され、痕跡量のモノエステルを含んでいた。この化合物の物理特性を上の表2に示す。図は、そのレオロジー特性を示す。20

【0057】

少量のキシレンを使用し、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸ジメチルの昇華を防ぎやすくした。加圧反応器で反応を行う場合、溶媒は必要ではないだろう。

【0058】

(実施例2)

(ナフタレン-2,6-ジカルボン酸ジベヘニル(表2の化合物2)の合成)

化合物2を化合物1について概説したのと同じ手順を用いて合成したが、但し、ステアリルアルコールの代わりにベヘニルアルコールを用い、再結晶化させなかった。この化合物の物理特性を上の表2に示す。化合物2のレオロジープロフィールを図に示す。図に示されるように、化合物1および2は、両方とも、90より高い温度で非常に鋭敏に相変化し、100~140の吐出範囲で粘度が低く(<10cP)、本発明の実施形態の堅牢性の高い相変化インクの適切な候補物質となる。40

【0059】

(実施例3)

(ナフタレン-2,6-ジカルボン酸ジラウリル(化合物3、表2)の合成)

化合物3を化合物1について概説したのと同じ手順を用いて合成したが、但し、ステア

10

20

30

40

50

リルアルコールの代わりにラウリルアルコールを用いた。

【 0 0 6 0 】

本発明の実施形態の結晶性成分を製造するために用いられるすべての出発物質は、安価であり、安全である。実際に、脂肪族アルコールの一部は、医薬産業で使用される。結晶性材料は、単に副生成物としてメタノールを含む無溶媒縮合手順を用い、単純で、費用が安く、環境に優しい合成経路によって調製される。ナフタレンジカルボキシレート(ND C)の融点は高すぎるため、この合成にはナフタレン-2,6-ジカルボン酸ジメチルを使用する。本発明の実施形態の結晶性成分を製造するために用いられる脂肪族アルコールは、これらの成分を与える植物から誘導され、いくつかの実施形態では、生物によって再生可能な内容物が少なくとも65%より多い。

10

【 0 0 6 1 】

(実施例4)

(インク組成物)

5種類のアモルファスバインダーを使用し、表3に示すように、本発明の実施形態のインクを製造した。

【 0 0 6 2 】

表2に列挙した新規な持続可能な結晶性成分のいくつかと、表1に列挙したアモルファスバインダーとの混合物を用いてインクを配合した。表3は、本発明のナフタレンジカルボン酸ジアルキル結晶性材料を用いて製造された、生物によって再生可能であり、堅牢性の高い相変化インクの組成および特性を示す。

20

【表3】

表3

		インク1	インク2	インク3	インク4	インク5
結晶性材料	化合物1 (BRC = 74%)	78.4	78.4	76.48	76.48	76.48
アモルファス成分	DMT (BRC ~27~100%)		19.6			
	TBCt (30% BRC)			19.12		
	Abitol E SA (BRC ~100%)	19.6				
	Sylvatac RE 40 (BRC ~80%)				19.12	
	アミンDジアミド (~71% (B RC))					19.12
Solsperse 3200分散剤				2	2	2
SunFlo SFD-B124相乗剤				0.4	0.4	0.4
Keystone Solvent blue 1 01染料	2	2				
Hostapern B4Gシアン顔料				2	2	2
合計	100	100	100	100	100	100
*BRC (%)	~78	~61~78	~62	~69	~70	
**140°Cでの粘度 (cP)	7.28	6.25	12.09	10.23	7.98	
Tcrys. (°C) (レオロジーによる)	80	80	80	80	80	

*生物によって再生可能な内容物-生物由来材料の重量%。

**周波数=1Hz; 25mmの平行プレート形状; ギャップ=0.2mm; 歪み率%=400%。

【0063】

(インク堅牢性の評価)

低圧に設定された加圧ロールを取り付けたKブルーファーグラビア印刷プレートを用い、インク1~5をDCEGコーティング紙(120gsm)に印刷した。グラビアプレートの温度を142℃に設定したが、実際のプレート温度は約134℃であった。Kブルーファー装置(RK Print Coat Instrument Ltd. (Lillington, Royston, Herts, SG8 0OZ, U.K.))によって製造)は、インク配合物をスケールアップし、さらなる深さ方向のインクジェット印刷試験のために最適化する前に、小スケールで種々のインクをスクリーニングし、種々の基材への画質を評価するのに有用な印刷ツールである。

【0064】

インク表面が、油を含むドラムの方を向いている状態で、Kブルーフを、ドラム温度50℃、1インチ/秒(1ips)でXerox Phaser 4200プリンタ(Saturn)に供給した。次いで、それぞれのインクの1回のKブルーフを、3本の丸い指状部を備えるシステムを用いて引っ掻いた。実施例1~5のインクを用いて製造された画像からは、インクは、目に見えるほどはずれず、このことは、この画像が、堅牢性が高いことを示している。別のKブルーフを、Duplo D-590書類挟みと面しているページでXerox Business 4200(75gsm)とともに折り曲げ、折り曲げたときの皺と折り曲げたときの裏移りを評価した。折り曲げられたインク1~5の

10

20

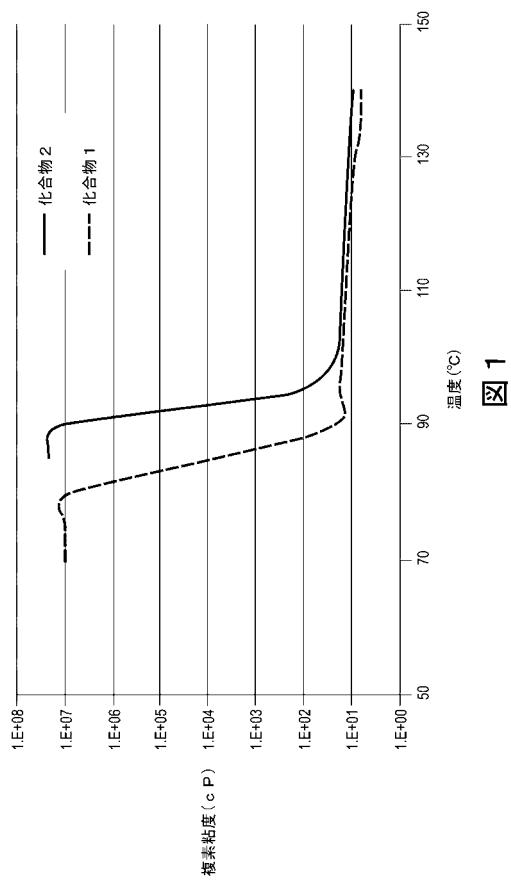
30

40

50

K ブルーフは、折り曲げたときに皺を示さず、このことは良好な画像堅牢性を示している。

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 ガーリノ・サクリパンテ
カナダ国 オンタリオ州 エル6エイチ 4ティー7 オークビル エバーグリーン・クレセント
349
- (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 0エイチ2 ミシサガ パルメット・プレイス 124 -
5255
- (72)発明者 ナヴィーン・チョプラ
カナダ国 オンタリオ州 エル6エイチ 5ダブリュ4 オークビル スプルースデイル・ドライ
ブ 2071
- (72)発明者 スティーブン・ヴィ・ドラッペル
カナダ国 オンタリオ州 エム5アール 2ジー3 トロント アベニュー・ロード 55エイ
アパートメント 308