

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6157370号
(P6157370)

(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.

C09D 11/34 (2014.01)

F 1

C09D 11/34

請求項の数 17 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2014-2923 (P2014-2923)	(73) 特許権者	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 56、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 4 5
(22) 出願日	平成26年1月10日(2014.1.10)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
(65) 公開番号	特開2014-136802 (P2014-136802A)	(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
(43) 公開日	平成26年7月28日(2014.7.28)	(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
審査請求日	平成29年1月6日(2017.1.6)		
(31) 優先権主張番号	13/745, 375		
(32) 優先日	平成25年1月18日(2013.1.18)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		
早期審査対象出願			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】結晶性-アモルファス混合物を含む固体インク組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

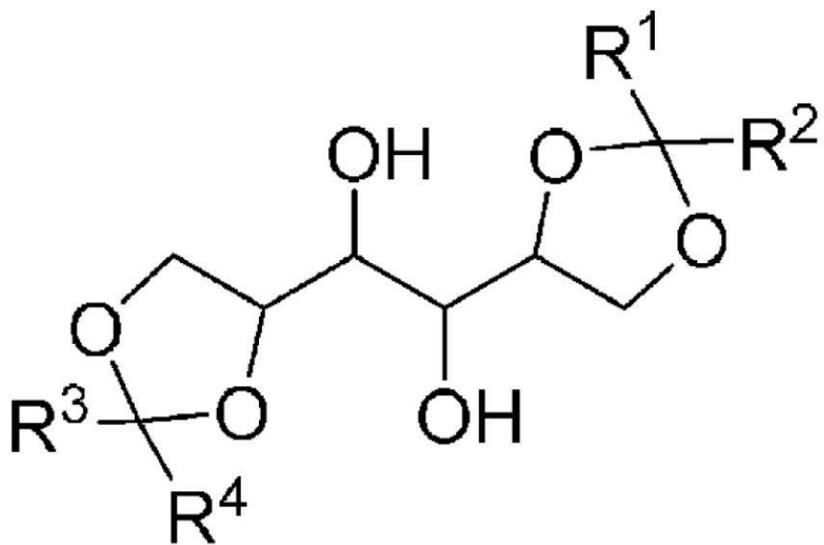
アモルファス成分である修飾ポリオールと；

結晶性成分と；

を含むインク組成物であって：

該修飾ポリオールは、下記式Iで表されるアルジトールビスマセタールであり、前記修飾ポリオールのバイオ再生可能物含量が少なくとも35重量%である、インク組成物。

【化1】



式中、R¹、R²、R³ および R⁴ はそれぞれ独立して、任意に置換された C₁ ~ C₄ アルキルを含み、または R¹ および R²、ならびに R³ および R⁴ はそれぞれ連結して環を形成し、独立して、五員環または六員環シクロアルキル基を含み、各五員環または六員環シクロアルキル基は、任意で、分岐鎖もしくは直鎖アルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリールまたはハロゲンで置換されている。

【請求項2】

前記修飾ポリオールのバイオ再生可能物含量が、50重量%から70重量%の範囲である、請求項1に記載のインク組成物。

【請求項3】

前記インク組成物は、140にて4から12センチポイズの範囲の粘度である、請求項1に記載のインク組成物。

【請求項4】

前記式Iにおいて、R¹とR²、R³とR⁴のそれぞれは、シクロヘキシル基を含む、請求項1に記載のインク組成物。

【請求項5】

前記シクロヘキシル基は、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、i-ブチル、t-ブチル、及び任意に置換されたフェニルからなる群より選ばれる置換基を含む、請求項4に記載のインク組成物。

【請求項6】

前記シクロヘキシル基は、それぞれ、t-ブチル基で置換されている、請求項4に記載のインク組成物。

【請求項7】

前記シクロヘキシル基は、それぞれ、フェニル基で置換されている、請求項4に記載のインク組成物。

【請求項8】

前記シクロヘキシル基は、それぞれ、メチル基で置換されている、請求項4に記載のインク組成物。

【請求項9】

前記シクロヘキシル基の被置換位置は、それぞれ、前記シクロヘキシル基の4位である、請求項4に記載のインク組成物。

10

20

30

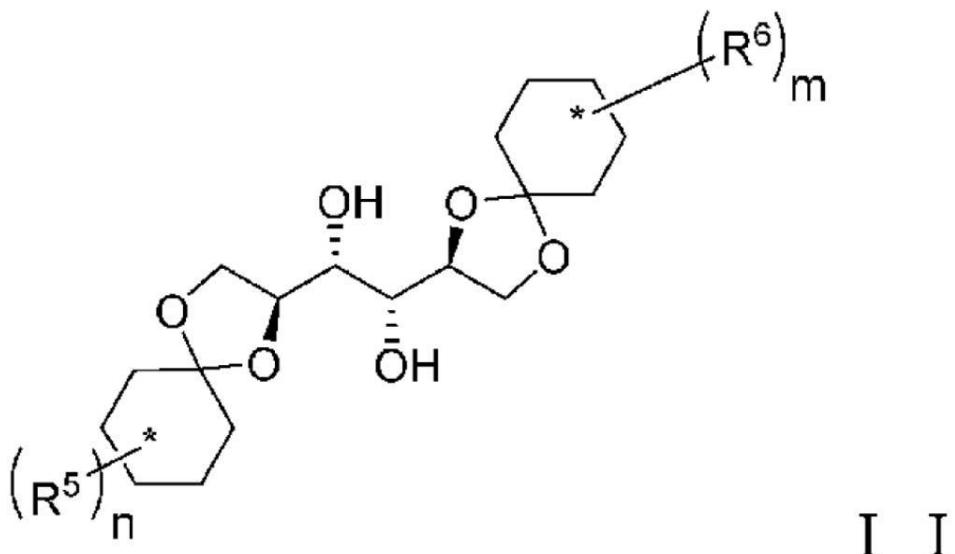
40

50

【請求項 10】

前記修飾ポリオールが、式 I I の化合物を含み：

【化 2】



10

I I

20

式中、R⁵ および R⁶ は、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、i - ブチル、t - ブチル、または任意に置換されたフェニルからなる群より選択される置換を含み、m および n は、独立して、0 から 3 の整数である、請求項 1 に記載のインク組成物。

【請求項 11】

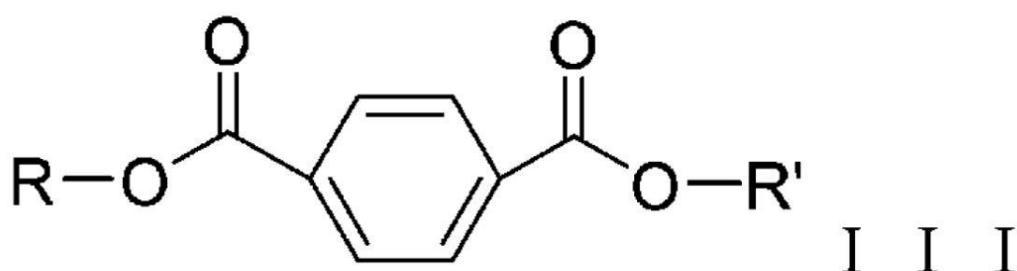
前記アモルファス成分が、5 から 40 重量パーセントの量で存在する、請求項 1 に記載のインク組成物。

【請求項 12】

前記結晶性成分が、式 I I I のジエステル化合物を含み：

30

【化 3】



40

式中、R および R' は同じであっても異なってもよく、R および R' はそれぞれ独立して、飽和脂肪族基またはエチレン性不飽和脂肪族基を含む、請求項 1 に記載のインク組成物。

【請求項 13】

前記結晶性成分が、ジステアリルテレフタレートを含む、請求項 8 に記載のインク組成物。

【請求項 14】

前記結晶性成分が、50 から 95 重量パーセントの量で存在する、請求項 1 に記載のイ

50

ンク組成物。

【請求項 1 5】

更に着色剤を含む、請求項 1 に記載のインク組成物。

【請求項 1 6】

D - マンニトールビスアセタールを含むアモルファス成分と；

結晶性成分と；

着色剤と、を含む、インク組成物。

【請求項 1 7】

前記 D - マンニトールビスアセタールが 50 重量 % から 70 重量 % の範囲のバイオ再生可能物含量を含む、請求項 1 6 に記載のインク組成物。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本明細書中で開示される実施形態は、アモルファス成分、結晶性材料および任意で着色剤を含むインク組成物、ならびにその製造および使用方法に関するものである。特に、本明細書中で開示される実施形態は、インク調製物における熱安定性の向上および分布の向上を示すアモルファス成分を含むインク組成物に関するものである。

【背景技術】

【0 0 0 2】

インクジェット印刷プロセスは、室温で固体であり、昇温状態で液体であるインクを用いてよい。このようなインクは、固体インク、熱溶融インク、相変化インク等と呼ばれることがある。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 3】

最近開発される相変化インク製剤は、結晶性材料およびアモルファス材料の混合物を利用している。結晶性材料は、紙直接 (DTP) 印刷アーキテクチャに有益な固さおよび高速相変化を与える。アモルファス材料（概して粘性のあるベトベとの材料）は、インクの下地材への接着に役立ち、結晶性成分を可塑化して、印刷画像の脆化およびひび割れを防止する。これまでに開示された大多数のアモルファス材料は、エステルベースの材料であった。これらの結晶性 - アモルファスインクは、搔き傷、折り目および折り目オフセットに関して、コーティングされた下地材上で既知のインクよりも向上したロバスト性を示す。一般的に用いられるエステルベースのアモルファス成分は、L - 酒石酸 / シクロヘキサンノール / t - ブチルシクロヘキサンノール (TBCT) の誘導体であり、これが許容可能なロバスト画像に貢献すると考えられている。しかしながら、TBCT はいくつかの不利益を被る。すなわち、合成中の熱安定性および産物分布のばらつきであり、これらは双方ともスケールアップ合成にとって課題となるものである。

30

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 4】

本明細書中で示される実施形態によると、インクジェット印刷（コート紙下地材上への印刷を含む）に優れた画像ロバスト性を示す、結晶性成分およびアモルファス成分の混合物を含むインク組成物が提供される。

40

【0 0 0 5】

一部の態様において、本明細書中で開示される実施形態は、修飾ポリオールを含むアモルファス成分および結晶性成分を含むインク組成物であって、該修飾ポリオールは少なくとも 35 重量 % のバイオ再生可能物含量を含む、インク組成物を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0 0 0 6】

【図 1】図 1 は、「そのままの (as-is)」アモルファス化合物 2 対時間経過したアモルファス化合物 2 のレオロジー曲線を示す。

50

【図2】図2は、インク製剤1～5の粘度測定値を示す。

【発明を実施するための形態】

【0007】

固体インク技術は、印刷能力および顧客ベースを多くの市場の全体にわたって広げ、印刷用途の多様性は、プリントヘッド技術、印刷プロセスおよびインク材料の効果的な統合化によって、促進され得る。本明細書中で開示されるインク組成物は、室温（例えば20～27）で固体であり、かつ昇温状態（その温度で溶融したインクが下地材に適用される温度）で溶融することを特徴とする。

【0008】

固体インク製剤において結晶性成分およびアモルファス成分の混合物を用いることで、ロバストなインク、特に、コーティングされていない紙およびコーティングされた紙の上でロバストな画像を示す固体インクを実現できることが発見された。本明細書中で開示される実施形態は、アモルファス成分として新種の化合物（すなわち、修飾ポリオール）を含むさらに有利なインク組成物を提供するものである。これらのポリオールは通常、本明細書中で開示されるインクのバイオ再生可能物の総含量を高めるために、天然に存在するポリオールのプールから選択される。例えば、天然に存在する単糖を還元したものをベースにしたポリオールを使用することで、バイオ再生可能物含量を高めることができる（最大約70%）。従って、本明細書中で記載されるインク製剤は、アルジトール、すなわち還元単糖（D-マンニトール等）であるポリオールを含んでよい。本明細書中で開示されるポリオールは通常、ビスマセタール誘導体として修飾されて、相変化インクのアモルファス成分を提供する。これらのアモルファス化合物は、アルジトールとジメトキシアセタールとの1段階反応において容易に調製することができるので、スケールアップが促進される。本明細書中で以下の実施例においてさらに記載するように、これらのアモルファス材料は、結晶性材料と共に製剤化され、生じたインクは、K-ブルーフによってコート紙上に印刷された。印刷サンプルは、搔き傷、折り目および折り目オフセットに関して、既知のインクと比較して、ロバスト性の改善を示し、そして同じ媒体上で現在のインクに匹敵することがわかった。

【0009】

一部の実施形態において、修飾ポリオールを含むアモルファス成分および結晶性成分を含むインク組成物が提供され、該修飾ポリオールは、少なくとも35重量%のバイオ再生可能物含量を含む。本明細書中で用いられる用語「ポリオール」は、通常天然に存在するものに起源する多価有機化合物を指す。例示的なポリオールとして、糖アルコール（すなわちアルジトール）が挙げられる。本明細書中で開示される相変化インクのアモルファス成分の製造に有用なポリオールは通常、単糖類に由来するが、二糖類（マルチトールまたはイソマルト等）に由来してもよい。ポリオールが「修飾」されるとは、相変化インクのアモルファス成分として役立つであろう化合物を提供するように、ポリオールがさらに官能化されることを意味する。すなわち、生じた修飾ポリオールは、親ポリオールと関連した任意の固有の結晶特性を失い、アモルファス化合物、すなわちロングレンジの結晶秩序を欠く化合物を提供するものとする。本明細書中で開示される例示的な実施形態によると、ポリオールのこのような修飾として、その対応するアセタール、ビスマセタールまたは高位アセタールの形成が挙げられる。すなわち、ポリオールは、1つまたは複数の隣接ジオールにて、アルデヒドもしくはケトン、またはその適切な機能的等価物との縮合により、官能化される（トランスアセタール化を経たジメトキシアセタール等）。一部の実施形態において、修飾ポリオールは、アルジトールビスマセタールを含む。他の修飾として、隣接ジオールからのオルトエステルの形成、またはトリオールの3つ組の隣接したヒドロキシル基との反応によるオルトエステルの形成を挙げてよい。

【0010】

本実施形態は、インク組成物用のバイオ再生可能な材料を使用する。用語「バイオ再生可能」を用いることで、材料が、植物材料に由来してよい1つまたは複数のモノマーから構成されることを意味する。このようなバイオ由来原料（再生可能である）を用いること

10

20

30

40

50

によって、製造者がカーボンフットプリントを少なくすることができ、ゼロカーボンのまたはカーボニュートラルなフットプリントへ移行することができる。バイオベースの材料はまた、比エネルギーおよび放出セービングの点でも非常に魅力的である。バイオ再生可能な原料を利用することにより、埋立て地に向けられる廃棄物量を削減することができ、不安定な地域から輸入される石油に依存することと関連した経済的リスクおよび不確実性を減らすことができる。

【0011】

一部の実施形態において、本明細書中で開示される修飾ポリオールのバイオ再生可能物含量は、約30重量%から約90重量%の範囲にあってよい。一部の実施形態において、修飾ポリオールのバイオ再生可能物含量は、約50重量%から約70重量%の範囲にある。他の実施形態において、修飾ポリオールのバイオ再生可能物含量は、約60%から約80%の範囲にある。当業者であれば、バイオ再生可能物含量の正確な量が、ポリオールを修飾するのに用いられる剤の選択によって変わり得ることが理解されるであろう。一部の実施形態において、ポリオールはバイオ再生可能な内容物の源である。一部の実施形態において、ポリオールを修飾する試薬は、バイオ再生可能なケトンまたはアルデヒドのプールから選択されてよい。一部のこのような実施形態において、修飾ポリオールを含むアモルファス成分は、100重量%がバイオ再生可能であってよい（アモルファス成分を作り上げる試薬が双方ともバイオ再生可能であるからである）。バイオ再生可能物含量が100%であるアモルファス成分の製造に用いられてよい例示的な試薬として、限定されないが、カルボン、シトラール、バニリンおよび桂皮アルデヒドが挙げられる。

【0012】

一部の実施形態において、本明細書中で開示されるインクの結晶性成分は、例えば、約50重量%から約100重量%の高いバイオ再生可能物含量が与えられてもよい。他の実施形態において、本明細書中で開示されるインクの結晶性成分は、約70重量%から約100重量%、または約80重量%から約100重量%の範囲のバイオ再生可能物含量が与えられてよい。一部の実施形態において、本明細書中で開示されるインク組成物のバイオ再生可能物総含量は、約25重量%から約70重量%の範囲にあってよい。他の実施形態において、バイオ再生可能物含量の範囲は、約30重量%から約65重量%の範囲にあってよい。またさらなる実施形態において、バイオ再生可能物含量の範囲は、約40重量%から約60重量%の範囲にあってよい。列挙された範囲はいずれも、その間の全ての下位範囲（小数を含む）を含む。

【0013】

一部の実施形態において、本明細書中で開示されるインク組成物は、140にて約4から約12センチポイズ、または約5から約10センチポイズの範囲の粘度を含み、相変化インクとしての使用に適したものとなる。一部の実施形態において、粘度は140にて約5から約8センチポイズの範囲にあってよい。列挙された範囲はいずれも、その間の全ての下位範囲（小数を含む）を含む。一部の実施形態において、粘度は約10.5センチポイズ以下であるが、約4センチポイズ以上である。

【0014】

一部の実施形態において、式Iの化合物を含むアモルファス成分を含むインク組成物が与えられ：

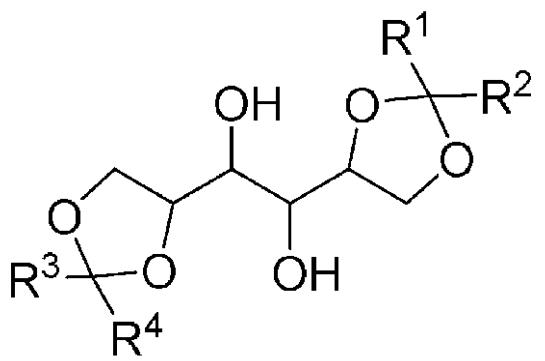
10

20

30

40

【化1】



10

式中、R¹、R²、R³およびR⁴はそれぞれ独立して、任意に置換されたC₁ - C₄アルキルを含み、またはR¹およびR²、ならびにR³およびR⁴はそれぞれ、独立して、五員環または六員環シクロアルキル基を含み、各五員環または六員環シクロアルキル基は、任意で、分岐鎖もしくは直鎖アルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリールまたはハロゲンで置換されており、該インク組成物はさらに結晶性成分を含む。

【0015】

20

用語「アルキル」は、単独で、または「アルキルアリール」および「アリールアルキル」等の他の用語の範囲内で、直鎖（すなわち線状）または分岐鎖であってよい一価の飽和炭化水素ラジカルを意味する。アルキルラジカルは通常、約1から約20の、特に約1から約10、約1から約8、または約1から約6の炭素原子を含む。実例となるアルキルラジカルとして、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、イソプロピル、イソブチル、イソペンチル、アミル、sec-ブチル、tert-ブチル、tert-ペンチル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、ウンデシル、n-ドデシル、n-テトラデシル、ペンタデシル、n-ヘキサデシル、ヘptaデシル、n-オクタデシル、ノナデシル、エイコシル、ドコシル、n-テトラコシル等（およびこれらの分岐変形物）が挙げられる。ある態様において、アルキルラジカルは、C₁ - C₆の低級アルキル（メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、イソプロピル、イソブチル、イソペンチル、アミル、トリブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、tert-ペンチルおよびn-ヘキシルを含む、またはこれらからなる群から選択される）である。C₁ - C₄アルキルは、メチル、エチル、n-プロピルまたはn-ブチルを意味する。

30

【0016】

本明細書中で用いられる用語「アリール」は、単独で、または組み合わせて、1つまたは2つの環を含む炭素環式芳香族系を指し、このような環はペンドント様に集まって付着してよく、または融合してよい。用語「融合」とは、第2環が第1環と、2つの隣接した原子を共有する、または分け合うことによって存在する（すなわち、付着または形成される）ことを意味する。アリールラジカルは任意で、ヒドロキシル、アルキル、カルボニル、カルボキシル、チオール、アミノおよび/またはハロゲン等の基で置換されてよい。実例となる「アリール」ラジカルとして、限定されないが、芳香族ラジカル（フェニル、ベンジル、ナフチルおよびインデニル等）が挙げられる。

40

【0017】

本明細書中で用いられる用語「ハロゲン」は、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素原子を指す。

【0018】

式Iのアモルファス化合物は、アルジトール（すなわち、アルドース单糖の還元型）に由来してよい。例示的なアルジトールとして、限定されないが、マンニトール、ガラクチ

50

トール、グルシトール（ソルビトール）、アリトール、グリトール、タリトールおよびイジトールを挙げてよく、それぞれが、天然に存在する立体化学的配置または天然に存在しない立体化学的配置で与えられてよい。一部の実施形態において、アルジトールの立体化学的配置は、天然に存在する配置である。当業者であれば、上で規定したアルジトールの例は、アルドヘキソース単糖に基づくものであるが、同様の結果が、アルドペントース単糖（アラビノース、リボース、リキソースおよびキシロース等）に由来するアルジトールのビスアセタール誘導体を用いることによって得られ得ることが認識されるであろう。

【0019】

式Iの化合物はさらに、適切な置換または非置換非環式ケトン誘導体、あるいは置換もしくは非置換シクロヘキサンまたはシクロペントノン誘導体に由来してよいビスアセタール（または本明細書中で同義的に用いられるビスケタール）官能基を含む。一例として、式Iのようなビスアセタール構造は、シクロヘキサンジメトキシアセタールのトランスアセタール化を経て到達されてよい。当業者であれば、非対称非環式アセタールが、適切なケトンベースの試薬から到達可能であってよいことが認識されるであろう。例えば、メチルエチルケタールが、2,2-ジメトキシブタン等の適切なブタノン試薬から形成されてよい。

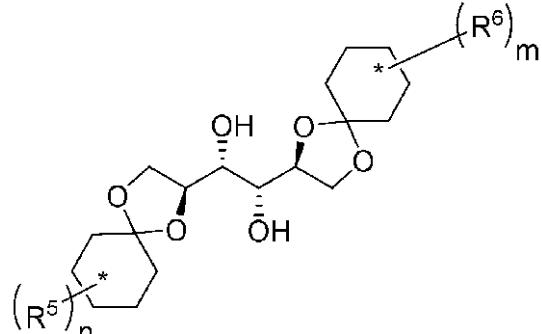
【0020】

一部の実施形態において、式Iの化合物中にて、R¹およびR²、ならびにR³およびR⁴はそれぞれ、シクロヘキシル基を含む。一部のこの実施形態において、各シクロヘキシル基は、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、i-ブチル、t-ブチル、または任意に置換されたフェニルから選択される置換をさらに含んでよい。例えば、一部の実施形態において、各シクロヘキシル基は、t-ブチル置換を含んでよい。他の実施形態において、各シクロヘキシル基は、フェニル置換を含んでよい。またさらなる実施形態において、各シクロヘキシル基は、メチル置換を含んでよい。一部の実施形態において、各シクロヘキシル基置換は、シクロヘキシル基の4位に付着してよい。

【0021】

一部の実施形態において、アモルファス成分は、式IIの化合物を含み：

【化2】



II

式中、R⁵およびR⁶は、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、i-ブチル、t-ブチル、または任意に置換されたフェニルから選択される置換を含み、mおよびnは、独立して、0から3の整数である。

【0022】

本明細書中で開示されるインク組成物において有用なアモルファス成分の具体例として、限定されないが、アモルファス化合物1～6が挙げられる：

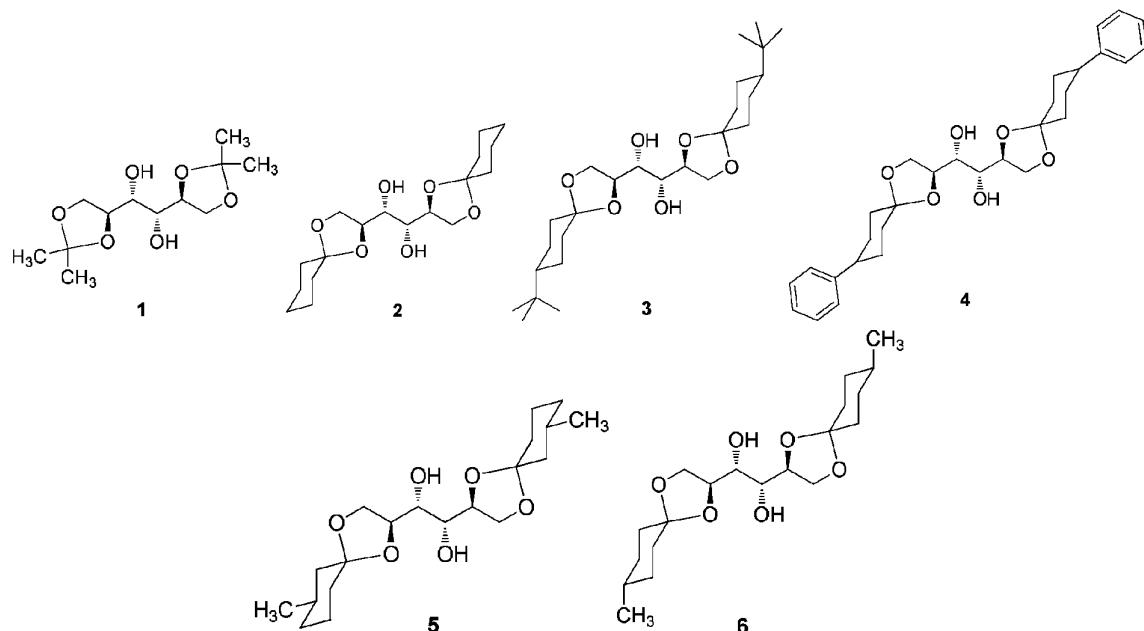
10

20

30

40

【化3】



10

【0023】

20

化合物1は、特に、非環式ケトンアセタール（アセトニド）を含む。一部の実施形態において、D-マンニトールビスマセタールは、非環式ケトン（アセトン、プロパノン、ブタノン等）等に基づいてよい。他の実施形態において、D-マンニトールビスマセタールは、置換または非置換シクロヘキサンノンに基づいてよい。

【0024】

一部の実施形態において、アルジトールビスマセタールを含むアモルファス成分、結晶性成分、および顔料、染料またはこれらの混合物からなる群から選択される着色剤を含むインクが提供され、該アルジトールビスマセタールは、約50重量%から約70重量%の範囲のバイオ再生可能物含量を含む。

【0025】

30

一部の実施形態において、D-マンニトールビスマセタール、結晶性成分および着色剤を含む、アモルファス成分を含むインクが提供される。一部のこのような実施形態において、D-マンニトールビスマセタールは、約50重量%から約70重量%の範囲のバイオ再生可能物含量を含んでよい。

【0026】

本明細書中で開示されるアモルファス成分は粘着性を提供し、印刷されたインクにロバスト性を与えることができる。本実施形態において、望ましいアモルファス材料は、約140にて比較的低い粘度（約10² cps未満、約1から約100 cps、または約5から約95 cps）を有するが、室温で非常に高い粘度（約10⁶ cpsを超える）を有する。140での低い粘度により広い製剤ラチチュードが提供され、室温での高い粘度によりロバスト性が与えられる。アモルファス材料はT_g'（ガラス転移温度）を有するが、DSC（-50から200、-50まで、10/分）によって結晶化および溶融ピークを示さない。T_g値は通常、所望の強靭性および可撓性をインクに与えるために、約10から約50、約10から約40、または約10から約35である。選択されるアモルファス材料は、低分子量（1000 g/mol未満、約100から約1000 g/mol、約200から約1000 g/mol、または約300から約1000 g/mol等）を有する。アモルファス材料の分子量が高い（ポリマー等）ほど、高温にて粘性のあるべとべとの液体になり、粘度が高すぎて、圧電プリントヘッドにより望ましい温度で噴射できないことがある。

【0027】

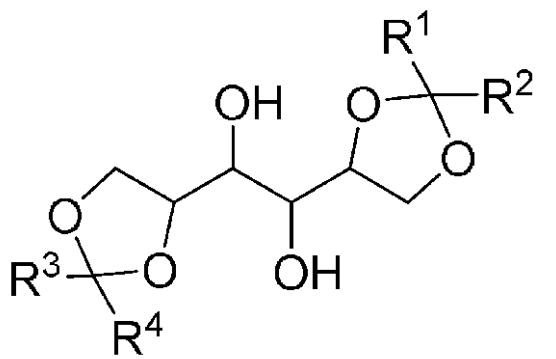
50

一部の実施形態において、アモルファス成分は約5から約40重量パーセントの量でインク組成物中に存在してよい（その間の任意の値および小数を含む）。一部の実施形態において、アモルファス成分は約10から約30重量パーセントの量でインク組成物中に存在してよい（その間の任意の値および小数を含む）。一部の実施形態において、アモルファス成分は約15から約25重量パーセントの量でインク組成物中に存在してよい（その間の任意の値および小数を含む）。当業者であれば、アモルファス成分の量の正確な選択は、とりわけ、インク組成物の結晶性成分の選択によって影響され得ることが認識されるであろう。

【0028】

一部の実施形態において、式Iの化合物を含むアモルファス成分を含むインクが提供され：

【化4】



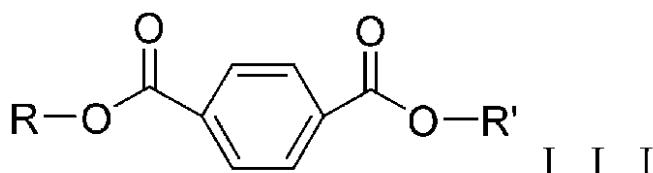
10

20

式中、R¹、R²、R³およびR⁴はそれぞれ独立して、任意に置換されたC₁ - C₄アルキルを含み、またはR¹およびR²、ならびにR³およびR⁴はそれぞれ、独立して、五員環または六員環シクロアルキル基を含み、各五員環または六員環シクロアルキル基は、任意で、分岐鎖もしくは直鎖アルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリールまたはハロゲンで置換されており、該インクはさらに、式IIIのジエステル化合物を含む結晶性成分を含み：

30

【化5】



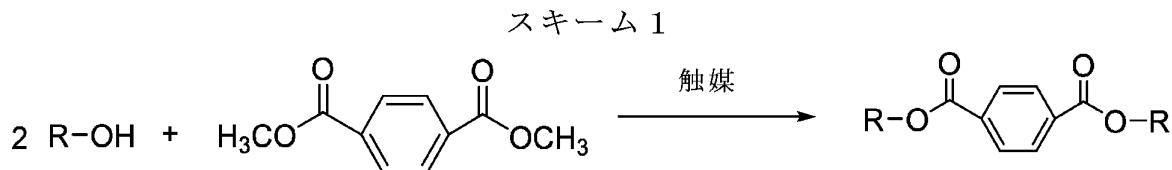
式中、RおよびR'は同じであっても異なってもよく、RおよびR'はそれぞれ独立して、飽和脂肪族基またはエチレン性不飽和脂肪族基を含み、該インクはさらに、顔料、染料またはこれらの混合物からなる群から選択される着色剤を含む。特定の実施形態において、式Iのアモルファス成分は、D-マンニトールの立体化学的配置を含む。特定の実施形態において、結晶性成分は、ジステアリルテレフタレートを含む。

40

【0029】

一部の実施形態において、RおよびR'は同じである。このような実施形態において、結晶性化合物は、以下のスキーム1の反応に基づいて調製されるジエステル化合物を含む。

【化6】



式中、Rは、飽和脂肪族基またはエチレン性不飽和脂肪族基であり、一実施形態では少なくとも約6つの炭素原子を有し、別の実施形態では少なくとも約8つの炭素原子を有し、一実施形態では約100以下の炭素原子を有し、別の実施形態では約80以下の炭素原子を有し、さらに別の実施形態では約60以下の炭素原子を有するが、炭素原子の数はこれらの範囲外であってもよい。特定の実施形態において、結晶性化合物は、天然の脂肪アルコール（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等）に由来する。上記反応は、ジメチルテレフタレートおよびアルコールを、溶融物中にて、スズ触媒（ジブチルスズジラウレート（Fascat 4202）、ジブチルスズオキシド（Fascat 4100）等）；亜鉛触媒（Bicat Z等）；ビスマス触媒（Bicat 8124；Bicat 8108等）；またはチタン触媒（二酸化チタン等）の存在下で組み合わせることによって、行われてよい。プロセスに要するのは微量の触媒のみである。実施形態において、触媒は、総産物の約0.01重量パーセントから2重量パーセント、または約0.05重量パーセントから約1重量パーセントの量で存在する。

【0030】

スキーム1の反応は、約150から約250、または約160から約210の昇温状態で行われてよい。溶媒を使用しないプロセスは、環境面で持続可能であり、副産物に関する問題をなくし、より高いリサイクル率をもたらす。

【0031】

多くのアルコール類が、植物油（ワタ、ココナッツ、パーム核、ヒマの実、ナタネ、ダイズおよびヒマワリ等）に由来するバイオ再生可能材料である。これらのアルコール類は、ジメチルテレフタレートまたはテレフタル酸と反応して、対応するジエステルを与える。バイオ再生可能なテレフタル酸はまだ利用可能ではないが、数年以内に利用可能にしようとする多くの企業による確固たる努力がある。従って、近い将来、100%バイオ再生可能なジアルキルテレフタレートを本実施形態で使用できる可能性は高い。

【0032】

式IIIのジエステル化合物（結晶性化合物として使用）の調製に有用な具体的なアルコールを以下の表1に示す。3つのジエステル化合物は全て、望ましい温度範囲内（すなわち、60 < T < 130）で非常にシャープな移行を示し（表1）、インクの相変化材料として有望な特性を示した。

【表1】

ジエステル	R-OH	バイオ再生可能物含量(%)*	T _{melt} (°C) (DSC)	T _{cryst} (°C) (DSC)	140°Cでの粘度(cps)
1	ステアリルアルコール (CH ₃ (CH ₂) ₁₇ OH)	80	88	79	4.5
2	ベヘニルアルコール (CH ₃ (CH ₂) ₂₁ OH)	83	95	82	4.8
3	ラウリルアルコール (CH ₃ (CH ₂) ₁₁ OH)	73	70	60	判定されず

*注：バイオ再生可能なTPAを製造する多くの努力がなされており、これら全ての材料が100%のBRCを有する可能性は非常に高い

10

20

30

40

50

【0033】

バイオ再生可能物含量は、バイオベース材料の重量パーセントに基づくものである。本実施形態の結晶性成分を製造するのに用いられる出発材料は全て安価である。さらに、これらの材料は、唯一の副産物がメタノールである無溶媒縮合手順を用いた単純、低成本、かつ環境的に優しい合成経路によって調製される。

【0034】

各インク成分により、特定の特性が固体インクに与えられ、成分の混合により、コーティングされていない下地材およびコーティングされた下地材の上で、優れたロバスト性を示すインクが提供され得る。理論に拘束されるものではないが、インク製剤中の結晶性成分は、冷却して直ぐに、急速な結晶化によって相変化を引き起こし得る。結晶性成分はまた、最終のインクフィルムの構造を構成することもあり、そしてアモルファス成分の粘着性を低下させることによって固いインクをもたらす。結晶性成分は、結晶化、約140での比較的低い粘度（約 10^1 センチポイズ（cps）以下、約0.5から約10cps、または約1から約10cps）、および室温での高い粘度（約 10^6 cpsを超える）を示す。結晶性成分はインクの相変化を規定するので、必要な場合には、さらなる即時印刷プロセッシング（すなわち、延展（spreading）、両面印刷等）を可能にし、かつコーティングされていない下地材上で過度の透き通しを防止する高速結晶化が要求される。示差走査熱量測定（DSC）（-50から200、-50まで、10/分）によって、望ましい結晶性成分が、シャープな結晶化および溶融ピークを示し、これらの間のTは55未満である。融点は150（噴射温度の上限である）未満、または好ましくは約145から約140未満でなければならない。融点は好ましくは、最高65の温度に達して直ぐのプロッキングおよび印刷転写を防ぐために、65を超える、より好ましくは約66を超える、または約67を超えるものである。式IIIの化合物に加えて、他の適切な結晶性材料を表2に示す。

10

20

【表2】

結晶性化合物	構造	T _{mel t} (°C) *	T _{cr y s} (°C) *	Δ T (°C)	140°C でのη (c p s) **	室温でのη (c p s) **
1		110	83	27	4.7	>10 ⁶
2		98	71	27	2.9	>10 ⁶
3		119	80	39	3.3	>10 ⁶
4		125	75	50	3.0	>10 ⁶
ターゲット		<140°C	>65°C	≤50°C	<10 c p s	>10 ⁶ c p s

*サンプルは、Q1000示差走査熱量計 (TA Instruments) 上で、-50°Cから200°C、-50°Cまで10°C/分の速度にて測定した；中間値を引用する。

**サンプルは、RFS3歪み制御レオメータ (TA Instruments) (Peelite加熱プレートを備える) 上で、25mmの平行プレートを用いて測定した。用いた方法は、高温から低温への温度スイープ、5°Cの温度デクリメント、各温度間で120秒の浸漬(平衡化)時間、および1Hzの一定周波数であった。

【0035】

本明細書中で開示される結晶性材料は、シャープな結晶化、約140の温度で比較的低い粘度(約10¹センチポイズ(c p s)以下、約0.5から約20c p s、または約1から約15c p s)であるが、室温で非常に高い粘度(約10⁶c p sを超える)を示すことができる。これらの材料は、150未満、約65から約150、または約66から約145の溶融温度(T_{mel t})を有し、60超、約60から約140、または約65から約120の結晶化温度(T_{cr y s})を有する。T_{mel t}からT_{cr y s}までのTは、約55未満である。

【0036】

一部の実施形態において、結晶性成分は、約50から約85重量パーセントの量で存在してよい。一部の実施形態において、結晶性成分は、約60から約80重量パーセントの量で存在する。一部の実施形態において、結晶性成分は、約65から約75重量パーセントの量で存在する。当業者であれば、結晶性成分の量の正確な選択は、とりわけ、インク組成物のアモルファス成分の選択によって影響され得ることが認識されるであろう。

【0037】

本実施形態は、(1)結晶性成分、および(2)アモルファス成分(概してそれぞれ約60:40から約95:5の重量比)の混合物を含むインク組成物を提供するものである。より特定の実施形態において、結晶性成分のアモルファス成分に対する重量比は、約65:35から約95:5、または約70:30から約90:10までである。一実施形態において、重量比は、結晶性成分およびアモルファス成分についてそれぞれ70:30である。別の実施形態において、重量比は、結晶性成分およびアモルファス成分についてそれぞれ80:20である。

【0038】

実施形態において、インク組成物のためのインク担体は、例えば、示差走査熱量測定によって 10 / 分の速度で判定して、約 65 から約 150 、例えば約 70 から約 140 、約 75 から約 135 、約 80 から約 130 、または約 85 から約 125 の融点を有してよい。実施形態において、生じたインクは、約 65 から約 140 、約 65 から約 135 、または約 70 から約 130 の融点を有する。実施形態において、生じたインクは、約 65 から約 130 、約 66 から約 125 、または約 66 から約 120 の結晶点を有する。さらなる実施形態において、生じたインクは、約 140 にて、約 1 から約 15 c p s 、約 2 から約 14 c p s 、または約 4 から約 12 c p s の粘度を有する。室温にて、生じたインクは、約 10^6 c p s 以上の粘度を有する。

【0039】

10

本明細書中で開示されるインク組成物はさらに、従来の添加剤を含んで、このような従来の添加剤と関連した既知の機能をうまく利用してよい。このような添加剤として、例えば、抗酸化剤、消泡剤、スリップおよび均染剤、清澄剤、粘度改良剤、接着剤、可塑剤等を少なくとも 1 つ挙げることができる。

【0040】

本明細書中で開示されるインク組成物は、抗酸化剤を任意で含んで画像を酸化から保護してよく、そしてまた、インクリザーバ中にて加熱溶融物として存在している間にインク成分を酸化から保護してもよい。抗酸化剤は、存在する場合、インク中に任意の所望量または有効量（インクの約 0.25 重量パーセントから約 1.0 重量パーセント、またはインクの約 1 重量パーセントから約 5 重量パーセント等）で存在してよい。

20

【0041】

実施形態において、本明細書中で記載されるインク組成物はまた、着色剤を含んでよい。従って、本明細書中で開示されるインク組成物は、着色剤を有するものでも有していないものでもよい。固体インクは、任意で着色剤（染料または顔料等）を含んでよい。着色剤は、シアン、マゼンタ、黄、黒（CMYK）のセット、あるいは、カスタムカラーの染料もしくは顔料または顔料の混合物から得られるスポットカラーに由来してよい。染料ベースの着色剤はインクベース組成物と混和性であり、当該インクベース組成物は結晶性成分およびアモルファス成分ならびに他の任意の添加剤を含む。

【0042】

実施形態において、本明細書中で記載されるインク組成物はまた、着色剤を含む。任意の所望の、または有効な着色剤を、相変化インク組成物において用いてよく、染料、顔料、これらの混合物等が挙げられるが、着色剤がインク担体中に溶解または分散することができることを条件とする。任意の染料または顔料が選ばれてよいが、インク担体中に分散または溶解することができ、かつ他のインク成分と和合性があることを条件とする。相変化担体組成物は、従来の相変化インク着色剤材料と組み合わせて使用されてよい。

30

【0043】

顔料はまた、本明細書中で開示されるインク組成物に適した着色剤である。インクベースにおける顔料分散系が、共力剤および分散剤によって安定してよい。一般に、適切な顔料は有機材料または無機材料であってよい。例えば、磁性材料ベースの顔料もまた、ロバストな磁気インク文字認識（MIRC）インクの製造に適している。磁性顔料として、磁性ナノ粒子（例えば、強磁性ナノ粒子等）が挙げられる。

40

【0044】

一部の実施形態において、溶媒染料が用いられてよい。本明細書中の使用に適した溶媒染料の例として、酒精溶染料を挙げることができ、これは、本明細書中で開示されるインク担体との和合性によるものである。

【0045】

着色剤は、相変化インク中に、所望の色または色相を得るような任意の所望量または有効量で存在してよく、例えば、インクの少なくとも約 0.1 重量パーセントからインクの約 5.0 重量パーセント、インクの少なくとも約 0.2 重量パーセントからインクの約 2.0 重量パーセント、およびインクの少なくとも約 0.5 重量パーセントからインクの約 1.0

50

重量パーセント等である。

【0046】

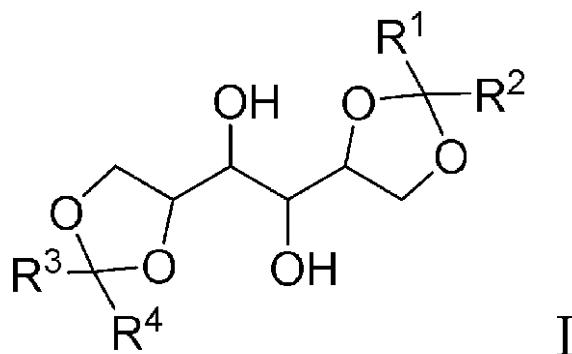
インク組成物は、任意の所望の方法または適切な方法によって、調製されてよい。例えば、インク担体の各成分を混合してから、この混合物を少なくともその融点（例えば、約60から約150、80から約145、および85から約140）に加熱してよい。着色剤は、インク成分を加熱する前に、またはインク成分を加熱した後に、加えてよい。選択した着色剤が顔料である場合、溶融混合物をアトライタまたは媒体ミル装置中の粉碎に曝し、インク担体中に顔料の分散を生じさせてよい。続いて、加熱した混合物を、約5秒から約30分以上攪拌し、実質的に均質かつ均一な溶融物を得てから、インクを周辺温度（通常、約20から約25）に冷却する。インクは、周辺温度にて固体である。

10

【0047】

一部の実施形態において、印刷方法が提供され、インクをインクジェット印刷装置内に組み込むことを含み、該インクは、式Iの化合物を含むアモルファス成分であって：

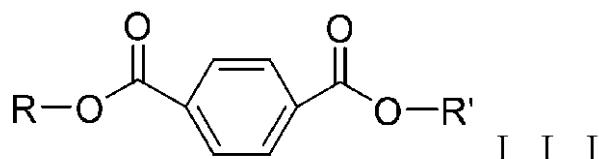
【化7】



式中、R¹、R²、R³およびR⁴はそれぞれ独立して、任意に置換されたC₁ - C₄アルキルを含み、またはR¹およびR²、ならびにR³およびR⁴はそれぞれ、独立して、五員環または六員環シクロアルキル基を含み、各五員環または六員環シクロアルキル基は、任意で、分岐鎖もしくは直鎖アルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリールまたはハロゲンで置換されている、アモルファス成分と、式IIのジエステル化合物を含む結晶性成分であって：

30

【化8】



式中、RおよびR'は同じであっても異なってもよく、RおよびR'はそれぞれ独立して、飽和脂肪族基またはエチレン性不飽和脂肪族基を含む、結晶性成分と、を含み、当該方法はさらに、インクをインクジェット印刷装置の内部で溶融させることと、溶融したインクの小滴を下地材上へ吐出して画像を形成することとを含む。一部のこのような実施形態において、本明細書中で開示される方法は、最終の記録シートを含む下地材を用い、溶融したインクの小滴を画像状パターンに最終の記録シート上へ直接的に吐出する。他の実施形態において、本明細書中で開示される方法は、中間転写部材を含む下地材を用い、溶融したインクの小滴を画像状パターンに中間転写部材上へ吐出してから、この画像状パターンを中間転写部材から最終の記録シートへ転写する。

50

【0048】

本明細書中で開示されるインクは、ダイレクト印刷インクジェットプロセス用の装置、および非ダイレクト（オフセット）印刷インクジェット用途において、使用されてよい。本明細書中で開示される別の実施形態は、本明細書中で開示されるインクをインクジェット印刷装置内に組み込むことと、インクを溶融させることと、溶融したインクの小滴を画像状パターンに記録下地材上へ吐出することとを含むプロセスを対象とするものである。本明細書中で開示される相変化インクは、熱溶融インクジェット印刷プロセス以外の印刷プロセスにおいて用いられてもよい。

【0049】

任意の適切な下地材または記録シートが使用されてよい。

10

【実施例】

【0050】

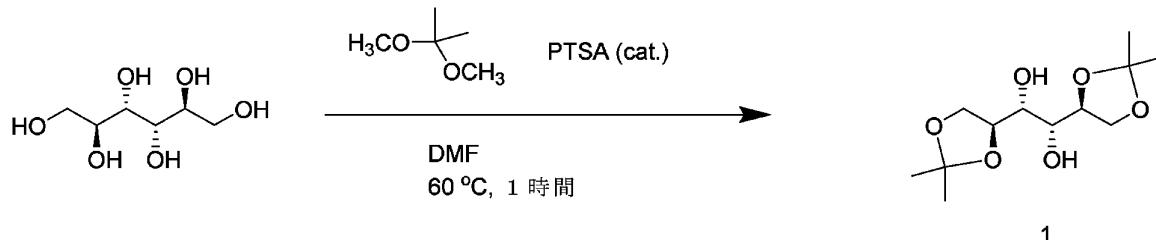
実施例1

アモルファスD-マンニトールアセタールの合成および特性評価

本実施例は、本明細書中で開示される実施形態に従うインク組成物中のアモルファス成分として役立ち得るアモルファスD-マンニトールアセタールの調製を示す。

アモルファス化合物1の調製

【化9】



【0051】

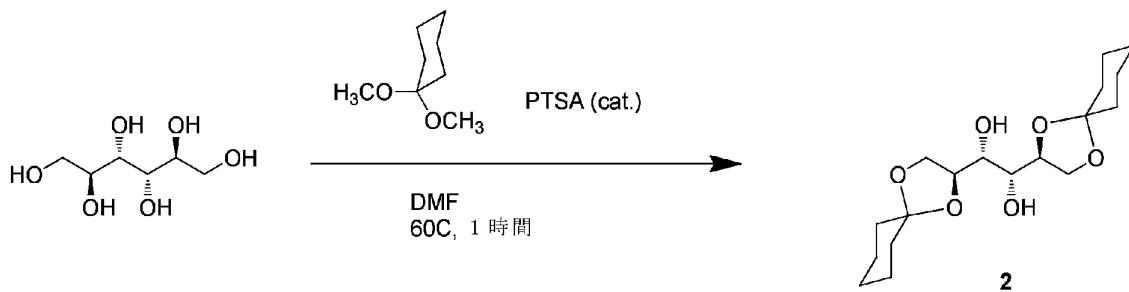
磁気攪拌バーを備える250mLの3つ口の丸底フラスコに、D-マンニトール（10g、54.9mmol、Aldrich Chemical）を、続いてDMF（N,N'-ジメチルホルムアミド）（量：100mL、Caledon Labs）を攪拌しながら加えた。次に、p-トルエンスルホン酸（p-TsOH（1.046g、5.5mmol、Aldrich Chemical）を、続いて2,2-ジメトキシプロパン（14.40mL、117mmol、Aldrich Chemical）を加えた。反応混合物を60で1時間加熱した。澄明な金色の溶液が観察された。反応物を室温に冷却し、トリエチルアミン（TEA）（5.2mL、Aldrich Chemical）を加えてp-TsOHを中和した。DMF溶媒を回転蒸発によって除去し、反応産物を水および酢酸エチルで抽出した。酢酸エチルをMgSO₄により乾燥し、酢酸エチルを回転蒸発によって除去して、ジメチルアセタール-マンニトールジエラン（9.25g、35.3mmol、64.2%の収率）が曇ったゲル（hazy gel）として与えられた。¹H NMR分光法による特性評価から、純粋な産物が示された。

30

アモルファス化合物2の調製

40

【化10】



10

【0052】

磁気攪拌バーを備える250mLの3つ口の丸底フラスコに、D-マンニトール(10g、54.9mmol、Aldrich Chemical)を、続いてDMF(N,N'-ジメチルホルムアミド)(量:100mL、Caledon Labs)を攪拌しながら加えた。次に、p-トルエンスルホン酸(p-TsOH(1.046g、5.5mmol、Aldrich Chemical)を、続いて1,1'-ジメトキシシクロヘキサン(16.90mL、113mmol、Alfa-Aesar)を加えた。反応混合物を60で1時間加熱した。透明な金色の溶液が観察された。反応物を室温に冷却し、トリエチルアミン(TEA)(5.2mL、Aldrich Chemical)を加えてp-TsOHを中和した。DMF溶媒を回転蒸発によって除去し、反応産物を水および酢酸エチルで抽出した。酢酸エチルをMgSO₄により乾燥し、酢酸エチルを回転蒸発によって除去して、シクロヘキサン1,1'-ジメチルアセタール-マンニトールジェラン(14.96g、43.7mmol、80%の収率)が曇ったゲルとして与えられた。¹H NMR分光法による特性評価から、純粋な産物が示された。

20

【0053】

アモルファス化合物3~6の調製

アモルファス化合物3~6を、化合物1および2と同じようにして調製したが、4-フェニル1,1'-ジメトキシアセタール(化合物3について)、4-tBuシクロヘキサン1,1'-ジメトキシアセタール(化合物4について)、3-メチルシクロヘキサン1,1'-ジメトキシアセタール(化合物5について)、および4-メチルシクロヘキサン1,1'-ジメトキシアセタール(化合物6について)を用いた。

30

【0054】

アモルファス化合物1~6の特性の要約を、以下の表3に示す。

【表3】

アモルファス 化合物	X (アセタール)	T _g (°C)	140°Cでの 粘度 (c p s)	% B R C (バイオ再生可能物 含量)
1	2, 2-ジメトキシプロパン	N D	6. 7 3	6 9
2	シクロヘキサン-1, 1'-ジメトキシアセタール	18. 6	31. 6	5 3
3	4-フェニルシクロヘキサン-1, 1'-ジメトキシアセタール	40. 7	82. 4	4 0
4	4-tBuシクロヘキサン-1, 1'-ジメトキシアセタール	46. 3	29. 7	3 7
5	3-メチルシクロヘキサン-1, 1'-ジメトキシアセタール	21. 4	27. 6	4 9
6	4-メチルシクロヘキサン-1, 1'-ジメトキシアセタール	14. 6	22. 6	4 9

10

20

【0055】

長期間にわたる高い噴射温度での、表1の化合物2の安定性を判定する試験を行った。化合物2は、その安定性を試験するために、オープン内で130にて7日間経過させた。図1は、時間経過させたサンプルおよび新鮮なサンプルのレオロジーを示しており、時間経過に関して粘度の有意な増大を示さないことから、この材料が高い噴射温度で安定であることが示される。

【0056】

実施例2

インク製剤の調製および特性評価

本実施例は、本明細書内で開示される実施形態に従うインク組成物の調製および特性評価を示す。

30

【0057】

アモルファスD-マンニトールアセタール2~6、結晶性成分ジステアリルテレフタレート(DST)および顔料濃縮物を含む5種類のインクを、以下に概説する以下の手順に従って調製した。DSTを、以下のように調製した。

【0058】

二重タービン型攪拌機および蒸留装置を備える2LのBuchliリアクターに、ジメチルテレフタレート(315.8グラム)およびステアリルアルコール(879.7グラム)を充填し、混合物を、窒素パージ下で130に1時間加熱した後、攪拌を開始してからTZOR(登録商標)触媒(3.0グラム(Dupontから入手可能))を加えた。続いて、反応混合物を145に加熱してから、3~4時間にわたって温度を190にゆっくり吊り上げた(ramping)(メタノールを制御しながら蒸留できるよう)。反応温度は、約96%を超える産物への転化が達成されるまで(¹H NMR分光法により判定した)、190にてさらに16時間維持した。産物を低粘度の液体として放出したが、冷却すると直ぐに凝固し、1,050グラムの白色固体が与えられた(96.2%の収率)。産物は、¹H NMR分光法により、純粹である(微量のモノエステルを有するだけである)ことが示された。

40

【0059】

例示的なインク製剤の調製

50mLのビーカー中に、1.00gの顔料濃縮物B4G(Clariant Cor

50

poration, Conventry, RI から入手可能)、7.09 g の DST、および 1.91 g のビス(シクロヘキサン 1, 1' アセタール) D-マンニトール(表 3 の化合物 2)を加えた。その後、混合物を 130° で 2 時間攪拌してから、パン内へ注いでフリーズした。生じた相変化インク(インク製剤 1)は、以下にさらに記載する特性評価に備えた。

【0060】

インク製剤 2 ~ 5 を、インク製剤 1 と同じ手順を用いて、以下のインク製剤表に示す量に従って調製した。

【表 4】

インク製剤 1			10
成分	w t %	m (g)	
ジステアリルテレフタレート (DST, 結晶性)	70.9	7.09	
ビス(シクロヘキサン 1, 1' アセタール)			
D-マンニトール 2	19.1	1.91	
20%顔料濃縮物 B4G	10.0	1.00	
総計	100.00	10.00	
インク製剤 2			
成分	w t %	m (g)	
ジステアリルテレフタレート (DST, 結晶性)	70.9	7.09	20
ビス(4-t-Buシクロヘキサン 1, 1' アセタール)			
D-マンニトール 3	19.1	1.91	
20%顔料濃縮物 B4G	10.0	1.00	
総計	100.00	10.00	
インク製剤 3			
成分	w t %	m (g)	
ジステアリルテレフタレート (DST, 結晶性)	70.9	7.09	
ビス(4-フェニルシクロヘキサン 1, 1' アセタール)			
D-マンニトール 4	19.1	1.91	
20%顔料濃縮物 B4G	10.0	1.00	
総計	100.00	10.00	30
インク製剤 4			
成分	w t %	m (g)	
ジステアリルテレフタレート (DST, 結晶性)	70.9	7.09	
ビス(3-メチルシクロヘキサン 1, 1' アセタール)			
D-マンニトール 5	19.1	1.91	
20%顔料濃縮物 B4G	10.0	1.00	
総計	100.00	10.00	
インク製剤 5			
成分	w t %	m (g)	
ジステアリルテレフタレート (DST, 結晶性)	70.9	7.09	40
ビス(4-メチルシクロヘキサン 1, 1' アセタール)			
D-マンニトール 6	19.1	1.91	
20%顔料濃縮物 B4G	10.0	1.00	
総計	100.00	10.00	

【0061】

インクレオロジーを、全 5 種類のインクについて測定した(図 2 および表 5 に示す)。図 2 は、インク製剤の複素粘度のプロットを温度の関数として示すものである。表 5 は、インク製剤について、140° での粘度およびバイオ再生可能なパーセンテージを示すものである。

【表5】

インク製剤	140°Cでの粘度 (c p s)	% B R C (バイオ再生可能物含量)
1	8.43	71
2	7.93	69
3	6.21	68
4	7.14	70
5	6.48	71

10

【0062】

これらの結果から、インク製剤1～5が、インクジェット用途に適した粘度特性を示すことが示唆された。

【0063】

インク製剤1～5を用いた印刷物のロバスト性を試験するために、インクをコート紙(D C E G : Xerox Colour Elite Gloss, 120 gsm)上にK-ブルーフした。K-ブルーフサンプルについて、搔き傷、折り目および折り目オフセット検査を繰り返した。コントロールインクのK-ブルーフサンプルを、コントロールサンプルと同じようにして調製した。続いて、各印刷物を、インク表面がトランスマックスドラムに面するようにして、1インチ/秒にてTyphoonフィックスチャ(50のドラムおよび紙温度)に送り込むことによって、K-ブルーフを広げた。

20

【0064】

続いて、各インクのK-ブルーフの1つを、X RCC 3-フィンガーガウジシステムを用いて引っ搔き、別のK-ブルーフを、Xerox Business 4200(75 gsm)と共にページを対向させて(facing page) Formaxフォルダ(100%の速度)において折り畳み、折り目皺および折り目オフセットについて評価した。評価は、SIRを用い、他のインクと比較することで行った。結果を以下の表6に要約する。

【表6】

30

インク製剤	折り目オフセット SIRグレード	折り目皺 SIRグレード	搔き傷 SIRグレード
1	2.5	2	3
2	2	2	3
3	2	3	3
4	2.5	2	2
5	2	3	2
インクコントロール1	2	1	2
インクコントロール2	1	1	1
インクコントロール3	2.5	5	5

40

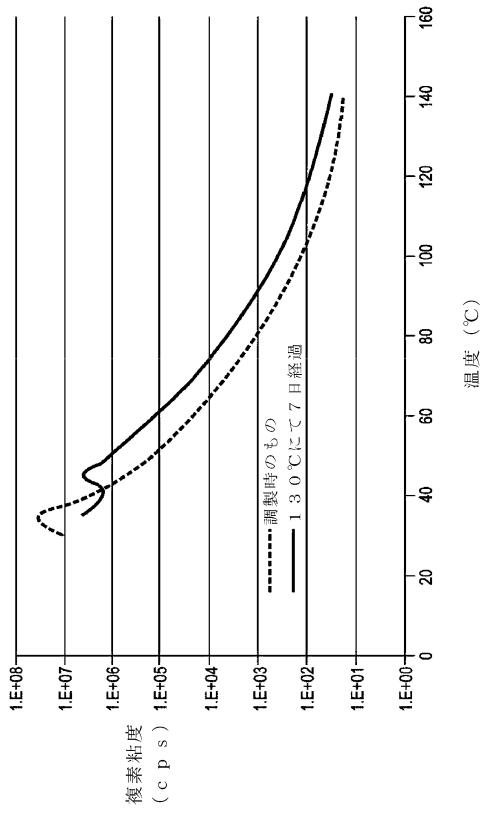
【0065】

インク製剤1～5は、搔き傷、折り目皺および折り目オフセットに関して、コントロールインクよりも良好なロバスト性を示した(SIRグレードについて、2～3(アモルファスD-マンニトールアセタール含有インク)対1～2(アモルファスTBC Tエステルを用いるインクコントロール1))。インクコントロール2およびインクコントロール3

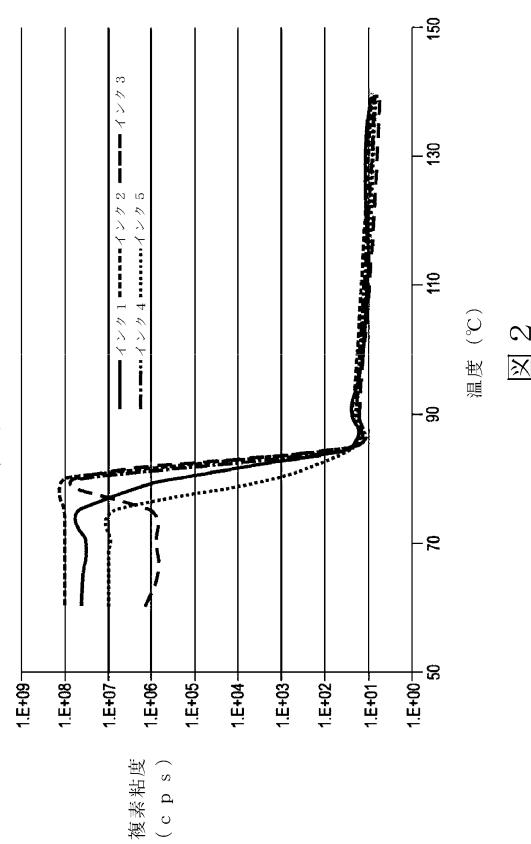
50

は、市販のインクである。

【図1】



【図2】



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 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

(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 4
879 ナンバー1102

(72)発明者 スティーブン・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

(72)発明者 ジェフリー・バニング
アメリカ合衆国 オレゴン州 97124 ヒルズボロ ノースイースト 16番 アベニュー
484

審査官 犀田 博一

(56)参考文献 特開昭49-023229(JP,A)
特開平03-068579(JP,A)
特開平04-352787(JP,A)
特開2003-096373(JP,A)
特開2014-136801(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