

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6215771号
(P6215771)

(45) 発行日 平成29年10月18日(2017.10.18)

(24) 登録日 平成29年9月29日(2017.9.29)

(51) Int.Cl.	F 1
B 4 1 M 5/00	(2006.01) B 4 1 M 5/00 100
C 0 9 D 5/00	(2006.01) B 4 1 M 5/00 120
C 0 9 D 201/06	(2006.01) B 4 1 M 5/00 132
B 4 1 J 2/01	(2006.01) C 0 9 D 5/00 D
C 0 8 G 61/12	(2006.01) C 0 9 D 201/06

請求項の数 16 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-99978 (P2014-99978)
(22) 出願日	平成26年5月13日(2014.5.13)
(65) 公開番号	特開2014-233977 (P2014-233977A)
(43) 公開日	平成26年12月15日(2014.12.15)
審査請求日	平成29年5月12日(2017.5.12)
(31) 優先権主張番号	13/905,833
(32) 優先日	平成25年5月30日(2013.5.30)
(33) 優先権主張国	米国(US)

早期審査対象出願

(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 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
(74) 代理人	110001210 特許業務法人 YKI 国際特許事務所
(72) 発明者	ジェームズ・ディ・マヨ カナダ国 オンタリオ州 エル4ワイ 1 ヴィ1 ミシサガ コートランド・クレセント 2033

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット印刷のためのアンダーコート組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

インクジェット印刷の方法であって、可逆性環化付加反応によって液体状態と固体状態との可逆的な変化が可能な可逆性ポリマー材料を含むインク吐出可能な下刷り組成物を提供すること; 前記下刷り組成物を基材の上にインク吐出すること; 前記下刷り組成物の少なくとも一部の上に画像をインク吐出すること; 前記下刷り組成物を冷却することによって、1秒未満の時間内に、可逆性環化付加反応によって前記可逆性ポリマー材料が液体状態から固体状態へと変化することを含む、方法。

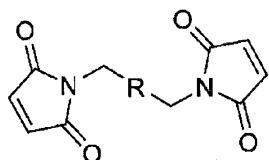
【請求項 2】

前記液体状態が、マレイミド化合物およびフラン化合物を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

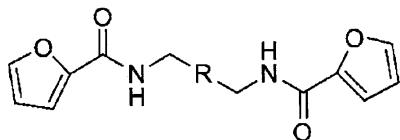
前記マレイミド化合物は、以下の構造のビスマレイミドであり、

【化1】



前記フラン化合物は、以下の構造のビスフランであり、

【化2】



10

式中、各Rは、同じであってもよく、または異なっていてもよく、連結基である、請求項2に記載の方法。

【請求項4】

各Rは、置換または非置換のアルキレンジオキシ基である、請求項3に記載の方法。

【請求項5】

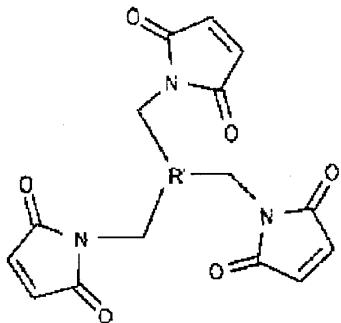
各Rは、同じである、請求項3に記載の方法。

【請求項6】

20

前記マレイミド化合物は、以下の構造の三方晶系マレイミドであり、

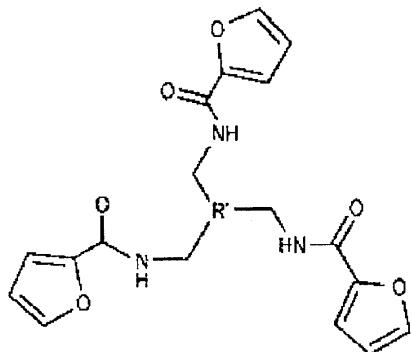
【化3】



30

前記フラン化合物は、以下の構造の三方晶系フランであり、

【化4】



40

式中、各R'は、同じであってもよく、または異なっていてもよく、連結基である、請求項2に記載の方法。

【請求項7】

各R'はNR₃であり、各Rは、置換または非置換のアルキレンジオキシ基である、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

50

各 R' は、同じである、請求項6に記載の方法。

【請求項 9】

前記液体状態が、2種類以上異なるマレイミド化合物および2種類以上異なるフラン化合物を含む、請求項2に記載の方法。

【請求項 10】

前記インク吐出可能な下刷り組成物は、前記可逆性ポリマー材料から成る、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

前記インク吐出可能な下刷り組成物は、前記可逆性ポリマー材料と、安定剤としてのラジカル捕捉剤から成る、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 12】

前記インク吐出可能な下刷り組成物は、60 ~ 140 の温度範囲から選択される特定の温度での粘度が 1 cP ~ 100 cP である、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

前記画像が、インク系画像である、請求項1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

前記下刷り組成物は、次いで画像が形成される、前記基材の領域上のみに吐出される、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

前記下刷り組成物は、前記基材の表面全体に吐出される、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 16】

インクジェット印刷の方法であって、

可逆性ポリマー材料を含み、可逆性環化付加反応によって液体状態と固体状態との可逆的な変化が可能な下刷り組成物を、インクジェット印刷により基材に塗布することと；

前記下刷り組成物の少なくとも一部の上に、インクジェット印刷により画像を作成することと；

前記下刷り組成物を冷却することによって、10 秒未満の時間内に、可逆性環化付加反応によって前記可逆性ポリマー材料が液体状態から固体状態へと変化することとを含む、方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、一般的に、インクジェット印刷（例えば、固体インクジェット印刷）で使用するためのアンダーコート組成物、ロバスト性、例えば、改良された耐引っ搔き性および耐摩擦性を、印刷したインクジェット画像に加える可逆性ポリマー材料を含むアンダーコート組成物、およびアンダーコート組成物を用いるインクジェット印刷の方法に関する。

【背景技術】

【0002】

基材と、印刷した画像との間の付着性アンダーコートとして、典型的な S I J 操作温度で吐出可能な非常に低い溶融粘度を有する強固な接着剤材料が必要とされている。さらに具体的には、低い粘度を有し、（インク吐出が可能であり）、インク吐出に必要な一般的には高温でも安定であり、限定されないが、基材の上で濡れる能力を含む望ましい特性を達成し、基材と塗布するインク画像の両方に接着する下刷りコーティングの必要性が存在する。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本開示は、いくつかの実施形態では、インクジェット印刷で使用するためのアンダーコ

50

ート組成物、基材に対するインク画像の付着性を与え、印刷したインクジェット画像に口バスト性を付与する可逆性ポリマー材料を含むアンダーコート組成物を提供することによって上述の必要性および他の必要性に対処する。

【0004】

さらに具体的には、本開示は、可逆性ポリマー材料を含み、可逆性環化付加反応によって液体状態と固体状態との可逆的な変化が可能であり、冷却すると、約10秒未満の時間内に、可逆性環化付加反応によって可逆性ポリマー材料が液体状態から固体状態へと変化する、インク吐出可能な下刷り組成物を提供する。

【0005】

別の実施形態では、本開示は、

10

可逆性環化付加によって液体状態と固体状態を可逆的に変化することができ、冷却すると、約10秒未満の時間内に可逆性環化付加反応によって可逆性ポリマー材料が液体状態から固体状態へと変化する可逆性ポリマー材料を含むインク吐出可能な下刷り組成物を提供することと；

下刷り組成物を基材の上にインク吐出することと；

下刷り組成物の少なくとも一部の上に画像をインク吐出することと；

下刷り組成物を冷却することによって、約10秒未満の時間内に、可逆性環化付加反応によって可逆性ポリマー材料が液体状態から固体状態へと変化することとを含む、インクジェット印刷の方法を提供する。

【図面の簡単な説明】

20

【0006】

【図1A】図1Aは、実施例のコーティングの粘度特性を示す。

【図1B】図1Bは、実施例のコーティングの粘度特性を示す。

【図2A】図2Aは、実施例のコーティングのレオロジーデータを示す。

【図2B】図2Bは、実施例のコーティングのレオロジーデータを示す。

【図3】図3は、実施例のコーティングの破壊強さを示す。

【発明を実施するための形態】

【0007】

本開示は、インクジェットプリンタに特に適合し、特に、印刷したインクジェット画像をデジタルによってアンダーコーティングし、基材にインクジェット画像を付着させるのに役立つことに特に適合する、可逆性ポリマー材料を含むインク吐出可能な下刷り組成物を提供する。この組成物は、ディールスアルダー化学に基づく構成物質から作られ、可逆性環化付加反応によって迅速な液体状態と固体状態との可逆的な変化を可能にする可逆性ポリマー材料を含む。

30

【0008】

加熱した液体状態では、組成物は、好ましくは低粘度液体であり、容易に吐出可能である。冷却すると、この組成物は、すばやく可逆性環化付加反応を受け、液体組成物が、硬化した付着性アンダーコートに変化する。この付着性アンダーコートは、インク画像と基材との間の付着性を増加させることによって、例えば、耐久性および耐引っ掻き性および汚れ防止性を有する印刷した画像を与える。

40

【0009】

アンダーコート組成物は、必須の構成要素として可逆性ポリマー材料を含み、この材料は、可逆性環化付加反応による液体状態と固体状態との可逆的な変化が可能である。いくつかの実施形態では、可逆性ポリマーは、ディールスアルダー化学に基づく構成物質から作られる。これらの材料は、「硬化性」であり、液体状態で基材の上に堆積させることができ、噴霧、インクジェット印刷などの堆積方法に適している。この材料は、ディールスアルダー環化付加に適した末端基を有し、非常に低粘度の液体として、溶融した状態または液体状態で一緒に存在する。しかし、材料が冷えるにつれて環化付加が起こり、優れた膜形成特徴および付着特徴を有する硬質ポリマーが得られる。したがって、可逆性ポリマー材料は、溶融状態の間、容易に吐出させることができるが、固化すると硬質ポリマーを

50

生成するため、インクジェット印刷用途に特に有用である。この反応の可逆性によって、印刷装置内で組成物を繰り返し加熱し、冷却し、印刷の需要にあわせることもできる。

【0010】

逆ディールスアルダーに基づくポリマーが一般的に知られており、例えば、米国特許第5,844,020号、第5,952,402号および第6,042,227号に例示するように、固体インク印刷に使用するために研究されてきた。しかし、すでに研究されたディールスアルダーに基づくポリマーは、基材に堆積した後、長い固化時間が問題であった。例えば、従来のディールスアルダーに基づくポリマーの多くは、数時間単位の固化時間を有しており、ほとんどの印刷用途で使用するのに不適切であることがわかった。長い固化時間は、印刷した材料が液体状態または半液体状態のままであり、画像が歪むことがあります、画質が劣化することがあり、印刷した画像は、互いの上部に積み重ねることができず、大きな空間を必要とするか、またはスループットが低くなるため、不適切である。
10

【0011】

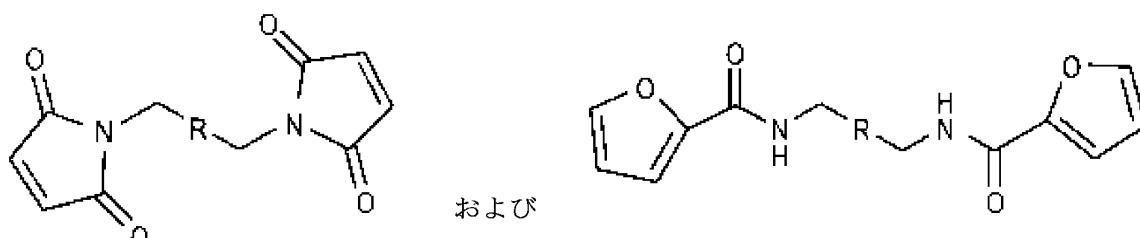
対照的に、本開示の可逆性ポリマー材料は、数秒程度の固化時間を有し、印刷用途および画像化用途で使用するのにもっと適している。より迅速な固化時間に起因して、印刷した画像は、高品質の画像を保持しており、印刷したシートは、互いの上部に積み重ねることができ、迅速なスループットを達成することができる。したがって、いくつかの実施形態では、可逆性ポリマー材料の固化時間は、約10秒未満、例えば、約5秒未満、約3秒未満である。例えば、可逆性ポリマー材料の固化時間は、約0.01秒または約0.05秒または約0.1秒～約0.5秒、または約1秒、または約5秒であってもよい。ここで、「固化」とは、サンプルが硬化し、スパチュラで叩いたとき、聞き取れるクリック音を発することを意味する。例えば、サンプルを、厚みが5mmを超えない膜として調製するとき、冷却速度はきわめてすばやく、それぞれのサンプルの固化時間に何らかの役割をはたさない。これらのサンプルでは、固化時間は、周囲温度または室温まで迅速に冷却した後の時間であるとされる。重合度は、¹H NMR分光法を用いても測定することができるが、重合度は、固化時間と必ずしも相関関係にはないことがわかっている。
20

【0012】

これらの迅速な固化時間を達成するために、本開示の実施形態は、マレイミドおよびフランから種々の連結化学を用いて作られる可逆性ポリマー材料を利用する。マレイミドおよびフランは、任意の形態であってもよく、例えば、ビスマレイミドおよびビスフラン、三方晶系マレイミドおよび三方晶系フランなどであってもよい。連結基は、さまざまな長さおよび化学であってもよく、例えば、直鎖または分枝鎖のアルキル基、環状アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、アルキレンジオキシ基などであってもよく、これらは、すべて、置換または非置換であってもよい。限定されないが、連結基の大きさが増すにつれて、固化時間は長くなると考えられる。例えば、連結基中の炭素原子の数が増すにつれて、または、連結基中の（例えば、アルキレンオキシ基中の）酸素原子の数が増すにつれて、固化時間も長くなる傾向がある。もちろん、例えば、迅速な固化時間を有する他の材料と組み合わせて使用する場合、その他のもっと遅い固化時間を持つ化合物を使用することも可能であろう。
30

【0013】

例えば、適切なビスマレイミドおよびビスフランは、以下の構造によってあらわされ、
【化1】

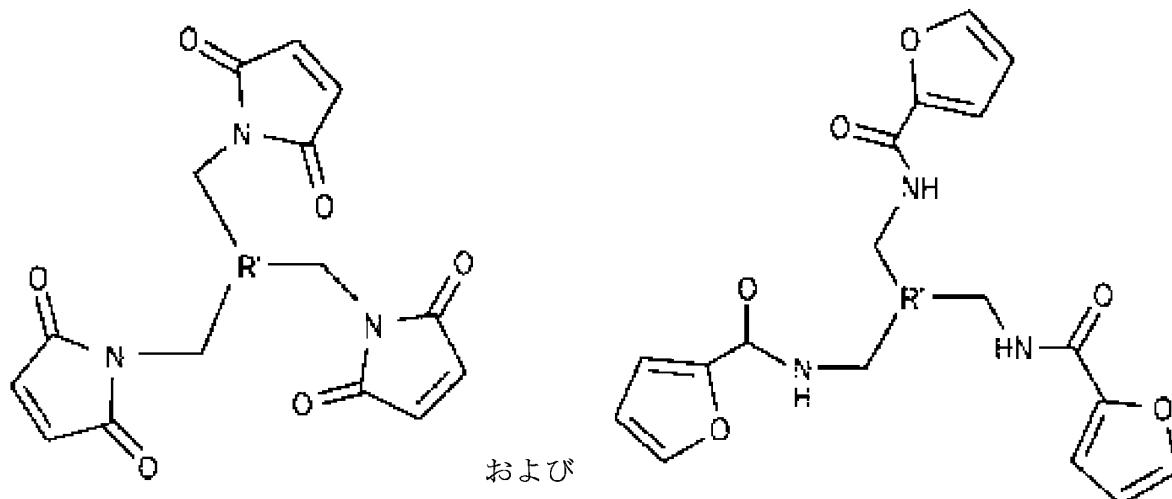


式中、Rは連結基である。例えば、Rは、アルキル基、例えば、1個または約2個～約20個の炭素原子、約3～約15個の炭素原子、または約4個または約5個または約6個の炭素原子～約8個または約10個または約12個の炭素原子を含む直鎖アルキル基；環状アルキル基、例えば、約5個または約6個の炭素原子～約8個または約10個の炭素原子を含む環状アルキル基；アリール基、例えば、フェニル基またはナフチル基；1個または約2個～約20個の炭素原子、または約2～約10個の炭素原子、または約3～約8個の炭素原子を含むアルキレンジオキシ基、例えば、エチレンジオキシ基などを挙げることができる。

【0014】

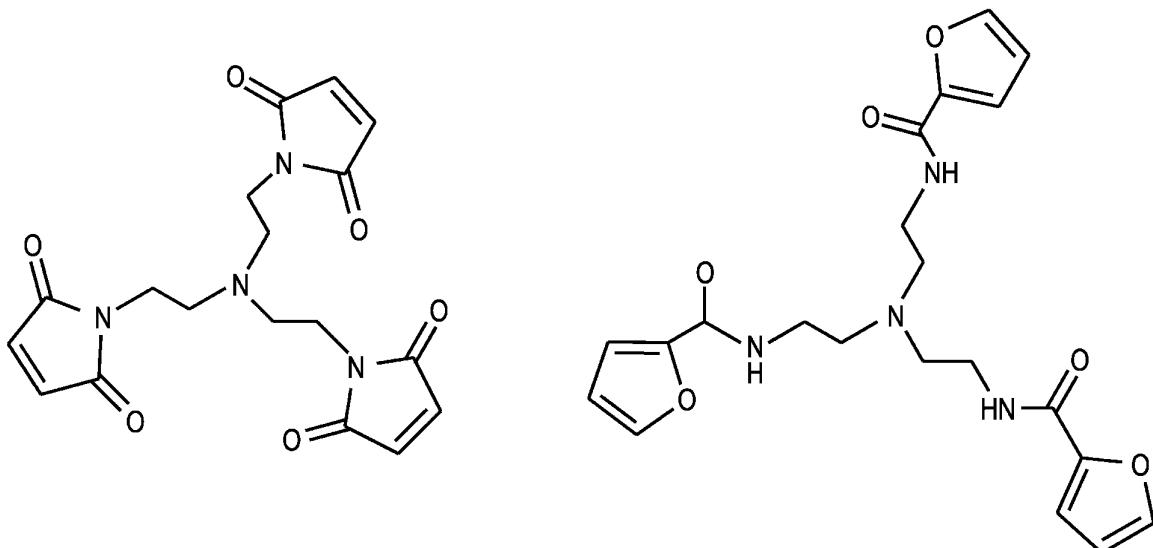
他の実施形態では、三方晶系の構造を使用することができる。例えば、適切な三方晶系マレイミドおよび三方晶系フランは、以下の構造

【化2】



によってあらわされ、式中、R'はNR₃であり、各Rは、同じであるか、または異なっており、上に定義したような連結基である。R'がN(CH₂)₃-である三方晶系マレイミドおよび三方晶系フランの具体的な実施形態は、以下の構造によってあらわされる。

【化3】



【0015】

10

20

30

40

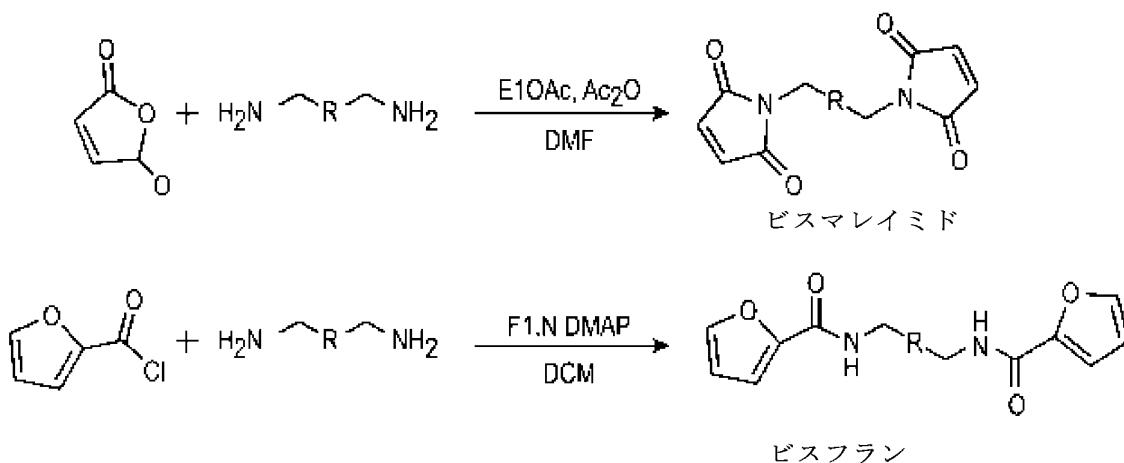
50

さらに他の実施形態では、他の形態のマレイミドおよびフランを使用することができ、本開示がビス - 構造またはトリス - 構造に限定されないことが理解されるだろう。

【0016】

マレイミドおよびフランは、望ましい連結基を組み込むために明らかなように改変した当該技術分野で既知の反応によって製造することができる。例えば、ビスマレイミドは、無水マレイン酸と、適切な反応剤（例えばジアミノ化合物）とを反応させることによって簡単に調製することができる。同様の様式で、ビスフランは、2-フロイルクロリドと、適切な反応剤（例えば、ジアミノ化合物）とを反応させることによって簡単に調製することができる。一実施形態では、ジアミノ化合物がジアミノアルカン（例えば、ジアミノオクタン）である場合、ビスマレイミドおよびビスフランを以下のように調製することができる。
10

【化4】

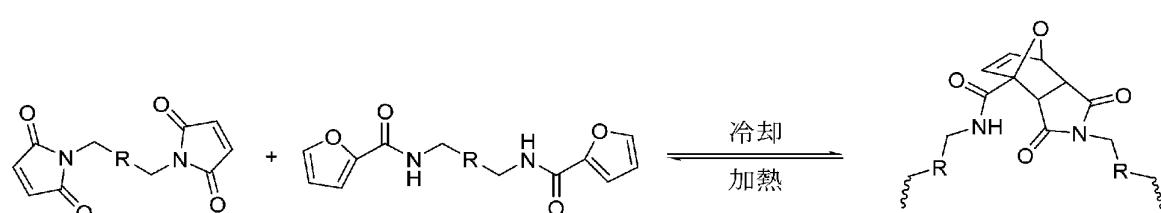


式中、Rは、上に記載したような連結基である。同様の反応スキームを用い、三方晶系マレイミドおよび三方晶系フランを調製することができる。

【0017】

ディールスアルダー環化付加反応を進めることができるように、可逆性ポリマー材料は、いくつかの実施形態では、マレイミドモノマー単位またはマレイミドモノマー種、またはフランモノマー単位またはフランモノマー種の混合物を含む。固体マレイミド／フラン混合物をその融点より高い温度まで加熱すると、非常に低粘度の液体が得られる。しかし、この混合物を冷却すると、ディールスアルダーカップリングが促進され、ポリマーが生成する。構成要素であるマレイミド種およびフラン種の融点より高い温度までポリマーを加熱すると、このプロセスが逆行し、低粘度の液体が再生する。この材料のモノマー単位またはモノマー種からポリマーへの可逆性の変化は、1セットの材料に関する以下の反応スキームによって例示される。
30

【化5】



【0018】

マレイミドモノマー単位またはマレイミドモノマー種と、フランモノマー単位またはフランモノマー種との混合物の作成において、いくつかの実施形態では、この材料は、官能基がほぼ等モル量であることが望ましい。したがって、例えば、混合物が、2個の反応性
50

官能基を含むビスマレイミドと、2個の反応性官能基を含むビスフランとから作られる場合、ビスマレイミドおよびビスフランは、望ましくは、約1：1、例えば、約1.5：1～約1：1.5、または約1.3：1～約1：1.3、約1.2：1～約1：1.2、または約1.1：1～約1：1.1のモル比で存在する。同様に、混合物が、3個の反応性官能基を含む三方晶系マレイミドと、3個の反応性官能基を含む三方晶系フランとから作られる場合、三方晶系マレイミドおよび三方晶系フランは、望ましくは、約1：1、例えば、約1.5：1～約1：1.5、または約1.3：1～約1：1.3、約1.2：1～約1：1.2、または約1.1：1～約1：1.1のモル比で存在する。しかし、混合物が、2個の反応性官能基を含むビスマレイミドと、3個の反応性官能基を含む三方晶系フラン、または3個の反応性官能基を含む三方晶系マレイミドと、2個の反応性官能基を含むビスフランとから作られる場合、マレイミドおよびフランは、望ましくは、三方晶系材料とビス材料のモル比が約2：3、例えば、約2.5：3～約2：2.5、または約2.3：3～約2：2.7、約2.2：3～約2：2.8、または約2.1：3～約2：2.9で存在する。他の比率の材料を使用してもよいが、可逆性ポリマー材料は、この材料の比率が等モル量から離れすぎると、残留する液体材料が多くなりすぎるだろう。すなわち、この比率のバランスが悪くなるにつれて、他の材料と反応し、固体状態の可逆性ポリマーを作成する1つの構成材料が多くなりすぎるだろう。したがって、過剰な未反応材料は、カップリングした可逆性ポリマーを希釈し、その機械的一体性を悪化させるようにしか機能しないだろう。

【0019】

10

必要ではないが、いくつかの実施形態では、混合物を作成するために用いられる材料が同じ連結基を有するか、または少なくとも同じ一般型の連結基を含むことも望ましい。この混合物が、上に示すマレイミドおよびフランから作られる場合、マレイミドおよびフランが同じ連結基Rを含むか、または少なくとも同じ種類の連結基Rを含むことが望ましい。したがって、例えば、マレイミドおよびフランの連結基は、いくつかの実施形態では、それぞれアルキル基、例えば、それぞれ、同じ鎖長の直鎖アルキル基であり、それぞれ、環状アルキル基、例えば、それぞれ、同じ構造および同じ炭素原子数を有する環状アルキル基であり、それぞれ、アリール基、例えば、それぞれフェニル基であり、それぞれ、アルキレンジオキシ基、例えば、それぞれ、エチレンジオキシ基などである。異なるスペーサー基の混合物を調整することができ、但し、スペーサー基それぞれの化学物質は、互いに相溶性であり、その結果、2種類の化合物が互いに混和する。例えば、非常に異なる極性を有する混合物は、2種類の試薬が不安定であり、相分離を受けるため、適切ではないだろう。もちろん、望ましい場合、異なる連結基をこの材料で使用することができる。

20

【0020】

30

同様に、いくつかの実施形態では、混合物を作成するために用いられる材料が、1形態のマレイミドと、1形態のフランであることが望ましい。これにより、材料の対となる官能基が、混合物中で互いにもっと近い位置に配置されるため、ディールスアルダー反応をもっと迅速に進めることができる。しかし、所望の場合、混合物の作成に1種類より多いマレイミドおよび/または1種類より多いフランを使用することができる。したがって、例えば、1種類のマレイミドと1種類のフランとから混合物を作成することができ、または、1種類、2種類、3種類またはそれより多い異なるマレイミドと、1種類、2種類、3種類またはそれより多い異なるフランとから作成し、液体混合物と固体可逆性ポリマー両方の望ましい特性を与えることができる。

40

【0021】

混合物を作成する場合、この混合物は、可逆性ポリマー材料、例えば、マレイミドモノマー単位またはマレイミドモノマー種と、フランモノマー単位またはフランモノマー種の混合物を少なくとも含む。モノマーがディールスアルダー環化付加反応によって一緒に反応する能力は、互いに容易に接触する材料に依存し、可能な限り少ないさらなる成分が混合物に含まれることが望ましい。したがって、例えば、一実施形態では、この混合物は、完全に、マレイミドモノマー単位またはマレイミドモノマー種と、フランモノマー単位ま

50

たはフランモノマー種のみからなり、他の実施形態では、この混合物は、マレイミドモノマー単位またはマレイミドモノマー種と、フランモノマー単位またはフランモノマー種と、このモノマーが反応して可逆性ポリマー材料を作成する能力を妨害しないさらなる材料から本質的になる。さらに他の実施形態では、さらなる構成要素が、他の意図する目的のために含まれていてもよい。もちろん、これらそれぞれの改変体において、この混合物が、付随的な不純物なども含んでいてもよいことが理解されるだろう。マレイミドおよびフランに加え、さらなる材料が混合物に含まれる場合、マレイミドおよびフランが、大部分の量で、例えば、混合物を含む組成物の合計重量を基準として、約50、約60、約70、または約80～約90、約95、または約100重量%の量で混合物中に一緒に存在していてもよく、または、マレイミドおよびフランが、混合物中に少量、例えば、混合物を含む組成物の合計重量を基準として、約1、約5、約10、または約20～約30、約40、または約50重量%の量で一緒に存在していてもよい。
10

【0022】

所望の場合、組成物が、その従来の目的のために他の添加剤を含んでいてもよい。例えば、組成物は、光安定化剤、UV吸収剤（入射UV光を吸収し、これを熱エネルギーに変換し、最終的に散逸する）、酸化防止剤、蛍光増白剤（画像の外観を改良し、黄色化を抑えることができる）、チクソトロピック剤、濡れ防止剤、すべり剤、発泡剤、発泡防止剤、流動剤、ワックス、油、可塑剤、バインダー、電気伝導剤性、有機および／または無機のフィラー粒子、レベリング剤（異なる光沢度を作り出すか、または減らす薬剤）、乳白剤、帯電防止剤、分散剤、着色剤（例えば、顔料および染料）、殺生物剤、防腐剤などのうち1つ以上を含んでいてもよい。しかし、添加剤は、可逆性環化付加反応の速度および程度に悪影響を与えることがある、そのため、任意要素の添加剤を用いて組成物を配合するとき、注意をはらわなければならない。
20

【0023】

例えば、ある実施形態では、組成物中にラジカル捕捉剤を含むことが助けになる場合がある。ある種の可逆性ポリマー混合物について、溶融した液体の長期間にわたる加熱によって、UV光にさらされたとき、マレイミド化合物が2+2環化付加反応を受ける傾向に起因して、混合物の不可逆的な硬化が生じることがあることがわかっている。環化付加反応の結果として、材料の不可逆的な重合または硬化を起こす場合があり、ある種の使用（例えば、固体インクジェットプリンタ）に望ましくない組成物となることがある。したがって、これらの組成物にラジカル捕捉剤を加えると、環化付加反応を防ぐか、または顕著に遅らせることができ、それによって、溶融した液体が長期間にわたってその低い溶融粘度を維持し、また、維持することができる不可逆的な重合を防ぐことができる。
30

【0024】

ラジカル捕捉剤が含まれる場合、任意の適切なラジカル捕捉剤を使用することができる。適切なラジカル捕捉剤としては、例えば、ソルビトール、メチルエーテルヒドロキノン、t-ブチルヒドロキノン、ヒドロキノン、2,5-ジ-1-ブチルヒドロキノン、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール（またはブチルヒドロキシトルエン、つまりBHT）、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェノール、ニトロキシド、2-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、プロピルエステル 3,4,5-トリヒドロキシ-安息香酸、2-(1,1-ジメチルエチル)-1,4-ベンゼンジオール、ジフェニルピクリルヒドラジル、4-tert-ブチルカテコール、N-メチルアニリン、p-メトキシジフェニルアミン、ジフェニルアミン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、p-ヒドロキシジフェニルアミン、フェノール、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ピロピオネート、テトラキス(メチレン(3,5-ジ-tert-ブチル)-4-ヒドロキシフェニル)メタン、フェノチアジン、アルキルアミドノイソウレア、チオジエチレンビス(3,5,-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナメート、1,2,-ビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナモイル)ヒドラジン、トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-

40
50

t e r t - ブチルフェニル) プタン、環状ネオペンタンテトライルビス(オクタデシルホスファイト)、4 , 4' - チオビス(6 - t e r t - ブチル - m - クレゾール)、2 , 2' - メチレンビス(6 - t e r t - ブチル - p - クレゾール)、オキサリルビス(ベンジリデンヒドラジド)および天然に生じる酸化防止剤、例えば、未加工種子油、小麦胚芽油、トコフェロールおよびガム、およびこれらの混合物が挙げられる。適切なニトロキシドとしては、例えば、2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 1 - ピペリジニルオキシ(TEMP O)、2 , 2 , 6 , 6 - テトラエチル - 1 - ピペリジニルオキシ、2 , 2 , 6 - トリメチル - 6 - エチル - 1 - ピペリジニルオキシ、2 , 2 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 - ピロリジニルオキシ(PROXYL)、ジアルキルニトロキシドラジカル、例えば、ジ - t - ブチルニトロキシド、ジフェニルニトロキシド、t - ブチル - t - アミルニトロキシド、4 , 4 - ジメチル - 1 - オキサゾリジニルオキシ(DOXYL)、2 , 5 - ジメチル - 3 , 4 - ジカルボン酸 - ピロール、2 , 5 - ジメチル - 3 , 4 - ジエチルエステル - ピロール、2 , 3 , 4 , 5 - テトラフェニル - ピロール、3 - シアノ - ピロリン - 3 - カルバモイル - ピロリン、3 - カルボン酸 - ピロリン、1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルイソインドリン - 2 - イルオキシル、1 , 1 , 3 , 3 - テトラエチルイソインドリン - 2 - イルオキシル、ポルフィリエキシドニトロキシルラジカル、例えば、5 - シクロヘキシルポルフィリエキシドニトロキシルおよび2 , 2 , 4 , 5 , 5 - ペンタメチル - D 3 - イミダゾリン - 3 - オキシド - 1 - オキシルなど、ガルビンオキシルなど、1 , 3 , 3 A トリメチル - 2 - アザビシクロ[2 , 2 , 2]オクタン - 5 - オキシド - 2 - オキシド、1 A アザビシクロ[3 , 3 , 1]ノナン - 2 - オキシドなどが挙げられる。これらのラジカル捕捉剤の置換改変体、例えば、4 - ヒドロキシ - TEMPO、4 - カルボキシ - TEMPO、4 - ベンゾキシルオキシ - TEMPO、4 - メトキシ - TEMPO、4 - カルボン酸 - 4 - アミノ - TEMPO、4 - クロロ - TEMPO、4 - ヒドロキシルイミン - TEMPO、4 - オキソ - TEMPO、4 - オキソ - TEMPO - エチレンケタール、4 - アミノ - TEMPO、3 - カルボキシル - PROXYL、3 - カルバモイル - PROXYL、2 , 2 - ジメチル - 4 , 5 - シクロヘキシル - PROXYL、3 - オキソ - PROXYL、3 - ヒドロキシルイミン - PROXYL、3 - アミノメチル - PROXYL、3 - メトキシ - PROXYL、3 - t - ブチル - PROXYL、3' - カルボン酸 - PROXYL、2 - ジ - t - ブチル - DOXYL、5 - デカン - DOXYL、2 - シクロヘキサン - DOXYL なども使用することができる。
20
25
30

【0025】

場合により、遊離ラジカルを捕捉することによって、多くの市販の酸化防止安定化剤は機能し、したがって、これをラジカル捕捉剤として使用してもよい。例えば、IRGASTAB(登録商標)UV 10はニトロキシドであり、適切に使用されてもよい。他の適切な化合物としては、例えば、Crompton Corporation(ミドルベリー、コネチカット)から市販されるNAUGARD(登録商標)524、NAUGARD(登録商標)635、NAUGARD(登録商標)A、NAUGARD(登録商標)1-403およびNAUGARD(登録商標)959; Uniroyal Chemical Companyによって市販されるNAUGARD(登録商標)76、NAUGARD(登録商標)445およびNAUGARD(登録商標)512; Ciba Specialty Chemicalsによって市販されるIRGANOX(登録商標)1010およびIRGASTAB(登録商標)UV 10; Rahn AG(チューリッヒ、イスラエル)から市販されたGENORAD(商標)16およびGENORAD(商標)40など、およびこれらの混合物を挙げることができる。
40

【0026】

ラジカル捕捉剤は、組成物中に任意の有効な量で存在していてもよい。例えば、組成物の約0 . 01重量% ~ 約15重量%、例えば、組成物の約0 . 05重量% ~ 約12重量%、組成物の約0 . 1重量% ~ 約10重量%、または組成物の約1重量% ~ 約8重量%または約2重量% ~ 約5重量%の量で存在していてもよい。
50

【 0 0 2 7 】

溶融した状態で、組成物を、逆ポリマー材料の融点より高い温度まで加熱すると、この組成物は、非常に低粘度の液体である。例えば、液体組成物は、逆ポリマー材料の融点より高い温度での粘度が約1～約100cP、例えば、約1～約50cP、約2または約5～約10または約15cPである。例えば、一実施形態では、インクジェット印刷装置を使用するために、液体組成物が、約60～約140、例えば、約65または約70～約125または約130、例えば、約75～約120の温度で約1～約100cP、例えば、約1～約50cP、約1または約2～約30または約40cP、または約2～約20cPの粘度を有することが望ましい。しかし、組成物が冷えるにつれて環化付加が起こり、優れた膜形成特徴および付着特徴を有する硬質ポリマーが得られる。

10

【 0 0 2 8 】

本開示の下刷り組成物を、例えば、下刷り組成物を基材の上に全体として、または基材の一部にインク吐出し、次いで画像形成することと；コーティングされた基材の上にインク系画像を作成することと；下刷り組成物を冷却することによって逆重合を行うこととを含む画像処理に使用することができる。インク画像を基材に付着するのを助けるために、インク画像を基材に塗布する前、塗布中、または塗布した後に冷却および逆重合を行なうことができる。

【 0 0 2 9 】

組成物を基材の上またはその一部の上でコーティングする場合、異なる解像度で塗布することができる。例えば、組成物を基材全体に塗布することができ、または、印刷されるべきその後のインク画像に基づき、画像になるような様式で基材の上に塗布することができる。画像になるような様式で塗布する場合、組成物を印刷ハーフトーンドットの解像度で、画像の個々の部分の解像度で、または画像の個々の部分よりも小さな解像度で塗布することができ、基材の画像以外の領域で組成物をある程度重ねることができる。典型的な組成物の堆積度は、液滴の大きさが約5～約50ピコリットルの量である。この組成物を、画像作成の任意の段階であるが、任意の既知のインクジェット印刷技術（例えば、限定されないが、圧電式および音響式のインクジェット印刷を含むドロップオンデマンド式インクジェット印刷）を用いてインク画像を基材に転写する前に、少なくとも1回の通過によって塗布することができる。画像を作成するために用いられるのと同じ情報を用い、組成物の塗布を制御することができ、その結果、画像および下刷り組成物を製造するのにたった1個のデジタルファイルしか必要ではない。したがって、下刷り組成物は、完全にデジタルであってもよい。

20

【 0 0 3 0 】

インク系画像の下に塗布する場合、下刷り組成物を基材に吐出し、次いで、インク系画像を、下刷り組成物の上に塗布する。インク系画像は、インクジェットプリンタを用いて作成され、次いで、インク系画像を、吐出可能な下刷り組成物を含む別個のインクジェットプリンタにかけるか、または、インクジェットインクを組成物として同じインクジェットプリンタに入れ、それによって、インクジェットインク画像を作成する前に、例えば、無色透明の液として下刷り組成物で基材をコーティングする。画像がインク系画像（例えば、インクジェットプリンタを用いて作られる画像）である場合、任意の適切な従来プロセスまたはその改変例によって画像を調製することができる。

30

【 0 0 3 1 】

使用される基材は、印刷物の最終使用に依存して、任意の適切な基材であってもよい。例示的な基材としては、限定されないが、普通紙、コーティング紙、プラスチック、ポリマー膜、処理されたセルロース、木材、ゼログラフィー基材およびこれらの混合物が挙げられ、場合により、これらにコーティングされた添加剤を含む。任意要素の添加剤としては、限定されないが、屈曲防止化合物、例えば、トリメチロールプロパン；およびこれらの混合物；およびインクおよび／または基材の性能および／または値を高めるためのインク分野またはゼログラフィー分野でよく知られている任意の他の任意要素の添加剤が挙げられる。

40

50

【0032】

上述の議論は、インクジェット装置を用いて組成物を塗布する実施形態に注目するが、他の方法を使用して組成物を塗布してもよいことが明らかであろう。例えば、噴霧、コーティングなどによってこの組成物を基材に塗布してもよい。

【0033】

さらに、上述の議論は、印刷した画像がインク系画像である実施形態に注目するが、他の画像形成方法も使用することができる事が明らかであろう。例えば、トナー材料を用いた静電式または電子写真式の画像形成によって、または他の既知の印刷プロセスおよび画像形成プロセスによって、印刷した画像を塗布することができる。

【実施例】**【0034】**

500mL丸底フラスコに磁気攪拌棒を取り付け、この中で無水マレイン酸(10.5当量)を75mLのDMF(ジメチルホルムアミド)に溶解した。得られた溶液を氷で冷やし、1,8-オクタンジアミン(5当量)をDMF(75mL)に溶解したものを約20分かけて滴下した。氷浴をはずし、酢酸ナトリウム(1当量)および無水酢酸(11当量)を一度に加え、混合物を50℃で一晩攪拌した。この混合物は、NaOAcおよびAc₂Oを加えてから30分以内に暗褐色に変わった。DMFを減圧蒸留(60℃)によって除去し、DCM(ジクロロメタン)(150mL)をこの暗褐色混合物に加えた。有機層をNaHCO₃で抽出し(100mL×5回)、MgSO₄で乾燥させ、減圧下で溶媒を除去した。得られた化合物をカラムクロマトグラフィーによって精製した。

【0035】

1,1'--(オクタン-1,8-ジイル)ビス(1H-ピロール-2,5-ジオン)(M1で示される)：無水マレイン酸(14.27g、146mmol)、1,8-オクタンジアミン(10.0g、69.3mmol)、酢酸ナトリウム(1.14g、13.9mmol)および無水酢酸(15.57g、153mmol)を用い、一般的な手順を行った。得られた化合物をカラムクロマトグラフィー(98:2 DCM:EtOAc)によって精製し、生成物を白色固体として得た(5.2g/25%)。

【0036】

1,1'--(シクロヘキサン-1,3-ジイルビス(メチレン))ビス(1H-ピロール-2,5-ジオン)(M2で示される)：無水マレイン酸(20.59g、210mmol)、1,3-シクロヘキサンビス(メチルアミン)(14.22g、100mmol)、酢酸ナトリウム(1.64g、20mmol)および無水酢酸(22.46g、220mmol)を用い、一般的な手順を行った。得られた化合物をカラムクロマトグラフィー(98:2 DCM:EtOAc)によって精製し、生成物を白色固体として得た(3.55g/12%)。

【0037】

1,1'--(1,3-フェニレンビス(メチレン))ビス(1H-ピロール-2,5-ジオン)(M3で示される)：無水マレイン酸(20.59g、210mmol)、m-キシリレンジアミン(13.62g、100mmol)、酢酸ナトリウム(1.64g、20mmol)および無水酢酸(22.46g、220mmol)を用い、一般的な手順を行った。得られた化合物をカラムクロマトグラフィー(97:3 DCM:EtOAc)によって精製し、生成物を白色固体として得た(6.51g/22%)。

【0038】

1,1'--(エタン-1,2-ジイルビス(オキシ))ビス(エタン-2,1-ジイル)ビス(1H-ピロール-2,5-ジオン)(M4で示される)：無水マレイン酸(13.23g、135mmol)、2,2'--(エチレンジオキシ)ビス(エチルアミン)(10.0g、67.5mmol)、酢酸ナトリウム(1.11g、13.5mmol)および無水酢酸(15.15g、148mmol)を用い、一般的な手順を行った。得られた化合物をカラムクロマトグラフィー(95:5 DCM:EtOAc)によって精製し、生成物を白色固体として得た(4.5g/22%)。

10

20

30

40

50

【0039】

1,1',1''-(ニトリロトリス(エタン-2,1-ジイル))トリス(1H-ピロール-2,5-ジオン)(M5で示される):500mL丸底フラスコ中、アルゴン下で、無水マレイン酸(20.1g、205当量)を75mLのDMFに溶解した。得られた溶液を氷で冷やし、次いで、トリス(2-アミノエチル)アミン(10.0g、68.4mmol)をDMF(75mL)に溶解したものを約20分かけて滴下した。氷浴をはずし、酢酸ナトリウム(1.68g、20.52mmol)および無水酢酸(23.04g、226mmol)を一度に加え、混合物を50℃で一晩攪拌した。この混合物は、NaOAcおよびAc₂Oを加えてから30分以内に暗褐色に変わった。DMFを減圧蒸留(60℃)によって除去し、DCM(150mL)をこの暗褐色混合物に加えた。有機層をNaHCO₃で抽出し(100mL×5回)、MgSO₄で乾燥させ、減圧下で溶媒を除去した。得られた化合物をカラムクロマトグラフィー(95:5 DCM:EtOAc)によって精製し、淡黄色固体を得た(8.0g、30%)。

【0040】

500mL RBF(丸底フラスコ)に磁気攪拌棒を取り付け、これに1,8-オクタンジアミン(47.9当量)、トリエチルアミン(95.7当量)、DMAP(4-ジメチルアミノピリジン)(1当量)およびDCM(200mL)を加えた。この溶液を氷で冷やし、次いで、塩化フロイル(100当量)をDCM(50mL)に溶解したものを滴下した。氷浴をはずし、混合物を室温で一晩攪拌した。有機層をNaHCO₃で抽出し(100mL×5回)、MgSO₄で乾燥させ、減圧下で溶媒を除去した。得られた化合物をカラムクロマトグラフィーによって精製した。

【0041】

N,N'--(オクタン-1,8-ジイル)ビス(フラン-2-カルボキサミド)(F1で示される):1,8-オクタンジアミン(10.0g、69.3mmol)、トリエチルアミン(14.2g、141mmol)、DMAP(0.17g、1.35mmol)および塩化フロイル(19.0g、146mmol)を用い、一般的な手順を行った。得られた化合物をカラムクロマトグラフィー(98:2 DCM:EtOAc)によって精製し、生成物を白色固体として得た(21.5g/92%)。

【0042】

N,N'--(シクロヘキサン-1,3-ジイルビス(メチレン))ビス(フラン-2-カルボキサミド)(F2で示される):1,3-シクロヘキサンビス(メチルアミン)(10.0g、70.3mmol)、トリエチルアミン(14.2g、141mmol)、ジメチルアミノピリジン(0.17g、1.41mmol)および塩化フロイル(19.0g、146mmol)を用い、一般的な手順を行った。得られた化合物をカラムクロマトグラフィー(95:5 DCM:EtOAc)によって精製し、生成物を白色固体として得た(3.5g/15%)。

【0043】

N,N'--(1,3-フェニレンビス(メチレン))ビス(フラン-2-カルボキサミド)(F3で示される):m-キシリレンジアミン(10.0g、73.4mmol)、トリエチルアミン(14.9g、147mmol)、ジメチルアミノピリジン(0.17g、1.41mmol)および塩化フロイル(20.13g、154mmol)を用い、一般的な手順を行った。得られた化合物をカラムクロマトグラフィー(95:5 DCM:EtOAc)によって精製し、生成物を白色固体として得た(21.8g/92%)。

【0044】

N,N'-(-(エタン-1,2-ジイルビス(オキシ))ビス(エタン-2,1-ジイル))ビス(フラン-2-カルボキサミド)(F4で示される):2,2'-(エチレンジオキシ)ビス(エチルアミン)(10.0g、67.5mmol)、トリエチルアミン(13.66g、135mmol)、ジメチルアミノピリジン(0.17g、1.41mmol)および塩化フロイル(18.5g、142mmol)を用い、一般的な手順を行った。得られた化合物をカラムクロマトグラフィー(95:5 DCM:EtOAc)に

よって精製し、生成物を白色固体として得た(10.9g / 48%)。

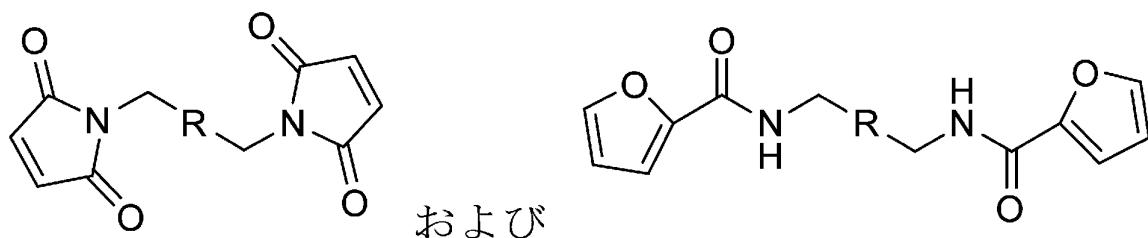
【0045】

N, N', N'' - (ニトリロトリス(エタン-2,1-ジイル))トリス(フラン-2-カルボキサミド)(F5で示される): 500mL RBFに、アルゴン下、1,8-オクタジアミン(10.0g、68.4mmol)、トリエチルアミン(20.76g、205mmol)、DMAP(0.68g、20.5mmol)およびDCM(350mL)を加えた。得られた溶液を氷で冷やし、次いで、塩化フロイル(27.7g、212mmol)をDCM(150mL)に溶かしたものを滴下した。氷浴をはずし、混合物を室温で一晩攪拌した。有機層をNaHCO₃で抽出し(100mL × 5回)、MgSO₄で乾燥させ、減圧下で溶媒を除去した。得られた化合物をカラムクロマトグラフィー(10:99:1 DCM:EtOAc)によって精製し、白色固体を得た(16.1g、82%)。

【0046】

以下の構造であらわされる上のように調製したビスマレイミドM1~M4およびビスフランF1~F4を作成し、ここで、Rの連結基Rは、以下に示されるように変えられる。

【化6】



10

20

【表1】

化合物	R
M1、F1	
M2、F2	
M3、F3	
M4、F4	

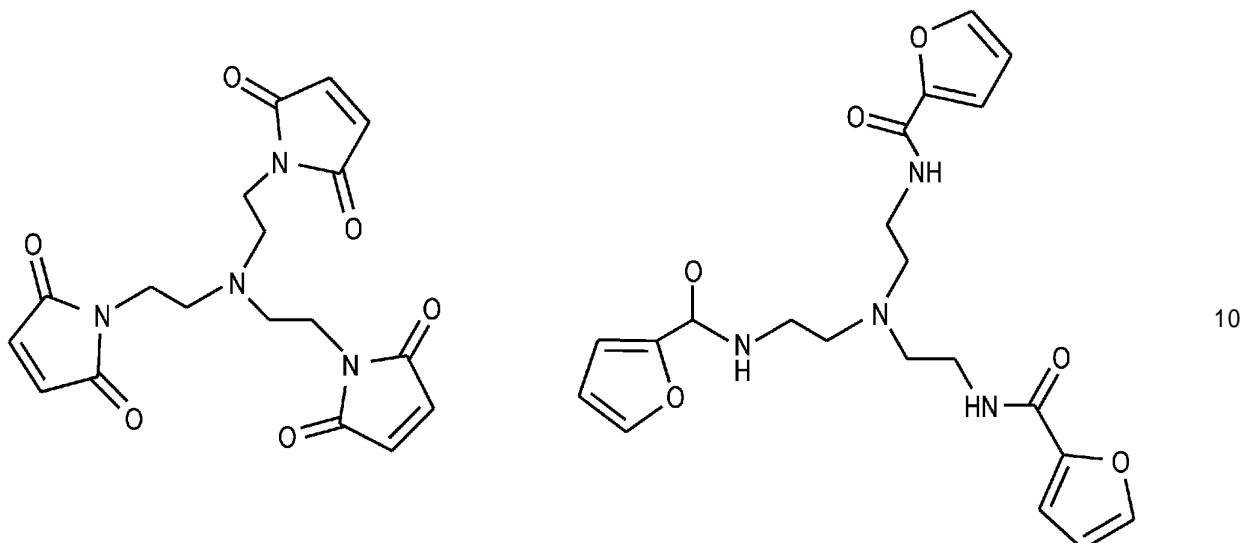
30

40

【0047】

三方晶系マレイミドM5および三方晶系フランF5は、以下の構造によってあらわされる。

【化7】



【0048】

(実施例1)

マレイミドM1とフランM1およびマレイミドF1とフランF1の対の混合物を、マレイミドおよびフランをモル基準で約1:1で混合することによって作成した。

20

【0049】

(実施例2～5)

実施例1と同様に、マレイミドとフランの対の混合物(M2およびF2、M3およびF3、M4およびF4、M5およびF5)を、マレイミドおよびそれぞれのフランをモル基準で約1:1で混合することによって作成した。

【0050】

(分析)

実施例1～5のマレイミドおよびフランの対の混合物を、マレイミドおよびそれぞれのフランをモル基準で約1:1で混合することによって作成した。これらのサンプルを以下の試験および分析に使用した。

30

【0051】

この試験は、固体マレイミド／フラン混合物をその融点より高い温度まで加熱すると、非常に低粘度の液体が得られるが、この混合物を冷却すると、ディールスアルダーカップリングが生じ、ポリマーが作成されることが示された。ポリマーを構成要素であるマレイミド／フランの融点より高い温度まで加熱すると、このプロセスが逆行し、低粘度液体が再生する。プロセスの可逆性を¹H NMR分光法およびDSCによって確認した。

【0052】

次いで、混合物をその融点より高い温度まで加熱し、混合物の粘度挙動を測定した。実施例1の混合物を120まで加熱し、実施例2の混合物を190まで加熱し、実施例3の混合物を150まで加熱し、実施例4の混合物を90まで加熱した。TA Instrumentsによって入手可能なAR 2000粘度計を用いて粘度を測定した。25mmプレートアセンブリを用い、ギャップ幅を200μmに設定し、100s⁻¹で25分間かけて測定を行った。結果を図1Aおよび図1Bに示し、図1Bは、図1Aの一部の拡大図である。実施例3および実施例4の混合物のダイラタント挙動は、溶融に必要な温度より高い温度およびこれらの特定の混合物の粘度測定に起因するものであると考えられ、不可逆な架橋反応を生じた。

40

【0053】

無希釈の溶融したモノマー混合物のサンプルを用いてポリマー膜をキャスト成型し、ポリマー膜を冷却した。これらの膜について、Hysitron Tribolometer(登録商標)を用いて硬度および弾性率を直接測定した。粉末混合物(約50mg)

50

を鋼鉄サンプル円板（15 mm 直径）に移すことによって、サンプルを調製した。円板を、混合物の融点より約20高い温度にあらかじめ加熱したホットプレート上に置いた。溶融中にあらわれた気泡は、きれいなスパチュラで液体を攪拌することによって除去した。サンプル円板を熱源からはずし、60で保存し、比較的平坦な表面を有する平滑な膜を得た。測定を行う前に、サンプルを室温で1時間かけて平衡状態にした。最大負荷1000 μN を用い、10 - 2 - 10 の負荷関数を使用した（10秒の負荷時間、2秒の保持、および10秒の負荷解除時間）。それぞれのくぼみの間隔が15 μm である3 × 3 の格子中で測定を行った。少なくとも1 mm 離れた3箇所の別個の位置をそれぞれのサンプルスタブで使用した。TriboScan（登録商標）ソフトウェアによって硬度および弾性率を決定し、これらの27個の測定値の平均として報告した。それぞれの測定セットの前後にコントロールサンプル（PMMA、石英）を測定し、測定値が予想値の5%以内であることを確認した。10

【0054】

結果を図2Aおよび図2Bに示し、図2Aは、低下した弾性率を示し、図2Bは、混合物から作られたポリマー膜の硬度を示す。比較的目的で、図2Aおよび図2Bは、Xerox COLORQUBE（登録商標）プリンタで使用する固体インクから作られるポリマー膜の測定値も含み、ポリエステル樹脂を使用し、Xerox DC700機のような従来の複写機およびプリンタで使用するためにトナー粒子を作成した。

【0055】

次に、接着剤の引張強度を測定するために用いられるAmerican Society for Testing and Materials (ASTM) 方法D2095（1996）に基づく方法を用いて付着を測定した。この試験によれば、制御された量のそれぞれの混合物を、2個のあらかじめ加熱したステンレスドエルの間で溶融し、冷却した後、接着剤の引張強度を試験した。このサンプルは、優れた接着剤強度を示し、実施例4の混合物が最もよい性能を与えた。比較のために、市販の膜形成ポリマー（ポリエチレングリコール、Mn = 14000）およびXerox ColorQube（登録商標）プリンタで使用される固体インク、および、Xerox DC700機のような従来の複写機およびプリンタで使用されるトナー粒子を作成するために用いられるポリエステル樹脂に対し、実施例の混合物を試験した。結果を図3に示す。20

【0056】

（実施例6）

実施例4の材料を用いて画像アンダーコートを調製した。この実施例では、第1に、実施例4のモノマーを用いてK-ブルーフを調製し、次いで、Xerox COLORQUBE（登録商標）固体インクを用いて別のK-ブルーフを調製した。固体インクを用いたK-ブルーフを、実施例4のモノマーを用いたK-ブループの上に塗布した。比較のために、別個のK-ブループを固体インクのみを用いて製造した。すべてのK-ブループをコーティング紙（Xerox Digital Color Elite Gloss、120 gsm）の上で製造し、次いで、画像のロバスト性について試験した。3つ指型の丸のみシステムを用いて画像を引っ掻き、Duplo D-590折り曲げ機でページが面するように別のK-ブループをXerox Business 4200（75 gsm）を折り曲げ、折り曲げ時のしわについて評価した。リファレンス画像として固体インクを用い、Site Index Reference (SIR) ランク分けシステムを用いて評価を行った。評価する欠陥について、サンプルを1~5のスケールにランク分けし、ランク1は優れたレベルをあらわし、ランク2は良好なレベルをあらわし、ランク3は境界/許容可能なレベルをあらわし、ランク4は悪いレベルをあらわし、ランク5は、まったく許容できない。結果は以下のとおりであった。3040

【表 2】

	引っ搔き	折りしわ	折ったときの裏移り	布を破片で擦る
実施例4のアンダーコートの上部にある固体インク	3. 5	1. 5	2. 5	3
固体インク	5	5	2. 5	5

10

【図 1 A】

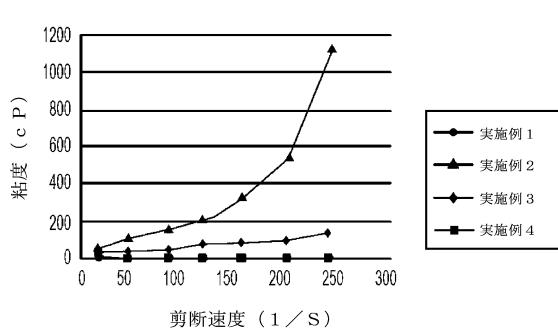


図 1 A

【図 2 A】

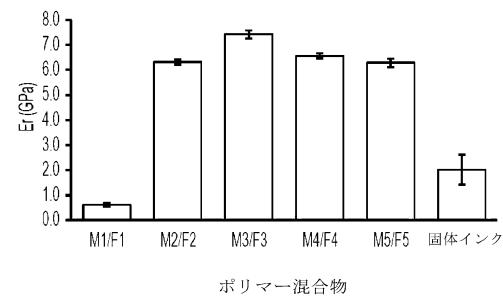


図 2 A

【図 1 B】

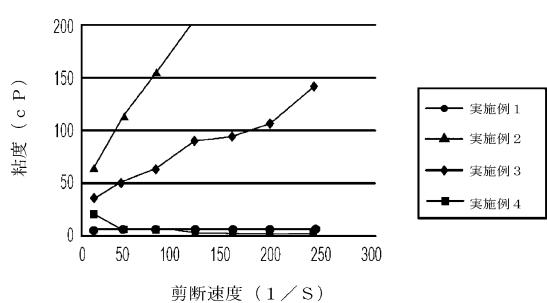


図 1 B

【図 2 B】

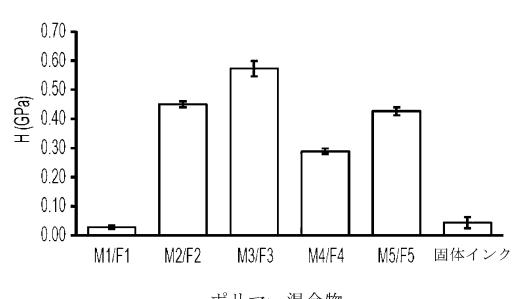


図 2 B

【図3】

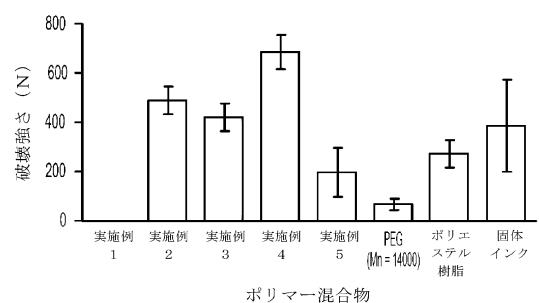


図3

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

B 4 1 J	2/01	5 0 1
B 4 1 J	2/01	1 2 1
C 0 8 G	61/12	

(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 308 ア
パートメント 55エイ

(72)発明者 シー・ジェフリー・アレン

カナダ国 オンタリオ州 エル0アール 2エイチ5 ウォーターダウン ヒースフィールド・ク
レセント 8

(72)発明者 ビビー・イー・エイブラハム

カナダ国 オンタリオ州 エル5エム 7イー2 ミシサガ ファンテイン・パーク・アベニュー
3377

(72)発明者 ソニア・ハッドジデディック

カナダ国 オンタリオ州 エル6エイチ 1ジェイ3 オークビル オークデイル・ドライブ 1
50

審査官 福田 由紀

(56)参考文献 特表2012-530150(JP,A)

特開2006-077102(JP,A)

特開2000-335085(JP,A)

特開平07-061117(JP,A)

特開平11-349877(JP,A)

米国特許第05844020(US,A)

米国特許第05952402(US,A)

米国特許第06042227(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 4 1 M 5 / 0 0 , 5 / 5 0 - 5 / 5 2

B 4 1 J 2 / 0 1 - 2 / 2 1 5

C 0 9 D 1 1 / 0 0 - 1 3 / 0 0