

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5864379号
(P5864379)

(45) 発行日 平成28年2月17日 (2016. 2. 17)

(24) 登録日 平成28年1月8日 (2016. 1. 8)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 D 11/34 (2014. 01)
B 4 1 J 2/01 (2006. 01)C O 9 D 11/34
B 4 1 J 2/01

請求項の数 10 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2012-163444 (P2012-163444)
 (22) 出願日 平成24年7月24日 (2012. 7. 24)
 (65) 公開番号 特開2013-32520 (P2013-32520A)
 (43) 公開日 平成25年2月14日 (2013. 2. 14)
 審査請求日 平成27年7月22日 (2015. 7. 22)
 (31) 優先権主張番号 13/196, 227
 (32) 優先日 平成23年8月2日 (2011. 8. 2)
 (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 コーポレーション
 XEROX CORPORATION
 アメリカ合衆国、コネチカット州 068
 56、ノーウォーク、ビーオーボックス
 4505、グローバー・アヴェニュー 4
 5
 (74) 代理人 110001210
 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所
 (72) 発明者 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶性 trans - 桂皮酸ジエステルとアモルファスイソソルビドオリゴマーとを含有する転相インク

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (a) 結晶性 trans - 桂皮酸ジエステルと、
 (b) イソソルビドおよび二酸のアモルファスオリゴマーとを含む、転相インク。

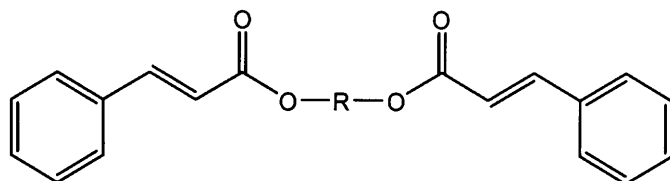
【請求項 2】

着色剤をさらに含む、請求項 1 に記載の転相インク。

【請求項 3】

前記 trans - 桂皮酸ジエステルが以下の式を有し、

【化 1】



式中、R が、

- (a) アルキレン基 (置換および非置換のアルキレン基を含み、ヘテロ原子が、アルキレン基中に存在していてもよく、存在していなくてもよい) ;
 (b) アリーレン基 (置換および非置換のアリーレン基を含み、ヘテロ原子が、アリーレン基中に存在していてもよく、存在していなくてもよい) ;

(c) アリールアルキレン基（置換および非置換のアリールアルキレン基を含み、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いてもよく、存在していなくてもよい）；または

(d) アルキルアリーレン基(置換および非置換のアルキルアリーレン基を含み、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いてもよく、存在していなくてもよい)であり、

2 個以上の置換基が接続して環を形成していてもよい、請求項 1 に記載の転相インク。

【請求項4】

前記trans - 桂皮酸ジエステルが、ブロパン - 1, 3 - trans - シンナメート、ブタン - 1, 4 - trans - シンナメート、ヘキサン - 1, 6 - trans - シンナメート、trans - シクロヘキサン - 1, 4 - ジメタノール - trans - シンナメート、para - フェニル 1, 4 - ジメタノール - trans - シンナメート、ビス(ヒドロキシメチル)フラン - trans - 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 - trans - シンナメート、またはこれらの混合物である、請求項1に記載の転相インク。

【請求項5】

前記trans-桂皮酸ジエステルが、転相インク中に、転相インクの65～95重量
%の量で存在する、請求項1に記載の転相インク。

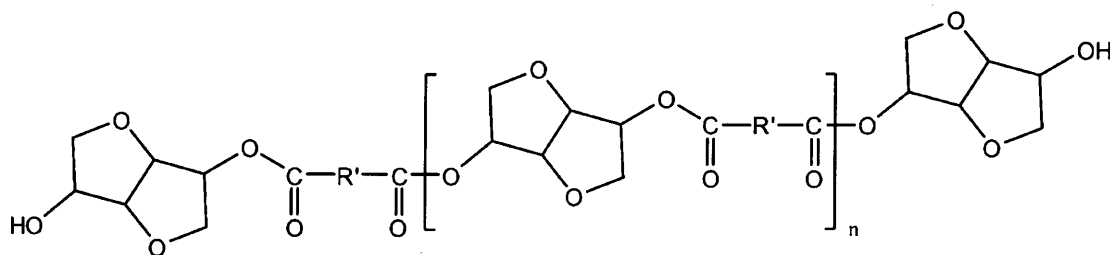
【請求項 6】

(a) 結晶性 *trans*-桂皮酸ジエステルと、

(b) イソソルビドおよび二酸のアモルファスオリゴマーを含む、転相インクであつて、

前記アモルファスオリゴマーが、以下の式を有し、

【化 2】



式中、 R' が、

(a) アルキレン基（置換および非置換のアルキレン基を含み、ヘテロ原子が、アルキレン基中に存在していてもよく、存在していなくてもよい）；

(b) アリーレン基（置換および非置換のアリーレン基を含み、ヘテロ原子が、アリーレン基中に存在していてもよく、存在していなくてもよい）；

(c) アリールアルキレン基（置換および非置換のアリールアルキレン基を含み、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いてもよく、存在していなくてもよい）；または

(d) アルキルアリーレン基(置換および非置換のアルキルアリーレン基を含み、ヘテロ原子が、アルキルアリーレン基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いてもよく、存在していなくてもよい)であり、

2 個以上の置換基が接続して環を形成していてもよく、

n が、 2 ~ 1 0 である、 転相インク。

【請求項 7】

前記アモルファスオリゴマーが、イソソルビド - コハク酸オリゴマー、イソソルビド - イタコン酸オリゴマー、イソソルビド - 酒石酸オリゴマー、イソソルビド - リンゴ酸オリゴマー、またはこれらの混合物である、請求項 1 に記載の転相インク。

【請求項 8】

前記アモルファスオリゴマーは、転相インク中、転相インクの5 ~ 35重量%の量で存在する、請求項6に記載の転相インク。

【請求項9】

硬度値が少なくとも70である、請求項1に記載の転相インク。

【請求項10】

結晶化温度が、示差走査熱分析法によって測定した場合、65 ~ 150 である、請求項1に記載の転相インク。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、結晶性 *trans*-桂皮酸ジエステルとアモルファスイソソルビドオリゴマーとを含有する転相インクに関する。

【背景技術】

【0002】

既知の転相インクは、一般的に、結晶性ワックスや、溶融した液体状態から固体状態に鋭敏かつ迅速に相転移可能な他の材料のような要素を含有する。しかし、多くの既知の転相インクは、コーティングされた紙基材への接着性が悪いという欠点があり、そのため、耐引っかき性が悪く、画像の堅牢性が悪く、硬く脆い性質をもち、書類を折りたたむときに「紙の折りたたみ」性能が悪い（例えば、画像に亀裂および折り目が生じる）、書類の裏移りが起こる。さらに、これらのインク要素は非極性であるため、一般的に市販されている染料および顔料との相溶性に問題があることが多く、インク担持剤への溶解性または分散性を良好にし、着色剤の分解または着色剤の移動を防ぐ長期間熱安定性が良好な、高価で特注の着色剤が必要である。さらに、多くの既知の転相インクから作られた印刷物には、ペンで書くことができない。

【0003】

また、顧客は、生物由来であるか、または少なくとも部分的に再生可能な資源に由来する材料の需要を生み出している。エネルギー政策および環境政策、揮発性油の価格上昇、地球の化石資源がみるみる枯渇していることに対する公共/政治的な意識から、生物材料から誘導される持続可能な材料を発見する必要性がでてきた。生物系の再生可能な原料を用いることによって、製造業者は、カーボンフットプリントを減らし、ゼロカーボンまたはカーボンニュートラルフットプリントに移行することができる。生物由来ポリマーは、特定のエネルギーおよび排出量の節約という観点でも非常に魅力的である。生物由来の原料を用いることによって、埋め立てにまわるプラスチックの量を減らし、国内農業の新しい収入源を与え、不安定な領域から輸入される石油に頼ることに関連する経済的な危険および不確実性を減らすことができる。

【0004】

したがって、この目的に既知の材料およびプロセスが適しているものの、改良された転相インクが必要である。それに加え、溶融した液体状態から固体状態に鋭敏かつ迅速に相転移を示す転相インクが必要である。さらに、コーティングされた紙基材への接着性が良好な転相インクが必要である。さらに、良好な耐引っかき性を示す転相インクが必要である。また、良好なインク堅牢性を示す転相インクが必要である。それに加え、書類が折りたたまれたときに良好な「紙の折りたたみ」性能を示し、画像の亀裂および折り目を減らす転相インクが必要である。さらに、書類への裏移り性能が良好な転相インクが必要である。さらに、市販の着色剤との相溶性が良好な転相インクが必要である。それに加え、生物由来または再生可能な資源に少なくとも部分的に由来する少なくともある種の材料を含有する転相インクも依然として必要である。さらに、望ましくは低コストで調製することが可能な転相インクも依然として必要である。さらに、ペンで書くことができる印刷物を生成する転相インクも依然として必要である。また、ある程度生分解性の要素を含有する転相インクも必要である。

【発明の概要】

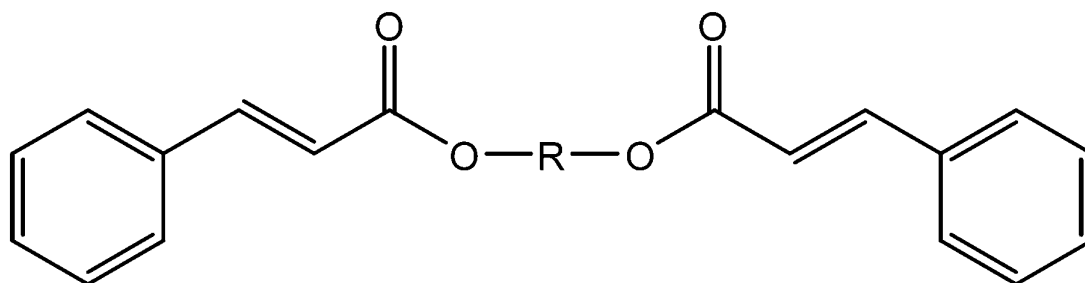
【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 5 】

本明細書には、(a)結晶性trans-桂皮酸ジエステルと、(b)イソソルビドおよび二酸のアモルファスオリゴマーとを含む転相インクが開示される。また、本明細書には、(1)(a)インク担持体の約65～約95重量%の量の結晶性trans-桂皮酸ジエステル、(b)インク担持体の約5～約35重量%の量のイソソルビドおよび二酸のアモルファスオリゴマーを含むインク担持体と、(2)着色剤とを含む転相インクも開示される。さらに、本明細書には、(1)(a)以下の式の結晶性trans-桂皮酸ジエステル

【化 1】

10

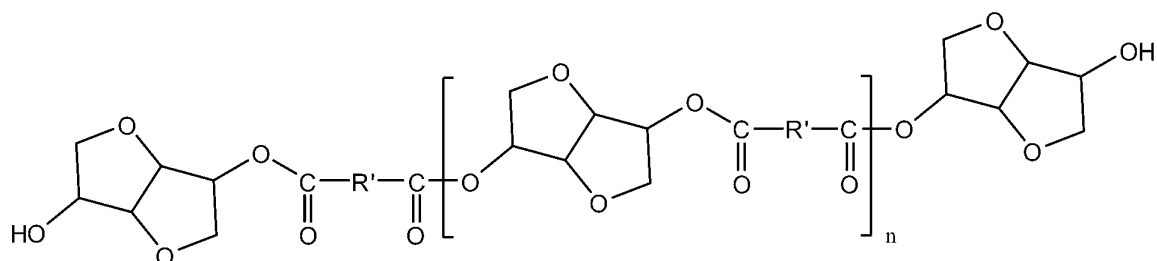


20

(式中、Rは、(i)アルキレン基(置換および非置換のアルキレン基を含み、ヘテロ原子が、アルキレン基中に存在していてもよく、存在していなくてもよい)；(ii)アリーレン基(置換および非置換のアリーレン基を含み、ヘテロ原子が、アリーレン基中に存在していてもよく、存在していなくてもよい)；(iii)アリールアルキレン基(置換および非置換のアリールアルキレン基を含み、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いてもよく、存在していなくてもよい)；または(iv)アルキルアリーレン基(置換および非置換のアルキルアリーレン基を含み、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いてもよく、存在していなくてもよい)であり、ここで、2個以上の置換基が接続して環を形成していてもよい)；および(b)以下の式を有する、イソソルビドおよび二酸のアモルファスオリゴマー

【化 2】

30



40

(式中、R'は、(i)アルキレン基(置換および非置換のアルキレン基を含み、ヘテロ原子が、アルキレン基中に存在していてもよく、存在していなくてもよい)、(ii)アリーレン基(置換および非置換のアリーレン基を含み、ヘテロ原子が、アリーレン基中に存在していてもよく、存在していなくてもよい)；(iii)アリアルアルキレン基(置換および非置換のアリアルアルキレン基を含み、ヘテロ原子が、アリアルアルキレン基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いてもよく、存在していなくてもよい)；または、(iv)アルキルアリーレン基(置換および非置換のアル

50

キルアリーレン基を含み、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いてもよく、存在していなくてもよい）であり、2個以上の置換基が結合して環を形成していてもよく、 n は、約2～約10である）を含むインク担持体と、(2)着色剤とを含む転相インクが開示される。

【発明を実施するための形態】

【0006】

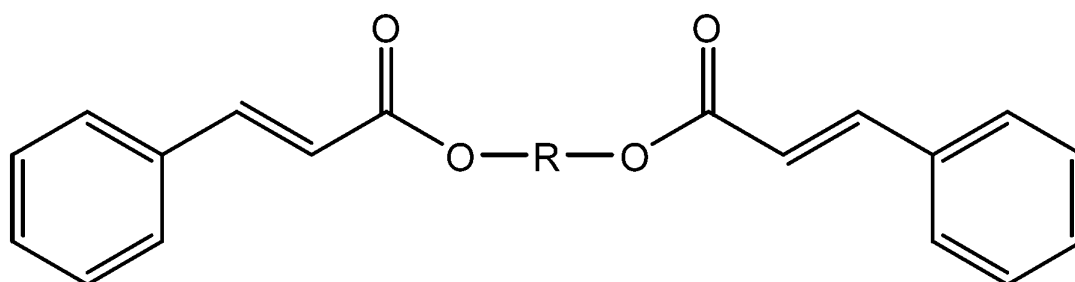
本明細書に開示するインクは、*trans*-桂皮酸から誘導される結晶性ジエステルを含有する。*trans*-桂皮酸は、桂皮油、またはバルサム（例えば、エゴノキまたはシアバター）中に見いだされる天然材料である。*trans*-桂皮酸は、フェニルアラニンアンモニア-リアーゼ酵素を用い、天然アミノ酸フェニルアラニンから誘導されてもよい。

10

【0007】

適切な*trans*-桂皮酸ジエステルの例としては、（限定されないが）以下の式を有するもの

【化3】



20

が挙げられ、式中、 R は、(1)アルキレン基（直鎖、分枝鎖、飽和、不飽和、環状、置換および非置換のアルキレン基を含み、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、アルキレン基中に存在していてもよく、存在していなくてもよく、一実施形態では、少なくとも約2個の炭素原子を含み、別の実施形態では、少なくとも約3個の炭素原子を含み、さらに別の実施形態では、少なくとも約4個の炭素原子を含み、一実施形態では、約20個以下の炭素原子を含み、別の実施形態では、約10個以下の炭素原子を含み、さらに別の実施形態では、約8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いてもよい）、(2)アリーレン基（置換および非置換のアリーレン基を含み、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、アリーレン基中に存在していてもよく、存在していなくてもよく、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7個の炭素原子を含み、さらに別の実施形態では、少なくとも約8個の炭素原子を含み、一実施形態では、約20個以下の炭素原子を含み、別の実施形態では、約18個以下の炭素原子を含み、さらに別の実施形態では、約16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いてもよい）、例えば、フェニレンなど、(3)アリールアルキレン基（置換および非置換のアリールアルキレン基を含み、アリールアルキレン基のアルキル部分は、直鎖、分枝鎖、飽和、不飽和および/または環状であってもよく、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いてもよく、一実施形態では、少なくとも約7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、さらに別の実施形態では少なくとも約9個の炭素原子を含み、一実施形態では、約20個以下の炭素原子を含み、別の実施形態では、約18個以下の炭素原子を含み、さらに別の実施形態では約16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いてもよい）、例えば、ベンジレンなど、または、(4)アルキル

30

40

50

アリーレン基（置換および非置換のアルキルアリーレン基を含み、アルキルアリーレン基のアルキル部分が、直鎖、分枝鎖、飽和、不飽和および／または環状であってもよく、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いてもよく、一実施形態では、少なくとも約 7 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、さらに別の実施形態では、少なくとも約 9 個の炭素原子を含み、一実施形態では、約 20 個以下の炭素原子を含み、別の実施形態では、約 18 個以下の炭素原子を含み、さらに別の実施形態では、約 16 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いてもよい）、例えば、トリレンなどであり、ここで、置換アルキレン基、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の置換基の上の置換基は、（限定されないが）、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、サルフェート基、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、イソチオシアネート基、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であってもよく、2 個以上の置換基が結合して環を形成していてもよい。

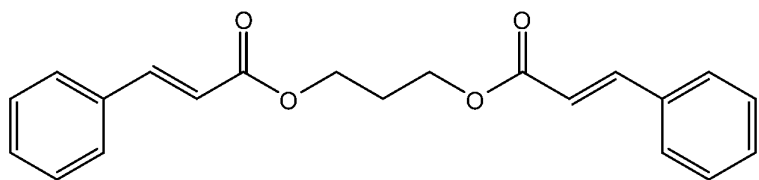
10

【0008】

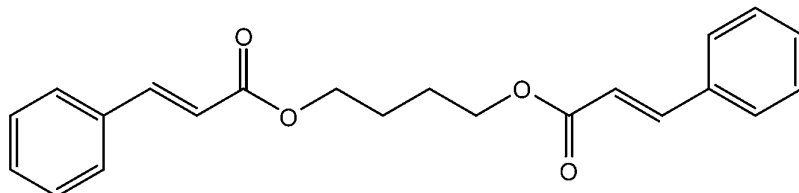
適切な *trans* - 桂皮酸から誘導されるジエステルの特定の例としては、（限定されないが）以下の式のプロパン - 1, 3 - *trans* - シンナメート

20

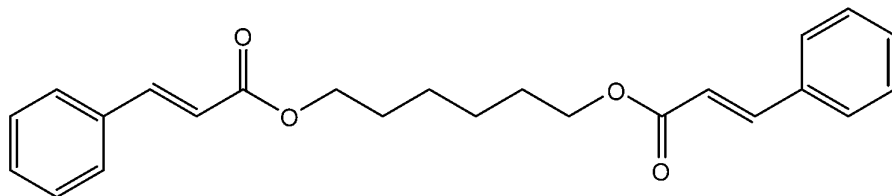
【化 4】



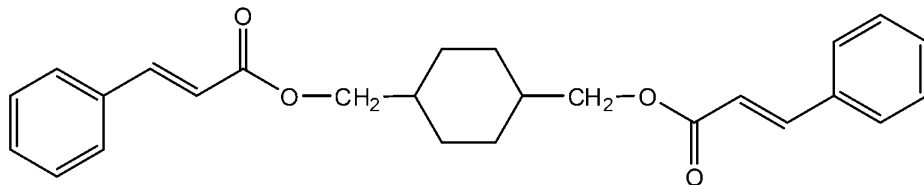
以下の式のブタン-1, 4-*trans*-シンナメート



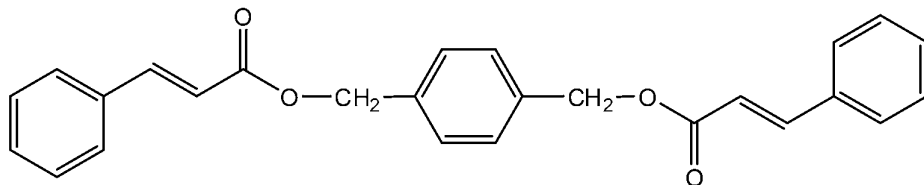
以下の式のヘキサン-1, 6-*trans*-シンナメート



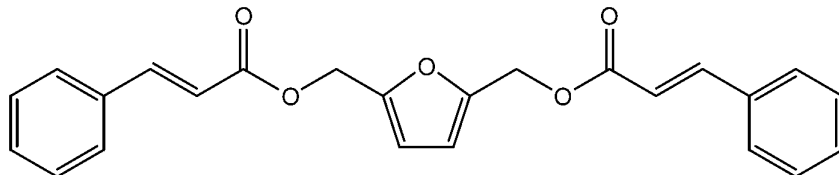
以下の式の*trans*-シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール-*trans*-シンナメート



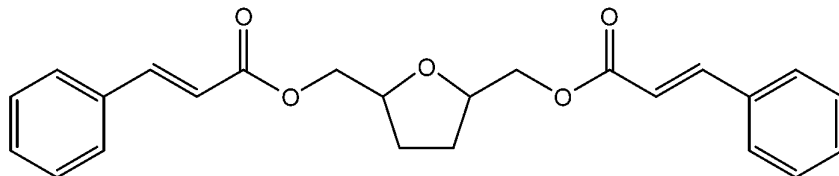
以下の式の*para*-フェニル 1, 4-ジメタノール-*trans*-シンナメート



以下の式のビス(ヒドロキシメチル)フラン-*trans*-シンナメート



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-*trans*-シンナメート



など、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0009】

ある特定の実施形態では、ジオールは、生物由来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。生成物が石油由来であるか、再生可能な資源由来であるかを¹⁴C放射性炭素年代測定法によって調べることができる。石油由来の生成物は、再生可能な資源に由来する生成物では非常に最近または現在の放射性炭素値を有するのに対し、数百万年

10

20

30

40

50

のかなり大きな¹⁴C放射性炭素年代測定値を有するだろう。適切な生物由来のジオールの例としては、限定されないが、1,4-ブタンジオール、1,3-プロパンジオールなどが挙げられ、これらは、糖類から得ることができる。この様式で、trans-桂皮酸ジエステル材料全体を生物由来であるように、または「環境に優しい」ように選択することができる。

【0010】

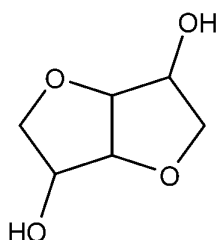
trans-桂皮酸ジエステルは、インク担持体中、任意の望ましい量または有効な量で存在し、一実施形態では、少なくとも65重量%、別の実施形態では、少なくとも約70重量%、さらに別の実施形態では、少なくとも約75重量%、一実施形態では、約95重量%以下、別の実施形態では、約90重量%以下、さらに別の実施形態では、約85重量%以下の量で存在するが、この量は、これらの範囲からはずれていてもよい。

10

【0011】

本明細書に開示するインクは、イソソルビドおよび二酸のアモルファスオリゴマーも含有している。トウモロコシや小麦のような植物の糖およびデンプンから誘導される天然材料である以下の式を有するイソソルビド

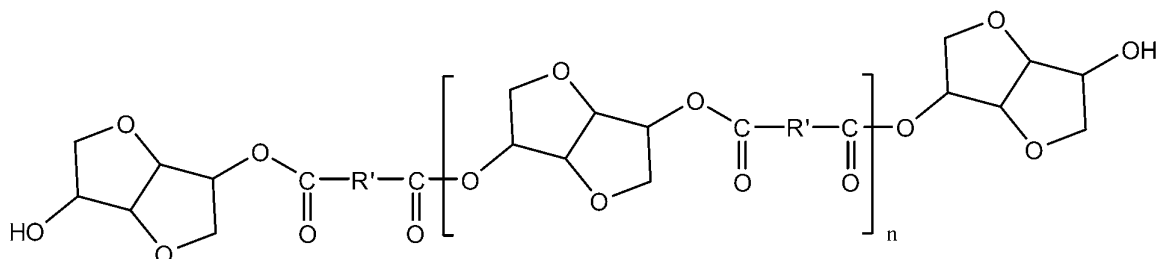
【化5】



20

を、式 $\text{HOOC}-\text{R}'-\text{COOH}$ の二酸と反応させ、本明細書に開示するインクに入れるのに適した以下の式のオリゴマー

【化6】



30

を生成し、式中、 n は、一実施形態では、少なくとも約2、別の実施形態では、少なくとも約3、一実施形態では、約10以下、別の実施形態では、約8の整数であるが、 n の値は、これらの範囲からはずれていてもよく、 R' は、(1)アルキレン基(直鎖、分枝鎖、飽和、不飽和、環状、置換および非置換のアルキレン基を含み、ヘテロ原子(例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素など)がアルキレン基中に存在していてもよく、存在していなくてもよく、一実施形態では、少なくとも約2個の炭素原子を含み、一実施形態では、約10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いてもよい)、(2)アリーレン基(置換および非置換のアリーレン基を含み、ヘテロ原子(例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素など)がアリーレン基中に存在していてもよく、存在していなくてもよく、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7個の炭素原子を含み、さらに別の実施形態では、少なくとも約8個の炭素原子を含み、一実施形態では、約20個以下の炭素原子を含み、別の実施形態では、約18個以下の炭素原子を含み、さらに別の実施形態では、約16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いてもよい)、例えば、フェニレンなど、(3)アリーラルキレン基(置換および非置換のアリ

40

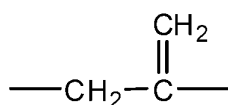
50

ールアルキレン基を含み、アリアルアルキレン基のアルキル部分は、直鎖、分枝鎖、飽和、不飽和および/または環状であってもよく、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基のアルキル部分およびアリアル部分のうち、片方または両方に存在していてもよく、存在していなくてもよく、一実施形態では、少なくとも約7個の炭素原子を含み、一実施形態では、約20個以下の炭素原子を含み、別の実施形態では、約18個以下の炭素原子を含み、さらに別の実施形態では、約16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いてもよい）、例えば、ベンジレンなど、または(4)アルキルアリーレン基（置換および非置換のアルキルアリーレン基を含み、アルキルアリーレン基のアルキル部分は、直鎖、分枝鎖、飽和、不飽和および/または環状であってもよく、ヘテロ原子（例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素など）は、アルキルアリーレン基のアルキル部分およびアリアル部分のうち、片方または両方に存在していてもよく、存在していなくてもよく、一実施形態では、少なくとも約7個の炭素原子を含み、一実施形態では、約20個以下の炭素原子を含み、別の実施形態では、約18個以下の炭素原子を含み、さらに別の実施形態では、約16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いてもよい）、例えば、トリレンなどであり、置換アルキレン基、アリーレン基、アリアルアルキレン基およびアルキルアリーレン基の置換基上の置換基は、（限定されないが）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、サルフェート基、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、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基、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であってもよく、2個以上の置換基が結合して環を形成していてもよい。

【0012】

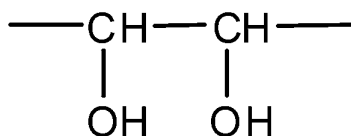
適切なイソソルビドオリゴマーの特定の例としては、イタコン酸を含むもの（ここで、R'は、

【化7】



である）、コハク酸を含むもの（R'は、 $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{---}$ である）、酒石酸を含むもの（R'は、

【化8】



である）など、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0013】

ある特定の実施形態では、二酸は、生物由来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。適切な生物由来の二酸の例としては、限定されないが、コハク酸、イタコン酸、アゼライン酸などが挙げられ、これらは農業資源および森林資源から誘導される。この様式で、イソソルビドオリゴマー材料全体が生物由来であるか、または「環境に優しい」ように選択することができる。

【 0 0 1 4 】

イソソルビドのオリゴマーは、インク担持体中に任意の望ましい量または有効な量で存在し、一実施形態では、少なくとも約 5 重量%、別の実施形態では、少なくとも約 10 重量%、さらに別の実施形態では、少なくとも約 15 重量%、一実施形態では、約 35 重量%以下、別の実施形態では、約 30 重量%以下、さらに別の実施形態では、約 28 重量%以下の量で存在するが、この量はこれらの範囲からはずれていてもよい。

【 0 0 1 5 】

さらなる任意要素（例えば、粘度調整剤）がインク担持体に含まれていてもよく、例えば、ソルビタントリスチアレートエステル、例えば、C r o d a から入手可能な S P A N 6 5 が、インク担持体中に、一実施形態では、少なくとも約 0.5 重量%、別の実施形態では、少なくとも約 1 重量%、さらに別の実施形態では、少なくとも約 1.5 重量%、一実施形態では、約 15 重量%以下、別の実施形態では、約 10 重量%以下、さらに別の実施形態では、約 8 重量%以下の量で含まれていてもよいが、この量は、これらの範囲からはずれていてもよい。

【 0 0 1 6 】

インク担持体は、転相インク中、任意の望ましい量または有効な量で存在し、一実施形態では、インクの少なくとも約 0.1 重量%、別の実施形態では、少なくとも約 50 重量%、さらに別の実施形態では、少なくとも約 90 重量%、一実施形態では、約 99 重量%以下、別の実施形態では、約 98 重量%以下、さらに別の実施形態では、約 95 重量%以下の量で存在するが、この量は、これらの範囲からはずれていてもよい。

【 0 0 1 7 】

インク担持剤内容物の供給源を注意深く選択することによって、インク担持剤は、生物由来の再生可能な内容物（B R C）の量を多くすることができる。イソソルビドは、100% B R C であり、これと反応してオリゴマーを生成することができる多くの酸（例えば、コハク酸、イタコン酸、アゼライン酸）は、100% B R C である。t r a n s - 桂皮酸は、B R C 源を特定することができるのであれば、100% B R C になる可能性がある材料である。現在、t r a n s - 桂皮酸は、合成プロセスによって製造される。天然アミノ酸フェニルアラニンからこの物質を製造する試みがある。このプロセスがうまくいけば、生物的に再生可能な t r a n s - 桂皮酸の供給源となるだろう。この物質とエステルを形成する多くのジオール（例えば、1, 4 - ブタンジオール、1, 3 - プロパンジオール、2, 3 - ブタンジオール）は、糖類から得られ、したがって、100% B R C であり、したがって、これらの材料は、100% B R C である。したがって、一実施形態では、インク担持体（着色剤や、酸化防止剤などのような他の少量添加剤以外のインク部分と定義される）は、B R C が少なくとも約 10%、別の実施形態では、少なくとも約 20%、さらに別の実施形態では、少なくとも約 30% であるが、この量は、これらの範囲からはずれていてもよい。

【 0 0 1 8 】

それに加え、結晶性 t r a n s - 桂皮酸ジエステルも、イソソルビドのアモルファスオリゴマーも、両方ともエステルであり、これらは、容易に生分解可能であることが知られている物質群であり、本明細書に開示するインクの「環境に優しい」性質をさらに高める。

【 0 0 1 9 】

インク組成物は、着色剤も含有している。着色剤としては、染料、顔料、これらの混合物などが挙げられる。

【 0 0 2 0 】

減法三原色以外の他のインクの色は、転相印刷を用いる郵便消印、工業用マーキング、ラベリングのような用途に望ましい場合があり、このインクを、これらの需要に応用することができる。さらに、赤外線（I R）または紫外線（U V）を吸収する染料を、製品の「目に見えない」コード化またはマーキングのような用途で使用するためにインクに組み込むこともできる。このような赤外線または紫外線を吸収する染料は、例えば、米国特許

10

20

30

40

50

第5,378,574号、米国特許第5,146,087号、米国特許第5,145,518号、米国特許第5,543,177号、米国特許第5,225,900号、米国特許第5,301,044号、米国特許第5,286,286号、米国特許第5,275,647号、米国特許第5,208,630号、米国特許第5,202,265号、米国特許第5,271,764号、米国特許第5,256,193号、米国特許第5,385,803号、米国特許第5,554,480号に開示されている。

【0021】

着色剤は、望ましい色または色相を得るのに望ましい任意の量または有効な量で存在し、一実施形態では、インクの少なくとも約0.1重量%、別の実施形態では、少なくとも約0.2重量%、一実施形態では、約15重量%以下、別の実施形態では、約8重量%以下の量で存在するが、この量は、これらの範囲からはずれていてもよい。

10

【0022】

インクは、場合により、酸化防止剤も含有していてもよい。インク組成物の任意要素の酸化防止剤は、画像が酸化するのを防ぎ、さらに、インク調製プロセスの加熱部分の間にインク要素が酸化するのを防ぐ。適切な酸化防止剤の特定の例としては、NAUGUARD(登録商標)524、NAUGUARD(登録商標)445、NAUGUARD(登録商標)76、NAUGUARD(登録商標)512(Uniroyal Chemical Company(オックスフォード、CT)から市販)、IRGANOX(登録商標)1010(BASFから市販)などが挙げられる。任意要素の酸化防止剤が存在する場合、この酸化防止剤は、インク中に任意の望ましい量または有効な量で存在し、一実施形態では、インクの少なくとも約0.01重量%、別の実施形態では、少なくとも約0.05重量%、さらに別の実施形態では、少なくとも約0.1重量%、さらになお別の実施形態では、少なくとも約1重量%、一実施形態では、約20重量%以下、別の実施形態では、約5重量%以下、さらに別の実施形態では、約3重量%以下の量で存在するが、この量は、これらの範囲からはずれていてもよい。

20

【0023】

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、インク成分を混合した後、一実施形態では、少なくとも約100、一実施形態では、約140以下の温度まで加熱し(この温度は、これらの範囲からはずれていてもよい)、均質なインク組成物が得られるまで攪拌し、次いで、インクを周囲温度(典型的には、約20~約25)まで冷却してもよい。インクは、周囲温度で固体である。特定の実施形態では、作成プロセス中、熔融状態のインクを型に注ぎ、次いで、冷却して固化させ、インクスティックを作成する。

30

【0024】

インク組成物は、一実施形態では、ピーク融点が約65以上、別の実施形態では、約66以上、さらに別の実施形態では、約67以上であり、融点が、一実施形態では、約150以下、別の実施形態では、約140以下、さらに別の実施形態では、約130以下の温度であるが、ピーク融点は、これらの範囲からはずれていてもよい。

【0025】

インク組成物は、一実施形態では、ピーク結晶化温度が約65以上、別の実施形態では、約66以上、さらに別の実施形態では、約67以上であり、ピーク結晶化温度が、一実施形態では、約150以下、別の実施形態では、約140以下、さらに別の実施形態では、約130以下であるが、ピーク結晶化温度は、これらの範囲からはずれていてもよい。

40

【0026】

融点および結晶化温度は、Q1000 Differential Scanning Calorimeter(TA Instruments)を用い、-50から200、次いで-50までを10/分の速度で、中点値を用いて測定することができる。

【0027】

50

インク組成物は、一般的に、吐出温度（一実施形態では、約75以上、別の実施形態では、約85以上、さらに別の実施形態では、約95以上、一実施形態では、約150以下、別の実施形態では、約140以下であるが、吐出温度は、これらの範囲からはずれていてもよい）での熔融粘度が、一実施形態では、約30センチポイズ以下、別の実施形態では、約20センチポイズ以下、さらに別の実施形態では、約15センチポイズ以下、一実施形態では、約2センチポイズ以上、別の実施形態では、約5センチポイズ以上、さらに別の実施形態では、約7センチポイズ以上であるが、熔融粘度は、これらの範囲からはずれていてもよい。別の特定の実施形態では、約120、130および/または140でのインクの粘度は、約7～約15センチポイズである。

【0028】

10

本明細書に開示するインクは、PTC（登録商標）Durometer Model PS 6400-0-29001（Pacific Transducer Corp.（ロサンゼルス）から入手可能）に、標準負荷1kgを加えたModel 476 Standを取り付けて約25で測定した硬度値が、一実施形態では、少なくとも約65、別の実施形態では、少なくとも約68、さらに別の実施形態では、少なくとも約70であるが、この値は、これらの範囲からはずれていてもよい。

【0029】

特定の実施形態では、固体インク組成物を、直接印刷するインクジェットプロセスのための装置で使うことができ、この場合、熔融したインクの液滴を記録基材の上に画像の模様になるように吐出し、この場合の記録基材は、例えば、ダイレクト・トゥー・ペーパー用途の最終的な記録基材であるが、基材は紙に限定されない。基材は、任意の適切な材料、例えば、紙、厚紙、布地、透明物、プラスチック、ガラス、木材などであってもよい。直接印刷プロセスは、例えば、米国特許第5,195,430号にも開示されている。

20

【0030】

または、このインクを間接的な（オフセット）印刷インクジェット用途で使うことができ、熔融インクの液滴を、記録基材の上に画像の模様になるように吐出し、この場合の記録基材は、中間転写体であり、次いで、画像の模様になったインクを、中間転写体から最終的な記録基材に転写する。オフセット印刷プロセスまたは間接印刷プロセスは、例えば、米国特許第5,389,958号に開示されている。

30

【0031】

任意の適切な基材または記録シートを用いてもよく、普通紙（例えば、XEROX（登録商標）4200紙、XEROX（登録商標）Image Series紙、Courtland 4024 DP紙、罫線入りノートの紙、ボンド紙、シリカでコーティングされた紙（例えば、Sharp Company製シリカでコーティングされた紙、Jujo紙、HAMMERMILL LASERPRINT（登録商標）紙、Xerox Digital Color Elite Gloss（DCEG）、Xerox DURAPAPERなど）、透明材料、布地、繊維製品、プラスチック、ポリマーフィルム、無機基材、例えば、金属および木材などが挙げられる。

【0032】

40

他の意味であると示されない限り、すべての部およびパーセントは重量基準である。以下の実施例において、融点は、温度を上げつつ測定し、結晶化温度は、温度を下げつつ測定し、その中点値を報告した。DSCによって測定した温度は、TA Instruments製のQ1000 DSCを用い、-20から150、次いで-20まで10/分の速度で測定したものであった。レオロジーによって測定した温度は、RFS3歪み制御型Rheometer（TA Instruments）にPeltier加熱板を取り付け、25mm平行板を用いて測定した。使用した方法は、高温から低温まで温度を5刻みで下げ、それぞれの温度間のソーク（平衡）時間120秒、1Hzの一定頻度で測定する温度スイープ法であった。分子量は、Waters 2690 Separation Moduleを用いたゲル透過クロマトグラフィーによって測定した。

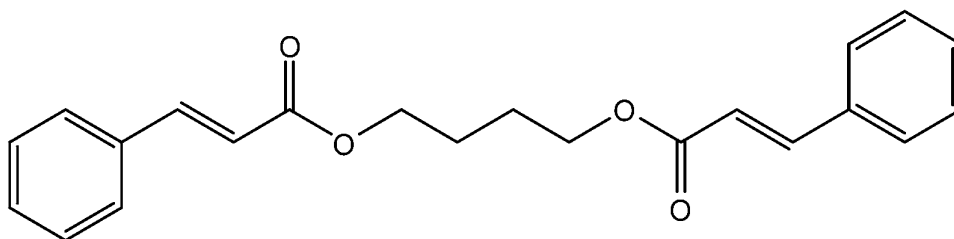
50

【 0 0 3 3 】

(実施例 I)

(ブタン - 1 , 4 - t r a n s - シンナメートの合成)

【 化 9 】



10

【 0 0 3 4 】

3 ッ口 5 0 0 m L 丸底フラスコに d e a n s t a r k トラップと凝縮器、熱電対、アルゴン注入口を取り付け、これに t r a n s - 桂皮酸 (1 0 0 g 、 6 7 4 m m o l 、 S i g m a - A l d r i c h から得た) 、 1 , 4 - ブタンジオール (3 0 . 4 g 、 3 3 7 m m o l 、 S i g m a - A l d r i c h から得た) 、 F A S C A T 4 2 0 1 ジブチルスズオキシド触媒 (0 . 1 2 g 、 0 . 1 w t % 、 A r k e m a I n c . から得た) を入れた。アルゴン下、この混合物を 1 2 0 までゆっくりと加熱し、この間に t r a n s - 桂皮酸が溶解した。次いで、温度を 1 8 0 まで上げ、1 5 0 付近で縮合が始まった。反応混合物を 1 8 0 で一晩 (約 2 0 時間) 攪拌した。その後、約 2 0 分間、減圧状態 (1 ~ 2 m m - H g) にした。d e a n s t a r k トラップに合計で 5 . 3 m L の水が集まった。アルゴン下、反応混合物を約 1 0 0 まで冷却し、アルミニウムトレイに取り出し、室温まで冷却し、生成物 1 1 0 g をオフホワイト色固体として得た。生成物を 5 0 0 m L のエレンマイヤーフラスコに移し、これに、約 1 2 5 m L のイソプロピルアルコールを加え、約 8 5 まで加熱し、この間に生成物が溶解した。次いで、このフラスコを室温まで冷却し、この間に生成物が晶出し、これを濾過し、減圧乾燥器中、6 0 で一晩乾燥させ、生成物 9 0 g をオフホワイト色固体として得た (収率 7 9 %) 。生成物は、N M R から純粋であることが示された。T_{m e l t} (D S C) = 9 3 ; T_{c r y s t} (D S C) = 7 2 ; T_{c r y s t} (レオロジー) = 8 7 。

20

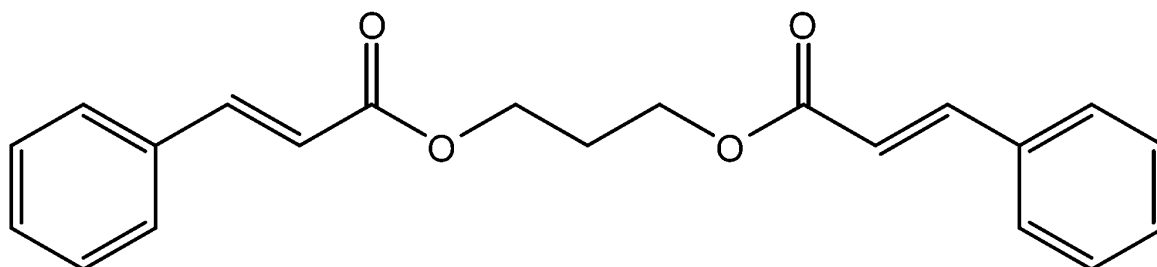
30

【 0 0 3 5 】

(実施例 I I)

(プロパン - 1 , 3 - t r a n s - シンナメートの合成)

【 化 1 0 】



40

【 0 0 3 6 】

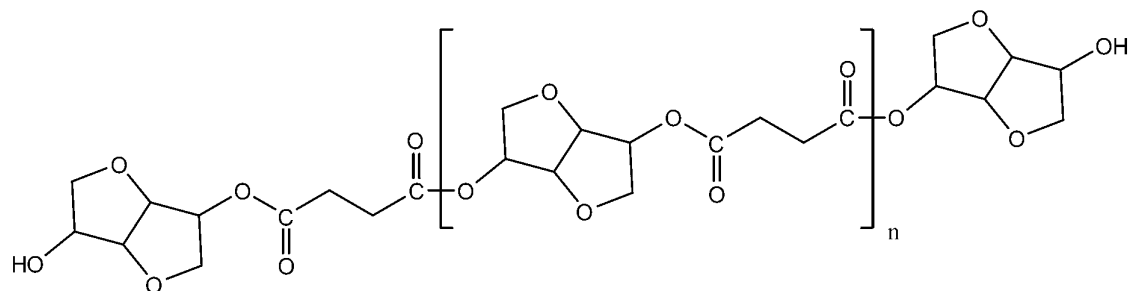
1 , 4 - ブタンジオールの代わりに 1 , 3 - プロパンジオールを用いたこと以外は、実施例 I のプロセスを繰り返した。T_{m e l t} (D S C) = 8 9 . 9 ; T_{c r y s t} (D S C) = 7 2 (5 / 分 で D S C を用いて測定) 。

【 0 0 3 7 】

(実施例 I I I)

50

(イソソルビド/コハク酸オリゴマーの合成)
【化11】



10

【0038】

1 ッ口 500 mL 丸底フラスコに dean stark トラップと凝縮器を取り付け、これにイソソルビド (27.61 g、189 mmol、Archer Daniels Midland (IL) から得た)、コハク酸 (10.63 g、90 mmol、Sigma-Aldrich から得た)、p-トルエンスルホン酸 (0.17 g、0.90 mmol、Sigma-Aldrich から得た)、トルエン (200 mL) を入れた。反応混合物を加熱し (設定温度 125)、この間に、トルエンが環流し始めた。混合物を一晩 (約 22 時間) 環流させ、この間に、dean stark トラップに水約 3 mL が集まった。反応混合物を室温まで冷却し、生成物が褐色がかった残渣としてフラスコ底部に沈殿した。トルエンをデカンテーションし、その後、生成物をジクロロメタン (300 mL) に溶解し、飽和 NaHCO₃ で洗浄し (200 mL × 2 回)、次いで、水で洗浄した (200 mL × 1 回)。この溶液を MgSO₄ で乾燥させ、ロータリーエバポレーターによって溶媒を除去し、減圧ポンプで一晩乾燥させ、オフホワイト色のふわふわした固体を得た。この生成物を減圧乾燥器 (約 200 mm - Hg、120) でさらに一晩乾燥させた。生成物を室温まで冷却し、ガラス状物質を得た (15 g)。Tg (DSC) = 35 ; 130 での粘度 = 516 cp ; 65 での粘度 = 1.3 × 10⁶ cp。Mn (GPC) = 1045 ; Mw (GPC) = 1204 ; 多分散性 (Pd) (GPC) = 1.15。

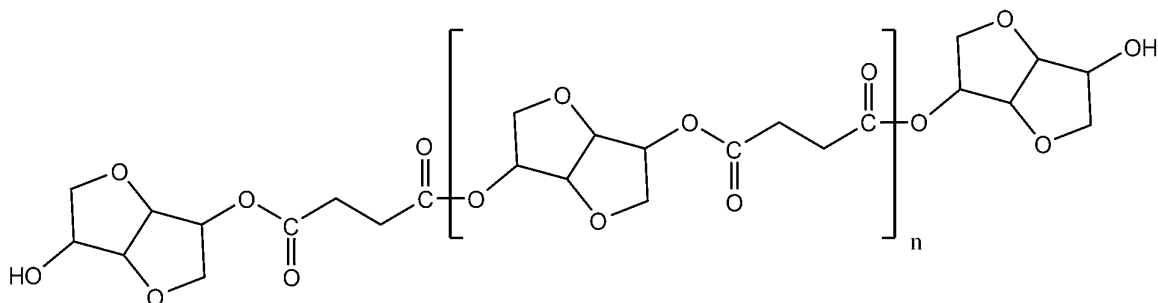
20

【0039】

(実施例 IV)

(イソソルビド/コハク酸オリゴマーの合成)

【化12】



40

【0040】

1 L の Parr 反応器に二重タービンアジテーターと蒸留装置を取り付け、これに 483.3 g のイソソルビド、186.2 g のコハク酸、2.0 g の VERTEC AC422 触媒 (Johnson Matthey (TX) から得た有機チタネート) を入れた。内容物を 3 時間かけて 180 まで加熱し、さらに 4 時間攪拌し、次いで、温度を 195 まで上げ、反応混合物を一晩攪拌し、この間に、35 g の水が集まった。次いで、圧力を約 1 時間で 200 mm - Hg まで下げ、その後、温度を 200 まで上げ、圧力を 1 時間で約 1 ~ 2 mm - Hg まで下げた。窒素下、混合物を 200 で約 2 時間攪拌し、さら

50

に1時間、減圧状態(1~2 mm - Hg)にして、その後、混合物を窒素下で冷却し、120℃でアルミニウム皿に取り出した。反応中、合計55 gの水が集まった。NMRから、イソソルビドが残存していることが示された。次いで、1 Lのエレンマイヤーフラスコにこの生成物を約150 g入れ、ジクロロメタン(約300 mL)に溶解し、飽和NaHCO₃で洗浄し(200 mL × 2回)、次いで、水で洗浄した(200 mL × 1回)。この溶液をMgSO₄で乾燥し、ロータリーエバポレーターによって溶媒を除去し、減圧ポンプで一晩乾燥させ、オフホワイト色のふわふわした固体を得た。さらに、この生成物を減圧乾燥器(約200 mm - Hg、120℃)で一晩乾燥させた。生成物を室温まで冷却し、ガラス状物質を得た(70 g)。T_g(DSC) = 33℃; 130℃での粘度 = 439 cP; 65℃での粘度 = 1.7 × 10⁶ cP。M_n(GPC) = 1078; M_w(GPC) = 1276; P_d(GPC) = 1.18。

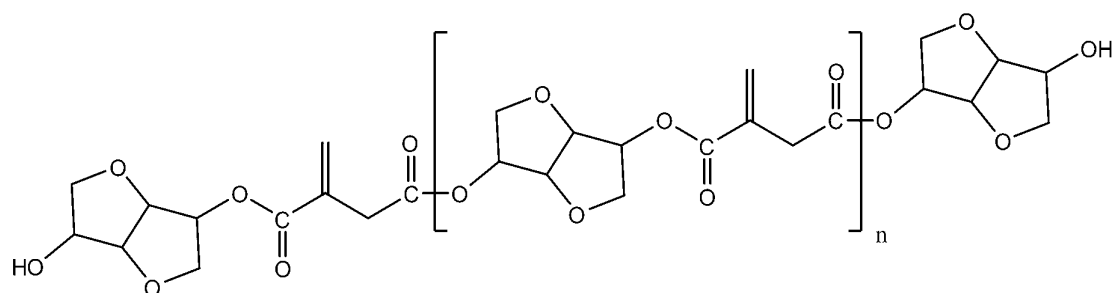
10

【0041】

(実施例V)

(イソソルビド/イタコン酸オリゴマーの合成)

【化13】



20

【0042】

3口250 mL丸底フラスコにDean-Starkトラップと凝縮器を取り付け、これにイソソルビド(40.0 g、273.9 mmol、Archer Daniels(ミッドランド、IL)から得た)、イタコン酸(32.39 g、248.9 mmol、Sigma-Aldrichから得た)、FASCAT 4201ジブチルスズオキシド触媒(0.07 g、0.1 wt%、Arkema Inc.から得た)を入れた。アルゴン下、混合物を120℃までゆっくりと加熱し、この間に、試薬が熔融した。次いで、温度を180℃まで上げ、150℃付近で縮合が始まった。反応混合物を180℃で一晩(約20時間)撹拌した。その後、約30分間、減圧状態(1~2 mm - Hg)にした。Dean-Starkトラップに合計で3.0 mLの水が集まった。アルゴン下、反応混合物を約100℃まで冷却し、アルミニウムトレイに取り出し、室温まで冷却し、生成物65 gをガラス状物質として得た。T_g(DSC) = 19.5℃; 130℃での粘度 = 769 cP; 70℃での粘度 = 6.63 × 10⁵ cP。M_n(GPC) = 689; M_w(GPC) = 1245; P_d(GPC) = 1.80。

30

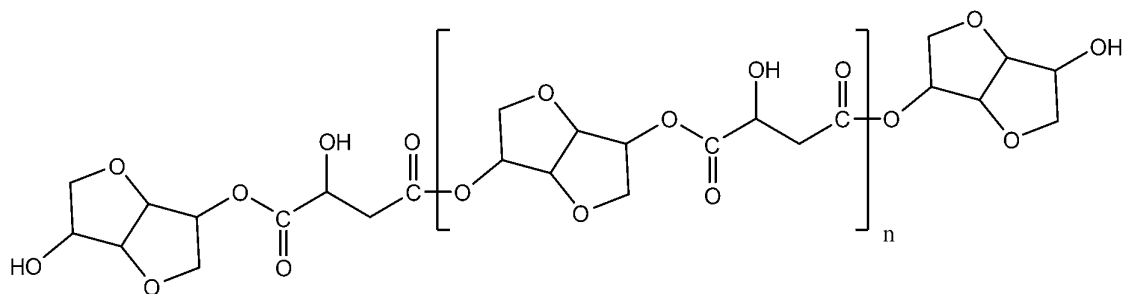
【0043】

(実施例VI)

(イソソルビド/リンゴ酸オリゴマーの合成)

40

【化 1 4】



10

【0044】

3口250mL丸底フラスコにdean starkトラップと凝縮器を取り付け、これにイソソルビド(40.0g、273.9mmol、Archer Danielsから得た)、リンゴ酸(30.60g、228.22mmol、Sigma-Aldrichから得た)、FASCAT 4201ジブチルスズオキシド触媒(0.07g、0.1wt%、Arkema Inc.から得た)を入れた。アルゴン下、混合物を120までゆっくりと加熱し、この間に、試薬が溶融した。次いで、温度を180まで上げ、150付近で縮合が始まった。反応混合物を180で一晩(約20時間)撹拌した。dean starkトラップに合計で3.0mLの水が集まった。アルゴン下、反応混合物を約100まで冷却し、アルミニウムトレーに取り出し、室温まで冷却し、生成物63gをガラス状物質として得た。Tg(DSC) = 23.2 ; 130での粘度 = 1019cp ; 70での粘度 = 8.08×10^5 cp。Mn(GPC) = 567 ; Mw(GPC) = 868 ; Pd(GPC) = 1.53。

20

【0045】

(実施例VII)

(インクAの調製)

30mLのガラス容器に、3.9gのブタン 1,4-trans-シンナメート(78wt%、実施例Iに記載したように調製)、0.98gのイソソルビド/コハク酸オリゴマー(19.5wt%、実施例IIIに記載したように調製)をこの順序で入れた。この材料を130で1時間かけて溶融し、その後、この溶融混合物に、0.13g(2.5wt%)のCiba(現在はBASF)から得たORASOL BLUE GN染料を着色剤として加えた。着色したインク混合物を300rpmで撹拌しつつ、130でさらに2.5時間加熱した。次いで、暗青色の溶融インクを型に注ぎ込み、室温まで冷却し、固化させた。130での粘度 = 12.14cp ; 80での粘度(ピーク粘度) = 5.4×10^7 cp ; T_{cryst}(レオロジー) = 81。

30

【0046】

(実施例VII)

(インクBの調製)

成分を以下のようにする以外は、実施例VIIのプロセスを繰り返した。1,4-trans-シンナメート(72wt%、実施例Iに記載したように調製) ; イソソルビド/コハク酸オリゴマー(20wt%、実施例IIIに記載したように調製) ; ソルビタントリステアリン酸エステル粘度調整剤(5.5wt%、SPAN 65、Crodaから得た)、(2.5wt%) ORASOL BLUE GN染料。130での粘度 = 11.09cp ; 65での粘度(ピーク粘度) = 8.2×10^7 cp ; T_{cryst}(レオロジー) = 69。

40

【0047】

(実施例IX)

(インクCの調製)

成分を以下のようにする以外は、実施例Vのプロセスを繰り返した。1,4-trans-シンナメート(75wt%、実施例Iに記載したように調製)、イソソルビド/コハ

50

ク酸オリゴマー（20 wt %、実施例 I V に記載したように調製）、ソルビタントリステアリン酸エステル粘度調整剤（2.5 wt %、SPAN 65）、（2.5 wt %）ORASOL BLUE GN 染料。130 での粘度 = 10.89 cp ; 74 での粘度（ピーク粘度） = 7.8×10^7 cp ; T_{cryst} （レオロジー） = 75 。

【0048】

（レオロジー特性）

温度範囲 65 ~ 130 でのインク A、B および C の複素粘度を以下の表に記載している。

【表 1】

温度 (°C)	インク A (cp)	インク B (cp)	インク C (cp)
130	12.14	11.09	10.89
80	5.42×10^7	66.73	79.35
75	$> 10^7$	83.63	4.66×10^5
73	$> 10^7$	— — —	8.36×10^7
65	$> 10^7$	8.32×10^7	$> 10^7$

10

【0049】

（インクの硬度評価）

各々のインクを真鍮製の型に流し込み、厚みが約 5 mm のインク円板サンプルを調製することによって、インクの硬度を測定した。インクの硬度は、針の先端がインク円板表面に対して 90° の入射角で（インク円板表面に対して垂直に）衝突する針入度試験（Durorometer 装置を用いる）を用いて評価され、硬度 100 % の値は、非通過性の表面（硬い金属、ガラスなど）を示す。結果は以下のとおりであった。

【表 2】

インク円板の上部		
インク A	インク B	インク C
91.2	79.6	86.1
インク円板の底部		
インク A	インク B	インク C
86.4	78.2	79.0

20

30

【0050】

（印刷物の作成および評価）

各インクサンプルを、加圧ロールを低圧に設定して取り付けした K - proofer グラビア印刷板を用い、Xerox Digital Color Elite Gloss コーティング紙（120 gsm 束）に印刷した。このグラビア板の温度コントローラを 142 に設定したが、実際の板の温度は約 134 であった。

【0051】

K - proof によるインク印刷物の画像堅牢度を、「コイン」による引っかき試験および指状物による引っかきを用いて評価した。この試験は、面取りをした縁をもつ「コイン」型器具を印刷物表面に走らせた後、コーティングからインクがどれほど剥がれたかを見るものであった。この試験のために、特注の「コイン」型引っかき先端を備えるように改変した Taber Industries Linear Abraser（Model 5700）を用いた。引っかき用連結部（「コイン」ホルダー、引っかき先端、取り付け部の集合体）は、100 g であり、これを試験サンプルに向かって下げ、次いで、25 回 / 分の頻度で 3 回または 9 回引っかいた。印刷物が損傷したかどうかを見るために、2 インチ長の引っかき傷を調べた。次いで、コーティング紙から剥がれた物質の量は、まず、上の引っかき傷の長さ方向に走査し（フラットベッドスキャナ）、引っかいた領域に

40

50

ある元々のインク量に対し、眼に見える紙の領域を数える画像分析ソフトウェアを用いることによって測定した。

【 0 0 5 2 】

インク A、B および C は、この装置を用いて引っかいたとき、顕著なインク剥がれを示さなかった。この性能は、多くの市販の固体転相インクよりも優れていた。

【 0 0 5 3 】

K - p r o o f による印刷物の上に P A P E R M A T E ボールペンを用いて書き込んでみると、印刷物によるインク画像に良好に受け入れられ、このことは、固体転相のインクによって製造した画像では通常みられないことであった。

【 0 0 5 4 】

インク A、B および C を、改変した X E R O X (登録商標) P H A S E R 8 8 6 0 プリンタに組み込むと、D i g i t a l C o l o r E l i t e G l o s s、1 2 0 g s m (D C E G) および X e r o x B u s i n e s s 4 2 0 0 (7 5 g s m) 紙の上に印刷物が生成し、基材から簡単には剥がすことができない堅牢性の高い画像が生成すると考えられる。

フロントページの続き

(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

(72)発明者 キャロライン・エム・トゥーレク

カナダ国 オンタリオ州 エル4ダブリュ 4エイチ4 ミシサガ ラスパーン・ロード・イースト 1360 ナンバー405

(72)発明者 ゲリノ・ジー・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7 オークビル エヴァーグリーン・クレセント 349

(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 915 ユニット ナンバー85

審査官 井上 恵理

(56)参考文献 特開2008-297546(JP,A)

特開2010-102338(JP,A)

特表2008-537786(JP,A)

特開昭58-024512(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/00 - 13/00

CAplus/REGISTRY(STN)