

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-504146

(P2005-504146A)

(43) 公表日 平成17年2月10日(2005.2.10)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C09D 201/00

C09D 5/02

C09D 7/12

C09D 151/00

C09K 3/16

F I

C09D 201/00

C09D 5/02

C09D 7/12

C09D 151/00

C09K 3/16 108C

テーマコード (参考)

4J038

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 54 頁)

(21) 出願番号 特願2003-532303 (P2003-532303)  
 (86) (22) 出願日 平成14年5月23日 (2002.5.23)  
 (85) 翻訳文提出日 平成15年12月25日 (2003.12.25)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/016527  
 (87) 国際公開番号 W02003/029015  
 (87) 国際公開日 平成15年4月10日 (2003.4.10)  
 (31) 優先権主張番号 09/896,718  
 (32) 優先日 平成13年6月29日 (2001.6.29)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

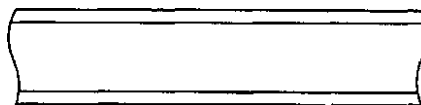
(71) 出願人 599056437  
 スリーエム イノベイティブ プロパティ  
 ズ カンパニー  
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-  
 1000, セント ポール, スリーエム  
 センター  
 (74) 代理人 100062144  
 弁理士 青山 稔  
 (74) 代理人 100088801  
 弁理士 山本 宗雄  
 (74) 代理人 100122297  
 弁理士 西下 正石

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性インキ受理性被膜

## (57) 【要約】

水性インキ、溶媒系インキおよびUV硬化インキなどの種々の異なる等級または種類のインキに対して受取り可能な膜。この膜は、透明膜形成性コア/シェルラテックスポリマーなどの水性ラテックスポリマー、水性インキに対する被膜の受取り性を高めるイオン成分を有するポリマーなどの極性ポリマー、およびラテックスポリマーを膜に形成する前にラテックスポリマーの凝集を防ぐアルキアリールスルホネートなどの界面活性剤を含む。好ましいラテックスポリマーはコア/シェルラテックスポリマーである。好ましい極性ポリマーはラテックスポリマーと化学的に相溶性であり、水性インキの膜上への印刷適性を改善するのに十分にイオン性または極性である。製造された時にラテックス中に存在してもよいが、または別個に添加してもよい界面活性剤は、少なくとも一個の疎水部分と、スルフェートおよびスルホネートなどの少なくとも一個のアニオン基とを含む分子構造を有する。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

膜を形成するのに十分な量の水分散性ポリマーを含むインキ受理性膜であって、前記水分散性ポリマーが前記膜を形成する前に実質的な凝集のない水分散液として安定であり、水性インキでの印刷に対する前記膜の受取り性を高めるのに十分な極性成分をさらに有する、インキ受理性膜。

## 【請求項 2】

膜を形成するのに十分な量の水分散性ポリマーであって、前記膜を形成する前に実質的な凝集のない水分散液として安定である水分散性ポリマーと、  
水性インキでの印刷に対する前記膜の受取り性を高めるのに十分な量で存在する極性ポリマーと、  
を含むインキ受理性膜。 10

## 【請求項 3】

膜を形成するのに十分な量の水分散性ポリマーと、  
水性インキでの印刷に対する前記膜の受取り性を高めるのに十分な量で存在する極性ポリマーと、  
前記膜を形成する前に実質的な凝集のない水分散液として前記水分散性ポリマーを維持するのに十分な量で存在する界面活性剤と、  
を含むインキ受理性膜。

## 【請求項 4】

前記水分散性ポリマーは前記膜の 65 ~ 99 重量部を構成する、請求項 1 に記載の膜。 20

## 【請求項 5】

前記水分散性ポリマーはラテックスポリマーである、請求項 1 に記載の膜。

## 【請求項 6】

前記ラテックスポリマーはコア/シェルラテックスポリマーを含む、請求項 5 に記載の膜。

## 【請求項 7】

前記コア/シェルラテックスポリマーは約 65 ~ 100 重量%の透明膜形成性コア/シェルラテックスポリマーを含み、コア対シェルの比は約 10 / 90 ~ 90 / 10 の範囲であり、前記コアは前記シェルより低い Tg を有し、  
前記ラテックスコア/シェルポリマーは、炭素原子数約 1 ~ 約 12 の少なくとも一種の、  
- エチレン系不飽和モノマー約 60 ~ 100 部と二環式アルキル(メタ)アクリレートおよび芳香族(メタ)アクリレートからなる群から選択された少なくとも一種のモノマー 0 ~ 40 部とから形成されたコアを有し、  
前記ラテックスコア/シェルポリマーは、炭素原子数約 1 ~ 約 12 の少なくとも一種の、  
- エチレン系不飽和モノマー 35 ~ 100 部と二環式アルキル(メタ)アクリレートおよび芳香族(メタ)アクリレートからなる群から選択された少なくとも一種のモノマー 0 ~ 65 部とから形成されたシェルを有する、請求項 6 に記載の膜。 30

## 【請求項 8】

前記コアは少なくとも 60 部のエチルアクリレートである、請求項 7 に記載の膜。 40

## 【請求項 9】

前記シェルは少なくとも 20 部のイソボルニルアクリレートである、請求項 7 に記載の膜。

## 【請求項 10】

前記シェルはメチルメタクリレートを含む、請求項 7 に記載の膜。

## 【請求項 11】

前記コアは少なくとも 60 部のエチルアクリレートであり、前記シェルは少なくとも 20 部のイソボルニルアセテートである、請求項 7 に記載の膜。

## 【請求項 12】

前記水分散性ポリマーはスルホン化ポリエステルより成る、請求項 1 に記載の膜。 50

## 【請求項 13】

前記水分散性ポリマーはポリウレタンより成る、請求項 1 に記載の膜。

## 【請求項 14】

前記水分散性ポリマーは前記ポリマーの懸濁液より成る、請求項 1 に記載の膜。

## 【請求項 15】

前記極性ポリマーは前記膜の約 0.01 ~ 10 重量%を構成する、請求項 1 に記載の膜。

## 【請求項 16】

前記極性ポリマーは、ポリスチレンスルホネート、ポリ(スチレン-alt-マレイン酸)ナトリウム塩、ポリ(4-スチレンスルホン酸ナトリウム)およびエチレン/アクリル酸コポリマーからなる群から選択される、請求項 1 に記載の膜。

10

## 【請求項 17】

前記水分散液は、アニオン界面活性剤、非イオン界面活性剤およびそれらの混合物からなる群から選択された界面活性剤をさらに含む、請求項 1 に記載の膜。

## 【請求項 18】

前記界面活性剤は、少なくとも一個の疎水部分とスルフェートおよびスルホネートなどの少なくとも一個のアニオン基とを含む分子構造を有する、請求項 17 に記載の膜。

## 【請求項 19】

前記水分散液は帯電防止剤をさらに含む、請求項 1 に記載の膜。

## 【請求項 20】

前記帯電防止剤は、高分子帯電防止剤、非イオン帯電防止剤、カチオン剤、アニオン剤および弗素化剤からなる群から選択される、請求項 19 に記載の膜。

20

## 【請求項 21】

前記帯電防止剤は 3,4-ポリエチレンジオキシチオフエンである、請求項 19 に記載の膜。

## 【請求項 22】

前記水分散液は、前記膜の被覆中に形成性を改善するために、非イオン乳化剤、アニオン乳化剤および非イオン乳化剤とアニオン乳化剤との混合物から選択された第2の界面活性剤をさらに含む、請求項 1 に記載の膜。

## 【請求項 23】

すべての界面活性剤は合計で前記膜の少なくとも約 1%になる、請求項 22 に記載の膜。

30

## 【請求項 24】

前記非イオン乳化剤は C<sub>11</sub> ~ C<sub>18</sub> ポリエチレンオキシドエタノールである、請求項 22 に記載の膜。

## 【請求項 25】

前記アニオン乳化剤は、アルキルスルフェート、アルキルスルホネート、アルキルエーテルスルフェート、オレエートスルフェート、アルキルアリールエーテルスルフェート、アルキルアリールポリエーテルスルフェートのナトリウム塩およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 22 に記載の膜。

## 【請求項 26】

前記水分散液は、フルオロケミカル界面活性剤およびエトキシ化アセチレンジオールからなる群から選択された湿潤剤をさらに含む、請求項 1 に記載の膜。

40

## 【請求項 27】

前記水分散液は融合助剤をさらに含む、請求項 1 に記載の膜。

## 【請求項 28】

前記融合助剤は N-メチル-2-ピロリドンである、請求項 27 に記載の膜。

## 【請求項 29】

前記水分散液は粒子状物質をさらに含む、請求項 1 に記載の膜。

## 【請求項 30】

前記粒子状物質は、高分子粒子、微細鉱物粒子およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 29 に記載の膜。

50

## 【請求項 3 1】

複合インキ受理性膜であって、  
基材層と、  
前記基材層上に被膜を形成するのに十分な量の水分散性ポリマー、  
水性インキでの印刷に対する前記インキ受理性層の受取り性を高めるのに十分な量で存在する極性ポリマー、および  
前記被膜を形成する前に実質的な凝集のない水分散液として前記水分散性ポリマーを維持するのに十分な量で存在する界面活性剤  
を含む第 1 のインキ受理性層と、  
を含む複合インキ受理性膜。

10

## 【請求項 3 2】

前記基材層はポリマー基材を含む、請求項 3 1 に記載の複合インキ受理性膜。

## 【請求項 3 3】

前記ポリマー基材はポリエチレンテレフタレートである、請求項 3 2 に記載の複合インキ受理性膜。

## 【請求項 3 4】

前記ポリマー基材は不透明である、請求項 3 2 に記載の複合インキ受理性膜。

## 【請求項 3 5】

前記ポリマー基材は白化剤をさらに含む、請求項 3 2 に記載の複合インキ受理性膜。

## 【請求項 3 6】

前記白化剤は  $\text{BaSO}_4$  である、請求項 3 5 に記載の複合インキ受理性膜。

20

## 【請求項 3 7】

印刷用粘着シートを含む、請求項 3 1 に記載の複合インキ受理性膜。

## 【請求項 3 8】

前記基材層はポリマー基材を含む、請求項 3 7 に記載の複合インキ受理性膜。

## 【請求項 3 9】

前記ポリマー基材はポリエチレンテレフタレートである、請求項 3 8 に記載の複合インキ受理性膜。

## 【請求項 4 0】

前記ポリマー基材は不透明である、請求項 3 8 に記載の複合インキ受理性膜。

30

## 【請求項 4 1】

前記ポリマー基材は白化剤をさらに含む、請求項 3 8 に記載の複合インキ受理性膜。

## 【請求項 4 2】

前記白化剤は  $\text{BaSO}_4$  である、請求項 4 1 に記載の複合インキ受理性膜。

## 【請求項 4 3】

膜を形成するのに十分な量で水に分散した水分散性ポリマーであって、前記膜を形成する前に実質的な凝集のない水分散液として安定であり、水性インキでの印刷に対する前記膜の受取り性を高めるのに十分な極性成分をさらに有する水分散性ポリマーと、  
前記基材層上に被膜を形成するのに十分な量の水分散性ポリマーと、  
水性インキでの印刷に対する前記インキ受理性層の受取り性を高めるのに十分な量で存在する極性ポリマーと、  
前記被膜を形成する前に実質的な凝集のない水分散液として前記水分散性ポリマーを維持するのに十分な量で存在する界面活性剤と、  
を含む第 2 のインキ受理性層をさらに含み、前記基材は前記第 1 のインキ受理性層と前記第 2 のインキ受理性層との間に配置される、請求項 3 1 に記載の複合インキ受理性膜。

40

## 【請求項 4 4】

前記第 1 のインキ受理性層は無光沢外観を有し、前記第 2 のインキ受理性層は光沢面を有する、請求項 4 3 に記載の基材。

## 【請求項 4 5】

基材と、

50

水性インキ、溶媒系インキおよびUV硬化インキでの印刷に対して受取り可能なインキ受理性層と

を含む印刷用素材。

【請求項46】

前記インキ受理性層は、膜を形成するのに十分な量で水に分散した水分散性ポリマーであって、前記膜を形成する前に実質的な凝集のない水分散液として安定であり、水性インキでの印刷に対する前記膜の受取り性を高めるのに十分な量の極性ポリマーをさらに有する水分散性ポリマーを含む、請求項45に記載の印刷用素材。

【請求項47】

前記水分散性ポリマーは水性インキでの印刷に対する前記膜の受取り性を高めるのに十分な量で存在する極性ポリマーをさら含む、請求項46に記載の印刷用素材。 10

【請求項48】

前記水分散性ポリマーは前記膜を形成する前に実質的な凝集のない水分散液として前記水分散性ポリマーを維持するのに十分な量で存在する界面活性剤を含む、請求項46に記載の印刷用素材。

【請求項49】

前記インキ受理性層は前記インキによって湿潤可能である、請求項45に記載の印刷用素材。

【請求項50】

前記インキ受理性層は前記層上に印刷後に前記インキの除去に耐える、請求項45に記載の印刷用素材。 20

【請求項51】

前記インキ受理性層は前記層上に印刷後にテープ除去試験において前記インキの除去に対して耐性を有する、請求項45に記載の印刷用素材。

【請求項52】

前記層上に印刷後に摩耗試験において前記インキの除去に対して耐性を有する、請求項45に記載の印刷用素材。

【請求項53】

第2のインキ受理性層をさらに含み、前記印刷用素材は無光沢面と光沢面とを有する、請求項45に記載の印刷用素材。 30

【請求項54】

接着剤層をさらに含む、請求項45に記載の印刷用素材。

【請求項55】

前記基材はポリエチレンテレフタレートである、請求項45に記載の印刷用素材。

【請求項56】

前記基材は不透明である、請求項45に記載の印刷用素材。

【請求項57】

前記基材は白化剤をさらに含む、請求項45に記載の印刷用素材。

【請求項58】

前記白化剤はBaSO<sub>4</sub>である、請求項57に記載の印刷用素材。 40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はインキ印刷に対して受取り可能である被膜に関する。より詳しくは、本発明は、水性インキ、溶媒系インキおよびUV硬化インキを受け入れる水性インキ受理性被膜に関する。

【背景技術】

【0002】

種々の印刷技術のための多くのインキ受理性被膜を現在入手することができる。これらには、水性インキ、溶媒系インキおよび/またはUV硬化インキに対して選択的に受取り可 50

能である被膜が挙げられる。しかし、現在、普遍的に印刷可能な被覆基材を製造するための単一プロセスを提供する、3種類のすべてのインキに対して受取り可能である被膜はない。

【0003】

例えば、ラベルおよび他の材料は片面上に印刷するように設計され、他面上に感圧接着剤を有する。印刷用粘着シート (label stock) を処理して最終製品にする時、会社のロゴおよび/または住所、取扱説明および他の証印を被着させるために、インキの一形態を用いることができる。名宛人および配達書などの個々のラベル上に特定の情報を被着させるために、インキのもう一形態を用いることができる。名宛人が受領する際に受領の時間または日付を示すために、第3の証印が時によっては被着される。前述した水性インキおよび溶媒系インキならびにUVフレキソ印刷インキなどのUV硬化インキなどの異なる一般タイプのインキで、証印の被着の別個の事例の各々を実施されうることが可能である。

10

【0004】

被覆剤配合物中で種々の材料を用いるために様々な努力がなされてきた。共有のドッジ (Dodg e) らによる特許文献1には、普通紙複写機画像記録シートの送り適性のために必要な粒子成分に加えて、画像形成可能なポリマーが被膜の大部分を実質的に形成する、普通紙複写機中で用いるために適する透明画像 - 記録シートが開示されている。類似特許は、アリ (Ali) らによる特許文献2およびヘンリー (Henry) らによる特許文献3であり、これらも共有されている。

20

【0005】

水性トナー受取り可能コア/シェルラテックス組成物の使用は、コア/シェルラテックスポリマーおよび高分子粒子から形成された透明膜を用いる電子写真画像形成またはゼログラフィ画像形成において有効であることが見出された。帯電防止剤も用いられている。このシステムは、共有のサーカー (Sarkar) らによる特許文献4および特許文献5で開示されている。粒子は良好な送りのための減摩特性を付与するために必要とされる。

【0006】

しかし、印刷プロセスにおいて、インキに関して受取り可能である光沢被膜が必要とされている。表面が粒子を本質的に含まない場合、被膜光沢は強化され、これは表面へのインキの円滑な移動も促進する。さらに、上述した様々なインキを用いて印刷を上にも適用しようとする材料の光沢面と無光沢面の両方を調製することが望ましくなってきた。両面に効果的に接着する被膜の融通性は、被覆プロセスがインキ受理性被膜をあらゆる素材の両面に適用でき、どの種類のインキの後での使用もいずれかの面で可能にすることができるので有利である。

30

【0007】

従って、水性インキ、溶媒系インキおよびUV硬化インキが被膜に接着することを可能にする単一被膜が提供されるとすれば、技術上非常に有利であろう。

【0008】

異なる種類のインキのための多インキ受理性被膜の必要性が排除できるとすれば、技術上もう一つの進歩であろう。

40

【0009】

もう一つの利点は、基材を被覆して後で印刷できるインキ受理性被膜を提供し、たとえどんなインキでも、ある将来の時点でプリンタによって選択されうることになることである。この被膜は、所期の最終用途に関係なく、そして事実こうした一つ以上の最終用途に関する問題なしに、被覆プロセスが連続的に機能することを可能にするであろう。

【0010】

なおもう一つの利点は、溶媒またはUV硬化能力の必要性を排除して、こうした能力のない設備においてその使用を可能にする水性被膜を提供することであろう。

【0011】

その他の利点は以後に見られるであろう。

50

## 【特許文献 1】

米国特許第 5, 3 1 0, 5 9 1 号明細書

## 【特許文献 2】

米国特許第 5, 3 1 0, 5 9 5 号明細書

## 【特許文献 3】

米国特許第 5, 5 1 8, 8 0 9 号明細書

## 【特許文献 4】

米国特許第 5, 5 0 0, 4 5 7 号明細書

## 【特許文献 5】

米国特許第 5, 6 2 4, 7 4 7 号明細書

10

## 【発明の開示】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0012】

本発明は、水性インキ、溶媒系インキおよびUVフレキシソ印刷インキなどのUV硬化インキなどの種々の異なる等級または種類のインキに対して受取り可能な膜を提供する。この膜は、例えば高分子フィルムなどの基材の少なくとも片面に被着されて、一種以上のインキを用いる時に基材上の印字が接着することを可能にする。

## 【0013】

本発明の膜は、膜を形成するのに十分な量で水に分散した水分散性ポリマーから形成される。水分散性ポリマーは、前記膜を形成する前に実質的な凝集なしに水分散液として安定であることが必要である。膜は、水性インキでの印刷に対する前記膜の受取り性を高めるのに十分な極性成分をさらに有する。

20

## 【0014】

本発明の好ましい膜は、(1)透明膜形成性コア/シェルラテックスポリマーなどの水性ラテックスポリマーあるいはスルホン化ポリエステルまたはポリウレタンの水性分散液などの水性ポリマー分散液と、(2)水性インキに対する被膜の受取り性を高めるための、イオン成分またはイオン化性成分を有するポリマーなどの極性ポリマーとを含む。ある場合には、ラテックスポリマーを膜に形成する前にラテックスポリマーの凝集を防ぐためにアルキルアリアルスルホネートなどの界面活性剤が必要な場合があり、別の場合には、ラテックスの製造において用いられる界面活性剤が凝集を防ぐのに十分である。

30

## 【0015】

好ましいラテックスポリマーは、コア/シェルラテックスポリマーとして知られているポリマーであり、コア対シェルの比は10/90~90/10であり、コアはシェルより低い $T_g$ を有する。好ましくは、このラテックスコア/シェルポリマーは、炭素原子数約1~約12の少なくとも一種の、-エチレン系不飽和モノマー約60~100部と二環式アルキル(メタ)アクリレートおよび芳香族(メタ)アクリレートからなる群から選択された少なくとも一種のモノマー0~40部とから形成されたコアを有する。シェルは、炭素原子数約1~約12の少なくとも一種の、-エチレン系不飽和モノマー35~100部と二環式アルキル(メタ)アクリレートおよび芳香族(メタ)アクリレートからなる群から選択された少なくとも一種のモノマー0~65部とから形成される。

40

## 【0016】

好ましい極性ポリマーは、エチレンアクリル酸のポリマー、ポリスチレン-co-マレイン酸およびポリスチレンスルホン酸ナトリウムなどから選択される。但し、こうしたポリマーが水性ラテックスポリマーと化学的に相溶性であるとともに、水性インキで膜上に印刷する時に滴状化または湿り喪失を防ぐために水の表面張力に影響を及ぼすのに十分にイオン性または極性であることを条件とする。極性ポリマーは、水を介して極性ポリマーを被膜に送り出すことができるように溶解しているか、分散しているかを問わず水中にあり、そして安定であることが必要である。

## 【0017】

多様な水分散性ポリマーおよび極性ポリマーを本発明において用いてよい一方で、これら

50

の成分の両方が相溶性の目的で実質的に似た pH を有することが望ましい。

【 0 0 1 8 】

ラテックスポリマーが凝集することを防ぐように機能する任意の第 1 の界面活性剤は、アニオン界面活性剤、非イオン界面活性剤およびそれらの混合物などからなる群から選択することが可能である。特定の例は、その分子構造が少なくとも一個の疎水部分とスルフェートおよびスルホネートなどの少なくとも一個のアニオン基を含むものである。

【 0 0 1 9 】

印刷用粘着シート材料中で用いるための BaSO<sub>4</sub> が充填された例えばポリエチレンテレフタレートフィルムなどの基材に本発明の膜が被着されることが意図されている。膜は、基材の少なくとも一つの主表面上に被覆されるべきであるが、光沢面と無光沢面を有する基材に被着させてもよい。印字の位置が本発明における限定ではないからである。水性インキ、溶媒系インキおよび UV 硬化インキはすべて本発明のインキ受理性被膜と合わせてうまく機能する。

10

【 0 0 2 0 】

本発明のより完全な理解のために、図面について述べる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 1 】

合成ポリマーラテックスは、水にコロイド状に懸濁した顕微鏡的ポリマー球または超顕微鏡的ポリマー球からなる。これらの分散液は、乳状で不透明であり、高固形物含有率においてさえ流体である。乾燥させると、透明で靱性で連続の膜を形成するラテックスもある一方で、脆くて不連続の膜を形成しうるラテックスもある。液体ラテックスにおいて、粒子はブラウン運動によって動きまわる。水が蒸発するにつれて、動きはより限定的となる。水空気界面張力は粒子を充填配列にもっていく。

20

【 0 0 2 2 】

さらなる乾燥は安定化層を破壊し、ポリマーとポリマーの接触が起き、ポリマーと水の界面張力は推進力になる。膜形成のメカニズムは次の三段階を含む。(1) 水の蒸発または乾燥、(2) ラテックス粒子の融合および歪み、ならびに(3) 隣接ラテックスのさらなる漸次融合および隣接粒子からのポリマー鎖の相互拡散による凝集強度発生。

【 0 0 2 3 】

複合ラテックスは、形成されたままの膜の強化された機械的強度の源として見られてきた。上で明示した特許の中のポリマーなどのコア/シェルポリマーは、諸用途で成功しつつ長年にわたって用いられてきた。本発明の好ましいラテックスは、コア対シェルの比が約 10 / 90 ~ 90 / 10、好ましくは約 25 / 75 ~ 約 50 / 50 であるコア/シェルラテックスポリマーである。コアポリマーはシェルより低い T<sub>g</sub> を有する。コアの T<sub>g</sub> は、好ましくは約 - 60 ~ 約 20、より好ましくは約 - 20 ~ 約 5 の範囲である。シェルの T<sub>g</sub> は、約 35 ~ 約 100、より好ましくは約 40 ~ 約 90 の範囲である。シェルの T<sub>g</sub> が約 35 より低くなる時、組成物は柔らかすぎるようになり、特に高温および/または高湿度で粘着の問題を有する。粘着の問題の典型的な現象は被覆剤材料の隣接シートの分離の難しさである。他方、T<sub>g</sub> が 100 より高い時、インキ粘着力は必要とするより低い場合がある。

30

40

【 0 0 2 4 】

コアの存在は、たとえシェル材料のみが実際にインキと接触していても、インキ粘着力の大幅な損失なしに通常可能なよりも高い T<sub>g</sub> を有するシェルの使用を可能にすると思われる。より低い T<sub>g</sub> のコア材料が、乾燥膜状態の全体的ラテックスエマルジョンが高耐衝撃性複合材として機能することを可能にし、加えられた応力を吸収できることが考えられる。この効果は、「インストロン」(Instron) 試験器具を用いて容易に測定することができる。コア/シェルラテックス材料が 120 の % 破断点伸びを有する一方で、シェル部分のみから構成された材料は 13 の % 破断点伸びを有するにすぎない。

【 0 0 2 5 】

本発明において、より順応性 (compliant) のコア/シェル層は、より多い層表

50



面積とインキが接触することを可能にする一方で、コア材料のより低い $T_g$ は、より速い膜軟化を助け、シェルの高い $T_g$ は様々な印刷器具との接触を可能にする。

【0026】

ラテックスのコアは、炭素原子数約1～約12の少なくとも一種の、 $\alpha$ -エチレン系不飽和モノマー約60～100部、好ましくは約75～90部から作られる。このモノマーがコアの100%未満を構成する場合、コアは、二環式アルキル(メタ)アクリレートおよび芳香族(メタ)アクリレートからなる群から選択された少なくとも一種のモノマー約40部以下を含んでもよい。

【0027】

同様に、シェルは、炭素原子数約1～約12の少なくとも一種の、 $\alpha$ -エチレン系不飽和モノマー35～100部、好ましくは約45～80部から形成される。再び、このモノマーが100部未満である時、シェルも、二環式アルキル(メタ)アクリレートおよび芳香族(メタ)アクリレートからなる群から選択された少なくとも一種のモノマー65部以下、好ましくは約20～55部を含む。

10

【0028】

有用な、 $\alpha$ -エチレン系不飽和モノマーには、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、 $n$ -ブチルアクリレート、スチレンおよびビニルエステルなどが挙げられるが、それらに限定されない。好ましいモノマーには、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレートおよびイソデシル(メタ)アクリレートが挙げられる。

20

【0029】

有用な二環式(メタ)アクリレートには、ジシクロペンチル(メタ)アクリレート、ノルボルニル(メタ)アクリレートおよびイソボルニル(メタ)アクリレートが挙げられる。好ましい二環式モノマーには、イソボルニル(メタ)アクリレートが挙げられる。有用な芳香族(メタ)アクリレートには、ベンジル(メタ)アクリレートが挙げられるが、それに限定されない。

【0030】

コアポリマーおよび/またはシェルポリマーは、(メタ)アクリル酸またはヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート;、アクリルアミド、 $N$ -アルキルアクリルアミド、 $N,N$ -ジアルキルアミノモノアルキル(メタ)アクリレート、 $N$ -アルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートおよびそれらのカチオン塩を含む窒素含有化合物からなる群から選択された極性モノマー0～20部も含むことが可能である。ここで、上述したすべてのアルキル基は、8個以下の炭素原子、好ましくは2個以下の炭素原子を有する。

30

【0031】

好ましい極性材料には、アクリル酸、メタクリル酸、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリルアミド、 $N$ -メチルアクリルアミド、 $N$ -ブチルメタクリルアミド、 $N$ -メチロールアクリルアミド、 $N$ -ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、 $N,N'$ -ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、 $N,N'$ -ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、 $N,N'$ -ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートおよびイソブトキシ(メタ)アクリレートが挙げられる。

40

【0032】

これらの極性ポリマーがシェルポリマー中に存在する時、シェルポリマーは、任意に架橋される。極性モノマーの一部、例えば、 $n$ -メチルアクリルアミドおよびイソブトキシメタクリルアミドは乾燥段階中に自己架橋を受けうる一方で、他のモノマーは別の架橋剤が存在することを必要とする。有用な架橋剤には、トリメチロールプロパン-トリス-( $N$ -アジリジニル)プロピオネート)、ペンタエリトリール-トリス-( $N$ -アジリジニル)プロピオネート)およびトリメチロールプロパン-トリス-( $N$ -メチルアジリジニル)プロピオネート)などの多官能性アジリジン、ユルアホルムアルデヒド、メラミンホルムアルデヒド、イソシアネート、多官能性エトキシポリマー、アルキルジア

50

ルコキシシラン、ガンマアミノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ - メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリアセトキシシラン、ガンマメタクリロキシプロピルトリメトキシシランおよびガンマ - （ - アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

#### 【0033】

コア/シェルラテックスポリマーは、技術上周知されている乳化重合技術を用いて重合される。乳化重合は重合容器内に乳化剤が存在することを必要とする。有用な乳化剤には、アニオン界面活性剤、非イオン界面活性剤およびそれらの混合物からなる群から選択された界面活性剤が挙げられる。特定の例には、その分子構造が約  $C_6$  ~ 約  $C_{12}$  のアルキル、アルキルアリアルおよび/またはアルケニル基からなる群から選択された少なくとも一個の疎水部分とスルフェート、スルホネート、ホスフェート、ポリオキシエチレンスルフェート、ポリオキシエチレンスルホネートおよびポリオキシエチレンホスフェートなど、ならびにアルカリ金属塩、アンモニウム塩および第三アミノ塩などからなる群から選択されるこうしたアニオン基の塩からなる群から選択された少なくとも一個のアニオン基とを含む界面活性剤が挙げられる。

10

#### 【0034】

有用なアニオン界面活性剤の商業的な代表例には、「ポリステップ」(POLYSTEP) (商標) B-3 という商品名でステパン・ケミカル (Stepan Chemical Co.) によって販売されているラウリル硫酸ナトリウム、「ポリステップ」(POLYSTEP) (商標) B-12 という商品名でステパン・ケミカル (Stepan Chemical) によって販売されているラウリルエーテル硫酸ナトリウムおよび「ローダカル」(RHODACAL) (商標) DS-10 という商品名でローディア (Rhodia) によって販売されているドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムが挙げられる。

20

#### 【0035】

有用な非イオン界面活性剤には、その分子構造が有機脂肪族疎水部分またはアルキル芳香族疎水部分とエチレンオキシドなどの親水性アルキレンオキシドとの縮合生成物を含む界面活性剤が挙げられる。有用な非イオン界面活性剤のHLB (親水 - 親油平衡) は約 10 以上、好ましくは約 10 ~ 約 20 である。界面活性剤のHLBは、界面活性剤の親水基 (水親和基または極性基) と親油基 (油親和基または非極性基) のサイズと強度の平衡の表現である。本発明において有用な非イオン界面活性剤の商業的な例には、それぞれ「イゲパール」(IGEPAAL) (商標) CAシリーズまたはCOシリーズという商品名でローヌ・プーラン (Rhône-Poulenc) によって販売されているノニルフェノキシ (ポリエチレンオキシ) エタノールまたはオクチルフェノキシ (ポリエチレンオキシ) エタノール、ユニオン・カーバイド (Union Carbide) によって販売されている「トリトン」(TRITON) (商標) X-100 または X-405 などのオクチルフェノキシポリエトキシエタノール、「タージトール」(TERGITOL) (商標) 15-Sシリーズという商品名でユニオン・カーバイド (Union Carbide) によって販売されている  $C_{11}$  ~  $C_{15}$  第二アルコールエトキシレート、およびツイーン (TWEEN) (商標) 界面活性剤シリーズという商品名でICIケミカルズ (ICI Chemicals) によって販売されているポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルが挙げられる。

30

40

#### 【0036】

最も好ましくは、本発明の乳化重合は、アニオン界面活性剤と非イオン界面活性剤の混合物の存在下で行われ、ここで、アニオン界面活性剤：非イオン界面活性剤の比は約 10 : 90 ~ 約 90 : 10 である。乳化剤の有用な範囲は、ラテックスポリマーのコアとシェルの両方の中のすべてのモノマーの全重量を基準にして約 1 重量% ~ 約 8 重量%、好ましくは約 1.5 重量% ~ 約 7 重量%、最も好ましくは約 2 重量% ~ 約 5 重量% である。

#### 【0037】

水溶性熱開始剤もコア/シェルラテックスポリマーの乳化重合において存在する。適する熱開始剤には、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウムおよびそれらの

50

混合物、ならびに上述した過硫酸塩と、メタ亜硫酸水素ナトリウムおよび亜硫酸水素ナトリウムからなる群から選択されたものなどの還元剤との反応生成物などの酸化還元開始剤からなる群から選択されたものが挙げられる。好ましい水溶性熱開始剤は過硫酸カリウムおよび過硫酸アンモニウムである。大部分の水溶性開始剤が好ましくは約 50 ~ 約 70 の温度で用いられる一方で、酸化還元開始剤は、好ましくは約 25 ~ 約 50 の温度で用いられる。水溶性熱開始剤は、エマルジョン中のモノマーの全重量を基準にして約 0.05 ~ 約 2 部、好ましくは約 0.1 ~ 約 0.5 部を構成する。

#### 【0038】

本発明の膜中の乳化ポリマーラテックスの代案として、ポリマー粒子の水性分散液または水性懸濁液を用いてもよい。スルホン化ポリエステルおよびポリウレタンは、水中の懸濁液または分散液として得ることができるポリマーの代表例である。

10

#### 【0039】

本発明膜の極性成分は、水性インキによる印刷適性を付与するために必要とされる。幾つかの水分散性ポリマーは極性成分を含む。そうでない水分散性ポリマーは本発明の膜の成分として極性ポリマーを必要とする。極性ポリマーはイオン性またはイオン化性、あるいは単に特性的に極性であってもよい。代表的な極性ポリマーには、ポリスチレンスルホネート、ポリ(スチレン-*alt*-マレイン酸)ナトリウム塩、ポリ(4-スチレンスルホン酸ナトリウム)およびエチレン/アクリル酸コポリマーが挙げられるが、それらに限定されない。極性ポリマーは約 0.01 ~ 約 10 重量%のレベルで乾燥膜中に存在してもよい。この範囲は、好ましくは約 0.04 % ~ 約 4 % であるのがよい。乾燥膜中に少なすぎる極性ポリマーしか存在しない場合、水性インキは、膜上に印刷された時に滴状化するか、または湿りを失うか、あるいは膜に接着しなくなる。極性ポリマーが全く存在しない場合、水性インキの印刷適性は生じない。膜のための被覆剤配合物中に乾燥基準で多すぎる極性ポリマーが存在する場合、被覆し乾燥させると膜形成は損なわれ、膜の割れおよび/または基材への劣った粘着力につながる。この範囲の高端は、ラテックスまたは水分散性ポリマーの種類および成分の濃度に応じて決まる。

20

#### 【0040】

とにかく、結果として形成された膜は、良好な水性インキ受理性を付与するために、一旦膜を乾燥させると極性成分を有する。多様な水分散性ポリマーおよび極性ポリマーを本発明において使用できる一方で、これらの成分の両方が相溶性の目的で実質的に同じ pH を有することが好ましい。従って、本発明を実施する時、上述した水分散性ポリマーおよびこれも上述した極性ポリマーを選択する際に、pH の相違があるとすれば pH の相違が大きくないように注意を払うべきである。7 未満、好ましくは 3 未満の二種ポリマー間の pH の相違が好ましい。

30

#### 【0041】

帯電防止剤も被膜中に存在してよい。有用な薬剤は、非イオン帯電防止剤、カチオン剤、アニオンおよび弗素化剤からなる群から選択される。有用な薬剤には、マザー・ケミカル(Mazer Chemical Co.)によって販売されている 110、1002、1003 および 1006 などの「アトマー」(ATMER)(商標)という商品名で入手できるもの、ならびに「ジェファミン」(Jeffamine)(商標)ED-4000、900、2000 の誘導体、「ラロスタット」(Larostat)(商標)60A および「マルカスタット」(Markastat)(商標)AL-14、ならびに五酸化バナジウムが挙げられ、好ましい帯電防止剤は、「シアスタット」(Cyaostat)(商標)SNとして入手できるステラミド-プロピルジメチル- -ヒドロキシ-エチルアンモニウムニトレートおよび「シアスタット」(Cyaostat)(商標)609として入手できるN,N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)-N-(3'-ドデシルオキシ-2'-ヒドロキシルプロピル)メチルアンモニウムメチルスルフェートであり、両方ともサイテック・インダストリーズ(Cytotec Industries)によって販売されている。帯電防止剤は20%(固形物/固形物)以下の量で存在するのがよい。好ましい量は塗布量に応じて異なるが、より高い塗布量を用いる時、1~10%が好ましく、より低い

40

50

塗布量を用いる時、5～15%が好ましい。

【0042】

高分子帯電防止剤も用いることができる。代表的な一種の高分子帯電防止剤は3,4-ポリエチレンジオキシチオフエンである。水中の3,4-ポリエチレンジオキシチオフエンとポリスチレンスルホネートの配合物は、「バイトロン」(Baytron)P(商標)という商品名でバイエル・コーポレーション(Bayer Corp.)によって販売されている。従って、「バイトロン」(Baytron)P(商標)は、膜の極性ポリマー成分と任意の帯電防止剤成分の両方としてうまく用いてもよい。

【0043】

必要ならば、別の乳化剤も被覆剤溶液中に存在することが可能である。こうした乳化剤には、非イオン乳化剤またはアニオン乳化剤およびそれらの混合物が挙げられ、非イオン乳化剤が好ましい。適する乳化剤には、少なくとも10、好ましくは12～18のHLBを有する乳化剤が挙げられる。有用な非イオン乳化剤には、ユニオン・カーバイド・コーポレーション(Union Carbide Corp.)によって販売されている「タージトール」(TERGITOL)(商標)、特にシリーズ「S」と呼ばれるものなどのC<sub>11</sub>～C<sub>18</sub>ポリエチレンオキシドエタノール、トリトン(TRITON)(商標)という商品名でローム・アンド・ハース(Rohm and Haas Co.)によって販売されているもの、およびICIアメリカ(ICI America)によって販売されているツイーン(TWEEN)(商標)シリーズが挙げられる。有用なアニオン乳化剤には、アルキルスルフェート、アルキルスルホネート、アルキルエーテルスルフェート、オレエートスルフェート、アルキルアリールエーテルスルフェートおよびアルキルアリールポリエーテルスルフェートのナトリウム塩が挙げられる。市販例には、「シポネート」(SIPONATE)(商標)および「シポニック」(SIPONIC)(商標)という商品名でアルコラック(Alcolac, Inc.)によって販売されているもの、および「ローダカル」(RHODACAL)(商標)という商品名でローディア(Rhodia)によって販売されているものが挙げられる。乳化剤を用いる時、乳化剤は、ポリマーを基準にして約1%～7%、好ましくは2%～5%のレベルで存在する。

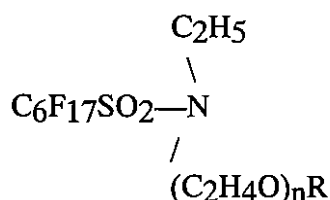
【0044】

7～10のHLB値を有する第2の界面活性剤、すなわち、別の湿潤剤は、被覆適性を改善するために膜のための被覆剤配合物中に存在してもよい。これらの別の界面活性剤は、重合が完了した後、基材の被覆の前に添加される。

【0045】

好ましい別の湿潤剤には、

【化1】



などのフルオロケミカル界面活性剤が挙げられる。

式中、nは6～15であり、Rは水素またはメチルであることが可能である。有用な一種の第2の界面活性剤は、エア・プロダクツ & ケミカルズ(Air Products & Chemicals)によって販売されている「サーフィノール」(SURFYNOL)420(商標)であり、これはエトキシ化アセチレンジオールを含有する混合物であると考えられている。有用なもう一種の湿潤剤は、ユニオン・カーバイド(Union Carbide)によって販売されている「トリトン」(TRITON)(商標)

X - 100である。最終乾燥被膜中の乳化剤、湿潤剤および他の界面活性剤の全量が1重量%未満である場合、膜の光沢は悪影響を受けうる。

【0046】

他方、膜の水分散性膜形成性ポリマーとしてラテックスポリマーの代わりに水分散スルホポリエステルを使用するのは、インキ受理性を多少犠牲にして光沢を強化する傾向がある。

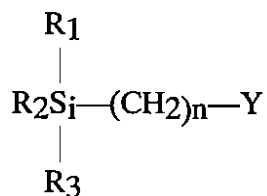
【0047】

融合助剤の添加も、被覆された材料が融合して連続で一体の層を形成するとともに従来の印刷プロセスにおいて薄く剥がれないことを確実にするためにエマルジョン系層に関して好ましい。適合する融合剤には、「カルビトール」(CARBITOL)(商標)シリーズという商品名でユニオン・カーバイド(Union Carbide)によって販売されているプロピルカルビトール、および「セルソルブ」(CELLUSOLVE)(商標)融合剤シリーズ、「プロパソルブ」(PROPASOLVE)(商標)融合剤シリーズ、「エクタソルブ」(EKTASOLVE)(商標)融合剤シリーズが挙げられ、これらもユニオン・カーバイド(Union Carbide)によって販売されている。有用な他の薬剤には、イーストマン・ケミカルズ(Eastman Chemicals, Inc.)によって販売されているアセテートシリーズ、ダウ・ケミカル(Dow Chemical)によって販売されている「ドワノール」(DOWANOL)(商標)Eシリーズ、「ドワノール」(DOWANOL)(商標)Eアセテートシリーズ、「ドワノール」(DOWANOL)(商標)PMシリーズおよびそれらのアセテートシリーズ、ガフ(GAF, Inc.)によって販売されているN-メチル-2-ピロリドン(NMP)、イーストマン・ケミカルズ(Eastman Chemicals, Inc.)によって販売されている3-ヒドロキシ-2,2,4-トリメチルペンチルイソブチレートが挙げられる。これらの融合剤は、単独でまたは混合物として用いることが可能である。大部分の融合剤は膜の乾燥中に蒸発する。例えば、殆どの場合、NMPが選ばれた融合剤である時、微量のNMPだけしか最終乾燥膜中に残らない。こうした蒸発性融合剤は、被覆剤配合物の中で全湿り重量で約4%以下のレベルで用いてもよい。

【0048】

本発明の乳化重合された実施形態における任意の一原料は、より厚い被膜の基材への耐久性を強化する特別な定着剤である。有用な定着剤には、以下の一般式を有する有機官能性シランが挙げられる。

【化2】



式中、 $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_3$  は、少なくとも一個のアルコキシ基が存在することを条件として、アルコキシ基およびアルキル基からなる群から選択され、 $n$  は0~4の整数であり、 $Y$  は、クロロ、メタクリルオキシ、アミノ、グリシドキシおよびメルカプトからなる群から選択された有機官能基である。有用なシランカップリング剤には、-アミノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセトキシシラン、-メタクリルオキシプロピルトリメチルオキシシランおよび(-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシランなどのカップリング剤が挙げられる。定着剤は、全樹脂の約0.5%~15%、好ましくは4%~10%のレベルで存在してもよい。

【0049】

有機であろうと無機であろうと、微細粒子状物質は、膜が両面構造の無光沢面であるように意図されている時、膜のための被覆剤配合物に添加してもよい。かくして、粒子状物質の存否または粒子状物質の配合レベルのみが実質的に異なる膜によって基材を両面で被覆して、光沢面と無光沢面を有する普遍的に印刷可能な両面膜被覆基材を提供してもよい。微細高分子粒子および微細鉱物粒子は好ましい粒子状物質成分である。ポリマー粒子は、最終乾燥膜の典型的には約 30 重量% 以下のレベルで用いてもよい。より高い密度の鉱物粒子は、最終乾燥膜の典型的には約 10 重量% 以下のレベルで用いてもよい。

#### 【0050】

認識できるように、本発明の膜は、最も多い成分が水である配合物から形成される。出発固形物含有率が約 20 % 未満であり、そのため含水率が少なくとも約 80 % である時、本発明が最良の膜を形成することが見出された。固形物含有率は、好ましくは約 3 % ~ 10 % の間であり、固形物が約 7 % で残りが水であるのが最も好ましい。

#### 【0051】

水性ラテックスポリマーの種々の配合物を調製し、種々の素材上に被覆して、水性インキ、溶媒系インキおよび UV 硬化インキに対する被覆素材の受取り性を決定した。以下は、これらの実験の実施例である。

#### 【実施例】

#### 【0052】

##### 実施例 I

インキ受理性被膜 A として用いるために以下の表 I に従ってラテックス配合物を調製した。

#### 【0053】

##### [表 1]

##### 表 I

成分	% 固形物	グラム	重量 %
DI 水	0	1715	85.75
コア / シェルラテックス <sup>a</sup>	34	208.5	10.23
n-メチルピロリドン	0	5.0	0.25
「ローダカル」 (Rhodacal) DS-10 <sup>b</sup>	10	3.0	0.15
「バイトロン」 (Baytron) P <sup>c</sup>	1	71.0	3.55
「サーフィノール」 (Surfynol) S-420 <sup>d</sup>	10	6.0	0.30

a = エチルアクリレート - イソボルニルアクリレートのコアとメチルメタクリレート - イソボルニルアクリレート - エチルアクリレートのシェル。

b = ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ローディア (Rhodia))。

c = 3, 4 - ポリエチレンジオキシチオフエン - ポリスチレンスルホネート (バイエル (Bayer))。

d = エトキシシラ化アセチレンジオールを含有する混合物。

#### 【0054】

##### 実施例 II

インキ受理性被膜 B として用いるために以下の表 II に従ってラテックス配合物を調製した。

#### 【0055】

##### [表 2]

##### 表 II

10

20

30

40

成分	% 固 形 物	グ ラ ム	重 量 %
DI水	0	1715	85. 75
コア／シェルラテックス <sup>a</sup>	34	208. 5	10. 23
n-メチルピロリドン	0	5. 0	0. 25
「ロータカル」(Rhodacal)DS-10 <sup>b</sup>	10	3. 0	0. 15
極性ポリマー # 1	30	2. 4	0. 12
「サーフィノール」 (Surfynol)S-420 <sup>d</sup>	10	6. 0	0. 30

a = エチルアクリレート - イソボルニルアクリレートのコアとメチルメタクリレート - イソボルニルアクリレート - エチルアクリレートのシェル。 10

b = ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ローディア (Rhodia))。

# 1 = ポリ (スチレン - alt - マレイン酸) ナトリウム塩 (アルドリッチ (Aldrich))

d = エトキシ化アセチレンジオールを含有する混合物。

【 0 0 5 6 】

#### 実施例 I I I

インキ受理性被膜 C として用いるために以下の表 I I I に従ってラテックス配合物を調製した。

【 0 0 5 7 】

[表 3]

20

表 I I I

成分	% 固 形 物	グ ラ ム	重 量 %
DI水	0	1715	85. 75
コア／シェルラテックス <sup>a</sup>	34	208. 5	10. 23
n-メチルピロリドン	0	5. 0	0. 25
「ロータカル」(Rhodacal) DS-10 <sup>b</sup>	10	3. 0	0. 15
極性ポリマー # 2	100	0. 7	0. 04
「サーフィノール」(Surfynol) S-420 <sup>d</sup>	10	6. 0	0. 30

a = エチルアクリレート - イソボルニルアクリレートのコアとメチルメタクリレート - イソボルニルアクリレート - エチルアクリレートのシェル。 30

b = ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ローディア (Rhodia))。

# 2 = ポリ (4 - スチレンスルホン酸ナトリウム) (アルドリッチ)

d = エトキシ化アセチレンジオールを含有する混合物。

【 0 0 5 8 】

#### 実施例 I V

インキ受理性被膜 D として用いるために以下の表 I V に従ってラテックス配合物を調製した。

【 0 0 5 9 】

[表 4]

40

表 I V

成分	% 固 形 物	グ ラ ム	重 量 %
DI水	0	1715	85. 75
コア／シェルラテックス <sup>a</sup>	34	208. 5	10. 23
N-メチルピロリドン	0	5. 0	0. 25
「ロータカル」(Rhodacal)DS-10 <sup>b</sup>	10	3. 0	0. 15
極性ポリマー # 3	30	2. 4	0. 12
「サーフィノール」(Surfynol)S-420 <sup>d</sup>	10	6. 0	0. 30

a = エチルアクリレート - イソボルニルアクリレートのコアとメチルメタクリレート - イ 50

ソボルニルアクリレート - エチルアクリレートのシェル。

b = ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ローディア (Rhodia))。

#3 = エチレンアクリル酸コポリマー (ミケルマン (Michelman Inc.)) によって販売されている「ミケム・プライム」(Michem Prime) 4983R<sup>TM</sup> )。

d = エトキシ化アセチレンジオールを含有する混合物。

【0060】

実施例 V

インキ受理性被膜 E として用いるために以下の表 V に従ってラテックス配合物を調製した。

【0061】

[表 5]

表 V

成分	% 固形物	グラム	重量 %
DI 水	0	1784	89.24
コア / シェルラテックス <sup>a</sup>	34	208.5	10.33
n-メチルピロリドン	0	4.9	0.25
「ロータカル」(Rhodacal) DS-10 <sup>b</sup>	10	2.8	0.14
「シアスタット」(Cyastat) 809	50	0.92	0.05

a = エチルアクリレート - イソボルニルアクリレートのコアとメチルメタクリレート - イソボルニルアクリレート - エチルアクリレートのシェル。

b = ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ローディア (Rhodia))。

【0062】

上述した被覆剤材料の各々のサンプルを白色 BaSO<sub>4</sub> 充填ポリエチレンテレフタレート印刷用粘着シート材料上に被覆し、インキ受理性を試験した。図 1 は、光沢面 13 と無光沢面 15 を有する印刷用粘着シート 11 の例を例示している。被覆剤 17 は、本発明により片面または両面に被着してもよい。

【0063】

1) 水性、2) 溶媒系および 3) 紫外線硬化性の三種の各々の特定のインキを用いることにより、印刷用粘着シートのインキ受理性を測定する。携帯式ブルーフィング器具を用いてサンプル印刷用粘着シート上にインキを沈着させる。インキは適切に硬化され、その後、浸潤性を目視で評価し、テープスナップ試験を用いてインキ定着を評価する。特定の手順を以下で概説する。

I. 水性インキに関するインキ受理性の評価

イリノイ州アジソンのエンバイロンメンタル・インクス・アンド・コーティングス (Environmental Inks and Coatings (Addison, IL)) によって販売されている EM005451 Rubine Red と EP002015 Process Red の特定の二種のインキをこの試験のために用いる。経験によると、これらのインキが一般に水性インキの性能を代表することが示されている。

【0064】

180P シリンダーを利用するパマルコ (Pamarco) 「ブルーフマスター (Proofmaster)」精密ハンドブルーファを用いてインキをサンプル印刷用粘着シート上に沈着させる。このハンドブルーファは、イリノイ州バタビアのパマルコ・ミッドウェスト (Pamarco Midwest (Batavia, IL)) によって販売されている。沈着したインキを室温で少なくとも 10 分にわたり空気乾燥させる。

【0065】

幅 1 インチ (2.54 cm) のスリーエム (3M) 「スコッチブランド (Scotch Brand)」#600 および #898 テープをインキ沈着物を横切って接着させ、2.0 kg のゴムロールでロール掛けする。手で a) 180 度でゆっくり引き戻す、および b) 180 度で急速に引き戻すことによりテープを除去する。除去されたインキの量を基準

10

20

30

40

50



にして1～10の尺度で性能を採点する(1=すべてのインキが除去された。10=インキが全く除去されなかった)。30Xの携帯式拡大鏡を用いてインキの浸潤性を評価する。

#### 【0066】

II. 溶媒系インキに関するインキ受理性の評価

ニュージャージー州フォートリーのサン・ケミカル・コーポレーション(Sun Chemical Corporation (Fort Lee, NJ))によって販売されている「ゲムグロ」(Gemglo) 3M Red (SPA 41311F/S)の単一溶媒系インキをこの試験のために用いる。経験によると、このインキが一般に溶媒系インキの性能を代表することが示されている。

10

#### 【0067】

180Pシリンダーを利用するパーマルコ(Pamarco)「ブルーフマスター(Proofmaster)」精密ハンドブルーファを用いてインキをサンプル印刷用粘着シート上に沈着させる。このハンドブルーファは、イリノイ州バタビアのパーマルコ・ミッドウェスト(Pamarco Midwest (Batavia, IL))によって販売されている。沈着したインキを室温で少なくとも10分にわたり空気乾燥させる。

#### 【0068】

幅1インチ(2.54cm)のスリーエム(3M)「スコッチブランド(Scotch Brand)」#600および#898テープをインキ沈着物を横切って接着させ、2.0kgのゴムロールでロール掛けする。手でa)180度でゆっくり引き戻す、およびb)180度で急速に引き戻すことによりテープを除去する。除去されたインキの量を基準にして1～10の尺度で性能を採点する(1=すべてのインキが除去された。10=インキが全く除去されなかった)。30Xの携帯式拡大鏡を用いてインキの浸潤性を評価する。

20

#### 【0069】

III. UV硬化性インキに関するインキ受理性の評価

ミネソタ州プリマスのアクゾ・ノーベル・インクス・コーポレーション(Akzo Nobel Inks Corporation (Plymouth, MN))によって販売されているUFA BW5 Warm RedおよびUFA BW8 Process Blueの特定の二種のインキをこの試験のために用いる。

30

#### 【0070】

360Pシリンダーを利用するカバナー(Cavanagh)UV Flexo Proofer、Model Cを用いてインキをサンプル印刷用粘着シート上に沈着させる。このハンドブルーファは、ニュージャージー州フレミングトンのカバナー・コーポレーション(Cavanagh Corporation (Flemington, NJ))によって販売されている。カリフォルニア州サニーバールのILCテクノロジー(ILC Technology (Sunnyvale, CA))によって製造されたModel LC U750A U.V. Laboratory Curing Ovenを用いて、沈着したインキを硬化させる。

#### 【0071】

幅1インチ(2.54cm)のスリーエム(3M)「スコッチブランド(Scotch Brand)」#600および#898テープをインキ沈着物を横切って接着させ、2.0kgのゴムロールでロール掛けする。手でa)180度でゆっくり引き戻す、およびb)180度で急速に引き戻すことによりテープを除去する。除去されたインキの量を基準にして1～10の尺度で性能を採点する(1=すべてのインキが除去された。10=インキが全く除去されなかった)。30Xの携帯式拡大鏡を用いてインキの浸潤性を評価する。

40

#### 【0072】

実施例VI

実施例I～Vの配合物からキャストイングされた膜を有する5種の印刷用粘着シートに加

50

えて、商用印刷用粘着シートであるスリーエム（３Ｍ）Ｂｒａｎｄ　Ｐｏｌｙｅｓｔｅｒ　Ｔｈｅｒｍａｌ　Ｔｒａｎｓｆｅｒ　Ｇｌｏｓｓ　Ｗｈｉｔｅ　Ｌａｂｅｌ　Ｓｔｏｃｋ　＃７８１６を試験した。＃７８１６は、溶媒系インキおよびＵＶ硬化インキに関する優れた印刷用粘着シートであることが知られている。表ⅤⅠは、実施例Ⅰ～ⅤⅠに関するインキ受理性テープ試験の結果を示している。

【００７３】

[表 6]

表ⅤⅠ

実施例	テープの種類	水性インキ	水性インキ	溶媒系インキ	溶媒系インキ	UV硬化インキ	UV硬化インキ
		ゆっくりした引き剥かし	迅速な引き剥かし	ゆっくりした引き剥かし	迅速な引き剥かし	ゆっくりした引き剥かし	迅速な引き剥かし
I	#898	10	10	10	10	10	10
I	#600	10	10	10	8-10	10	10
II	#898	10	10	10	10	10	10
II	#600	10	10	10	8-10	10	10
III	#898	10	10	10	10	10	10
III	#600	10	10	10	8-10	10	10
IV	#898	10	10	10	10	10	10
IV	#600	10	10	10	8-10	10	10
V	#898	10	7	10	10	10	10
V	#600	10	7	10	8-10	10	10
VI	#898	4	4	10	10	10	10
VI	#600	1	1	10	8-10	10	10

10

20

【００７４】

実施例ⅤⅠⅠ～ⅤⅠⅤ

これらの実施例において、水分散性膜形成性ポリマーの組成を変えた。被覆剤配合物の安定性を維持するために、各配合物中で用いた極性ポリマーをｐＨに基づいて選択した。「バイトロン」（Ｂａｙｔｒｏｎ）Ｐ（商標）は１～２のｐＨを有するのに対して、「ミケム・プライム」（Ｍｉｃｈｅｍ　Ｐｒｉｍｅ）４９８３Ｒ（商標）は８．４～９．４のｐＨを有する。すべての場合、１．２５ｇのＮＭＰ、０．７５ｇの「ローダカル」（Ｒｈｏｄａｃａｌ）（商標）ＤＳ－１０および１．５ｇの「サーフィノール」（Ｓｕｒｆｙｎｏｌ）（商標）４２０を用いた。合計で５００ｇの各配合物を作り上げるためにＤＩ水を添加した。受領したままの「バイトロン」（Ｂａｙｔｒｏｎ）Ｐ（商標）は１％の固形物を含有する一方で、「ミケム・プライム」（Ｍｉｃｈｅｍ　Ｐｒｉｍｅ）４９８３Ｒ（商標）は３０％の固形物を含有する。従って、「バイトロン」（Ｂａｙｔｒｏｎ）Ｐ（商標）を２５ｇのレベルで添加した一方で、「ミケム・プライム」（Ｍｉｃｈｅｍ　Ｐｒｉｍｅ）４９８３Ｒ（商標）を０．８３ｇのレベルで添加した。表ⅤⅠⅠは、各配合物の残りの詳細を記載している。

30

40

【００７５】

[表 7]

表ⅤⅠⅠ

実施例 番号	膜形成性ポリマーの 種類	膜形成性 ポリマーの % 固形物	膜形成性 ポリマーの pH	用いた 膜形成性 ポリマー <sup>g</sup>	用いた極性 ポリマーの 種類
VII	PVdCラテックス <sup>e</sup>	24	2	73.17	Baytron
VIII	ウレタン <sup>f</sup>	33	8.3	53.22	Michem
IX	スルホン化PET <sup>g</sup>	30		58.54	Baytron
X	アクリレート <sup>h</sup>	42	7.2-7.9	41.81	Michem
XI	アクリレート <sup>i</sup>	44.5	2.1-4.0	39.46	Baytron
XII	ウレタン <sup>j</sup>	35	7-9	50.17	Michem
XIII	ウレタン <sup>k</sup>	35	5	50.17	Baytron
XIV	EAA コポリマー <sup>l</sup>	30	8.4-9.4	58.54	Michem

10

20

e = この試験のために調製したポリ塩化ビニリデンエマルジョンポリマー。

f = ネオレジンズ・ディビジョン・オブ・アベシア (Neoresins Div. of Avecia, Inc.) によって販売されている「ネオレズ」(NEOREZ)<sup>TM</sup> R-960。

g = イーストマン・ケミカル (Eastman Chemical, Co.) によって販売されている Eastman AQ<sup>TM</sup> 29Dスルホポリエステル分散液。

h = ローム・アンド・ハース (Rohm and Haas) によって販売されている「メインコテ」(MAINCOTE)<sup>TM</sup> HG-54Dアクリルエマルジョン。

i = ローム・アンド・ハース (Rohm and Haas) によって販売されている「ロープレックス」(RHOPLEX)<sup>TM</sup> HA-12アクリルエマルジョン、主モノマーとしてアクリルアミドおよびエチルアクリレートを含むと考えられる。

30

j = CKウイトコ・コーポレーション (CK Witco Corp.) によって販売されている「ウイトコボンド」(WITCOBOND)<sup>TM</sup> A-100ウレタンコロイド分散液、脂肪族ポリエステル系ウレタンおよびポリアクリレートを含むと考えられる。

k = CKウイトコ・コーポレーション (CK Witco Corp.) によって販売されている「ウイトコボンド」(WITCOBOND)<sup>TM</sup> W-215カチオンウレタン分散液。

l = 「ミケム・プライム」(Michem Prime) 4983R<sup>TM</sup> EAAコポリマー。実施例XIVにおいては、「ミケム・プライム」(Michem Prime) 4983R<sup>TM</sup> が配合物中の膜形成性水分散性ポリマーと極性ポリマーの両方として機能していることに注意すること。

40

#### 【0076】

すべての配合物VII~XIVを前の実施例のように白色PET膜上に被覆し、被覆した膜のインキ粘着力をテープ試験によって試験した。すべての実施例は、実施例XIVを除いて両方のテープ種について両方の引き剥がし速度で試験したすべてのインキに関して「10」の得点を得た。実施例XIVは、すべての試験に関して「10」の得点を得たが、#898テープによる水性インキでは「8」の得点しか得られなかった。

#### 【0077】

#### 実施例XV

EAAコポリマーに加えて他のポリマーが膜形成性水分散性ポリマーと極性ポリマーの両方としてうまく機能しうるか否かを決定するために、実施例XIの配合物を修正して、第2の極性ポリマーを省いた。極性モノマーのアクリルアミドを有する「ロープレックス」

50

( R h o p l e x ) ( 商 標 ) H A - 1 2 アクリルエマルジョン ( 固形物 4 5 % で 1 4 . 8 g ) と、 「 トリトン 」 ( T r i t o n ) ( 商 標 ) X - 1 0 0 ( 固形物 1 0 % で 1 g ) および被覆剤配合物 1 0 0 g を作り上げるための D I 水とを混合した。配合物を白色 P E T 基材上に被覆し、インキ粘着力テープ試験に合格した。

【 0 0 7 8 】

実施例 X V I

そうしなければ非極性である水分散性膜形成性ラテックスポリマーにおいて極性を誘発できるか否かを決定するために、実施例 I で用いたのと同じ 1 9 . 6 g のコア - シェルラテックスと、 1 . 0 g の 0 . 1 N H C l および被覆剤配合物 1 0 0 g を作り上げるのに十分な D I 水とをブレンドした。配合物を白色 P E T 基材上に被覆し、インキで印刷し、テープ除去試験により試験した。この配合物は、迅速引き剥がし速度で # 6 0 0 テープによる水性インキについて 8、および同じ試験条件で溶媒系インキについて 9 ~ 1 0 であったことを除き、すべて「 1 0 」の得点であった。これは、極性ポリマーも H C l もない実施例 V より優れた性能であったが、実施例 I の性能ほどに良くはなかった。

10

【 0 0 7 9 】

分かるように、本発明は、どのインキを用いるかに関係なく、印刷を行おうとする材料上の被覆膜として用いるために実に見事に適合する。本発明の被膜は、フィルムおよびキャスティングなどの合成基材と合わせて有用であり、紙、厚紙および他のセルロース材料上で等しく用いることが可能である。

【 0 0 8 0 】

本発明の特定の実施形態を例示し説明してきた一方で、以下の請求の範囲によって規定された場合を除き、こうした実施形態は本発明を限定することを意図していない。

20

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 8 1 】

【 図 1 】 基材上の本発明の膜の概略断面図である。

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
10 April 2003 (10.04.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 03/029015 A2**(51) International Patent Classification: **B41M 5/00**,  
B32B 27/32, C08J 7/04, C09D 5/02MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD,  
SE, SG, SI, SK (utility model), SK, SL, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) International Application Number: PCT/US02/16527

(22) International Filing Date: 23 May 2002 (23.05.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 09/896,718 29 June 2001 (29.06.2001) US

(71) Applicant: **3M INNOVATIVE PROPERTIES COM-  
PANY** [US/US]; 3M Center, Post Office Box 33427, Saint  
Paul, MN 55133-3427 (US).(72) Inventors: **ENGEL, Michael R.**, Post Office Box 33427,  
Saint Paul, MN 55133-3427 (US); **KAUSCH, William L.**;  
Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US);  
**PETERSON, Jeffrey A.**, Post Office Box 33427, Saint  
Paul, MN 55133-3427 (US).(74) Agents: **BATES, Carolyn, A.**, et al.; Office of Intellectual  
Property Counsel, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN  
55133-3427 (US).

## Declarations under Rule 4.17:

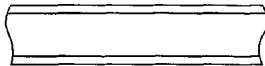
as to applicant's entitlement to apply for and be granted  
a patent (Rule 4.17(ii)) for the following designations AE,  
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA,  
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES,  
FI, FR, GB, GD, GE, GH, GM, GR, GU, HT, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW. ARIPO patent (GI, GM, KE, LS,  
MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW). Eurasian patent  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM). European patent  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR). OAPI patent (BF, BI, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— as to the applicant's entitlement to claim the priority of the  
earlier application (Rule 4.17(iii)) for all designations

(81) Designated States (national): AL, AG, AL, AM, AT (uti-  
lity model), AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA,  
CH, CN, CO, CR, CU, CZ (utility model), CZ, DE (uti-  
lity model), DE, DK (utility model), DK, DM, DZ, EC, EE  
(utility model), EE, ES, FI (utility model), FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, GR, GU, HT, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,  
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,**Published:**  
without international search report and to be republished  
upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-  
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-  
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: WATER-BASED INK RECEPTIVE COATING



ferred latex polymer is a core/shell latex polymer. The preferred polar polymer is chemically compatible with latex polymers and is sufficiently ionic or polar to improve the printability onto the film of water-based inks. The surfactant, which may be in the latex as manufactured or may be added separately, has a molecular structure that includes at least one hydrophobic moiety and at least one anionic group such as sulfates, sulfonates and the like.

(57) Abstract: A film receptive to a variety of different classes or kinds of inks, such as water based inks, solvent based inks and UV cured inks. The film includes a water based latex polymer, such as transparent film-forming core/shell latex polymers, a polar polymer, such as polymers having an ionic component to increase the receptivity of the coating to water-based inks, and a surfactant, such as an alkylaryl sulfonate, to prevent agglomeration of the latex polymer before it is formed into film. The pre-

WO 03/029015 A2

WO 03/029015

PCT/US02/16527

WATER-BASED INK-RECEPTIVE COATING5                    FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to coatings that are receptive to ink printing. More particularly the invention relates to water-based ink-receptive coatings that accept water based inks, solvent based inks and UV-cured inks.

10                   BACKGROUND OF THE INVENTION

There are a number of ink receptive coatings available today for various printing techniques. These include coatings which are selectively receptive to water based, solvent based and/or UV cured inks. However, at the present time there is no coating that is receptive to all three classes of inks to provide a single process for making a universally-printable coated substrate.

15                   For example, labels and other materials are designed to be printed on one side and have a pressure sensitive adhesive on the other side. When the label stock is processed into a final product, one form of ink may be used to apply the company logo and/or address, instructions and other indicia. Another form of ink may be used to apply specific  
20                   information on an individual label, such as the addressee, delivery instructions and the like. Upon receipt by the addressee, a third indicia is sometimes applied to indicate the time or date of receipt. It is possible that each of the separate incidents of the application of indicia may be done with a different generic type of ink, such as the previously mentioned water-based and solvent-based inks as well as UV cured inks such as UV-  
25                   Flexographic inks.

Various efforts have been made to use various materials in coating formulations. Commonly owned Dodge et al. U.S. Patent No. 5,310,591 discloses a transparent image-recording sheet suitable for use in a plain paper copier in which an imageable polymer forms substantially the bulk of the coating, along with a particle component that is  
30                   necessary for feedability of the plain paper copier image recording sheet. Similar patents are Ali et al. U. S. Patent No. 5,310,595 and Henry et al. U. S. Patent No. 5,518,809, also commonly owned.

WO 03/029015

PCT/US02/16527

The use of water based toner receptive core/shell latex compositions has been found to be effective in electrophotographic or xerographic imaging, using a transparent film formed from a core/shell latex polymer and polymeric particles. An antistatic agent is used as well. This system is disclosed in commonly owned Sarkar et al. U. S. Patent Nos. 5,500,457 and 5,624,747. The particles are needed to impart antifriction characteristics for good feeding.

In printing processes, however, there is a need for a gloss coating that is receptive for inks. Coating glossiness is enhanced if the surface is essentially free of particles, and this also facilitates a smooth transfer of ink to the surface. In addition, it has become desirable to prepare both a gloss side and a matte side of materials on which printing is to be applied, using the various inks as described above. The versatility of a coating that adheres effectively to both sides is an advantage since the coating process can apply an ink receptive coating to both sides of any stock and permit the subsequent use of any kind of ink on either side.

Accordingly it would be of great advantage in the art if a single coating could be provided that would permit water based, solvent based and UV cured inks to adhere to the coating.

It would be another advance in the art if the need for multiple ink receptive coatings for different types of inks could be eliminated.

Another advantage would be to provide an ink receptive coating that could coat substrates for later printing, such that no matter what ink might be selected by the printer at some future time. This coating would permit the coating process to function continuously regardless of the intended end use, and, in fact, without concern for such end use or uses.

Yet another advantage would be to provide a water based coating that eliminates the need for solvent or UV curing capabilities, to permit its use in facilities without those capabilities.

Other advantages will appear hereinafter.

WO 03/029015

PCT/US02/16527

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention provides a film that is receptive to a variety of different classes or kinds of inks, such as water based inks, solvent based inks and UV cured inks such as UV-Flexographic inks. The film is applied to at least one side of a substrate, such as, for example, a polymeric film, to permit printing on the substrate to adhere when one or more kinds of ink are used.

The film of this invention is formed from a water dispersible polymer dispersed in water in an amount sufficient to form a film. The water dispersible polymer needs to be stable as a water dispersion without substantial agglomeration prior to forming said film. The film further has a polar component sufficient to increase the receptivity of said film to printing with water-based ink.

The preferred film of this invention includes (1) a water based latex polymer, such as transparent film-forming core/shell latex polymers, or an aqueous polymer dispersion, such as a water based dispersion of a sulfonated polyester or a polyurethane, and (2) a polar polymer, such as polymers having an ionic or ionizable component, to increase the receptivity of the coating to water-based inks. In some cases, a surfactant, such as an alkylaryl sulfonate may be needed to prevent agglomeration of the latex polymer before it is formed into the film, and in other cases the surfactant used in the manufacture of the latex is sufficient to prevent agglomeration.

The preferred latex polymer is what is known as a core/shell latex polymer wherein the ratio of core to shell ranges from about 10/90 to 90/10, with the core having a lower  $T_g$  than the shell. Preferably this latex core/shell polymer has a core formed from about 60 to 100 parts of at least one  $\alpha,\beta$ -ethylenically unsaturated monomer having from about 1 to about 12 carbon atoms and 0 to 40 parts of at least one monomer selected from the group consisting of bicyclic alkyl (meth)acrylates and aromatic (meth)acrylates. The shell is formed from 35 to 100 parts of at least one  $\alpha,\beta$ -ethylenically unsaturated monomer having from about 1 to about 12 carbon atoms and 0 to 65 parts of at least one monomer selected from the group consisting of bicyclic alkyl (meth)acrylates and aromatic (meth)acrylates.

The preferred polar polymer is selected from polymers of ethylene acrylic acid, poly styrene-co-maleic acid, poly sodium styrene sulfonate and the like, as long as the polymer is chemically compatible with water based latex polymers and is sufficiently ionic or polar to affect the surface tension of water to prevent beading or dewetting when



WO 03/029015

PCT/US02/16527

printing on the film with a water-based ink. The polar polymer is in water, whether dissolved or dispersed, and needs to be stable so that it can be delivered via water into the coating.

5 While a wide variety of water dispersible polymers and polar polymers may be used in the present invention, it is desirable that both of these components have a substantially similar pH, for compatibility purposes.

10 An optional first surfactant which functions to prevent the latex polymer from agglomerating, can be selected from groups such as anionic surfactants, nonionic surfactants and mixtures thereof. Specific examples are those whose molecular structure includes at least one hydrophobic moiety and at least one anionic group such as sulfates, sulfonates and the like.

15 It is intended that the film of the present invention be applied to a substrate, such as, for example, a polyethylene terephthalate film filled with BaSO<sub>4</sub> for use in label stock materials. The film is to be coated on at least one major surface of the substrate, but may also be applied to substrates that have a gloss side and a matte side, since the location of the printing is not a limitation in this invention. Water based inks, solvent based inks and UV cured inks all work well with the ink receptive coating of this invention.

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

20 For a more complete understanding of the invention, reference is hereby made to the drawings, in which:

THE FIGURE is a schematic, sectioned view of the film of the present invention on a substrate.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENT

25 Synthetic polymer latices consist of microscopic or submicroscopic polymer spheres colloiddally suspended in water. These dispersions are milky, opaque and fluid, even at high solids contents. Upon drying, some latices form transparent, tough, continuous films, while others may form friable and discontinuous films. In liquid latex, particles move about by Brownian motion. As water evaporates, movement becomes more  
30 restricted. The water-air interfacial tension forces particles into packed arrays.

WO 03/029015

PCT/US02/16527

Further drying ruptures the stabilizing layers and polymer-polymer contact occurs and polymer-water interfacial tension becomes the driving force. The mechanism of film formation involves three phases: (1) evaporation of water or drying; (2) coalescence and deformation of latex particles; and (3) cohesive strength development by the further gradual coalescence of adjacent latices and the interdiffusion of polymer chains from adjacent particles.

Composite latices have been seen as a source of enhanced mechanical strength of the film as formed. Core/shell polymers have been used for many years with success in applications, such as those in the patents identified above. The preferred latex of the present invention is a core/shell latex polymer, wherein the ratio of the core to shell ranges from about 10/90 to 90/10, preferably from about 25/75 to about 50/50. The core polymer has a lower  $T_g$  than the shell. The  $T_g$  of the core preferably ranges from about  $-60^\circ\text{C}$  to about  $20^\circ\text{C}$ , and more preferably from about  $-20^\circ\text{C}$  to about  $5^\circ\text{C}$ . The  $T_g$  of the shell ranges from about  $35^\circ\text{C}$  to about  $100^\circ\text{C}$ , and more preferably from about  $40^\circ\text{C}$  to about  $90^\circ\text{C}$ . When the  $T_g$  of the shell gets below about  $35^\circ\text{C}$ , the composition becomes too soft and has blocking problems, particularly in high temperature and/or high humidity. A typical symptom of blocking problems is difficulty in separating adjacent sheets of coated material. On the other hand, when  $T_g$  is above  $100^\circ\text{C}$ , ink adhesion may be less than desired.

The presence of the core appears to allow the use of a shell having a higher  $T_g$  than normally possible without significant loss of ink adhesion, even though only the shell material actually is contacted by the ink. It is believed that the lower  $T_g$  core material allows the overall latex emulsion in the dried film state to perform as a high impact resistant composite and is capable of absorbing applied stresses. This effect can be readily measured using an Instron testing device. The core/shell latex material has a percentage elongation at break of 120, while a material made up of only the shell portion has a percentage elongation at break of 13.

In the present invention, it is believed that more compliant core/shell layers allow the ink to come into contact with more surface area of the layer, while the lower  $T_g$  of the core material aids a faster softening of the film and the high  $T_g$  of the shell permits contact with a variety of printing devices.

WO 03/029015

PCT/US02/16527

The latex core is made from about 60 to 100 parts and preferably from about 75 to 90 parts of at least one  $\alpha,\beta$ -ethylenically unsaturated monomer having from about 1 to about 12 carbon atoms. Where this monomer comprises less than 100% of the core, the core may contain up to about 40 parts of at least one monomer selected from the group consisting of bicyclic alkyl (meth)acrylates and aromatic (meth)acrylates.

The shell is likewise formed from 35 to 100 parts and preferably about 45 to 80 parts of at least one  $\alpha,\beta$ -ethylenically unsaturated monomer having from about 1 to about 12 carbon atoms. Again, when this monomer is less than 100 parts, the shell also includes up to 65 parts, preferably from about 20 parts to 55 parts, of at least one monomer selected from the group consisting of bicyclic alkyl (meth)acrylates and aromatic (meth)acrylates.

Useful  $\alpha,\beta$ -ethylenically unsaturated monomers include, but are not limited to, methyl acrylate, ethyl acrylate, methyl (meth)acrylate, isobutyl (meth)acrylate, isodecyl (meth)acrylate, cyclohexyl (meth)acrylate, n-butyl acrylate, styrene, vinyl esters, and the like. Preferred monomers include methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate and isodecyl (meth)acrylate.

Useful bicyclic (meth)acrylates include, but are not limited to, dicyclopentenyl (meth)acrylate, norbornyl (meth)acrylate, and isobornyl (meth)acrylate. Preferred bicyclic monomers include isobornyl (meth)acrylate. Useful aromatic (meth)acrylates include, but are not limited to benzyl (meth)acrylate.

The core polymer, and/or the shell polymer can also contain from 0 to 20 parts of a polar monomer selected from the group consisting of (meth)acrylic acid or hydroxyalkyl(meth)acrylates; and nitrogen containing compounds including acrylamide, N-alkylacrylamide, N,N-dialkyl amino monoalkyl (meth)acrylate, N-alkyl amino alkyl (meth)acrylate, and their cationic salts, all said above alkyl groups having up to 8 carbon atoms, and preferably up to 2 carbon atoms.

Preferred polar monomers include acrylic acid, methacrylic acid, hydroxyethylacrylate and methacrylate, acrylamide, N-methylacrylamide, N-butylmethacrylamide, N-methylolacrylamide, N-butylaminoethyl(meth)acrylate, N,N'-diethylaminoethyl(meth)acrylate, N,N'-dimethyl aminoethyl-(meth)acrylate, N,N'-dimethyl amino ethyl (meth)acrylate, and isobutoxy (meth)acrylate.

When these polar monomers are present in the shell polymer, the shell polymer is optionally crosslinked. Some of the polar monomers, e.g., n-methylacrylamide and

WO 03/029015

PCT/US02/16527

isobutoxy methacrylamide can undergo self-crosslinking during the drying stage, while other require an additional crosslinker to be present. Useful crosslinkers include polyfunctional aziridines such as trimethylolpropane-tris-( $\beta$ -(N-aziridinyl)propionate), pentaerythritol-tris-( $\beta$ -(N-aziridinyl)propionate), trimethylolpropane-tris( $\beta$ -(N-methylaziridinyl)propionate, and the like; ureaformaldehyde, melamine formaldehyde, isocyanate, multifunctional ethoxy polymers, alkylalkoxy silane, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, vinyl triethoxy silane, vinyl tris( $\beta$ -methoxy ethoxy)-silane, vinyl triacetoxysilane, gamma-methacryloxypropyltrimethoxy silane, gamma-( $\beta$ -amino ethyl) aminopropyl trimethoxy silane and the like.

The core/shell latex polymers are polymerized using emulsion polymerization techniques that are well known in the art. Emulsion polymerization requires the presence of emulsifiers in the polymerization vessel. Useful emulsifiers include those selected from the group consisting of anionic surfactants, nonionic surfactants and mixtures thereof. Specific examples include those whose molecular structure includes at least one hydrophobic moiety selected from the group consisting of from about C<sub>6</sub>- to about C<sub>12</sub>-alkyl, alkylaryl, and/or alkenyl groups as well as at least one anionic group selected from the group consisting of sulfate, sulfonate, phosphate, polyoxyethylene sulfate, polyoxyethylene sulfonate, polyoxyethylene phosphate and the like, and the salts of such anionic groups, where said salts are selected from the group consisting of alkali metal salts, ammonium salts, tertiary amino salts, and the like.

Representative commercial examples of useful anionic surfactants include sodium lauryl sulfate, available from Stepan Chemical Co. as POLYSTEP™ B-3; sodium lauryl ether sulfate, available from Stepan Chemical as POLYSTEP™ B-12; and sodium dodecyl benzene sulfonate, available from Rhodia as RHODACAL™ DS-10.

Useful nonionic surfactants include those whose molecular structure comprises a condensation product of an organic aliphatic or alkyl aromatic hydrophobic moiety with the hydrophilic alkylene oxide such as ethylene oxide. The HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance) of useful nonionic surfactants is about 10 or greater, preferably from about 10 to about 20. The HLB of a surfactant is an expression of the balance of the size and strength of the hydrophilic (water-loving or polar) groups and the lipophilic (oil-loving or non-polar) groups of the surfactant. Commercial examples of nonionic surfactants useful in the present invention include nonylphenoxy or octylphenoxy poly(ethyleneoxy) ethanols

WO 03/029015

PCT/US02/16527

available from Rhone-Poulenc as the IGEPAL™ CA or CO series, respectively; octylphenoxypolyethoxyethanols such as TRITON™ X-100 or X-405 available from Union Carbide, C<sub>11</sub>-C<sub>15</sub>- secondary-alcohol ethoxylates available from Union Carbide as the TERGITOL™ 15-S series; and polyoxyethylene sorbitan fatty acid esters available from ICI Chemicals as the TWEEN™ series of surfactants.

Most preferably, the emulsion polymerization of this invention is carried out in the presence of a mixture of anionic surfactant(s) and nonionic surfactant(s), wherein the ration of anionic:nonionic surfactants is from about 10:90 to about 90:10. A useful range of emulsifier is from about 1% to about 8% by weight, preferably from about 1.5% to about 7% by weight, and most preferably from about 2% to about 5% by weight, based on the total weight of all monomers in both the core and the shell of the latex polymer.

Water soluble thermal initiators are also present in the emulsion polymerization of core/shell latex polymers. Suitable ones include those selected from the group consisting of potassium persulfate, ammonium persulfate, sodium persulfate, and mixtures thereof; and oxidation-reduction initiators such as the reaction product of the above mentioned persulfates and reducing agents such as those selected from the group consisting of sodium metabisulfite and sodium bisulfite. The preferred water soluble thermal initiators are potassium persulfate and ammonium persulfate. Preferably most water soluble initiators are used at a temperature of from about 50° to about 70° C, while the oxidation-reduction initiators are preferably used at temperatures from about 25° C to about 50° C. Water soluble thermal initiators comprise from about 0.05 to about 2 parts, preferably about 0.1 to about 0.5 parts, based on the total weight of monomers in the emulsion.

As an alternative to the emulsion polymer latex in the film of the invention, an aqueous dispersion or suspension of polymer particles may be used. Sulfonated polyesters, and polyurethanes, are exemplary of polymers which may be obtained as suspensions or dispersions in water.

A polar component of the inventive film is required to impart printability by water-based inks. Some water dispersible polymers include a polar component. Those that do not will require a polar polymer as a component of the film of this invention. The polar polymer may be ionic or ionizable, or simply polar in character. Exemplary polar polymers include, but are not limited to, polystyrene sulfonate, poly(styrene-alt-maleic acid) sodium salt, poly(sodium 4-styrene sulfonate), and ethylene / acrylic acid copolymer.

WO 03/029015

PCT/US02/16527

The polar polymer may be present in the dried film at levels of from about 0.01 % to about 10% by weight. Preferably this range should be from about 0.04% to about 4%. If too little of the polar polymer is present in the dried film, water-based inks will bead up or dewet when printed upon the film, or will fail to adhere to the film. If none of the polar polymer is present, printability of water-based ink does not occur. If too much of the polar polymer is present, on a dry-weight basis, in the coating formulation for the film, film formation upon coating and drying will be impaired, leading to cracking of the film and/or poor adhesion to the substrate. The high end of this range will depend on the kind of latex or water-dispersible polymer and the concentrations of components.

In any event, the resulting formed film will have a polar component once the film is dried in order to impart good water-based ink receptivity. While a wide variety of water dispersible polymers and polar polymers may be used in the present invention, it is preferred that both of these components have substantially the same pH, for compatibility purposes. Accordingly when practicing the invention, care should be used in taking a water dispersible polymer, listed above, and a polar polymer, also listed above, so that the pH differences, if any, are not large. Preferred is for a difference in pH between the two polymers of less than 7 and preferably less than 3.

An antistatic agent may also be present in the coating. Useful agents are selected from the group consisting of nonionic antistatic agents, cationic agents, anionic agents and fluorinated agents. Useful agents include those available under the trade name ATMER™, such as 110, 1002, 1003, 1006 and the like, as well as derivatives of Jeffamine™ ED-4000, 900, 2000, Larostat™ 60A, and Markastat™ AL-14, available from Mazer Chemical Co., and Vanadium Pentoxide, with the preferred antistatic agents being steramido-propyldimethyl-β-hydroxy-ethyl ammonium nitrate, available as Cyastat™ SN, N,N'-bis(2-hydroxyethyl)-N-(3'-dodecyloxy-2'-hydroxypropyl) methylammonium methylsulfate, available as Cyastat™ 609, both from Cytec Industries. The antistatic agent should be present in amounts up to 20% (solids/solids). Preferred amounts vary, depending on coating weight, but when higher coating weights are used, 1-10% is preferred, and when lower coating weights are used, 5-15% is preferred.

A polymeric antistat can also be used. One exemplary polymeric antistat is 3,4-polyethylenedioxythiophene. A compound of 3,4-polyethylenedioxythiophene and polystyrene sulfonate in water is available under the tradename Baytron P™, from Bayer

WO 03/029015

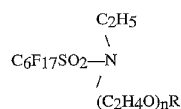
PCT/US02/16527

Corp. Thus, Baytron P™ may be successfully employed as both the polar polymer component and the optional antistat component of the film.

If desired, additional emulsifiers can also be present in the coating solutions. The emulsifiers include nonionic or anionic emulsifiers and mixtures thereof, with nonionic emulsifiers being preferred. Suitable emulsifiers include those having a HLB of at least 10, preferably from 12 to 18. Useful nonionic emulsifiers include C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub> polyethylene oxide ethanol, such as TERGITOL™, especially those designated series "S" from Union Carbide Corp., those available as TRITON™ from Rohm and Haas Co., and the TWEEN™ series available from ICI America. Useful anionic emulsifiers include sodium salts of alkyl sulfates, alkyl sulfonates, alkylether sulfates, oleate sulfates, alkylarylether sulfates, alkylaryl polyether sulfates, and the like. Commercially available examples include those available under the trade names SIPONATE™ and SIPONIC™ from Alcolac, Inc., and RHODACAL™ from Rhodia. When used, the emulsifier is present at levels from about 1% to 7%, based on polymer, and preferably from 2% to 5%.

A second surfactant, or additional wetting agents with HLB values of 7-10 may be present in the coating formulation for the film to improve coatability. These additional surfactants are added after polymerization is complete, prior to coating of the substrate.

Preferred additional wetting agents include fluorochemical surfactants such as:



wherein n is from 6 to 15 and R can be hydrogen or methyl. One useful second surfactant is SURFYNOL 420™ from Air Products & Chemicals, which is believed to be a mixture containing ethoxylated acetylenic diols. Another useful wetting agent is TRITON™ X-100, available from Union Carbide. If the total amount of emulsifiers, wetting agents, and other surfactants in the final dry coating is less than 1% by weight, the gloss of the film may be adversely affected.

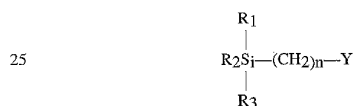
WO 03/029015

PCT/US02/16527

On the other hand, use of a water-dispersed sulfopolyester in place of a latex polymer as the water-dispersible film-forming polymer of the film tends to enhance the gloss at some amount of trade-off to the ink receptability.

Addition of a coalescing agent is also preferred for emulsion based layers to ensure that the coated material coalesces to form a continuous and integral layer and will not flake in conventional printing processes. Compatible coalescing agents include propylcarbitol, available from Union Carbide as the CARBITOL™ series, as well as the CELLUSOLVE™ series, PROPASOLVE™ series, EKTASOLVE™ series of coalescing agents, also from Union Carbide. Other useful agents include the acetate series from Eastman Chemicals, Inc. the DOWANOL™ E, series, DOWANOL™ E acetate series, DOWANOL™ PM series and their acetate series from Dow Chemical, N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) from GAF, Inc. 3-hydroxy-2,2,4-trimethyl pentyl isobutyrate, available from Eastman Chemicals Inc. These coalescing agents can be used singly or as a mixture. Most coalescing agents evaporate during the drying of the film. For instance, in most cases only traces of NMP will remain in the final dried film when it is the chosen coalescing agent. Such evaporating coalescing agents may be used at levels of up to about 4% by total wet weight in the coating formulation.

One optional ingredient in the emulsion polymerized embodiment of the invention is an additional adhesion promoter to enhance durability of thicker coatings to the substrate. Useful adhesion promoters include organo-functional silane having the following general formula:



wherein R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, and R<sub>3</sub> are selected from the group consisting of an alkoxy group and an alkyl group with the proviso that at least one alkoxy group is present, n is an integer from 0 to 4, and Y is an organofunctional group selected from the group consisting of chloro, methacryloxy, amino, glycidoxy and mercapto. Useful silane coupling agents include those such as γ-aminopropyl trimethoxysilane, vinyl triethoxy silane, vinyl tris(β-methoxy



WO 03/029015

PCT/US02/16527

ethoxy)-silane, vinyl triacetoxysilane,  $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethyloxy silane,  $\gamma$ -( $\beta$ -amino ethyl)aminopropyl trimethoxysilane and the like. The adhesion promoter may be present at levels of from about 0.5% to 15% of the total resin, and preferably from 4% to 10%.

5 Fine particulate matter, either organic or inorganic, may be added to the coating formulation for the film when the film is meant to be the matte side of a two-sided construction. Thus, a substrate may be coated on both sides with films which differ substantially only in the presence, or the loading level, of particulate matter, to provide a two-sided universally-printable film-coated substrate having a gloss side and a matte side.

10 Fine polymeric particles and fine mineral particles are preferred particulate matter components. Polymer particles may typically be used at levels of up to about 30% by weight of the final dried film. Mineral particles, which are more dense, may typically be used at levels of up to about 10% by weight of the final dried film.

15 As can be appreciated, the film of this invention is formed from a formulation in which the largest component is water. It has been found that the present invention forms the best films when the starting solids content is less than about 20%, and so the water content is at least about 80%. Preferably the solids content is between about 3% and 10%, and most preferred is about 7% solids, with the balance being water.

20 Various formulations of water based latex polymers were prepared and coated on various stocks to determine the receptivity of the coated stock to water based inks, solvent based inks and UV cured inks. Following are examples of these experiments.

#### Example I

A latex formulation was prepared according to the following Table I for use as ink receptive coating A.

25

WO 03/029015

PCT/US02/16527

Table I

	<u>component</u>	<u>% solids</u>	<u>grams</u>	<u>% by weight</u>
	DI water	0	1715	85.75
	core/shell latex <sup>a</sup>	34	206.5	10.23
5	n-Methyl Pyrrolidone	0	5.0	0.25
	Rhodacal DS-10 <sup>b</sup>	10	3.0	0.15
	Baytron PC	1	71.0	3.55
	Surfynol S-420 <sup>d</sup>	10	6.0	0.30

10 a = an ethyl acrylate - isobornyl acrylate core with a methyl methacrylate - isobornyl acrylate - ethyl acrylate shell

b = sodium dodecylbenzenesulfonate (Rhodia)

c = 3,4-polyethyendioxythiophene-polystyrenesulfonate (Bayer)

d = a mixture containing ethoxylated acetylenic diols

15

## Example II

A latex formulation was prepared according to the following Table II for use as an ink receptive coating B.

20

Table II

	<u>component</u>	<u>% solids</u>	<u>grams</u>	<u>% by weight</u>
	DI water	0	1715	85.75
	core/shell latex <sup>a</sup>	34	206.5	10.23
	n-Methyl Pyrrolidone	0	5.0	0.25
25	Rhodacal DS-10 <sup>b</sup>	10	3.0	0.15
	polar polymer #1	30	2.4	0.12
	Surfynol S-420 <sup>d</sup>	10	6.0	0.30

30 a = an ethyl acrylate - isobornyl acrylate core with a methyl methacrylate - isobornyl acrylate - ethyl acrylate shell

b = sodium dodecylbenzenesulfonate (Rhodia)

WO 03/029015

PCT/US02/16527

#1= poly(styrene-alt-maleic acid) sodium salt (Aldrich)

d = a mixture containing ethoxylated acetylenic diols

## Example III

- 5 A latex formulation was prepared according to the following Table III for use as an ink receptive coating C.

Table III

	<u>component</u>	<u>% solids</u>	<u>grams</u>	<u>% by weight</u>
10	DI water	0	1715	85.75
	core/shell latex <sup>a</sup>	34	206.5	10.23
	n-Methyl Pyrrolidone	0	5.0	0.25
	Rhodacal DS-10 <sup>b</sup>	10	3.0	0.15
	polar polymer #2	100	0.7	0.04
15	Surfynol S-420 <sup>d</sup>	10	6.0	0.30

a = an ethyl acrylate - isobornyl acrylate core with a methyl methacrylate - isobornyl acrylate - ethyl acrylate shell

b = sodium dodecylbenzenesulfonate (Rhodia)

- 20 #2= poly(sodium 4-styrene sulfonate) (Aldrich)

d = a mixture containing ethoxylated acetylenic diols

## Example IV

- 25 A latex formulation was prepared according to the following Table IV for use as an ink receptive coating D.

WO 03/029015

PCT/US02/16527

Table IV

	<u>component</u>	<u>% solids</u>	<u>grams</u>	<u>% by weight</u>
	DI water	0	1715	85.75
	core/shell latex <sup>a</sup>	34	206.5	10.23
5	n-Methyl Pyrrolidone	0	5.0	0.25
	Rhodacal DS-10 <sup>b</sup>	10	3.0	0.15
	polar polymer #3	30	2.4	0.12
	Surfynol S-420 <sup>d</sup>	10	6.0	0.30

10 a = an ethyl acrylate - isobornyl acrylate core with a methyl methacrylate - isobornyl acrylate - ethyl acrylate shell  
b = sodium dodecylbenenesulfonate (Rhodia)  
#3 = ethylene acrylic acid copolymer (Michem Prime 4983R™ from Michelman Inc.)  
d = a mixture containing ethoxylated acetylenic diols

15

## Example V

A latex formulation was prepared according to the following Table V for use as ink receptive coating E.

20

Table V

	<u>component</u>	<u>% solids</u>	<u>grams</u>	<u>% by weight</u>
	DI water	0	1784	89.24
	core/shell latex <sup>a</sup>	34	206.5	10.33
	n-Methyl Pyrrolidone	0	4.9	0.25
25	Rhodacal DS-10 <sup>b</sup>	10	2.8	0.14
	Cyastat 609	50	0.92	0.05

a = an ethyl acrylate - isobornyl acrylate core with a methyl methacrylate - isobornyl acrylate - ethyl acrylate shell

30

b = sodium dodecylbenenesulfonate (Rhodia)

WO 03/029015

PCT/US02/16527

Samples of each of the above described coating materials were coated on white BaSO<sub>4</sub> filled polyethylene terephthalate label stock material and tested for ink reception. Fig. 1 illustrates an example of label stock 11, having a gloss side 13 and a matte side 15. Coatings 17 may be applied to either or both sides, in accordance with the present invention.

The ink receptivity of labelstocks is measured by using specific inks in each of three categories: 1) water based, 2) solvent based and 3) ultra-violet curable. The ink is deposited on the sample labelstock using a hand-held proofing instrument. The ink is appropriately cured, then evaluated visually for wet-out and evaluated for ink anchorage using a tape-snap test. The specific procedures are outlined below:

I. Evaluation of Ink Receptivity for Water-Based Inks:

Two specific inks are used for this test, EM005451 Rubine Red and EP002015 Process Red available from Environmental Inks and Coatings, Addison, IL. Experience has shown that these inks represent the performance of water-based inks in general.

The inks are deposited on the sample labelstock using a Pamarco "Proofmaster" precision hand proofer, utilizing a 180P cylinder. This hand proofer is available from Pamarco Midwest of Batavia, IL. The deposited inks are air dried at room temperature for at least 10 minutes.

3M Scotch Brand #600 and #898 tapes 1 inch (2.54 cm.) wide, are adhered across the ink deposits and rolled with a 2.0 kg rubber roller. The tapes are removed by hand a) slowly pulling back at 180 degrees and b) rapidly pulling back at 180 degrees. The performance is rated on a scale of 1 to 10 based on the amount of ink removed (1 = all ink removed, 10 = no ink removed). The ink wet out is evaluated using a 30X hand held magnifying glass.

II. Evaluation of Ink Receptivity for Solvent-Based Inks:

A single solvent based ink is used for this test, Gemglo 3M Red (SPA41311F/S) available from Sun Chemical Corporation, Fort Lee, NJ. Experience has shown that this ink is representative of the performance of solvent based inks in general.

The ink is deposited on the sample labelstock using a Pamarco "Proofmaster" precision hand proofer, utilizing a 180P cylinder. This hand proofer is available from Pamarco Midwest of Batavia, IL. The deposited ink is air dried at room temperature for at least 10 minutes.

WO 03/029015

PCT/US02/16527

3M Scotch Brand #600 and #898 tapes 1 inch (2.54 cm.) wide, are adhered across the ink deposit and rolled with a 2.0 kg rubber roller. The tapes are removed by hand a) slowly pulling back at 180 degrees and b) rapidly pulling back at 180 degrees. The performance is rated on a scale of 1 to 10 based on the amount of ink removed (1 = all ink removed, 10 = no ink removed). The ink wet out is evaluated using a 30X hand held magnifying glass.

III. Evaluation of Ink Receptivity for U.V. Curable Inks:

Two specific inks are used for this test, UFA BW5 Warm Red and UFA BW8 Process Blue, available from Akzo Nobel Inks Corporation, Plymouth, MN. Experience has shown that these inks represent the performance of U.V. curable inks in general.

The inks are deposited on the sample labelstock using a Cavanagh UV Flexo Proofer, Model C utilizing a 360P cylinder. This hand proofer is available from The Cavanagh Corporation, Flemington, NJ. The deposited inks are cured using Model LCU 750A U.V. Laboratory Curing Oven manufactured by ILC Technology, Sunnyvale, CA.

3M Scotch Brand #600 and #898 tapes 1 inch (2.54 cm.) wide are adhered across the ink deposit and rolled with a 2.0kg rubber roller. The tapes are removed by hand a) slowly pulling back at 180 degrees and b) rapidly pulling back at 180 degrees. The performance is rated on a scale of 1 to 10 based on the amount of ink removed (1 = all ink removed, 10 = no ink removed). The ink wet out is evaluated using a 30X hand held magnifying glass.

Example VI

In addition to the five label stocks having films cast from the formulations of Examples I-V, a commercial label stock, 3M Brand Polyester Thermal Transfer Gloss White Label Stock #7816 was tested. #7816 is known to be an excellent label stock for solvent-based and UV-cured inks. Table VI shows the results of the ink receptivity tape tests for Examples I-VI.

WO 03/029015

PCT/US02/16527

Table VI

Example	Tape Type	Water Based Ink	Water Based Ink	Solvent Based Ink	Solvent Based Ink	UV-Cured Ink	UV-Cured Ink
		Slow Peel	Fast Peel	Slow Peel	Fast Peel	Slow Peel	Fast Peel
I	#898	10	10	10	10	10	10
I	#600	10	10	10	9-10	10	10
II	#898	10	10	10	10	10	10
II	#600	10	10	10	8-10	10	10
III	#898	10	10	10	10	10	10
III	#600	10	10	10	8-10	10	10
IV	#898	10	10	10	10	10	10
IV	#600	10	10	10	8-10	10	10
V	#898	10	7	10	10	10	10
V	#600	10	7	10	8-10	10	10
VI	#898	4	4	10	10	10	10
VI	#600	1	1	10	8-10	10	10

## Examples VII-XIV

5 In these Examples, the composition of the water-dispersible film-forming polymer was changed. In order to maintain coating formulation stability, the polar polymer used in each formulation was selected on the basis of pH. Baytron P™ has a pH of 1-2, whereas Michem Prime 4983R™ has a pH of 8.4-9.4. In all cases, 1.25g of NMP, 0.75g of Rhodacal™ DS-10, and 1.5g of Surfynol™ 420 were used. DI Water was added to make up a total of 500g of each formulation. Baytron P™, as received, contains 1% solids, while

10 Michem Prime 4983R™ contains 30% solids, thus, Baytron P™ was added at a level of 25g, while Michem Prime 4983R™ was added at a level of 0.83g. Table VII lists the remaining details of each formulation.

WO 03/029015

PCT/US02/16527

Table VII

Example No.	Film-Forming Polymer Type	Film-Forming Polymer % Solids	Film-Forming Polymer pH	Film-Forming Polymer Used	Polar Polymer Type Used
VII	PVdC Latex <sup>e</sup>	24	2	73.17	Baytron
VIII	Urethane <sup>f</sup>	33	8.3	53.22	Michem
IX	Sulfonated PET <sup>g</sup>	30		58.54	Baytron
X	Acrylate <sup>h</sup>	42	7.2-7.9	41.81	Michem
XI	Acrylate <sup>i</sup>	44.5	2.1-4.0	39.46	Baytron
XII	Urethane <sup>j</sup>	35	7-9	50.17	Michem
XIII	Urethane <sup>k</sup>	35	5	50.17	Baytron
XIV	EAA Copolymer <sup>l</sup>	30	8.4-9.4	58.54	Michem

e = a Polyvinylidene Chloride emulsion polymer prepared for this study

f = NEOREZ™ R-960 available from Neoresins Div. of Avecia, Inc.

5 g = Eastman AQ™ 29D Sulfopolyester dispersion available from Eastman Chemical Co.

h = MAINCOTE™ HG-54D Acrylic Emulsion available from Rohm and Haas

i = RHOPLEX™ HA-12 Acrylic Emulsion available from Rohm and Haas, believed to contain acrylamide and ethyl acrylate as main monomers.

10 j = WITCOBOND™ A-100 Urethane Colloidal dispersion available from CK Witco Corp., believed to contain an aliphatic polyester-based urethane and a polyacrylate.

k = WITCOBOND™ W-215 Cationic Urethane Dispersion available from CK Witco Corp.

15 l = Michem Prime 4983R™ EAA copolymer. Note that in Ex. XIV, Michem Prime 4983R™ serves both as the film-forming water-dispersible polymer and as the polar polymer in the formulation.



WO 03/029015

PCT/US02/16527

All the formulations VII-XIV were coated onto white PET film as in the previous Examples, and the coated films were tested for ink adhesion by the tape test. All received scores of "10" for all inks tested, for both tape types and at both peel speeds, except for Ex. XIV, which received scores of "10" for all tests except the water-based ink, with the #898 tape, for which it received scores of "8".

#### Example XV

To determine whether other polymers in addition to EAA copolymer might serve successfully both as film-forming water-dispersible polymer and as polar polymer, the formulation of Ex. XI was modified to omit a second polar polymer. Rhoplex™ HA-12 acrylic emulsion, having the polar monomer acrylamide, was mixed (14.8 g at 45% solids) with Triton™ X-100 (1g at 10% solids) and DI water to make 100g of coating formulation. The formulation was coated onto white PET substrate, and passed the ink adhesion tape tests.

#### Example XVI

In order to determine whether polarity could be induced in an otherwise non-polar water-dispersible film-forming latex polymer, 19.6g of the same core-shell latex used in Ex. I was blended with 1.0g of 0.1N HCl and sufficient DI water to make 100g of coating formulation. The formulation was coated onto white PET substrate, was printed with inks, and tested with the tape removal test. This formulation scored all "10"s except for an 8 for water-based inks with #600 tape at the fast peel rate, and a 9-10 for solvent based inks at the same test conditions, which was superior performance to Ex. V, having no polar polymer or HCl, but not quite as good as the performance of Ex. I.

As can be seen, the present invention is admirably suited for use as a coating film on materials on which printing is to be done, regardless of what ink is used. The coating of this invention is useful with synthetic substrates such as films, castings and the like, and can equally be used on paper, cardboard, and other cellulosic materials.

While particular embodiments of the present invention have been illustrated and described, it is not intended to limit the invention, except as defined by the following claims.

WO 03/029015

PCT/US02/16527

## CLAIMS

1. An ink receptive film, comprising:  
a water dispersible polymer in an amount sufficient to form a film, said water  
dispersible polymer being stable as a water dispersion without substantial agglomeration  
prior to forming said film, said polymer further having a polar component sufficient to  
increase the receptivity of said film to printing with water-based ink.
2. An ink receptive film, comprising:  
a water dispersible polymer in an amount sufficient to form a film, said water  
dispersible polymer being stable as a water dispersion without substantial agglomeration  
prior to forming said film; and  
a polar polymer, said polymer being present in an amount sufficient to increase the  
receptivity of said film to printing with water-based ink.
3. An ink receptive film, comprising:  
a water dispersible polymer in an amount sufficient to form a film;  
a polar polymer, said polymer being present in an amount sufficient to increase the  
receptivity of said film to printing with water-based ink; and  
a surfactant, said surfactant being present in an amount sufficient to maintain said  
water dispersible polymer as a water dispersion without substantial agglomeration prior to  
forming said film.
4. The film of claim 1, wherein said water dispersible polymer comprises from 65 to  
99 parts by weight of said film.
5. The film of claim 1, wherein said water dispersible polymer is a latex polymer.
6. The film of claim 5, wherein said latex polymer comprises a core/shell latex  
polymer.

WO 03/029015

PCT/US02/16527

7. The film of claim 6, wherein said core/shell latex polymer comprises:  
from about 65 to 100 % by weight of a transparent film-forming core/shell latex  
polymer, wherein the ratio of core to shell ranges from about 10/90 to 90/10, with the core  
having a lower Tg than the shell;
- 5 said latex core/shell polymer having a core formed from about 60 to 100 parts of at  
least one  $\alpha,\beta$ -ethylenically unsaturated monomer having from about 1 to about 12 carbon  
atoms and 0 to 40 parts of at least one monomer selected from the group consisting of  
bicyclic alkyl (meth)acrylates and aromatic (meth)acrylates;
- 10 said latex core/shell polymer having a shell formed from 35 to 100 parts of at least  
one  $\alpha,\beta$ -ethylenically unsaturated monomer having from about 1 to about 12 carbon atoms  
and 0 to 65 parts of at least one monomer selected from the group consisting of bicyclic  
alkyl (meth)acrylates and aromatic (meth)acrylates.
8. The film of claim 7, wherein said core is at least 60 parts ethyl acrylate.
- 15 9. The film of claim 7, wherein said shell is at least 20 parts isobornyl acrylate.
10. The film of claim 7, wherein said shell comprises methyl methacrylate.
- 20 11. The film of claim 7, wherein said core is at least 60 parts ethyl acrylate and said  
shell is at least 20 parts isobornyl acetate.
12. The film of claim 1, wherein said water-dispersible polymer is comprised of  
sulfonated polyester.
- 25 13. The film of claim 1, wherein said water-dispersible polymer is comprised of  
polyurethane.
14. The film of claim 1, wherein said water-dispersible polymer is comprised of a  
30 suspension of said polymer.

WO 03/029015

PCT/US02/16527

15. The film of claim 1, wherein said polar polymer comprises from about 0.01 to 10% by weight of said film.
16. The film of claim 1, wherein said polar polymer is selected from the group consisting of polystyrene sulfonate, poly(styrene-alt-maleic acid) sodium salt, poly(sodium 4-styrene sulfonate), and ethylene / acrylic acid copolymer,
17. The film of claim 1, wherein said water dispersion further includes a surfactant selected from the group consisting of anionic surfactants, nonionic surfactants and mixtures thereof.
18. The film of claim 17, wherein said surfactant has a molecular structure including at least one hydrophobic moiety and at least one anionic group such as sulfates and sulfonates
19. The film of claim 1, wherein said water dispersion further includes an antistatic agent
20. The film of claim 19, wherein said antistatic agent is selected from the group consisting of polymeric antistatic agents, nonionic antistatic agents, cationic agents, anionic agents and fluorinated agents.
21. The film of claim 19, wherein said antistatic agent is 3,4-polyethylenedioxythiophene.
22. The film of claim 1, wherein said water dispersion further includes a second surfactant for improving the formability during coating of said film, said second surfactant being selected from nonionic emulsifiers, anionic emulsifiers, and mixtures of nonionic and anionic emulsifiers.
23. The film of claim 22, wherein all surfactants total at least about 1% of said film.

WO 03/029015

PCT/US02/16527

24. The film of claim 22, wherein said nonionic emulsifier is a C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub> polyethylene oxide ethanol.
25. The film of claim 22, wherein said anionic emulsifier is selected from the group consisting of sodium salts of alkyl sulfates, alkyl sulfonates, alkylether sulfates, oleate sulfates, alkylarylether sulfates, alkylaryl polyether sulfates, and mixtures thereof.
26. The film of claim 1, wherein said water dispersion further includes a wetting agent selected from the group consisting of fluorochemical surfactants and ethoxylated acetylenic diols.
27. The film of claim 1, wherein said water dispersion further includes a coalescing agent.
28. The film of claim 27, wherein said coalescing agent is N-methyl-2-pyrrolidone.
29. The film of claim 1, wherein said water dispersion further includes particulate matter.
30. The film of claim 29, wherein said particulate matter is selected from the group of polymeric particles, fine mineral particles, and mixtures thereof.
31. A composite ink receptive film, comprising:  
 a substrate layer; and  
 a first ink receptive layer, said first ink receptive layer comprising:  
 a water dispersible polymer in an amount sufficient to form a coating on said substrate layer;  
 a polar polymer, said polymer being present in an amount sufficient to increase the receptivity of said ink receptive layer to printing with water-based ink; and  
 a surfactant, said surfactant being present in an amount sufficient to maintain said water dispersible polymer as a water dispersion without substantial agglomeration prior to forming said coating.

WO 03/029015

PCT/US02/16527

32. The composite ink receptive film of claim 31, wherein the substrate layer comprises a polymer substrate.
- 5 33. The composite ink receptive film of claim 32, wherein said polymer substrate is polyethylene terephthalate.
34. The composite ink receptive film of claim 32, wherein said polymer substrate is opaque.
- 10 35. The composite ink receptive film of claim 32, wherein said polymer substrate further includes a whitening agent.
36. The composite ink receptive film of claim 35, wherein said whitening agent is BaSO<sub>4</sub>.
- 15 37. The composite ink receptive film of claim 31, which comprises label stock.
38. The composite ink receptive film of claim 37, wherein the substrate layer comprises a polymer substrate.
- 20 39. The composite ink receptive film of claim 38, wherein said polymer substrate is polyethylene terephthalate.
40. The composite ink receptive film of claim 38, wherein said polymer substrate is opaque.
- 25 41. The composite ink receptive film of claim 38, wherein said polymer substrate further includes a whitening agent.
- 30 42. The composite ink receptive film of claim 41, wherein said whitening agent is BaSO<sub>4</sub>.

WO 03/029015

PCT/US02/16527

43. The composite ink receptive film of claim 31, further comprising:  
a second ink receptive layer, said substrate disposed between said first and said  
second ink receptive layers, and said second ink receptive layer comprising:  
5 a water dispersible polymer dispersed in water in an amount sufficient to form a  
film, said water dispersible polymer being stable as a water dispersion without substantial  
agglomeration prior to forming said film, said polymer further having a polar component  
sufficient to increase the receptivity of said film to printing with water-based ink.  
a water dispersible polymer in an amount sufficient to form a coating on  
10 said substrate layer;  
a polar polymer, said polymer being present in an amount sufficient to  
increase the receptivity of said ink receptive layer to printing with water-based ink; and  
a surfactant, said surfactant being present in an amount sufficient to  
maintain said water dispersible polymer as a water dispersion without substantial  
15 agglomeration prior to forming said coating.
44. The substrate of claim 43, wherein the first ink receptive layer has a matte  
appearance and the second ink receptive layer has a gloss side.
- 20 45. A printing stock comprising:  
a substrate; and  
an ink-receptive layer receptive to printing with water-based inks, solvent-based  
inks, and UV-cured inks.
- 25 46. The printing stock of claim 45, said ink-receptive layer comprising:  
a water dispersible polymer dispersed in water in an amount sufficient to form a  
film, said water dispersible polymer being stable as a water dispersion without substantial  
agglomeration prior to forming said film, said polymer further having a polar component  
sufficient to increase the receptivity of said film to printing with water-based ink.  
30

WO 03/029015

PCT/US02/16527

47. The printing stock of claim 46, wherein said water dispersible polymer further includes a polar polymer, said polymer being present in an amount sufficient to increase the receptivity of said film to printing with water-based ink.
- 5 48. The printing stock of claim 46, wherein said water dispersible polymer includes a surfactant, said surfactant being present in an amount sufficient to maintain said water dispersible polymer as a water dispersion without substantial agglomeration prior to forming said film.
- 10 49. The printing stock of claim 45, in which said ink-receptive layer is wettable by said inks.
50. The printing stock of claim 45, in which said ink-receptive layer resists removal of said inks after printing thereon.
- 15 51. The printing stock of claim 45, wherein said ink receptive layer is resistant in a tape removal test to removal of said inks after printing thereon.
52. The printing stock of claim 45, which is resistant in an abrasion test to removal of said inks after printing thereon.
- 20 53. The printing stock of claim 45, further comprising a second ink receptive layer, wherein said printing stock has a matte side and a gloss side.
- 25 54. The printing stock of claim 45, which further includes an adhesive layer.
55. The printing stock claim 45, wherein said substrate is polyethylene terephthalate.
56. The printing stock of claim 45, wherein said substrate is opaque.
- 30 57. The printing stock of claim 45, wherein said substrate further includes a whitening agent.



WO 03/029015

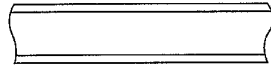
PCT/US02/16527

58. The printing stock of claim 57, wherein said whitening agent is BaSO<sub>4</sub>.

WO 03/029015

PCT/US02/16527

1/1



***Fig. 1***

## 【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau



(43) International Publication Date  
10 April 2003 (10.04.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 03/029015 A3**

(51) International Patent Classification: **B41M 5/00**,  
B32B 27/02, C08J 7/04, C09D 5/02

SI, SG, SI, SK (utility model), SK, SI, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) International Application Number: PCT/US02/16527

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, TR), OAPI patent (BR, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) International Filing Date: 23 May 2002 (23.05.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 09/896,718 29 June 2001 (29.06.2001) US

(71) Applicant: **3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY** [US/US]; 3M Center, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(72) Inventors: **ENGEL, Michael R.**, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US); **KAUSCH, William L.**, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US); **PETERSON, Jeffrey A.**, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(74) Agents: **BATES, Carolyn, A.**, et al.; Office of Intellectual Property Counsel, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

## Declarations under Rule 4.17:

as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii)) for the following designations AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GF, GH, GM, HU, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG) as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii)) for all designations

## Published:

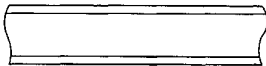
— with international search report

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT (utility model), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ (utility model), DE, DK (utility model), DM, DZ, EC, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD,

(88) Date of publication of the international search report: 18 December 2003

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: **INK RECEPTIVE FILMS AND PRINTING STOCKS**



(57) Abstract: A film receptive to a variety of different classes or kinds of inks, such as water based inks, solvent based inks and UV cured inks. The film includes a water based latex polymer, such as transparent film-forming core-shell latex polymers, a polar polymer, such as polymers having an ionic component to increase the receptivity of the coating to water-based inks, and a surfactant, such as an alkylaryl sulfonate, to prevent agglomeration of the latex polymer before it is formed into film. The preferred latex polymer is a core-shell latex polymer. The preferred polar polymer is chemically compatible with latex polymers and is sufficiently ionic or polar to improve the printability onto the film of water-based inks. The surfactant, which may be in the latex as manufactured or may be added separately, has a molecular structure that includes at least one hydrophobic moiety and at least one anionic group such as sulfates, sulfonates and the like.

WO 03/029015 A3

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Internat. Application No. PCT/US 02/16527
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 B41M5/00 B32B27/32 C08J7/04 C09D5/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
PAJ, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 12, 3 January 2001 (2001-01-03) & JP 2000 247020 A (TAKAMATSU YUSHI KK), 12 September 2000 (2000-09-12) abstract -----	1, 2, 4, 6, 31, 45-47, 49-52
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
28 April 2003		19/05/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5616 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 000 nl, Fax. (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Schueler, D

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT			
Information on patent family members			
Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)
Publication date		Publication date	
JP 2000247020	A	12-09-2000	NONE

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 マイケル・アール・エンゲル

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3  
3 4 2 7

(72)発明者 ウィリアム・エル・コーシュ

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3  
3 4 2 7

(72)発明者 ジェフリー・エイ・ピーターソン

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3  
3 4 2 7

F ターム(参考) 4J038 CB022 CB062 CC022 CC092 CG032 CG112 CP071 DD001 DF022 DG001

GA06 GA13 GA16 JB27 JC09 JC13 KA08 KA09 KA12 KA20

MA08 MA10 PC08