

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4330831号  
(P4330831)

(45) 発行日 平成21年9月16日(2009.9.16)

(24) 登録日 平成21年6月26日(2009.6.26)

(51) Int.Cl.

C09D 11/00 (2006.01)  
C09J 5/00 (2006.01)

F 1

C09D 11/00  
C09J 5/00

請求項の数 57 (全 53 頁)

(21) 出願番号 特願2001-325176 (P2001-325176)  
 (22) 出願日 平成13年10月23日 (2001.10.23)  
 (65) 公開番号 特開2002-194252 (P2002-194252A)  
 (43) 公開日 平成14年7月10日 (2002.7.10)  
 審査請求日 平成16年10月25日 (2004.10.25)  
 (31) 優先権主張番号 09/694726  
 (32) 優先日 平成12年10月23日 (2000.10.23)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

前置審査

(73) 特許権者 398038580  
 ヒューレット・パッカード・カンパニー  
 HEWLETT-PACKARD COMPANY  
 アメリカ合衆国カリフォルニア州パロアル  
 ト ハノーバー・ストリート 3000  
 (74) 代理人 100087642  
 弁理士 古谷 聰  
 (74) 代理人 100076680  
 弁理士 溝部 孝彦  
 (74) 代理人 100121061  
 弁理士 西山 清春

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】オーバーコートの接着促進用印刷流体添加剤

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

印刷流体組成物中に接着促進剤を使用し、親水性材料被覆媒体に対する透明な熱転写オーバーコートの接着性を改善する方法であつて、

- (a) アクリル系コポリマー添加剤含有印刷流体組成物を親水性材料被覆媒体上に印刷するステップと、  
 (b) 前記ステップ(a)で印刷された前記親水性材料被覆媒体に透明な熱転写オーバーコートを適用するステップと、

を含み、前記印刷流体組成物中の前記アクリル系コポリマーが、前記印刷流体組成物の1～20重量%の量で存在し、これにより、前記印刷流体組成物で印刷された画像上に適用される前記透明な熱転写オーバーコートの接着が促進される、方法。

## 【請求項2】

前記アクリル系コポリマーが、少なくとも1つの親水性モノマーと少なくとも1つの疎水性モノマーから誘導され、以下の式

$$\{ (A)_m (B)_n (C)_p (E)_r \}_y$$

[式中、A、B、C及びEは、

A = -150 ~ +25 の間の範囲のガラス転移温度 ( $T_g$ ) を有する部分から選択される、固体状態へ単独重合される際に改善された耐久性フィルム形成特性に寄与する少なくとも1つの疎水性成分；

B = 固体状態へ単独重合される時、+25 を超える  $T_g$  を有するポリマーの疎水性成分の

10

20

$T_g$  を調整するのに使用される少なくとも 1 つの疎水性の溶媒バリアー部分；

C = 水溶性モノマーを含む少なくとも 1 つの親水性成分；

E = 少なくとも 1 つの高極性官能基を有する少なくとも 1 つの部分；

であるモノマーであり、m、n、p 及び r は、

$m = 0 \sim 90$  重量 %；

$n = 0 \sim 90$  重量 %；

$p = 0 \sim 90$  重量 %；

$r = 0 \sim 90$  重量 %；

$m + n + p + r = 100$  重量 %；

であり、及び

$y = 1 \sim 100,000$  である] を有する、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

前記 A モノマーが、

【化 1】



[式中、 $R_1$  及び  $R_2$  は、個々独立して、水素、ハロゲン、アルキル、アリール、置換アルキル、又は置換アリールであり；

$R_3$  は、水素、ハロゲン、飽和又は不飽和アルキル、アルコキシ、アリール、置換アルキル、置換アルコキシ、又は置換アリールであり；

$R_4$  は、直接結合、O、CO、NH、ハロゲン、飽和又は不飽和アルキル、アリール、置換アルキル、置換アリール、又は CN であり；

20

但し、 $R_4$  がアルキル、アリール、置換アルキル、又は置換アリールである場合は  $R_5$  は存在せず、 $R_4$  がアルキル、アリール、置換アルキル、又は置換アリール以外の場合は  $R_5$  は、直接結合、水素、NH、O、アルキル、アルキレン、アリール、置換アルキル、置換アルキレン、又は置換アリールであり；且つ

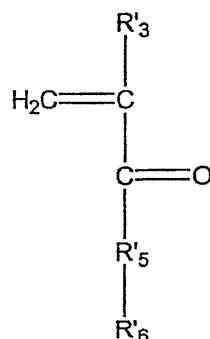
但し、 $R_4$  がアルキル、アリール、置換アルキル、あるいは置換アリールであるか又は  $R_5$  が、水素、アルキル、アリール、置換アルキル、又は置換アリールである場合は  $R_6$  は存在せず、いずれでもない場合は、 $R_6$  は NH<sub>2</sub>、飽和又は不飽和アルキル、アルコキシ、アリール、アロキシ、置換アルキル、又は置換アリールであり、且つ前記アルキル、アルコキシ、アルキレン及びアリール鎖の各々の炭素数は 1 より大きく 40 より低い] である、請求項 2 に記載の方法。

30

【請求項 4】

前記 A モノマーが、

【化 2】



40

[式中、

$R'_3 = H$ 、ハロゲン、アルキル、アリール、置換アルキル、又は置換アリール；

$R'_5 =$  直接結合、O 又は NH；及び

$R'_6 =$  アルキル、置換アルキル、アルキルアリール、置換アルキルアリール及びアラルキルであり、この場合アルキル、アルキルアリール又はアラルキルの鎖長は炭素数 2 ~ 18 で与えられ；及びアルキル又はアリールシロキサン

50

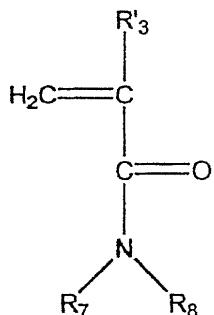
である]である、請求項3に記載の方法。

【請求項5】

前記Aモノマーが、アクリル酸エチル；メタクリル酸エチル；アクリル酸ベンジル；メタクリル酸ベンジル；アクリル酸プロピル；メタクリル酸プロピル；アクリル酸イソプロピル；メタクリル酸イソプロピル；アクリル酸ブチル；メタクリル酸ブチル；アクリル酸ヘキシル；メタクリル酸ヘキシル；メタクリル酸オクタデシル；アクリル酸オクタデシル；メタクリル酸ラウリル；アクリル酸ラウリル；アクリル酸ヒドロキシエチル；メタクリル酸ヒドロキシエチル；アクリル酸ヒドロキシヘキシル；メタクリル酸ヒドロキシヘキシル；アクリル酸ヒドロキシオクタデシル；メタクリル酸ヒドロキシオクタデシル；メタクリル酸ヒドロキシラウリル；アクリル酸ヒドロキシラウリル；アクリル酸フェネチル；メタクリル酸フェネチル；アクリル酸-6-フェニルヘキシル；メタクリル酸-6-フェニルヘキシル；アクリル酸フェニルラウリル；メタクリル酸フェニルラウリル；メタクリル酸-3-ニトロフェニル-6-ヘキシル；アクリル酸-3-ニトロフェニル-18-オクタデシル；エチレングリコ-ルジシクロペンチルエーテルアクリレート；ビニルエチルケトン；ビニルプロピルケトン；ビニルヘキシルケトン；ビニルオクチルケトン；ビニルブチルケトン；アクリル酸シクロヘキシル；3-メタクリルオキシプロピルジメチルメトキシシラン；3-メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン；3-メタクリルオキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン；3-アクリルオキシプロピルジメチルメトキシシラン；アクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン；トリフルオロメチルスチレン；アクリル酸トリフルオロメチル；メタクリル酸トリフルオロメチル；アクリル酸テトラフルオロプロピル；メタクリル酸テトラフルオロプロピル；メタクリル酸ヘプタフルオロブチル；アクリル酸イソブチル；メタクリル酸イソブチル；アクリル酸-2-エチルヘキシル；メタクリル酸-2-エチルヘキシル；アクリル酸イソオクチル；及びメタクリル酸イソオクチルから成る群から選択される、請求項4に記載の方法。

【請求項6】

前記Aモノマーが、  
【化3】



[式中、

$\text{R}'_3$  = H、ハロゲン、アルキル、アリール、置換アルキル、又は置換アリール；及び  
 $\text{R}_7 = \text{R}_8$  = アルキル、置換アルキル、アルキルアリール、置換アルキルアリール及びアラルキルのうち同じもの又は異なる組合せであり、この場合、アルキル、アルキルアリール又はアラルキルの鎖長は、各々、炭素数2～18で与えられ；及びアルキル又はアリールシロキサンである]である、請求項5に記載の方法。

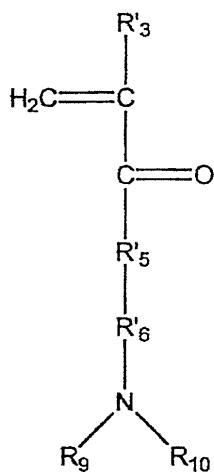
【請求項7】

前記Aモノマーが、N,N-ジヘキシルアクリルアミド；及びN,N-ジオクチルアクリルアミドから成る群から選択される、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

前記Aモノマーが、

## 【化4】



10

〔式中、

 $R'3 = H$ 、ハロゲン、アルキル、アリール、置換アルキル、又は置換アリール； $R'5 =$ 直接結合、O又はNH； $R'6 =$ アルキレン、アリーレン、置換アルキレン、又は置換アリーレン；及び $R_9$ 及び $R_{10}$ はH、アルキル、置換アルキル、アルキルアリールあるいは置換アルキルアリールから個々独立して選択され、この場合、アルキル及びアルキルアリールの鎖長は、各々、炭素数2～40で与えられ、又は $R_9$ 及び $R_{10}$ は一緒になって5又は6員環を形成している]である、請求項5に記載の方法。

20

## 【請求項9】

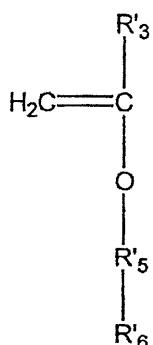
前記Aモノマーが、アクリル酸アミノエチル；アクリル酸アミノプロピル；メタクリル酸アミノプロピル；アクリル酸アミノイソプロピル；メタクリル酸アミノイソプロピル；アクリル酸アミノブチル；メタクリル酸アミノブチル；アクリル酸アミノヘキシル；メタクリル酸アミノヘキシル；メタクリル酸アミノオクタデシル；アクリル酸アミノオクタデシル；メタクリル酸アミノラウリル；アクリル酸アミノラウリル；アクリル酸-N,N-ジメチルアミノエチル；メタクリル酸-N,N-ジメチルアミノエチル；アクリル酸-N,N-ジエチルアミノエチル；メタクリル酸-N,N-ジエチルアミノエチル；及びピペリジノ-N-エチルアクリレートから成る群から選択される、請求項8に記載の方法。

30

## 【請求項10】

前記Aモノマーが、

## 【化5】



40

〔式中、

 $R'3 = H$ 、ハロゲン、アルキル、アリール、置換アルキル、又は置換アリール； $R'5 =$ 直接結合、CO、アルキレン、アリーレン、置換アルキレン、又は置換アリーレン；及び $R'6 =$ アルキル、アリール、置換アルキル、又は置換アリールである]である、請求項5に記載の方法。

50

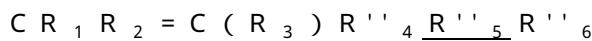
## 【請求項 1 1】

前記 A モノマーが、プロピオン酸ビニル；酢酸ビニル；酪酸ビニル；ビニルブチルエーテル；ビニルプロピルエーテル；ネオデカン酸ビニル；ネオノナン酸ビニル及びビニルビバレー<sup>ト</sup>である、請求項 1 0 に記載の方法。

## 【請求項 1 2】

前記 B モノマーが、

## 【化 6】



〔式中、

$R_1$  及び  $R_2$  は、水素又はハロゲンから個々独立して選択され；

10

$R_3$  は、水素、ハロゲン、飽和又は不飽和アルキル、アルコキシ、アリール、置換アルキル、置換アルコキシ、又は置換アリールであり；

$R''_4$  は、直接結合、O、CO、NH、ハロゲン、飽和又は不飽和アルキル、アリールあるいは置換アルキル、アリール、又はCNであり；

但し、 $R''_4$  が CN、アルキル、アリール、置換アルキル、又は置換アリールである場合は  $R''_5$  は存在せず； $R''_4$  が CN、アルキル、アリール、置換アルキル、又は置換アリール以外の場合は、 $R''_5$  は直接結合、水素、NH、O、アルキル、アルキレン、アリール、置換アルキル、置換アルキレン、又は置換アリールであり；且つ

$R''_4$  がアルキル、アリール、置換アルキル、又は置換アリールであるか、又は  $R''_5$  が水素、アルキル、アリール、置換アルキル、又は置換アリールである場合は  $R''_6$  は存在せず；その何れでもない場合は、 $R''_6$  は、NH<sub>2</sub>、飽和もしくは不飽和アルキル、アルコキシ、アリール、アロキシ、置換アルキル、又は置換アリールであり、且つ前記アルキル、アルコキシ、アルキレン、アリール、アロキシ鎖の炭素数は、各々、1～20 あり；

20

$R_1$  と  $R_2$  及び  $R_2$  と  $R_3$  は各々環を形成し、且つ  $R''_4$  と  $R''_5$  は、窒素又は酸素を介して環を形成し得る] である、請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 1 3】

前記 B モノマーが、

## 【化 7】



30

〔式中、

$R'''_5$  = 水素、アルキル、アルコキシ、アリール又はハロゲン；及び

$R'''_6$  = H、アリール、(炭素数 1 の)アルキル、アミノ、エステル、エポキシ成分含有基、及びフルオロアルキル誘導体

である] である、請求項 1 2 に記載の方法。

## 【請求項 1 4】

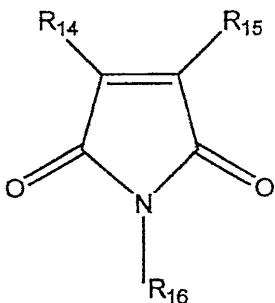
前記 B モノマーが、エチレン；スチレン；ビニルカルバゾール；ビニルナフタレン；ビニルアントラセン；ビニルピレン；メタクリル酸メチル；アクリル酸メチル；-メチルスチレン；ジメチルスチレン；メチルスチレン；ビニルビフェニル；アクリル酸グリシジル；メタクリル酸グリシジル；グリシジルプロピレン；2-メチル-2-ビニルオキシラン；ビニルピリジン；メタクリル酸アミノエチル；及びアクリル酸アミノエチルフェニルから成る群から選択される、請求項 1 3 に記載の方法。

40

## 【請求項 1 5】

前記 B モノマーが、

## 【化8】



〔式中、

10

R<sub>14</sub> と R<sub>15</sub> は H、ハロゲン、アルキル、アリール、置換アルキル及びアリールから個々独立して選択されるか、又は R<sub>14</sub> と R<sub>15</sub> は閉環しており；及び  
R<sub>16</sub> は、H、ハロゲン、アルキル、アリール、置換アルキル、置換アリール、又は不飽和アルキルである]である、請求項 12 に記載の方法。

## 【請求項 16】

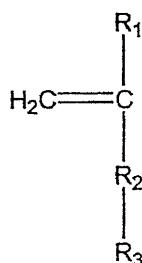
前記 B モノマーが、マレイミド；N - フェニルマレイミド；N - ヘキシルマレイミド；N - ビニルフタルイミド；及び N - ビニルマレイミドから成る群から選択される、請求項 15 に記載の方法。

## 【請求項 17】

前記 C モノマーが、  
〔式中、

20

## 【化9】



〔式中、

30

R<sub>1</sub> = H、ハロゲン、アルキル、アリール、置換アルキル、又は置換アリール；  
R<sub>2</sub> = 直接結合、O、CO、NH 又は CONH；  
R<sub>3</sub> = OH、(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>R<sub>4</sub>、(CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O)<sub>y</sub>R<sub>4</sub> 又は (CH<sub>2</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)O)<sub>y</sub>R<sub>4</sub>、SH、(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S)<sub>y</sub>R<sub>4</sub>、(CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)S)<sub>y</sub>R<sub>4</sub> 又は (CH<sub>2</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)S)<sub>y</sub>R<sub>4</sub>；  
y = 1 ~ 200；及び

R<sub>4</sub> = アルキル、アリール、置換アルキル、又は置換アリール  
である]である、請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 18】

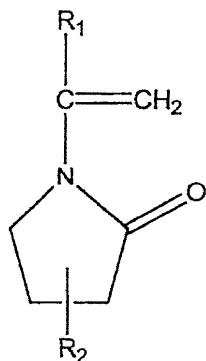
前記 C モノマーが、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルアクリレート(平均分子量404)；ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルメタクリレート(平均分子量418)；ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルメタクリレート(平均分子量2068)；ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルアクリレート(平均分子量2054)；及びポリビニルアルコールから成る群から選択される、請求項 17 に記載の方法。

40

## 【請求項 19】

前記 C モノマーが、

## 【化10】



10

〔式中、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は、-H、ハロゲン、アルキル、アリール、置換アルキル及び置換アリールから個々独立して選択される〕である、請求項2に記載の方法。

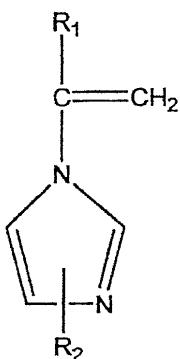
## 【請求項20】

前記Cモノマーが、ビニルピロリドン；ビニル4-メチルピロリドン；及びビニル4-フェニルピロリドンから成る群から選択される、請求項19に記載の方法。

## 【請求項21】

前記Cモノマーが、

## 【化11】



20

〔式中、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は、H、ハロゲン、アルキル、アリール、置換アルキル及び置換アリールから個々独立して選択される〕である、請求項2に記載の方法。

30

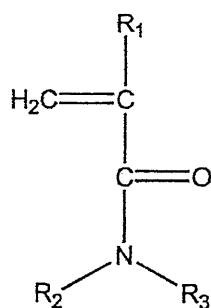
## 【請求項22】

前記Cモノマーが、ビニルイミダゾール；ビニル4-メチルイミダゾール；及びビニル4-フェニルイミダゾールから成る群から選択される、請求項21に記載の方法。

## 【請求項23】

前記Cモノマーが、

## 【化12】



40

〔式中、

R<sub>1</sub>は、H、ハロゲン、アルキル、アリール、置換アルキル、又は置換アリールであり；R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>は、H、アルキル、アリール、置換アルキル及び置換アリールから個々独立して選択され；又はR<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>は、脂肪族又は芳香族の何れかの環を形成している〕である

50

、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 2 4】

前記 C モノマーが、アクリルアミド；メタクリルアミド；N, N - ジメチルアクリルアミド；N - メチルアクリルアミド；N - メチルメタクリルアミド；アリールオキシピペリジン；及び N, N - ジエチルアクリルアミドから成る群から選択される、請求項 2 3 に記載の方法。

【請求項 2 5】

前記 E モノマーが、

【化 1 3】



10

〔式中、

R<sub>1</sub> = H、COOH、COOR<sub>4</sub>；

R<sub>2</sub> = COOH、H、ハロゲン、アルキル、アリール、アルコキシル、置換アルキル、置換アリール、又は置換アルコキシル；

R<sub>3</sub> = 直接結合、アルキレン、アリーレン、置換アルキレン、又は置換アリーレン；

R<sub>4</sub> = アルキル、アリール、置換アルキル、又は置換アリール

である〕である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 2 6】

前記 E モノマーが、アクリル酸；メタクリル酸；クロロメタクリル酸；マレイン酸；マレイン酸モノエチルエステル；クロトン酸；イタコン酸；及びイタコン酸モノエチルエステルから成る群から選択される、請求項 2 5 に記載の方法。

20

【請求項 2 7】

前記 E モノマーが、

【化 1 4】



〔式中、

R<sub>1</sub> は、アルキレン、アリーレン、置換アルキレン、置換アリーレン、又は -SO<sub>2</sub>；

R<sub>2</sub> と R<sub>3</sub> は、H、アルキル、アリール、置換アルキル、置換アリール、又は置換アルコキシルから個々独立して選択されるか、又は R<sub>2</sub> と R<sub>3</sub> は結合して脂肪族又は芳香族の何れかの環を形成している〕である、請求項 2 に記載の方法。

30

【請求項 2 8】

前記 E モノマーが、アリルアミン；N, N - ジエチルアリルアミン；及びビニルスルホアミドから成る群から選択される、請求項 2 7 に記載の方法。

【請求項 2 9】

前記 E モノマーが、

【化 1 5】



〔式中、

R<sub>1</sub> = アルキレン、アリーレン、置換アルキレン、又は置換アリーレン；

y = 1 ~ 4；及び

40

M<sup>y</sup><sup>+</sup> = NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Ti<sup>4+</sup>、トリエチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、ピリリジニウム  
である〕である、請求項 2 に記載の方法。

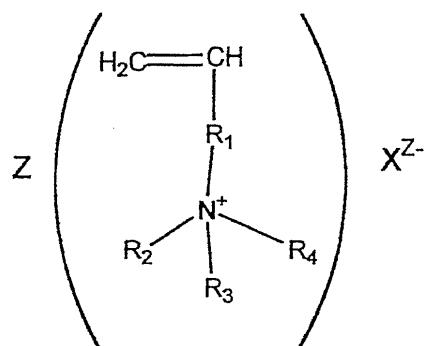
【請求項 3 0】

前記 E モノマーが、アクリル酸ナトリウム；メタクリル酸ナトリウム；アクリル酸アンモニウム；及びメタクリル酸アンモニウムから成る群から選択される、請求項 2 9 に記載の方法。

【請求項 3 1】

前記 E モノマーが、

## 【化16】



10

〔式中、

$R_1$  は、アルキレン、アリーレン、置換アルキレン、置換アリーレン、COO、又は窒素含有環式環；

$R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  は、H、アルキル、アリール、アルコキシル、置換アルキル、置換アリール、又は置換アルコキシルから個々独立して選択され；

$z$  は、1～4 であり；及び

$X$  は、ハロゲン、BF<sub>4</sub>、PF<sub>6</sub>、ClO<sub>4</sub>、SCN、CNO、CNS である]である、請求項2に記載の方法。

## 【請求項32】

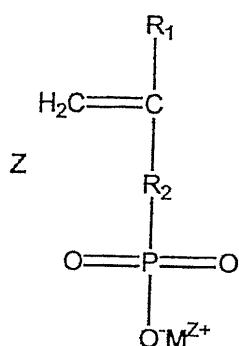
20

前記Eモノマーが、アクリルアミドプロパントリエチルアンモニウムクロリド；メタクリルアミドプロパントリエチルアンモニウムクロリド；及びビニルピリジンヒドロクロリドから成る群から選択される、請求項31に記載の方法。

## 【請求項33】

前記Eモノマーが、

## 【化17】



30

〔式中、

$R_1$  = H、アルキル、アリール、アルコキシル、置換アルキル、置換アリール、又は置換アルコキシ；

$R_2$  = 直接結合、アルキレン、アリーレン、置換アルキレン、又は置換アリーレン；

$z$  = 1～4；及び

$M^{z+}$  = NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Ti<sup>4+</sup>、トリエチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、ピリリジニウム

である]である、請求項2に記載の方法。

## 【請求項34】

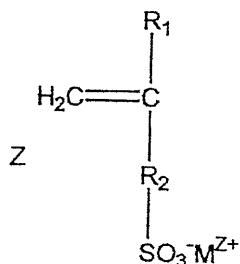
40

前記Eモノマーが、ビニルホスホン酸ナトリウム；及び1-メチルビニルホスホン酸ナトリウムから成る群から選択される、請求項33に方法。

## 【請求項35】

前記Eモノマーが、

## 【化18】



〔式中、

10

$R_1$  = H、アルキル、アリール、アルコキシル、置換アルキル、置換アリール、又は置換アルコキシル；

$R_2$  = 直接結合、-COOR<sub>3</sub>、アリーレン、アルキレン又は-CO NR<sub>3</sub>；

$R_3$  = アルキレン、アリーレン、置換アルキレン、置換アリーレン、又はフルオロアルキレン；

$Z$  = 1 ~ 4；及び

$M^{Z+}$  = NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Ti<sup>4+</sup>

である]である、請求項2に記載の方法。

## 【請求項36】

20

前記Eモノマーが、ビニルスルホン酸ナトリウム；1-メチルビニルスルホン酸ナトリウム；スチレンスルホン酸ナトリウム；アクリルアミドプロパンスルホン酸ナトリウム；メタクリルアミドプロパンスルホン酸ナトリウム；及びビニルモルホリンスルホン酸ナトリウムから成る群から選択される、請求項35に記載の方法。

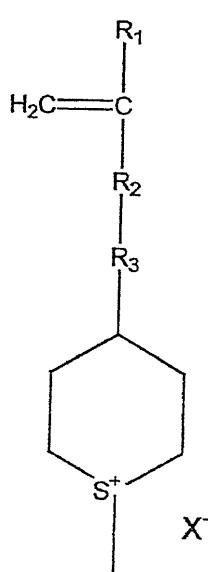
## 【請求項37】

前記Eモノマーが、スルホニウム塩；カルボニウム塩；ピリリニウム塩及びチオピリニウム塩；及びテトラゾリウム塩から成る塩から選択される、請求項2に記載の方法。

## 【請求項38】

前記スルホニウム塩が、

## 【化19】



30

〔式中、

40

$R_1$  = H、ハロゲン、アルキル又はアリール；

$R_2$  = CO、O；

$R_3$  = 直接結合、NH；

$R_4$  = アルキル又はアリール；及び

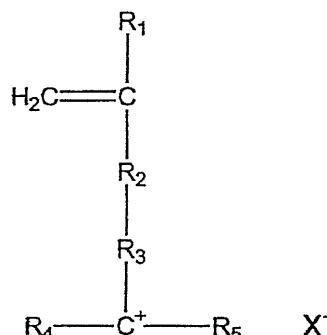
50

$X = Cl$ 、 $Br$ 、 $BF_4$ 、 $ClO_4$ 、 $I$ 、又は $NO_3$ である]である、請求項37に記載の方法。

## 【請求項39】

前記カルボニウム塩が、

## 【化20】



10

[式中、

$R_1 = H$ 、ハロゲン、アルキル又はアリール；

$R_2 = CO$ 、 $O$ ；

$R_3 =$ 直接結合、 $NH$ 、アルキレン又はアリーレン；

$R_4$ と $R_5$ は、アルキル又はアリールから個々独立して選択され；及び

$X = SbF_5$ 、 $FSO_3$

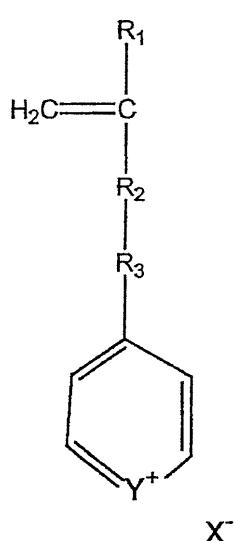
20

である]である、請求項37に記載の方法。

## 【請求項40】

前記ピリリニウム塩及び前記チオピリリニウム塩が、

## 【化21】



30

[式中、

$Y = O$ 又は $S$ ；

$R_1 = H$ 、ハロゲン、アルキル又はアリール；

$R_2 = CO$ 、 $O$ ；

$R_3 =$ 直接結合、 $NH$ 、アルキレン又はアリーレン；

$X = Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ 、 $ClO_4$ 、 $BF_4$

40

である]である、請求項37に記載の方法。

## 【請求項41】

前記アクリル系コポリマーが、メタクリル酸アルキル、アクリル酸アルキル、メタクリル酸グリコール、アクリル酸グリコール、アルケニルカルボキシル酸、スチレン、及びそれらの組合せから成る群から選択されるアクリル系モノマーの重合によって調製される混

50

合物である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4 2】

前記メタクリル酸アルキルが、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル及びそれらの組合せから成る群から選択される、請求項 4 1 に記載の方法。

【請求項 4 3】

前記アクリル酸アルキルが、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル及びそれらの組合せから成る群から選択される、請求項 4 1 に記載の方法。

10

【請求項 4 4】

前記メタクリル酸グリコールが、メタクリル酸のポリエチレングリコールとのエステル、メタクリル酸のメトキシポリエチレングリコールとのエステル、メタクリル酸のポリブロピレングリコールとのエステル、メタクリル酸のメトキシポリプロピレングリコールとのエステル及びそれらの組合せから成る群から選択される、請求項 4 1 に記載の方法。

【請求項 4 5】

前記アクリル酸グリコールが、アクリル酸のポリエチレングリコールとのエステル、アクリル酸のメトキシポリエチレングリコールとのエステル、アクリル酸のポリブロピレングリコールとのエステル、アクリル酸のメトキシポリプロピレングリコールとのエステル及びそれらの組合せから成る群から選択される、請求項 4 1 に記載の方法。

20

【請求項 4 6】

前記アルケニルカルボキシル酸が、イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸、及び無水マレイン酸から誘導されたマレイン酸、マレイン酸の半酸(half acid)及びそれらの組合せから成る群から選択される、請求項 4 1 に記載の方法。

【請求項 4 7】

前記アクリル系モノマーの重合が、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム及び水溶性の有機アゾ開始剤によって開始される、請求項 4 1 に記載の方法。

【請求項 4 8】

前記アクリル系モノマーの重合が、界面活性剤の存在下において開始される、請求項 4 1 に記載の方法。

30

【請求項 4 9】

前記界面活性剤が、アルキルホスフェート、ジアルキルホスフェート及びそれらの混合物から成る群から選択される、請求項 4 8 に記載の方法。

【請求項 5 0】

前記アルキルホスフェートが、アルキルエチレングリコールホスフェート及びアルキルポリエチレングリコールホスフェートから成る群から選択される、請求項 4 9 に記載の方法。

【請求項 5 1】

前記アクリル系コポリマーが、30 ~ 35重量%のメタクリル酸アルキルである、請求項 4 1 に記載の方法。

40

【請求項 5 2】

前記アクリル系コポリマーが、10 ~ 15重量%のメタクリル酸グリコールである、請求項 4 1 に記載の方法。

【請求項 5 3】

前記アクリル系コポリマーが、5 ~ 20重量%のアルケニルカルボキシル酸である、請求項 4 1 に記載の方法。

【請求項 5 4】

前記アクリル系コポリマーが、アルカリ性 pH の水溶液に可溶である、請求項 4 1 に記載の方法。

50

**【請求項 5 5】**

前記印刷流体組成物が、インクである、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 5 6】**

前記媒体を被覆する親水性材料が、ゼラチン、ポリビニルアルコール及び膨潤性材料から成る群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 5 7】**

前記親水性材料が、ゼラチン材料である、請求項 5 6 に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****【0 0 0 1】****【発明の属する技術分野】**

10

本発明は、媒体表面をコーティングする親水性材料と、透明な保護用熱転写オーバーコート(TTO)に使用される、疎水性TTO材料との間の親和化剤(compatibilizer)として機能する印刷流体添加物に関する。

**【0 0 0 2】****【従来の技術】**

ディジタル印刷システムの使用は、近年、劇的に増大した。この増大の要因は、目立ったコスト低減と相まって、印刷分解能及び総合的印刷品質の実質的改善によるものと考えてよい。今日のディジタルプリンタは、商業、業務、及び家庭用など多くの用途に関して、ほんの数年前に使用できた相当製品より完全に一桁低い費用で満足のいく印刷品質を提供している。これらの最近の成功にも関わらず、消費者にかかる費用をさらに低減する一方、ディジタルプリンタの印刷品質の改善を計る方向で、集中的な研究開発努力が続けられている。

20

**【0 0 0 3】**

ディジタルインクジェットプリンタにおいては、「プリントヘッド」として知られている液滴生成装置から印刷媒体上へ正確なドットパターンが射出される時に印刷画像が形成される。

**【0 0 0 4】**

前述のインクジェット画像は、サーマルインクジェットもしくは圧電式インクジェットシステムの何れかで形成することができる。インクジェットに加えて、他のシステムもディジタル印刷画像を作り出す。例えば、ディジタル印刷画像を作り出すのに、静電式(レーザ)又は電気音響式プリンタも使用される。

30

**【0 0 0 5】****【発明が解決しようとする課題】**

ディジタル印刷画像を、例えば、引っ掻き、磨滅、及び水損傷に対して及びディジタル印刷画像からのインクの他の表面への望ましくない転写に対して保護し且つ安定させる必要性が存在する。

**【0 0 0 6】****【課題を解決するための手段】**

Tutt及びTunney(1998年12月8日発行の米国特許第5,847,738号(Eastman Kodak Co.に譲渡))は、ディジタル印刷画像上に保護オーバーコートを適用する工程を開示している。その保護オーバーコートは、次の工程により得られる：

40

**【0 0 0 7】**

a) 印刷画像化要素を所与の極性に荷電するか、又は該要素の表面を横切って電圧を印加し、これにより該要素の裏側にある導電面に吸引される；

b) 無色の荷電粒子を画像要素へ適用し、これにより、それらを画像層の表面へ静電的に吸引させる；及び

c) 粒子を熱溶融して画像層の全表面上に保護オーバーコートを得る。

**【0 0 0 8】**

Tutt及びTunneyのコーティング工程に於いては、電子写真の分野で周知の無色のトナー粒子が使用される。上記特許中で言及された材料の例は：塩素化ポリオレフィン類、ポリア

50

クリル酸エステル類、セルロース誘導体類、改質アルキド樹脂類、ポリエステル類、ポリウレタン類、ポリ(酢酸ビニル)、ポリアミド類、ケトン樹脂類、ポリビニルブチラール、ビニルポリマーのメタクリレート又はアクリレートとのコポリマー類、低分子量ポリエチレン、シロキサンとのコポリマー類、ポリアルケン類、及びポリ(スチレン-コ-ブチルアクリレート)等である。

【0009】

Nagashima(米国特許第4,738,555号(Toshibaに譲渡))は、ワックス、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリル樹脂、スチレン又はエポキシの透明保護層を記録基板の印刷画像部分へ熱的に転写し且つ積層(ラミネート)するための熱プリントリボンの使用を開示している。

10

【0010】

Tang等(米国特許第5,555,011号(Eastman Kodakに譲渡))は、基板上のインク印刷画像上にわたって、熱的に転写可能な高分子材料、透明保護層を使用する、積層方法を開示している。

【0011】

Abe等(米国特許第5,954,906号(Canonに譲渡))は、少なくとも(a)第1の可撓性基板、(b)接着層、(c)固体樹脂層、及び(d)第2の可撓性基板をこの順序で積み重ねた感圧転写用保護カバー材料を用いて、基板上の印刷画像を保護し且つカバーする方法を開示している。

【0012】

20

Malhotra(米国特許第5,612,777号(Xeroxに譲渡))は、写真複写カラー画像を有する基板に対して、最初に、電荷保持表面上にカラートナー画像を堆積し；次に、電荷保持表面上に透明ポリマーのトナー材料を堆積し；そして三番目に、そのカラートナー画像と透明トナー材料とを基板上へ溶融することにより、透明な、引っ掻き耐性のある、耐光性のコーティングを適用する方法を開示している。

【0013】

Malhotraの別の特許(米国特許第5,906,905号(Xeroxへ譲渡))は、最初に、透明基板上のトナー画像を反転読み取りし、次いで、その透明基板を高分子耐光性材料でコーティングされた被覆下地(backing)シートに接着させることにより、ゼログラフィー又はインクジェットなどの画像形成法を使用して写真品質のデジタルプリントを創り出す方法を開示している。

30

【0014】

典型的には、当産業界で現在使用されている透明トナー材料は、少数の基本的なポリマータイプに基づくものである。デジタル印刷画像のオーバーコートとして使用される時これらの中の材料の利点と欠点を下表に挙げる：

【0015】

【表1】

トナーのベース	利点	欠点
スチレン化アクリル	良好な弾性及びじん性	可融性に乏しい（高い軟化温度）；光沢性及び明瞭度に乏しい
低分子量ポリエスチル	低い溶融温度；低い溶融粘度；良好な明瞭度；適正な光沢	機械特性が非常に乏しい（可携性及び摩耗耐性がない）；ディジタルプリンタインク溶媒に対する耐性に乏しい
ポリオレフィン	良好な可融性；良好な弾性	摩耗耐性に乏しい；明瞭度及び光沢性に乏しい；ワックス状の感触

## 【0016】

コア／シェルポリマーは周知である。そのようなポリマーは、典型的には、親水性部分と疎水性部分とを有し、外側の「シェル」によって囲まれた内側の「コア」から成るラテックス粒子形態を含んで成る。コア／シェルポリマーは、普通、水に不溶性であるが、コア／シェルポリマーとの結合後、水中で安定な分散物を生成するような顔料などの分子又は粒子を分散させるのに通常使用される。ポリマーの疎水性部分が水不溶性分子と結合する時にカプセル化が生起し、そしてポリマーの親水性部分が水で分散する。

10

20

30

40

50

## 【0017】

米国特許第4,597,794号は、親水性及び疎水性の両成分を含んで成る水性バインダー類を使用する、水性ビヒクル中の顔料類の分散を開示している。顔料分散の後、凝集粒子などの非分散成分を排除するために遠心分離処理が行われる。親水性成分の例は、主として付加重合性ビニル基を有するモノマーの重合体類を包含し、カルボン酸基、スルホン酸基、硫酸塩基などの親水性構成部分が、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、イタコン酸モノエステル、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、フマル酸、フマル酸モノエステル、ビニルスルホン酸、メタクリル酸スルホエチル、メタクリル酸スルホプロピル、スルホン化ビニルナフタレン等などの、<sup>10</sup>、<sup>11</sup>、<sup>12</sup>、不飽和モノマーの所定量を使用することにより、該重合体中へ導入される。疎水性部分の例は、スチレン、スチレン誘導体類、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体類、及びC<sub>8</sub> - C<sub>18</sub>を有する脂肪族アルコールの<sup>13</sup>、<sup>14</sup>、<sup>15</sup> -エチレン不飽和カルボキシレートから成る群から選択されるモノマーの重合体類を包含する。前出のモノマー群に加えて、アクリロニトリル、塩化ビニリデン、<sup>16</sup>、<sup>17</sup>、<sup>18</sup> -エチレン不飽和カルボキシレート、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリルアミド、メタクリルアミド、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸グリシジル、N -メチロールアクリルアミド、N -ブトキシメチルアクリルアミド等も含まれる。

## 【0018】

米国特許第5,082,757号は、コア及び、ポリイソシアネートと水溶性炭水化物の縮合重合から誘導される水酸化ポリウレタンマイクロカプセルのシェルを含んで成る、カプセル化トナー組成物を開示している。コアは、ポリマーバインダー、顔料、染料、又はそれらの混合物を含んで成る。ポリマーバインダーの例には、アクリレート、メタクリレート及びスチレンとその誘導体を含むオレフィン類から成る群から選択される重合モノマーが含まれる。<sup>20</sup>

## 【0019】

米国特許第5,461,125号は、超分散安定性というよりはむしろ粘着性フィルムとして有用な水浮遊性(waterborne)コア - シェルラテックスポリマーを開示している。そのコアは<sup>25</sup>、(メタ)アクリル酸エステル含有の(コ)ポリマーから成り、一方、シェルは、(1)窒素含有のエチレン性不飽和フリーラジカル重合型モノマー、(2)少なくとも1つの約C<sub>1</sub> - C<sub>14</sub>アルコールの(メタ)アクリル酸エステル、及び(3)任意に、エチレン性不飽和フリーラジカル重合型シランモノマーから成るコポリマーから成り、ここで、窒素含有エチレン性不飽和フリーラジカル重合型モノマーは、約15 ~ 60重量%のシェルを含み、且つコアは全コア - シェルラテックス粒子の約40 ~ 85重量%を含んで成る。当該開示の教示を実施することにより得られるポリマーは、400,000以上の分子量を有し、且つ全ての低T<sub>g</sub>(-10を下回る)成分は、60重量%を超え、T<sub>g</sub>はガラス転移温度を意味する。<sup>30</sup>

## 【0020】

米国特許第5,656,071号は、インクジェット用途として有用なインク組成物を開示している。これらの組成物には、不溶性顔料と高分子分散剤が含まれる。一実施態様では、高分子分散剤は、親水性高分子セグメント(特に、アクリレート又はメタクリレートコポリマー)と加水分解安定性シロキシル置換基を含む疎水性高分子セグメントとを含んで成るブロック又はグラフトコポリマーが含まれる。<sup>40</sup>

## 【0021】

これまで、インクジェットプリンタは、競合プリンタ技術のもつ印刷性能と耐久性のある印刷特性を備えていなかった。先に引用した特許は、水又は溶媒が除去された際に有用な耐久性のあるフィルム形成特性を提供するものではない。フィルム耐久性には、濡れ及び乾き摩擦耐性、耐ハイライタスミア堅牢性、耐光堅牢性、及び耐水堅牢性(例えば、こぼれ、浸漬及び摩擦条件下での熱水及び冷水)が含まれる。

## 【0022】

特に、インクジェットインクの調合では、しばしば、対立する関心事の妥協を包含する。例えば、着色剤の耐久性フィルム形成などの、1つの属性を増大させることは可能である<sup>50</sup>

。しかし、そのような増大によって、サーマルインクジェットに於ける抗体の詰まり、ノズルの詰まり（コゲーション又はデキャップ - ノズルの外皮生成）に関連する印刷安定性などの、他の属性が劣化する結果となる。

【0023】

【発明の好ましい実施形態】

本発明は、親水性コーティングを有するデジタル印刷画像上に適用される透明な熱転写オーバーコートの接着を促進するのに十分な量のアクリル系コポリマーを含有する印刷流体組成物に関する。

【0024】

さらに、上記印刷流体組成物の好ましい実施態様では、アクリル系コポリマーは、少なくとも1つの親水性モノマーと少なくとも1つの疎水性モノマーから誘導され、該アクリル系コポリマーは次式を有する：

【0025】

【化1】

$$\{ (A)_m (B)_n (C)_p (E)_r \}_y$$

【0026】

式中、A、B、C、及びEは、次のようなモノマーである：

A = 固体状態へ単独重合される時、-150 と+25 間の範囲のガラス転移温度 ( $T_g$ ) を有する部分から選択され、改善された耐久性フィルム形成特性に寄与する、少なくとも1つの疎水性成分；

B = 固体状態へ単独重合される時、+25 を超える  $T_g$  を有するポリマーの疎水性成分の  $T_g$  を調整するのに使用される、少なくとも1つの疎水性且つ溶媒バリアー部分；

C = 水溶性モノマーを含む少なくとも1つの親水性成分；

E = 少なくとも1つの高極性官能基を有する少なくとも1つの部分；

且つ、m、n、p 及び r は次の通り：

m = 0 ~ 90重量%；

n = 0 ~ 90重量%；

p = 0 ~ 90重量%；

r = 0 ~ 90重量%；

$m + n + p + r = 100$ 重量%；及び

y = 1 ~ 100,000。

【0027】

加えて、本発明は、疎水性被覆媒体への透明な熱転写オーバーコートの接着を改善するために、印刷流体中に接着促進剤を使用する方法に關し、該方法は：

(a)アクリル系コポリマー添加剤を含む印刷流体組成物を、親水性コーティングを有する媒体上に印刷するステップ；及び

(b)ステップ(a)で印刷された媒体に透明な熱転写オーバーコートを適用するステップとを含み；

ここで、印刷流体組成物中のアクリル系コポリマー添加剤は、印刷流体組成物で印刷された画像上に適用された透明な熱転写オーバーコートの接着を促進するに十分な量である。

【0028】

さらに、上述の方法の好ましい実施態様においては、アクリル系コポリマーは親水性モノマーと疎水性モノマーの両方から誘導され、該アクリル系コポリマーは次式を有する：

【0029】

【化2】

$$\{ (A)_m (B)_n (C)_p (E)_r \}_y$$

【0030】

式中、A、B、C、及びEは、次のようなモノマーである：

A = 固体状態へ単独重合される時、-150 と+25 間の範囲のガラス転移温度 ( $T_g$ ) を有する部分から選択される、改善された耐久性フィルム形成特性に寄与する少なくとも1つ

10

20

30

40

50

の疎水性成分；

B = 固体状態へ単独重合される時、+25 $^{\circ}$ を超えるT<sub>g</sub>を有するポリマーの疎水性成分のT<sub>g</sub>を調整するのに使用される、少なくとも1つの疎水性且つ溶媒バリアー部分；

C = 水溶性モノマーを含む少なくとも1つの親水性成分；

E = 少なくとも1つの高極性官能基を有する少なくとも1つの部分；

且つ、m、n、p及びrは次の通り：

m = 0 ~ 90重量%；

n = 0 ~ 90重量%；

p = 0 ~ 90重量%；

r = 0 ~ 90重量%；

$m + n + p + r = 100$ 重量%；及び

y = 1 ~ 100,000。

【0031】

もし、透明な熱可塑性材料の単層又は複数層が、透明な疎水性熱転写オーバーコート(TTO)の形でデジタル印刷媒体に適用され得るならば、そのようなTTOは、水、湿気、埃、しみ、有機溶媒等の影響から媒体を保護するであろう。該TTOは又、印刷画像中のインクのカラー品質が、非保護且つ長時間にわたって空気、光、温度変化等に直接さらされる印刷媒体上の印刷画像のものと比較して、より長い期間持ちこたえることを可能にするであろう。デジタル印刷媒体上の透明疎水性TTOのこれらの潜在的な保護及び保存効果にもかかわらず、その疎水性のために、TTOが、例えば、ゼラチン、ポリビニルアルコール及び膨潤性コーティングなどの親水性材料及び媒体表面自体を被覆するのに使用される他の親水性材料にも、又は媒体表面に適用されるデジタルプリンタのインクで印刷された画像にもよく接着しないことが見出された。これは、印刷画像に使用されるデジタルプリンタのインクと、媒体表面に使用されるコーティング材料が、いずれも主として親水性であり、よって相互にはよく接着するが透明TTOに使用される疎水性材料には接着しないためである。疎水性TTOコーティングと、親水性のデジタルプリンタインク及び媒体のコーティングとの間の不十分な接着性という問題のため、透明なTTOのオーバーコートは、デジタル印刷画像を保護するのに使用できるとは見出されていない。疎水性熱転写オーバーコートが、そのようなデジタル印刷媒体に適用される時、親水性インク及び/又は媒体コーティングに対するオーバーコートの不十分な接着性のため、オーバーコートが割れたり剥がれたり、時には媒体から全体的に剥がれる結果となる。

【0032】

デジタル印刷インク画像によって非被覆のまま残される媒体の領域が実質上無いというのは、通常、親水性材料で被覆された媒体上にデジタル印刷する場合である。従って、もし、親水性材料で被覆された媒体と疎水性透明熱転写オーバーコートの両方とに親和性であり且つ接着性であるデジタルプリンタインクが開発されるなら、これらのデジタル印刷写真と共に、透明TTOの保護保存品質を利用することができるであろう。従って、一実施態様では、本発明のデジタル印刷流体はインクであり、本発明のデジタル印刷流体は、さらに、着色剤材料を含んでなる。他の実施態様に於いて、デジタル印刷流体は着色剤を含まず、インク無しの単独あるいはインクとは別々に媒体に適用される。どの場合でも、印刷流体の親和性化添加剤は結局媒体コーティングと熱転写オーバーコートとの間にある。

【0033】

インク着色剤と共に又はそれ無しに、印刷流体が媒体に適用される時、デジタル印刷流体中の添加剤は、親水性材料で被覆された媒体が、疎水性の透明熱転写オーバーコートに親和性且つ接着性となることを可能とする。好ましい実施態様では、この印刷用デジタル流体添加剤親和化剤によって、媒体上にデジタル印刷された画像が、透明TTOのオーバーコートの顕著な保護性と保存性の利点を獲得することが可能となる。

【0034】

<アクリル系コポリマー印刷流体添加剤>

10

20

30

40

50

モノマー

本発明に使用されるアクリル系コポリマーは、少なくとも1つの親水性部分と少なくとも1つの疎水性部分から誘導され且つ次式で与えられる次の一般構造を有する：

## 【0035】

## 【化3】

$$\{ (A)_m (B)_n (C)_p (E)_r \}_y$$

## 【0036】

式中、A、B、C、及びEは、次のようなモノマーである：

A = 固体状態へ単独重合される時、-150と+25の間の範囲のガラス転移温度( $T_g$ )を有する部分から選択される、改善された耐久性フィルム形成特性に寄与する少なくとも1つの疎水性成分；

10

B = 固体状態へ単独重合される時、+25を超える $T_g$ を有するポリマーの疎水性成分の $T_g$ を調整するのに使用される少なくとも1つの疎水性且つ溶媒バリアー部分；

C = 水溶性モノマーを含む少なくとも1つの親水性成分；

E = 少なくとも1つの高極性官能基を有する少なくとも1つの部分；

且つ、m、n、p及びrは次の通り：

m = 0~90重量%、好ましくは10~90重量%、さらに好ましくは15~50重量%；

n = 0~90重量%、好ましくは10~60重量%、さらに好ましくは15~50重量%；

p = 0~90重量%、好ましくは10~60重量%、さらに好ましくは15~50重量%；

r = 0~90重量%、好ましくは0.01~60重量%、さらに好ましくは1~40重量%；

20

$m + n + p + r = 100$ 重量%；及び

y = 1~100,000、好ましくは10~10,000、さらに好ましくは100~1,000。好ましくは、

m又はnの何れかはゼロではない。

## 【0037】

アクリル系ポリマーの分子量(重量平均)は、約100と2,000,000の間、好ましくは約1,000と500,000の間、最も好ましくは約5,000と300,000の間である。

## 【0038】

アクリル系コポリマーの $T_g$ は、約-100~+100の範囲内、好ましくは約-30~+30の範囲内、さらに好ましくは約0~+30の範囲内である。

30

## 【0039】

アクリル系コポリマーの分子量(重量平均)は、約1,000と2,000,000の間、好ましくは約5,000と500,000の間、最も好ましくは約10,000と70,000の間である。

## 【0040】

本発明のシステムのコポリマーは、疎水性と親水性の両部分を有するようにデザインされる。それは又1つ又はより多くの界面活性剤と結合されてポリマー/界面活性剤系を形成することもできる。従って、当該ポリマー又はポリマー/界面活性剤システムは、(1)水分散性であり、且つ顔料粒子を懸濁させるに十分な量で存在する水溶性の極性基を含み、そして(2)高度に耐水性であるか又は水不溶性ですらある疎水性部分含有のポリマーの実質的な部分を有して疎水性である、という両特性を示す。

## 【0041】

40

疎水性のA部分は、当該コポリマーを、A部分を有する他のコポリマー分子とフィルムを形成するのに十分な $T_g$ を有するようにし得る。このフィルム形成は、乾燥(水の排除)の結果として生起する。

## 【0042】

疎水性A部分と組合せた疎水性B部分によって、水及びハイライタペンに見られるような環境溶媒に対して耐性のあるコポリマーが提供される。その他の環境溶媒は、雨、コーヒー、ソーダ水、ボディーオイル、土壌、熱水等にも見られる。

## 【0043】

親水性のC部分は、上式に示されるように、コポリマー自体の中に提供され得る。少なくとも1つのC部分が存在してよく、且つ水溶性である。あるいは又、C部分は、ポリマー

50

/界面活性剤システムを形成するよう、1つ又はより多くの界面活性剤によって提供され得る。イオン性(アニオン及びカチオン性)、非イオン性、及び双性イオン性(両性の)界面活性剤類のどれも用いることができる。適用可能な界面活性剤の代表的リストは、McCutcheon's Emulsifiers and Detergents、北米版1997年、MC Publishing Co.、McCutcheon's部門：米国ニュージャージー州07452、グレンロック・ロックロード・175に見出すことができる。本発明の実施において有益に採用することができる界面活性剤類の例としては：ポリエチレン又はポリプロピレンオキシドエーテル類である、TERGITOL類；商品名T0 RIONの下に市販されているアルキルフェニルポリエチレンオキシド類；ポリエチレン又はポリプロピレンオキシドエーテル類である、BRIJ類；BASFから市販のこれもポリエチレン/ポリプロピレンオキシドコポリマーである、PLURONIC類；及びアセチレンエトキシリ化ジオール類である、SURFYNOL類；ポリエチレンオキシド(POE)エステル類；POEジエステル類；POEアミン類；プロトン化POEアミン類；POEアミド類；前出のPOE化合物類のポリプロピレン類似体；ジメチコンコポリオール類；第四級アンモニウム化合物類；スルホコハク酸塩類を含む、AEROSOLS；エトキシラート類、アミンオキシド類、及びベタイン類が包含される。

#### 【0044】

非イオン性界面活性剤の好ましい例としては、これらに限定されるものではないが、ICI Surfactantsから市販の、ポリエチレンオキシドエーテル類である、BRIJ類(具体例は、次のBRIJ群：30、35、52、56、58、72、76、78、92、97及び98が包含される)；ICI Surfactantsから市販の、ポリエチレンオキシド類の誘導体である、TWEEN類(具体例は、以下のTWEEN群：20、40、60、80及び85が包含される)；Aveciaから市販の、芳香族エトキシラートである、SOLSPERSE 27,000；Air Productsから市販の、SPAN 85；及びAir Productsから市販のアセチレンエチレンオキシド類である、SURFYNOL類が包含される。アニオン界面活性剤の例としては、Cytec Industriesから市販の硫酸塩である、AEROSOL DPOS 45；オクタデシルスルホン酸ナトリウム；スルホコハク酸ナトリウムのジオクチルエステル；American Cyanamidから市販の硫酸塩である、AEROSOL OT 100%；及びラウリルスルホン酸ナトリウムが包含される。使用される場合、界面活性剤の量は、約0.001～30重量%の範囲であり、且つバランスは当該コポリマーである。

#### 【0045】

又、任意に、1つ又はより多くのイオン性水溶性部分Eが存在していてもよい。

#### 【0046】

1つ又はより多くの前出の機能を実現するために、1つのモノマーが採用され得る。あるいは、1つ又はより多くの前出の部分によって1つの機能が提供され得る。しかし、多くの場合、単一のモノマーは、単一の機能を提供する。

#### 【0047】

本発明のコポリマー(群)は、単量体成分を乳化し、次いで、水中でフリーラジカル重合を実行することにより調製される。フリーラジカル重合は、フリーラジカル開始剤を用いて実施する。約0.001～10重量%の濃度の開始剤が全モノマー系に採用される。適当なフリーラジカル開始剤の例には、これらに限定されるものではないが、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル、TRIGONOX 21及びPERKADOX 16が包含される。可能な一実施態様では、得られるコポリマーはランダムコポリマーである。他の可能な実施態様では、得られるコポリマーはブロックコポリマーである。

#### 【0048】

コポリマー(群)は又、従来の縮合技術によって調製できることは、当業者には理解されるであろう。コポリマーから一旦フィルムが形成され、且つ周囲の条件下に於いて脱水されると、フィルムは本質的に水に対して不浸透性となり、コポリマーは水中に再分散しなくなる。もし、コポリマー又はコポリマー/界面活性剤システムが顔料粒子と結合され、又、コポリマーあるいはコポリマー/界面活性剤システムを有する顔料が、紙などの表面上に堆積されるならば、顔料粒子はその表面上のフィルム内部又はフィルム下に捕捉さ

10

20

40

50

れ、従って、水及び環境溶媒の影響から保護される。

【0049】

上述のように、A部分は、-150 ~ +25 間の範囲の  $T_g$  を有するホモポリマーを形成するモノマー(群)から選択される有機溶媒における溶解度を制御するための疎水性成分である。A部分は、好ましくは、次式(A)で与えられるエチレン性置換化合物から選択される:

【0050】

【化4】

$$C(R_1)(R_2) = C(R_3)R_4R_5R_6 \quad (A)$$

【0051】

式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、アリール又は置換アルキル又はアリールであり;

$R_3$ は、水素、ハロゲン、飽和又は不飽和アルキル、アルコキシ、アリールあるいは置換アルキル、アルコキシ又はアリールであり;

$R_4$ は、直接結合、O、CO、NH、ハロゲン、飽和又は不飽和アルキル、アリールあるいは置換アルキル、アリール、又はCNであり;

$R_5$ は、( $R_4$ が、アルキル、アリールあるいは置換アルキル又はアリールである場合には)存在せず、直接結合、水素、NH、O、アルキル、アルキレン、アリール又は置換アルキル、アルキレン又はアリールであり;及び

$R_6$ は、( $R_4$ が、アルキル、アリールあるいは置換アルキル又はアリールであるか、又は $R_5$ が、水素、アルキル、アリールあるいは置換アルキル又はアリールである場合には)存在せず、NH<sub>2</sub>、飽和又は不飽和アルキル、アルコキシ、アリール、アロキシあるいは置換アルキル又はアリールである。

【0052】

前記アルキル、アルコキシ、アルキレン及びアリール鎖は、各々、1個を超え、且つ40個未満の炭素原子を含む。好ましくは、 $R_4$ の官能性は電子受容体部分である。

【0053】

上式(A)の1つの好ましい実施態様は、次の一般構造(A1)である:

【0054】

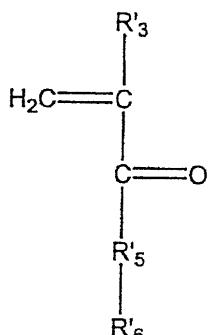
【化5】

10

20

30

40



【0055】

式中、 $R'_3 = H$ 、ハロゲン、アルキル、アリールあるいは置換アルキル又はアリール;  $R'_5 =$ 直接結合、O、又はNH;及び

$R'_6 =$ アルキル、置換アルキル、アルキルアリール又は置換アルキルアリール及びアラルキルであり、この場合、アルキル、アルキルアリール又はアラルキル鎖の長さは、2 ~ 18の間のC原子の数として与えられる;及びアルキル又はアリールシロキサン。

【0056】

構造(A1)の例としては、これらに限定されるものではないが、下記が包含される:

(A1-1) アクリル酸エチル;

(A1-2) メタクリル酸エチル;

50

- (A1-3) アクリル酸ベンジル；  
 (A1-4) メタクリル酸ベンジル；  
 (A1-5) アクリル酸プロピル；  
 (A1-6) メタクリル酸プロピル；  
 (A1-7) アクリル酸イソプロピル；  
 (A1-8) メタクリル酸イソプロピル；  
 (A1-9) アクリル酸ブチル；  
 (A1-10) メタクリル酸ブチル；  
 (A1-11) アクリル酸ヘキシル；  
 (A1-12) メタクリル酸ヘキシル；  
 (A1-13) メタクリル酸オクタデシル；  
 (A1-14) アクリル酸オクタデシル；  
 (A1-15) メタクリル酸ラウリル；  
 (A1-16) アクリル酸ラウリル；  
 (A1-17) アクリル酸ヒドロキシエチル；  
 (A1-18) メタクリル酸ヒドロキシエチル；  
 (A1-19) アクリル酸ヒドロキシヘキシル；  
 (A1-20) メタクリル酸ヒドロキシヘキシル；  
 (A1-21) アクリル酸ヒドロキシオクタデシル；  
 (A1-22) メタクリル酸ヒドロキシオクタデシル；  
 (A1-23) メタクリル酸ヒドロキシラウリル；  
 (A1-24) アクリル酸ヒドロキシラウリル；  
 (A1-25) アクリル酸フェネチル；  
 (A1-26) メタクリル酸フェネチル；  
 (A1-27) アクリル酸 6 - フェニルヘキシル；  
 (A1-28) メタクリル酸 6 - フェニルヘキシル；  
 (A1-29) アクリル酸フェニルラウリル；  
 (A1-30) メタクリル酸フェニルラウリル；  
 (A1-31) メタクリル酸 - 3 - ニトロフェニル - 6 - ヘキシル；  
 (A1-32) アクリル酸 - 3 - ニトロフェニル - 18 - オクタデシル；  
 (A1-33) エチレングリコ - ルジシクロペンチルアクリル酸エーテル；  
 (A1-34) ビニルエチルケトン；  
 (A1-35) ビニルプロピルケトン；  
 (A1-36) ビニルヘキシルケトン；  
 (A1-37) ビニルオクチルケトン；  
 (A1-38) ビニルブチルケトン；  
 (A1-39) アクリル酸シクロヘキシル；  
 (A1-40) 3 - メタクリルオキシプロピルジメチルメトキシシラン；  
 (A1-41) 3 - メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン；  
 (A1-42) 3 - メタクリルオキシプロピルペンタメチルジシロキサン；  
 (A1-43) 3 - メタクリルオキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン  
 (A1-44) 3 - アクリルオキシプロピルジメチルメトキシシラン；  
 (A1-45) アクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン；  
 (A1-46) トリフルオロメチルスチレン；  
 (A1-47) アクリル酸トリフルオロメチル；  
 (A1-48) メタクリル酸トリフルオロメチル；  
 (A1-49) アクリル酸テトラフルオロプロピル；  
 (A1-50) メタクリル酸テトラフルオロプロピル；  
 (A1-51) メタクリル酸ヘプタフルオロプロピル；  
 (A1-52) アクリル酸イソブチル；

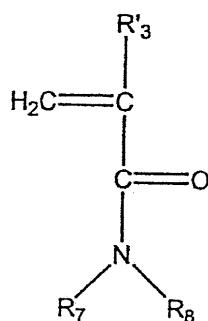
- (A1-53) メタクリル酸イソブチル；  
 (A1-54) アクリル酸 2 - エチルヘキシル；  
 (A1-55) メタクリル酸 2 - エチルヘキシル；  
 (A1-56) アクリル酸イソオクチル；及び  
 (A1-57) メタクリル酸イソオクチル。

【0057】

(A)の他の好ましい実施態様は、次の一般構造(A2)である：

【0058】

【化6】



10

【0059】

式中、

$\text{R}'_3$  = 構造(A1)のそれと同一の定義；及び

$\text{R}_7 = \text{R}_8 =$  構造(A1)中の  $\text{R}'_6$  の同じか又は異なった組合せ。

【0060】

構造(A2)の例としては、これらに限定されるものではないが、下記が包含される：

(A2-1)  $\text{N}, \text{N}$  - ジヘキシルアクリルアミド；及び

(A2-2)  $\text{N}, \text{N}$  - ジオクチルアクリルアミド。

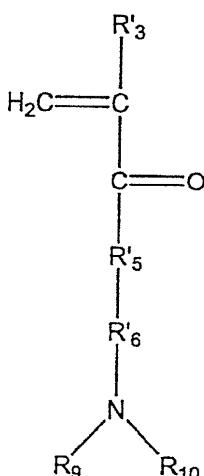
【0061】

式(A)のさらに他の好ましい実施態様は、次の一般構造(A3)である：

【0062】

【化7】

20



30

【0063】

式中、

$\text{R}'_3$  = 構造(A1)のそれと同一の定義；

$\text{R}'_5$  = 構造(A1)のそれと同一の定義；

$\text{R}'_6$  = アルキレン、アリーレン、置換アルキレン又はアリーレン；及び

$\text{R}_9$  及び  $\text{R}_{10}$  は、H、アルキル、置換アルキル、アルキルアリール又は置換アルキルアリールから独立に選択され、この場合、アルキル及びアルキルアリール鎖の長さは、各々、

40

50

2～40個の間の炭素原子から成る。あるいは、R<sub>9</sub>及びR<sub>10</sub>は、一緒に、5又は6員環を形成し得る。

【0064】

構造(A3)の例としては、これらに限定されるものではないが、下記が包含される：

- (A3-1) アクリル酸アミノエチル；
- (A3-2) アクリル酸アミノプロピル；
- (A3-3) メタクリル酸アミノプロピル；
- (A3-4) アクリル酸アミノイソプロピル；
- (A3-5) メタクリル酸アミノイソプロピル；
- (A3-6) アクリル酸アミノブチル；
- (A3-7) メタクリル酸アミノブチル；
- (A3-8) アクリル酸アミノヘキシル；
- (A3-9) メタクリル酸アミノヘキシル；
- (A3-10) メタクリル酸アミノオクタデシル；
- (A3-11) アクリル酸アミノオクタデシル；
- (A3-12) メタクリル酸アミノラウリル；
- (A3-13) アクリル酸アミノラウリル；
- (A3-14) アクリル酸 - N, N - ジメチルアミノエチル；
- (A3-15) メタクリル酸 - N, N - ジメチルアミノエチル；
- (A3-16) アクリル酸 - N, N - ジエチルアミノエチル；
- (A3-17) メタクリル酸 - N, N - ジエチルアミノエチル；及び
- (A3-18) アクリル酸 - ピペリジノ - N - エチル；

10

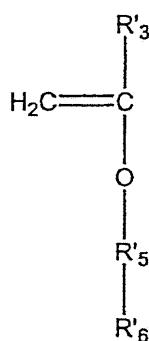
20

【0065】

式(A)のさらに他の好ましい実施態様は、次の一般構造(A4)である：

【0066】

【化8】



30

【0067】

式中、

R'<sub>3</sub> = H、ハロゲン、アルキル、アリール、置換アルキル又はアリール；

R'<sub>5</sub> = 直接結合、CO、アルキレン、アリーレン、置換アルキレン又はアリーレン；及び

R'<sub>6</sub> = アルキル、アリール、置換アルキル又はアリール。

40

【0068】

構造(A4)の例としては、これらに限定されるものではないが、下記が包含される：

- (A4-1) プロピオン酸ビニル；
- (A4-2) 酢酸ビニル；
- (A4-3) 酪酸ビニル；
- (A4-4) ビニルブチルエーテル；
- (A4-5) ビニルプロピルエーテル；
- (A4-6) ネオデカン酸ビニル；
- (A4-7) ネオノナン酸ビニル；及び

50

(A4-8) ビニルピバラート(vinyl pivalate)。

【0069】

上述のように、B部分は、疎水性であり且つ25℃を越えるT<sub>g</sub>を有するホモポリマーを形成するモノマー(群)から成る溶媒バリアーである。B部分は、(B)で与えられる一般構造を有する：

【0070】

【化9】



【0071】

式中、

10

R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、独立して、水素又はハロゲンであり；

R<sub>3</sub>は、水素、ハロゲン、飽和又は不飽和アルキル、アルコキシ、アリールあるいは置換アルキル、アルコキシ又はアリールであり；

R''<sub>4</sub>は、直接結合、O、CO、NH、ハロゲン、飽和又は不飽和アルキル、アリールあるいは置換アルキル、アリール、又はCNであり；

R''<sub>5</sub>は、(R<sub>4</sub>が、CN、アルキル、アリールあるいは置換アルキル又はアリールである場合)存在せず、直接結合、水素、NH、O、アルキル、アルキレン、アリールあるいは置換アルキル、アルキレン又はアリールであり；及び

R''<sub>6</sub>は、(R''<sub>4</sub>が、アルキル、アリールあるいは置換アルキル又はアリールであるか、又はR''<sub>5</sub>が、水素、アルキル、アリールあるいは置換アルキル又はアリールである場合)存在せず、NH<sub>2</sub>、飽和又は不飽和アルキル、アルコキシ、アリール、アロキシあるいは置換アルキル又はアリールである。前記アルキル、アルコキシ、アルキレン、アリール、アロキシ鎖は、各々、1~40個の炭素原子を含む。加えて、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>とR''<sub>4</sub>は、各々、環を形成することがある；そのように形成された環化合物の一例には、これらに限定されるものではないが、ポリビニルブチラールが含まれる。さらに、R''<sub>4</sub>とR''<sub>5</sub>は、窒素又は酸素の何れかを介して環を形成することがある。

20

【0072】

式(B)は、実質的に式(A)と同じと見えるが、置換基に於いていくらか相違を持ち、これは少なくとも25℃というより高いT<sub>g</sub>を有するこれらモノマー群のホモポリマーを提供する。

30

【0073】

式(B)の1つの好ましい実施態様は、次の一般構造(B1)である：

【0074】

【化10】



【0075】

式中、

R'''<sub>5</sub> = 水素、アルキル、アルコキシ、アリール又はハロゲン；及び

R'''<sub>6</sub> = H、アリール、(1個の炭素原子を有する)アルキル、アミノ、エステル、エポキシ成分含有の基、及びフルオロアルキル誘導体類。

40

【0076】

式(B1)の例としては、これらに限定されるものではないが、下記が包含される：

(B1-1) エチレン；

(B1-2) スチレン；

(B1-3) ビニルカルバゾール；

(B1-4) ビニルナフタレン；

(B1-5) ビニルアントラセン；

(B1-6) ビニルピレン；

(B1-7) メタクリル酸メチル；

(B1-8) アクリル酸メチル；

50

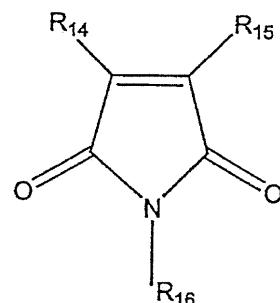
- (B1-9) - メチルスチレン；
- (B1-10) ジメチルスチレン；
- (B1-11) メチルスチレン；
- (B1-12) ビニルビフェニル；
- (B1-13) アクリル酸グリシジル；
- (B1-14) メタクリル酸グリシジル；
- (B1-15) グリシジルプロピレン；
- (B1-16) 2 - メチル - 2 - ビニルオキシラン；
- (B1-17) ビニルピリジン；
- (B1-18) メタクリル酸アミノエチル；
- (B1-19) アクリル酸アミノエチルフェニル。

【0077】

式(B)の他の好ましい実施態様は、次の一般構造(B2)である：

【0078】

【化11】



【0079】

式中、

$R_{14}$  と  $R_{15}$  は、H、ハロゲン、アルキル、アリール、置換アルキル及びアリールから独立して選択される；あるいは、 $R_{14}$  と  $R_{15}$  は、閉環の形であり；及び

$R_{16}$  は、H、ハロゲン、アルキル、アリール、置換アルキル又はアリール、又は不飽和アルキルである。

【0080】

式(B2)の例としては、これらに限定されるものではないが、下記が包含される：

- (B2-1) マレイミド；
- (B2-2) N - フェニルマレイミド；
- (B2-3) N - ヘキシルマレイミド；
- (B2-4) N - ビニルフタルイミド；及び
- (B2-5) N - ビニルマレイミド。

【0081】

上述のように、C部分は任意の親水性成分である。C部分は、一般式(C1)を有するポリ(エチレングリコール)単位、一般式(C2)を有するビニルピロリドン類、一般式(C3)を有するビニルイミダゾール類及び一般式(C4)を有するアクリルアミド類などの多様なモノマー群から選択され、それらの全ては重合して水溶性ポリマーを形成する。

【0082】

式(C1)の一般構造は：

【0083】

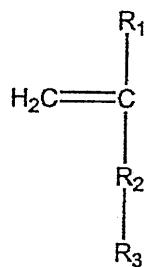
【化12】

10

20

30

40



## 【0084】

式中、

10

 $\text{R}_1 = \text{H}$ 、ハロゲン、アルキル、アリールあるいは置換アルキル又はアリール； $\text{R}_2 =$ 直接結合、O、CO、NH又はCONH； $\text{R}_3 = \text{OH}$ 、 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{R}_4$ 、 $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_y\text{R}_4$ 又は $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O})_y\text{R}_4$ 、あるいは、チオエーテル類似体類： $\text{SH}$ 、 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_y\text{R}_4$ 、 $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{S})_y\text{R}_4$ 又は $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{S})_y\text{R}_4$ ； $y = 1 \sim 200$ ；及び $\text{R}_4 =$ アルキル、アリール、置換アルキル又はアリール。

## 【0085】

一般構造(C1)の例としては、これらに限定されるものではないが、下記が包含される：

(C1-1) 平均分子量404のポリ(エチレングリコール)メチルエーテルアクリレート；

20

(C1-2) 平均分子量418のポリ(エチレングリコール)メチルエーテルアクリレート；

(C1-3) 平均分子量2068のポリ(エチレングリコール)メチルエーテルメタクリレート；

(C1-4) 平均分子量2054のポリ(エチレングリコール)メチルエーテルアクリレート；及び

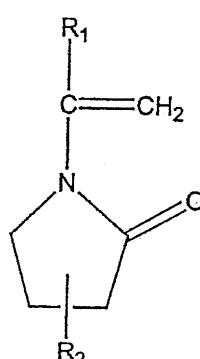
(C1-5) ポリビニルアルコール。

## 【0086】

式(C2)の一般構造は：

## 【0087】

## 【化13】



## 【0088】

30

式中、 $\text{R}_1$ と $\text{R}_2$ は、-H、ハロゲン、アルキル、アリールあるいは置換アルキル及びアリールから独立して選択される。

## 【0089】

一般構造(C2)の例としては、これらに限定されるものではないが、下記が包含される：

(C2-1) ビニルピロリドン；

(C2-2) ビニル4-メチルピロリドン；及び

(C2-3) ビニル4-フェニルピロリドン。

## 【0090】

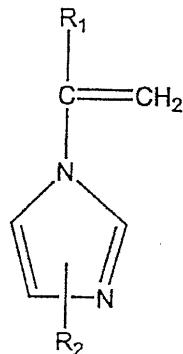
式(C3)の一般構造は：

## 【0091】

40

50

## 【化14】



10

## 【0092】

式中、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は、H、ハロゲン、アルキル、アリール、及び置換アルキル及びアリールから独立して選択される。

## 【0093】

一般構造(C3)の例としては、これらに限定されるものではないが、下記が包含される：

- (C3-1) ビニルイミダゾール；
- (C3-2) ビニル4-メチルイミダゾール；及び
- (C3-3) ビニル4-フェニルイミダゾール。

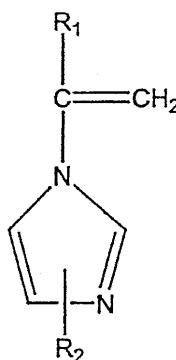
## 【0094】

20

式(C4)の一般構造は：

## 【0095】

## 【化15】



30

## 【0096】

式中、

R<sub>1</sub>は、H、ハロゲン、アルキル、アリールあるいは置換アルキル又はアリールであり；及び

R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>は、H、アルキル、アリール及び置換アルキル及びアリールから独立して選択されるか；あるいは、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>は、脂肪族又は芳香族のいずれかの環を形成し得る。

## 【0097】

40

一般構造(C4)の例としては、これらに限定されるものではないが、下記が包含される：

- (C4-1) アクリルアミド；
- (C4-2) メタクリルアミド；
- (C4-3) N,N-ジメチルアクリルアミド；
- (C4-4) N-メチルアクリルアミド；
- (C4-5) N-メチルメタクリルアミド；
- (C4-6) アリールオキシピペリジン；及び
- (C4-7) N,N-ジエチルアクリルアミド。

## 【0098】

上述のように、E部分は、式(E1)～(E10)によって与えられる一般構造を有する部分から

50

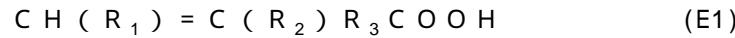
成る高極性官能基である。

【0099】

式(E1)の一般構造は：

【0100】

【化16】



【0101】

式中、

$R_1 = H, C O O H, C O O R_4$ ;

$R_2 = C O O H, H, ハロゲン, アルキル, アリール, アルコキシルあるいは置換アルキル, アリール又はアルコキシル$  10

$R_3 =$  直接結合、アルキレン、アリーレンあるいは置換アルキレン又はアリーレン；及び  
 $R_4 =$  アルキル、アリール、置換アルキル又はアリール。

【0102】

構造(E1)の例としては、これらに限定されるものではないが、下記が包含される：

(E1-1) アクリル酸；

(E1-2) メタクリル酸；

(E1-3) クロロメタクリル酸；

(E1-4) マレイン酸；

(E1-5) マレイン酸モノエチルエステル；

20

(E1-6) クロトン酸；

(E1-7) イタコン酸；及び

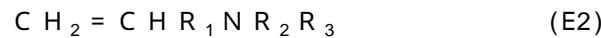
(E1-8) イタコン酸モノエチルエステル。

【0103】

式(E2)の一般構造は：

【0104】

【化17】



【0105】

式中、

30

$R_1 =$  アルキレン、アリーレン又は置換アルキレン、アリーレン、又は  $-S O_2$ ；及び

$R_2$  と  $R_3$  は、 $H$ 、アルキル、アリールあるいは置換アルキル、アリール又はアルコキシルから独立して選択され、あるいは、 $R_2$  と  $R_3$  は、脂肪族又は芳香族のいずれかの環を形成することがある。

【0106】

構造(E2)の例としては、これらに限定されるものではないが、下記が包含される：

(E2-1) アリルアミン；

(E2-2)  $N, N$  - ジエチルアリルアミン；及び

(E2-3) ピニルスルホアミド。

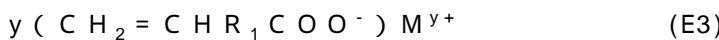
【0107】

40

式(E3)の一般構造は：

【0108】

【化18】



【0109】

式中、

$R_1 =$  アルキレン、アリーレン、置換アルキレン又はアリーレン；

$y = 1 \sim 4$ ；及び

$M^{y+} = N H_4^+, L i^+, N a^+, K^+, C a^{2+}, M g^{2+}, A l^{3+}, T i^{4+}$ 、トリエチルアンモニウム  
 、ジエチルアンモニウム、ピリジニウム等。

50

## 【0110】

構造(E3)の例としては、これらに限定されるものではないが、下記が包含される：

- (E3-1) アクリル酸ナトリウム；
- (E3-2) メタクリル酸ナトリウム；
- (E3-3) アクリル酸アンモニウム；及び
- (E3-4) メタクリル酸アンモニウム；

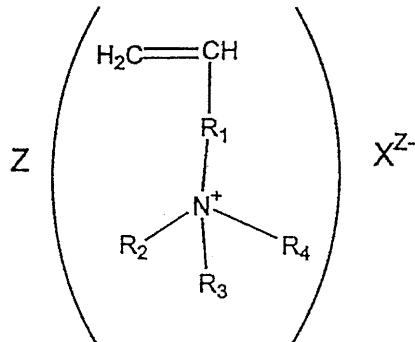
## 【0111】

式(E4)の一般構造は：

## 【0112】

## 【化19】

10



20

## 【0113】

式中、

$R_1$  = アルキレン、アリーレン、置換アルキレン又はアリーレン、COO、又は窒素含有環状環；

$R_2$ 、 $R_3$ 、及び $R_4$ は、H、アルキル、アリール、アルコキシルあるいは置換アルキル、アリール又はアルコキシルから独立して選択；

$z = 1 \sim 4$ ；及び

$X$  = ハロゲン、BF<sub>4</sub>、PF<sub>6</sub>、ClO<sub>4</sub>、SCN、CNO、CNS。

## 【0114】

構造(E4)の例としては、これらに限定されるものではないが、下記が包含される：

30

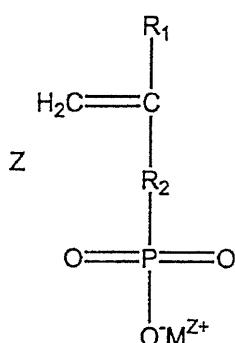
- (E4-1) アクリルアミドプロパントリエチルアンモニウムクロリド；
- (E4-2) メタクリルアミドプロパントリエチルアンモニウムクロリド；及び
- (E4-3) ビニルピリジンヒドロクロリド。

## 【0115】

式(E5)の一般構造は：

## 【0116】

## 【化20】



40

## 【0117】

式中、

$R_1$  = H、アルキル、アリール、アルコキシル、置換アルキル、アリール又はアルコキシ

50

ル；

$R_2$  = 直接結合、アルキレン、アリーレン又は置換アルキレン又はアリーレン；

$z = 1 \sim 4$ ；及び

$M^{z+} = NH_4^+、Li^+、Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Al^{3+}、Ti_4^+、$ トリエチルアンモニウム  
、ジエチルアンモニウム、ピリジニウム等。

【0118】

一般構造(E5)の例としては、これらに限定されるものではないが、下記が包含される：

(E5-1) ビニルホスホン酸ナトリウム；及び

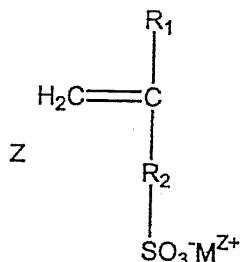
(E5-2) 1-メチルビニルホスホン酸ナトリウム。

【0119】

式(E6)の一般構造は：

【0120】

【化21】



10

20

【0121】

式中、

$R_1 = H$ 、アルキル、アリール、アルコキシル、置換アルキル、アリール又はアルコキシル；

$R_2 =$ 直接結合、 $-COOR_3$ 、アリーレン、アルキレン、又は $-CONHR_3$ ；

$R_3 =$ アルキレン、アリーレン、置換アルキレン又はアリーレン、又はフルオロアルキレン；

$z = 1 \sim 4$ ；及び

$M^{z+} = NH_4^+、Li^+、Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Al^{3+}、Ti^{4+}$ 等。

30

【0122】

一般構造(E6)の例としては、これらに限定されるものではないが、下記が包含される：

(E6-1) ビニルスルホン酸ナトリウム；

(E6-2) 1-メチルビニルスルホン酸ナトリウム；

(E6-3) スチレンスルホン酸ナトリウム；

(E6-4) アクリルアミドプロパンスルホン酸ナトリウム；

(E6-5) メタクリルアミドプロパンスルホン酸ナトリウム；及び

(E6-6) ビニルモルホリンスルホン酸ナトリウム。

【0123】

その他のE部分は、下記の塩を含む：

40

(E7) スルホニウム塩；

(E8) カルボニウム塩；

(E9) ピリリニウム塩及びチオピリリニウム塩；及び

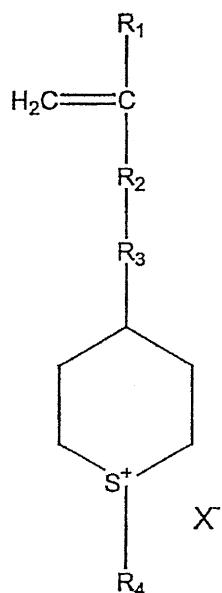
(E19) テトラゾリウム塩。

【0124】

スルホニウム塩類は、次の構造(E7)を有する：

【0125】

【化22】



10

【0126】

式中、

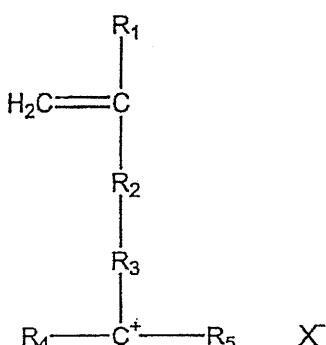
 $R_1 = H$ 、ハロゲン、アルキル又はアリール； $R_2 = CO$ 、O； $R_3 =$ 直接結合、NH； $R_4 =$ アルキル又はアリール；及び $X = Cl$ 、Br、BF<sub>4</sub>、ClO<sub>4</sub>、IあるいはNO<sub>3</sub>。

【0127】

カルボニウム塩類は、次の構造(E8)を有する：

【0128】

【化23】



30

【0129】

式中、

 $R_1 = H$ 、ハロゲン、アルキル又はアリール； $R_2 = CO$ 、O； $R_3 =$ 直接結合、NH、アルキレン、アリーレン； $R_4$ と $R_5$ は、アルキル又はアリールから独立して選択される；及び $X = SbF_5$ 、 $FSO_3$ 。

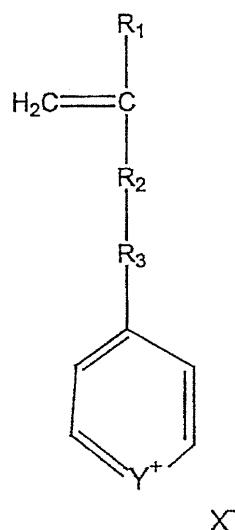
【0130】

ピリリニウム及びチオピリリニウム塩類は、次の構造(E9)を有する：

【0131】

【化24】

40



10

## 【0132】

式中、

Y = O 又は S ;

R<sub>1</sub> = H、ハロゲン、アルキル又はアリール；R<sub>2</sub> = CO、O；

20

R<sub>3</sub> = 直接結合、NH、アルキレン又はアリーレン；X = Cl、Br、I、ClO<sub>4</sub>、BF<sub>4</sub>等。

## 【0133】

前記式の範囲に帰属するコポリマーには、これらに限定されるものではないが、以下の例が包含され、これらは、A - B - E、A - B - C - E、A - E、又はB - Eポリマーと特徴付け得る。これらのコポリマーは、媒体とオーバーコート間の接着を促進する：

P1 (アクリル酸ヘキシル)<sub>40</sub> (メタクリル酸メチル)<sub>40</sub> (アクリル酸)<sub>20</sub>P2 (アクリル酸ヘキシル)<sub>60</sub> (メタクリル酸メチル)<sub>20</sub> (メタクリル酸)<sub>20</sub>P3 (アクリル酸ヘキシル)<sub>40</sub> (メタクリル酸メチル)<sub>40</sub> (マレイン酸)<sub>20</sub>P4 (アクリル酸ヘキシル)<sub>40</sub> (メタクリル酸メチル)<sub>40</sub> (安息香酸ビニル)<sub>20</sub> 30P5 (アクリル酸ヘキシル)<sub>40</sub> (メタクリル酸メチル)<sub>40</sub> (ビニルスルホンアミド)<sub>20</sub>P6 (アクリル酸ヘキシル)<sub>40</sub> (メタクリル酸メチル)<sub>40</sub> (アクリル酸ナトリウム)<sub>20</sub>P7 (アクリル酸ヘキシル)<sub>40</sub> (メタクリル酸メチル)<sub>40</sub> (アクリル酸アンモニウム)<sub>20</sub>P8 (アクリル酸ヘキシル)<sub>40</sub> (メタクリル酸メチル)<sub>40</sub> (メタクリル酸アンモニウム)

20

P9 (アクリル酸エチル)<sub>40</sub> (メタクリル酸メチル)<sub>40</sub> (アクリルアミドプロパントリエチルアンモニウムクロリド)<sub>20</sub>P10 (アクリル酸プロピル)<sub>40</sub> (メタクリル酸メチル)<sub>40</sub> (ビニルピリジンヒドロクロリド)<sub>20</sub>P11 (アクリル酸ブチル)<sub>40</sub> (メタクリル酸メチル)<sub>40</sub> (ビニルリン酸ナトリウム)<sub>20</sub> 40P12 (アクリル酸ヘキシル)<sub>40</sub> (メタクリル酸メチル)<sub>40</sub> (スチレンスルホン酸ナトリウム)<sub>20</sub>P13 (アクリル酸ヘキシル)<sub>30</sub> (メタクリル酸メチル)<sub>50</sub> (アクリルアミドスルホン酸プロパンナトリウム)<sub>20</sub>P14 (スチレン)<sub>80</sub> (アクリル酸)<sub>20</sub>P15 (スチレン)<sub>60</sub> (アクリル酸)<sub>40</sub>P16 (スチレン)<sub>40</sub> (メタクリル酸メチル)<sub>40</sub> (アクリル酸)<sub>20</sub>P17 (アクリル酸エチル)<sub>60</sub> (アクリル酸)<sub>40</sub>P18 (スチレン)<sub>40</sub> (アクリル酸エチル)<sub>40</sub> (アクリル酸)<sub>20</sub>P19 (メタクリル酸メチル)<sub>32</sub> (アクリル酸ヘキシル)<sub>46</sub> (ポリ(エチレングリコール)

50

) メチルエーテルアクリレート、 $m_w = 404$ )<sub>12</sub> (アクリル酸)<sub>10</sub>  
 P20 (アクリル酸ヘキシル)<sub>40</sub> (メタクリル酸メチル)<sub>40</sub> (キシレンスルホン酸ナトリウム)<sub>20</sub>

【0134】

本発明で使用されるアクリル系コポリマーの量は、好ましくは印刷流体組成物に対して2重量%を超える量であり、より好ましくは2~20重量%の範囲の量である。

【0135】

【実施例】

実施例 1

<印刷流体添加剤の調製>

10

印刷流体添加剤の1実施例(ポリマーA)は、分子量調節剤(チオグリコール酸イソオクチル、IOTG)及び界面活性剤(Rhodafac RS 710)の存在下で、4つのアクリル系モノマー:メタクリル酸メチル(MMA)、アクリル酸-n-ヘキシル(HA)、メトキシポリ(エチレングリコール350)メタクリレート(MPEG(350)MA)、及びアクリル酸(AA)を、開始剤に過硫酸カリウムを用いて重合させることによって調製した。該組成物におけるモノマーの比率は、32/46/12/10:MMA/HA/MPEG(350)MA/AAであった。KOHで中和する前、添加剤は110nmの粒径と20Kの分子量を有するラテックスであった。該添加剤は、pH8.5で完全に溶解した。

【0136】

実施例 2

20

印刷流体添加剤の他の実施例は、反応フラスコに1080.1gの水と、2.4gの過硫酸カリウム(KP)を供給することにより調製された。プレエマルジョンは、混合物(74.7g MMA、107.37g HA、28.01g MPEG(350)MA、23.34g AA、2.39g IOTG及び3.62g Brij 92から成る)を、6.54gのRhodafac RS-710を205.6gの水中に溶解した溶液に添加することによって調製した。窒素で脱ガスしながら反応器相を85まで加熱した。85に到達した時、モノマー供給原料の添加を開始し、150分以上継続した。添加が完了した時、該混合物を85において10時間攪拌した。その生成物を1μmのガラスマイクロファイバーフィルタで濾過した。pH~8.5への中和は、KOHの50%溶液を行った。

【0137】

実施例 3

30

表2a及び表2bに示される組成及び特徴を有するインクを4%のポリマーAで調製した。ポリマーAを有さないコントロールインクも調製した。両インク(ポリマーAを含むインクとコントロールインク)を使用してインクジェットペンを満たした。以下の各表に於いて、K:ブラック、Y:イエロー、M-D:濃マゼンタ、M-L:淡マゼンタ、C-D:濃シアン、C-L:淡シアン、をそれぞれ意味する。

【0138】

実施例 4

表3a及び表3bに示される組成及び特徴を有するインクを2%のポリマーAで調製した。ポリマーAを有さないコントロールインクも調製した。両インク(ポリマーAを含むインクとコントロールインク)を使用してインクジェットペンを満たした。

40

【0139】

実施例 5

表4a及び表4bに示される組成と特徴とを有するインクを0.5%のポリマーAで調製した。そのインクを使用してインクジェットペンを満たした。

【0140】

実施例 6

表5a及び表5bに示される組成と特徴とを有するインクを1.0%のポリマーAで調製した。そのインクを使用してインクジェットペンを満たした。

【0141】

実施例 7

50

表 6 a 及び表 6 b に示される組成と特徴とを有するインクを1.5%のポリマー A で調製した。そのインクを使用してインクジェットペンを満たした。

【 0 1 4 2 】

実施例 8

カラー ディジタルプリント上へのトップコーティングの接着性を評価するため、実施例 3 ~ 7 のインクを有するペンを使用して、ラージフォーマットとホームフォーマット両方の、ゼラチンベース媒体、親水性材料被覆媒体、フォトインクジェット媒体上に印刷した。

【 0 1 4 3 】

実施例 9

透明な熱転写オーバーコートを、ラージフォーマット及びホームフォーマットの両方の、ゼラチンベース媒体、親水性材料被覆媒体、フォトインクジェット媒体上への、0.0%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0% 及び4.0%のポリマー A を有するインクによる印刷物に適用した。オーバーコートされた、0.0%のポリマー A を有するインクでいずれかの媒体上に印刷された印刷物に、指の爪による軽い引っ掻きを適用した時、印刷物は指の爪の引っ掻きで容易に傷跡が残り、又そのオーバーコートは印刷物から容易に分離した。オーバーコートされた、2.0% 及び4.0%のポリマー A を有するインクで印刷された印刷物に、そのような指の爪による軽い引っ掻きを適用した時、その印刷物は、傷跡が残ったり、あるいはそのオーバーコートが印刷物から分離したりしなかった。指の爪による同様のテストを0.5%、1.0% 及び1.5%のポリマー A を有するインクで印刷された印刷物に適用した時、印刷物に対するオーバーコートの接着性及び指の爪の引っ掻きによる傷に対する耐性は、ポリマー A の含量が増加するにつれ増大することが分かった。2 %未満のポリマーでの接着性は、望ましい保護としては許容できなかった。

【 0 1 4 4 】

【表 2】

10

20

表2 a	割合 (%)	割合 (g)				M-D	M-L	C-D	C-L
		K	Y	M-D	M-L				
材 料	100.00	170.000	25	25	25	25	25	25	25
1, 2-ヘキサンジオール	11.50	19.550	2.875	2.875	2.875	2.875	2.875	2.875	2.875
ジプロピレングリコールモノブチルエーテル	0.50	0.850	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125
Tergitol 15-S-7	0.25	0.425	0.063	0.063	0.063	0.063	0.063	0.063	0.063
Tergitol 15-S-5	0.25	0.425	0.063	0.063	0.063	0.063	0.063	0.063	0.063
脱イオン水	25.00	42.500	6.250	6.250	6.250	6.250	6.250	6.250	6.250
ポリマーA (2.2%)	18.18	30.906	4.545	4.545	4.545	4.545	4.545	4.545	4.545
不活性成分	0.45	0.765	0.113	0.113	0.113	0.113	0.113	0.113	0.113
合 計	56.13	95.421	14.033	14.033	14.033	14.033	14.033	14.033	14.033

【0145】  
【表3】

表2 b	K	Y	M-D	M-L	C-D	C-L	合計
ビヒクル	14.033	14.033	14.033	14.033	14.033	14.033	84.195
染料溶液	6.312	3.116	3.355	0.503	4.405	0.661	18.352
脱イオン水	4.656	7.702	7.612	10.464	6.562	10.307	47.303
インク合計	25.000	25.000	25.000	25.000	25.000	25.000	150.000

注) 単位: g

表 3 a	割合 (%)						M - D	M - L	C - D	C - L
	100.00	250.000	40	40	40	40				
材 料										
1, 2-ヘキサンジオール	11.50	28.750	4.600	4.600	4.600	4.600	4.600	4.600	4.600	4.600
ジプロピレンジリコールモノブチルエーテル	0.50	1.250	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
Tergitol 15-S-7	0.25	0.625	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
Tergitol 15-S-5	0.25	0.625	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
脱イオン水	25.00	62.500	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000
ポリマーA (2.2%)	9.09	22.725	3.636	3.636	3.636	3.636	3.636	3.636	3.636	3.636
不活性成分	0.45	1.125	0.180	0.180	0.180	0.180	0.180	0.180	0.180	0.180
合 計	47.04	117.600	18.816	18.816	18.816	18.816	18.816	18.816	18.816	18.816

表 3 b	割合 (%)						C - L	合計
	K	Y	M - D	M - L	C - D			
ビヒクル	18.816	18.816	18.816	18.816	18.816	18.816	112.896	
染料溶液	10.099	4.985	5.369	0.0805	7.048	1.057	29.363	
脱イオン水	11.085	15.959	15.815	20.379	14.136	20.127	97.501	
インク合計	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	240.000	

注) 単位: g

【0146】

【表 4】

表 4 a 材 料	割合 (%)		割合 (g)		K	Y	M-D	M-L	C-D	C-L
	100.00	250.000	40	40						
1, 2-ヘキサンジオール	11.50	28.750	4.600	4.600						
ジプロピレングリコールモノブチルエーテル	0.50	1.250	0.200	0.200						
Tergitol 15-S-7	0.25	0.625	0.100	0.100						
Tergitol 15-S-5	0.25	0.625	0.100	0.100						
脱イオン水	25.00	62.500	10.000	10.000						
ポリマーA (2.2%)	2.27	5.675	0.908	0.908						
不活性成分	0.45	1.125	0.180	0.180						
合 計	40.22	100.550	16.088	16.088						
					16.088	16.088	16.088	16.088	16.088	16.088

表 4 b	K	Y	M-D	M-L	C-D	C-L	合計
ビヒクル	16.088	16.088	16.088	16.088	16.088	16.088	96.528
染料溶液	10.099	4.985	5.369	0.805	7.048	1.057	29.363
脱イオン水	13.813	18.687	18.543	23.107	16.864	22.855	113.869
イシク合計	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	240.000

注) 単位: g

【0147】

【表 5】

表5 a 材 料	割合(%)		K	Y	M-D	M-L	C-D	C-L
	100.00	250.000						
1, 2-ヘキサンジオール	11.50	28.750	4.600	4.600	4.600	4.600	4.600	4.600
ジプロピレンジリコールモノブチルエーテル	0.50	1.250	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
Tergitol 15-S-7	0.25	0.625	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
Tergitol 15-S-5	0.25	0.625	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
脱イオン水	25.00	62.500	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000
ポリマーA (2.2%)	4.54	11.350	1.816	1.816	1.816	1.816	1.816	1.816
不活性成分	0.45	1.125	0.180	0.180	0.180	0.180	0.180	0.180
合 計	42.49	106.225	16.996	16.996	16.996	16.996	16.996	16.996

表5 b	K	Y	M-D	M-L	C-D	C-L	合計
ビヒクル	16.996	16.996	16.996	16.996	16.996	16.996	101.976
染料溶液	10.099	4.985	5.369	0.805	7.048	1.057	29.363
脱イオン水	12.905	17.779	17.635	22.199	15.956	21.947	108.421
インク合計	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	240.000

注) 単位: g

材 料	割合(%)		K	Y	M-D	M-L	C-D	C-L
	100.00	250.000						
1, 2-ヘキサンジオール	11.50	28.750	4.600	4.600	4.600	4.600	4.600	4.600
ジプロピレングリコールモノブチルエーテル	0.50	1.250	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
Tergitol 15-S-7	0.25	0.625	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
Tergitol 15-S-5	0.25	0.625	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
脱イオン水	25.00	62.500	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000
ポリマーA (2.2%)	6.82	17.050	2.728	2.728	2.728	2.728	2.728	2.728
不活性成分	0.45	1.125	0.180	0.180	0.180	0.180	0.180	0.180
合 計	44.77	111.925	17.908	17.908	17.908	17.908	17.908	17.908

表 6 b	K		M-D	M-L	C-D	C-L	合計
	Y						
ビニカル	17.908	17.908	17.908	17.908	17.908	17.908	107.448
染料溶液	10.099	4.985	5.369	0.805	7.048	1.057	29.363
脱イオン水	11.993	16.867	16.723	21.287	15.044	21.035	102.949
インク合計	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	240.000

注) 単位: g

#### 【0149】

前出の発明を、明確さ及び理解という目的のために幾分詳細に説明してきたが、形態及び細部の種々の変更は本発明の範囲から逸脱することなく実行され得るということは、本明細書を通読することにより当業者には明らかとなろう。

#### 【0150】

##### 【発明の効果】

上述のように、本発明のオーバーコートの接着促進用印刷流体添加剤によれば、例えば、

引っ搔き、磨滅及び水損傷に対する耐性を有するディジタル印刷画像が提供され、且つそのような画像からのインクの他の表面への望ましくない転写に対する保護及び安定も得られる。

【0151】

以下に本発明の好ましい実施形態を要約して示す。

1. 親水性材料を含んで成るコーティングを有する媒体上に於いて印刷流体組成物で印刷された画像上に適用される透明な熱転写オーバーコートの接着を助長するに十分な量のアクリル系コポリマーを含んで成る、印刷流体組成物及び下記60に記載の方法。

2. 前記アクリル系コポリマーが、少なくとも1つの親水性モノマーと少なくとも1つの疎水性モノマーから誘導され、該アクリル系コポリマーは式：

【化25】

$$\{ (A)_m (B)_n (C)_p (E)_r \}_y$$

(式中、A、B、C及びEは、次のようなモノマーである：

A = 固体状態へ単独重合される時、-150と+25の間の範囲のガラス転移温度( $T_g$ )を有する部分から選択される、改善された耐久性フィルム形成特性に寄与する少なくとも1つの疎水性成分；

B = 固体状態へ単独重合される時、+25を超える $T_g$ を有するポリマーの疎水性成分の $T_g$ を調整するのに使用される少なくとも1つの疎水性且つ溶媒バリアー部分；

C = 水溶性モノマーを含む少なくとも1つの親水性成分；

E = 少なくとも1つの高極性官能基を有する少なくとも1つの部分；

及び、m、n、p及びrは次の通り：

m = 0から90重量%；

n = 0から90重量%；

p = 0から90重量%；

r = 0から90重量%；

m + n + p + r = 100重量%；及び

y = 1から100,000)を有する、上記1に記載の印刷流体組成物及び下記60に記載の方法。

3. 前記Aモノマーが：

【化26】

$$C(R_1)(R_2) = C(R_3)R_4R_5R_6$$

(式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、アリールあるいは置換アルキル又はアリールであり；

R<sub>3</sub>は、水素、ハロゲン、飽和又は不飽和アルキル、アルコキシ、アリールあるいは置換アルキル、アルコキシ又はアリールであり；

R<sub>4</sub>は、直接結合、O、CO、NH、ハロゲン、飽和又は不飽和アルキル、アリールあるいは置換アルキル、アリール、又はCNであり；

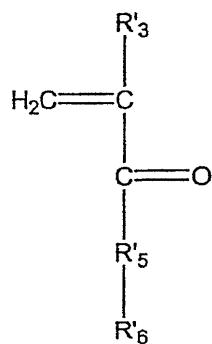
但し、R<sub>4</sub>が、アルキル、アリールあるいは置換アルキル又はアリールである場合はR<sub>5</sub>は存在せず、さもなければ、R<sub>5</sub>は、直接結合、水素、NH、O、アルキル、アルキレン、アリールあるいは置換アルキル、アルキレン又はアリールであり；及び

但し、R<sub>4</sub>が、アルキル、アリールあるいは置換アルキル又はアリールであるかもしくはR<sub>5</sub>が、水素、アルキル、アリールあるいは置換アルキル又はアリールである場合に、R<sub>6</sub>は存在せず、さもなければ、R<sub>6</sub>がNH<sub>2</sub>、飽和又は不飽和アルキル、アルコキシ、アリール、アロキシあるいは置換アルキル又はアリールであり、且つ前記アルキル、アルコキシ、アルキレン及びアリール鎖は、各々、1個を超え且つ40個未満の炭素原子を含む。)

である、上記2に記載の印刷流体組成物及び方法。

4. 前記Aモノマーが：

【化27】



10

(式中、

 $\text{R}'_3$  = H、ハロゲン、アルキル、アリールあるいは置換アルキル又はアリールであり； $\text{R}'_5$  = 直接結合、O又はNH；及び $\text{R}'_6$  = アルキル、置換アルキル、アルキルアリールあるいは置換アルキルアリール及びアラルキルであり、この場合、アルキル、アルキルアリール又はアラルキル鎖の長さは、2から18の間のC原子の数として与えられ；且つアルキル又はアリールシロキサン類である。)

である、上記3に記載の印刷流体組成物及び方法。

5. 前記Aモノマーが、アクリル酸エチル；メタクリル酸エチル；アクリル酸ベンジル；メタクリル酸ベンジル；アクリル酸プロピル；メタクリル酸プロピル；アクリル酸イソプロピル；メタクリル酸イソプロピル；アクリル酸ブチル；メタクリル酸ブチル；アクリル酸ヘキシル；メタクリル酸ヘキシル；メタクリル酸オクタデシル；アクリル酸オクタデシル；メタクリル酸ラウリル；アクリル酸ラウリル；アクリル酸ヒドロキシエチル；メタクリル酸ヒドロキシエチル；アクリル酸ヒドロキシヘキシル；メタクリル酸ヒドロキシヘキシル；アクリル酸ヒドロキシオクタデシル；メタクリル酸ヒドロキシオクタデシル；メタクリル酸ヒドロキシラウリル；アクリル酸ヒドロキシラウリル；アクリル酸フェネチル；メタクリル酸フェネチル；アクリル酸-6-フェニルヘキシル；メタクリル酸-6-フェニルヘキシル；アクリル酸フェニルラウリル；メタクリル酸フェニルラウリル；メタクリル酸-3-ニトロフェニル-6-ヘキシル；アクリル酸-3-ニトロフェニル-18-オクタデシル；エチレングリコ-ルジシクロベンチルエーテルアクリレート；ビニルエチルケトン；ビニルプロピルケトン；ビニルヘキシルケトン；ビニルオクチルケトン；ビニルブチルケトン；アクリル酸シクロヘキシル；3-メタクリルオキシプロピルジメチルメトキシシラン；3-メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン；3-メタクリルオキシプロピルベンタメチルジシロキサン；3-メタクリルオキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン；3-アクリルオキシプロピルジメチルメトキシシラン；アクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン；トリフルオロメチルスチレン；アクリル酸トリフルオロメチル；メタクリル酸トリフルオロメチル；アクリル酸テトラフルオロプロピル；メタクリル酸テトラフルオロプロピル；メタクリル酸ヘプタフルオロブチル；アクリル酸イソブチル；メタクリル酸イソブチル；アクリル酸-2-エチルヘキシル；メタクリル酸-2-エチルヘキシル；アクリル酸イソオクチル；及びメタクリル酸イソオクチルから成る群から選択される、上記4に記載の印刷流体組成物及び方法。

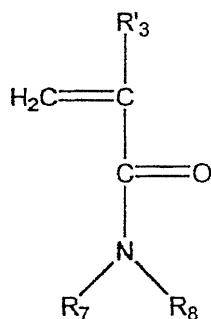
6. 前記Aモノマーが：

【化28】

20

30

40



(式中、

10

$\text{R}'_3$  = H、ハロゲン、アルキル、アリールあるいは置換アルキル又はアリール；及び  
 $\text{R}_7 = \text{R}_8$  = アルキル、置換アルキル、アルキルアリールあるいは置換アルキルアリール及びアラルキルの同一又は異なる組合せであり、この場合、アルキル、アルキルアリール又はアラルキルの鎖の長さは、各々、2から18の間のC原子の数として与えられ；且つアルキル又はアリールシロキサン類である。)

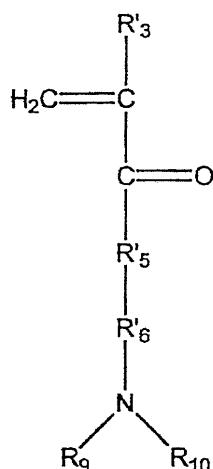
である、上記5に記載の印刷流体組成物及び方法。

7. 前記Aモノマーが、N,N-ジヘキシルアクリルアミド；及びN,N-ジオクチルアクリルアミドから成る群から選択される、上記6に記載の印刷流体組成物及び方法。

8. 前記Aモノマーが：

【化29】

20



(式中、

30

$\text{R}'_3$  = H、ハロゲン、アルキル、アリールあるいは置換アルキル又はアリール；

$\text{R}'_5$  = 直接結合、O又はNH；

$\text{R}'_6$  = アルキレン、アリーレン、置換アルキレン又はアリーレン；及び

$\text{R}_9$ 及び $\text{R}_{10}$ は、H、アルキル、置換アルキル、アルキルアリールあるいは置換アルキルアリールから独立して選択され、この場合、アルキル及びアルキルアリール鎖の長さは、各々、2から40の間のC原子から成り、あるいは、 $\text{R}_9$ 及び $\text{R}_{10}$ は、一緒に、5又は6員環を形成する。)

40

である、上記5に記載の印刷流体組成物及び方法。

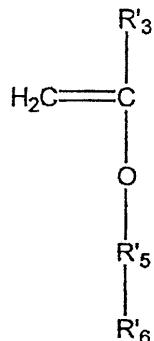
9. 前記Aモノマーが、アクリル酸アミノエチル；アクリル酸アミノプロピル；メタクリル酸アミノプロピル；アクリル酸アミノイソプロピル；メタクリル酸アミノイソプロピル；アクリル酸アミノブチル；メタクリル酸アミノブチル；アクリル酸アミノヘキシル；メタクリル酸アミノヘキシル；メタクリル酸アミノオクタデシル；アクリル酸アミノオクタデシル；メタクリル酸アミノラウリル；アクリル酸アミノラウリル；アクリル酸-N,N-ジメチルアミノエチル；メタクリル酸-N,N-ジメチルアミノエチル；アクリル酸-N,N-ジエチルアミノエチル；メタクリル酸-N,N-ジエチルアミノエチル；及びピペリジノ-N-エチルアクリレートから成る群から選択される、上記8に記載の印刷流

50

体組成物及び方法。

10. 前記 A モノマーが：

【化 3 0】



10

(式中、

$\text{R}'_3$  = H、ハロゲン、アルキル、アリール、置換アルキル又はアリール；

$\text{R}'_5$  = 直接結合、CO、アルキレン、アリーレン、置換アルキレン又はアリーレン；及び

$\text{R}'_6$  = アルキル、アリール、置換アルキル又はアリール)

である、上記 5 に記載の印刷流体組成物及び方法。

11. 前記 A モノマーが、プロピオン酸ビニル；酢酸ビニル；酪酸ビニル；ビニルブチルエーテル；ビニルプロピルエーテル；ネオデカン酸ビニル；ネオノナン酸ビニル及びビニルピバレートである、上記 10 に記載の印刷流体組成物及び方法。 20

12. 前記 B モノマーが：

【化 3 1】

$\text{CR}_1\text{R}_2 = \text{C}(\text{R}_3)\text{R}'_4\text{R}'_5\text{R}'_6$

(式中、

$\text{R}_1$  及び  $\text{R}_2$  は、水素又はハロゲンから独立して選択され；

$\text{R}_3$  は、水素、ハロゲン、飽和又は不飽和アルキル、アルコキシ、アリール、あるいは置換アルキル、アルコキシ、又はアリールであり；

$\text{R}'_4$  は、直接結合、O、CO、NH、ハロゲン、飽和又は不飽和アルキル、アリールあるいは置換アルキル、アリール、又はCNであり； 30

但し、 $\text{R}'_4$  が CN、アルキル、アリールあるいは置換アルキル又はアリールである場合、 $\text{R}'_5$  は存在せず；さもなければ、 $\text{R}'_5$  は、直接結合、水素、NH、O、アルキル、アルキレン、アリールあるいは置換アルキル、アルキレン、又はアリールであり；且つ

$\text{R}'_4$  がアルキル、アリールあるいは置換アルキル又はアリールであるか、又は  $\text{R}'_5$  が水素、アルキル、アリールあるいは置換アルキル又はアリールである場合、 $\text{R}'_6$  は存在せず；さもなければ、 $\text{R}'_6$  は、NH<sub>2</sub>、飽和又は不飽和アルキル、アルコキシ、アリール、アロキシあるいは置換アルキル又はアリールであり、且つ前記アルキル、アルコキシ、アルキレン、アリール、アロキシ鎖は、各々、1 から 20 の炭素原子を含む。)

であり； 40

ここで、 $\text{R}_1$  と  $\text{R}_2$  及び  $\text{R}_2$  と  $\text{R}_3$  は各々環を形成し、且つ  $\text{R}'_4$  と  $\text{R}'_5$  は、窒素又は酸素を介して環を形成し得る、上記 2 に記載の印刷流体組成物及び方法。

13. 前記 B モノマーが：

【化 3 2】

$\text{CH}_2 = \text{CR}'_5\text{R}'_6$

(式中、

$\text{R}'_5$  = 水素、アルキル、アルコキシ、アリール又はハロゲン；及び

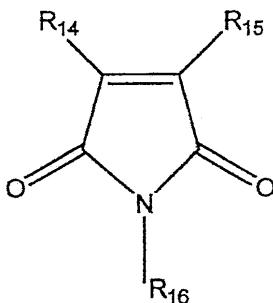
$\text{R}'_6$  = H、アリール、(1 個の炭素原子を有する)アルキル、アミノ、エステル、エポキシ成分含有の基、及びフルオロアルキル誘導体類。)

である、上記 12 に記載の印刷流体組成物及び方法。 50

14. 前記Bモノマーが、エチレン；スチレン；ビニルカルバゾール；ビニルナフタレン；ビニルアントラセン；ビニルピレン；メタクリル酸メチル；アクリル酸メチル；-メチルスチレン；ジメチルスチレン；メチルスチレン；ビニルビフェニル；アクリル酸グリシジル；メタクリル酸グリシジル；グリシジルプロピレン；2-メチル-2-ビニルオキシラン；ビニルピリジン；メタクリル酸アミノエチル；及びアクリル酸アミノエチルフェニルから成る群から選択される、上記13に記載の印刷流体組成物及び方法。

15. 前記Bモノマーが：

【化33】



10

(式中、

R<sub>14</sub>とR<sub>15</sub>は、H、ハロゲン、アルキル、アリール、置換アルキル及びアリールから独立して選択されるか、又は、R<sub>14</sub>とR<sub>15</sub>は閉環の形であり；及び

R<sub>16</sub>は、H、ハロゲン、アルキル、アリール、置換アルキル又はアリールあるいは不飽和アルキルである。)

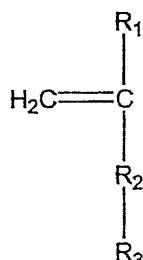
20

である、上記12に記載の印刷流体組成物及び方法。

16. 前記Bモノマーが、マレイミド；N-フェニルマレイミド；N-ヘキシルマレイミド；N-ビニルフタルイミド；及びN-ビニルマレイミドから成る群から選択される、上記15に記載の印刷流体組成物及び方法。

17. 前記Cモノマーが：

【化34】



30

(式中、

R<sub>1</sub> = H、ハロゲン、アルキル、アリールあるいは置換アルキル又はアリール；

R<sub>2</sub> = 直接結合、O、CO、NH又はCONH；

R<sub>3</sub> = OH、(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>R<sub>4</sub>、(CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O)<sub>y</sub>R<sub>4</sub>又は(CH<sub>2</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)O)<sub>y</sub>R<sub>4</sub>、SH、(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S)<sub>y</sub>R<sub>4</sub>、(CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)S)<sub>y</sub>R<sub>4</sub>又は(CH<sub>2</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)S)<sub>y</sub>R<sub>4</sub>；

40

y = 1から200；及び

R<sub>4</sub> = アルキル、アリール、置換アルキル又はアリール。)

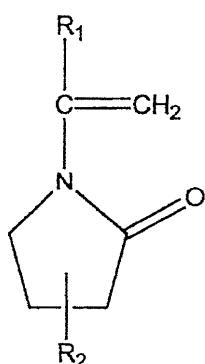
である、上記2に記載の印刷流体組成物及び方法。

18. 前記Cモノマーが、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルアクリレート(平均分子量404)；ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルメタクリレート(平均分子量418)；ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルメタクリレート(平均分子量2068)；ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルアクリレート(平均分子量2054)；及びポリビニルアルコールから成る群から選択される、上記17に記載の印刷流体組成物及び方法。

50

19. 前記 C モノマーが：

【化 3 5】



10

(式中、

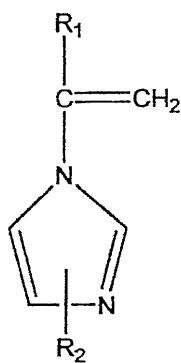
R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は、-H、ハロゲン、アルキル、アリール及び置換アルキル及びアリールから独立して選択される。)

である、上記2に記載の印刷流体組成物及び方法。

20. 前記 C モノマーが、ビニルピロリドン；ビニル4-メチルピロリドン；及びビニル4-フェニルピロリドンから成る群から選択される、上記19に記載の印刷流体組成物及び方法。

21. 前記 C モノマーが：

【化 3 6】



30

(式中、

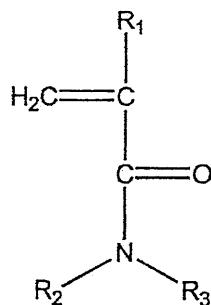
R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は、H、ハロゲン、アルキル、アリール及び置換アルキル及びアリールから独立して選択される。)

である、上記2に記載の印刷流体組成物及び方法。

22. 前記 C モノマーが、ビニルイミダゾール；ビニル4-メチルイミダゾール；及びビニル4-フェニルイミダゾールから成る群から選択される、上記21に記載の印刷流体組成物及び方法。

23. 前記 C モノマーが：

【化 3 7】



40

(式中、

50

$R_1$  は、 H、 ハロゲン、 アルキル、 アリールあるいは置換アルキル又はアリールであり；及び

$R_2$  と  $R_3$  は、 H、 アルキル、 アリール及び置換アルキル及びアリールから独立して選択され；あるいは、  $R_2$  と  $R_3$  は、 脂肪族又は芳香族のどちらかの環を形成する。 )

から成る群から選択される、 上記 2 に記載の印刷流体組成物及び方法。

24. 前記 C モノマーが、 アクリルアミド； メタクリルアミド； N, N - ジメチルアクリルアミド； N - メチルアクリルアミド； N - メチルメタクリルアミド； アリールオキシペリジン； 及び N, N - ジエチルアクリルアミドから成る群から選択される、 上記 2 3 に記載の印刷流体組成物及び方法。

25. 前記 E モノマーが：

10

【化 3 8】



(式中、

$R_1 = H, COOH, COOR_4$ ；

$R_2 = COOH, H, ハロゲン、 アルキル、 アリール、 アルコキシルあるいは置換アルキル、 アリール又はアルコキシル；$

$R_3 =$  直接結合、 アルキレン、 アリーレンあるいは置換アルキレン又はアリーレン； 及び

$R_4 =$  アルキル、 アリール、 置換アルキル又はアリール )

である、 上記 2 に記載の印刷流体組成物及び方法。

26. 前記 E モノマーが、 アクリル酸； メタクリル酸； クロロメタクリル酸； マレイン酸； マレイン酸モノエチルエステル； クロトン酸； イタコン酸； 及びイタコン酸モノエチルエステルから成る群から選択される、 上記 2 5 に記載の印刷流体組成物及び方法。

20

27. 前記 E モノマーが：

【化 3 9】



(式中、

$R_1 =$  アルキレン、 アリーレンあるいは置換アルキレン、 アリーレン又は  $-SO_2$ ； 及び

$R_2$  と  $R_3$  は、 H、 アルキル、 アリールあるいは置換アルキル、 アリール又はアルコキシルから独立して選択されるか、 あるいは又、  $R_2$  と  $R_3$  は結合して脂肪族又は芳香族のどちらかの環を形成する。 )

30

である、 上記 2 に記載の印刷流体組成物及び方法。

28. 前記 E モノマーが、 アリルアミン； N, N - ジエチルアリルアミン； 及びビニルスルホアミドから成る群から選択される、 上記 2 7 に記載の印刷流体組成物及び方法。

29. 前記 E モノマーが：

【化 4 0】



(式中、

$R_1 =$  アルキレン、 アリーレン、 置換アルキレン又はアリーレン；

$y = 1$  から 4； 及び

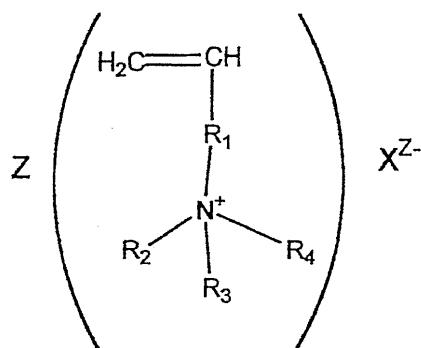
$M^{y+} = NH_4^+, Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Ti^{4+}$ 、 トリエチルアンモニウム、 ジエチルアンモニウム、 ピリリジニウム ) である、 上記 2 に記載の印刷流体組成物及び方法。

40

30. 前記 E モノマーが、 アクリル酸ナトリウム； メタクリル酸ナトリウム； アクリル酸アンモニウム； 及びメタクリル酸アンモニウムから成る群から選択される、 上記 2 9 に記載の印刷流体組成物及び方法。

31. 前記 E モノマーが：

【化 4 1】



10

(式中、

$R_1$  = アルキレン、アリーレン、置換アルキレン又はアリーレン、COO、又は窒素含有環式環；

$R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ は、H、アルキル、アリール、アルコキシルあるいは置換アルキル、アリール又はアルコキシルから独立して選択され；

$z = 1$ から4であり；及び

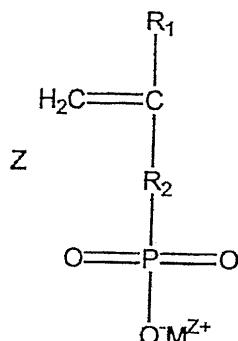
$X = \text{ハロゲン、BF}_4^-、\text{PF}_6^-、\text{ClO}_4^-、\text{SCN}^-、\text{CNO}^-、\text{CNS}^-$ である。)

である、上記2に記載の印刷流体組成物及び方法。

32. 前記Eモノマーが、アクリルアミドプロパントリエチルアンモニウムクロリド；メタクリルアミドプロパントリエチルアンモニウムクロリド；及びビニルピリジンヒドロクロリドから成る群から選択される、上記31に記載の印刷流体組成物及び方法。 20

33. 前記Eモノマーが：

【化42】



30

(式中、

$R_1$  = H、アルキル、アリール、アルコキシル、置換アルキル、アリール又はアルコキシル；

$R_2$  = 直接結合、アルキレン、アリーレンあるいは置換アルキレン又はアリーレン；

$z = 1$ から4；及び

$M^{Z+} = \text{NH}_4^+、\text{Li}^+、\text{Na}^+、\text{K}^+、\text{Ca}^{2+}、\text{Mg}^{2+}、\text{Al}^{3+}、\text{Ti}^{4+}$ 、トリエチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、ピリリジニウム)

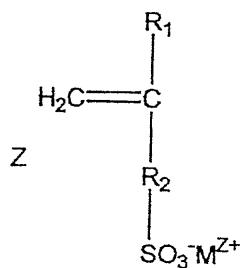
40

である、上記2に記載の印刷流体組成物及び方法。

34. 前記Eモノマーが、ビニルホスホン酸ナトリウム；及び1-メチルビニルホスホン酸ナトリウムから成る群から選択される、上記33に記載の印刷流体組成物及び方法。

35. 前記Eモノマーが：

【化43】



(式中、

$R_1$  = H、アルキル、アリール、アルコキシル、置換アルキル、アリール又はアルコキシル；

$R_2$  = 直接結合、-COOR<sub>3</sub>、アリーレン、アルキレン又は-CO NR<sub>3</sub>；

$R_3$  = アルキレン、アリーレン、置換アルキレン又はアリーレン、又はフルオロアルキレン；

$z$  = 1 から 4；及び

$M^{Z+}$  = NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Ti<sup>4+</sup> )

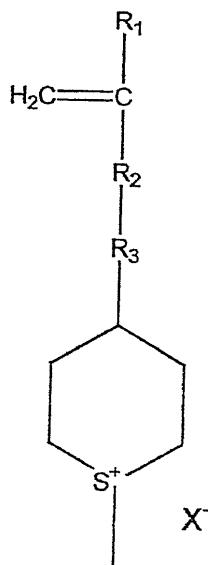
である、上記 2 に記載の印刷流体組成物及び方法。

36. 前記 E モノマーが、ビニルスルホン酸ナトリウム；1-メチルビニルスルホン酸ナトリウム；スチレンスルホン酸ナトリウム；アクリルアミドプロパンスルホン酸ナトリウム；メタクリルアミドプロパンスルホン酸ナトリウム；及びビニルモルホリンスルホン酸ナトリウムから成る群から選択される、上記 35 に記載の印刷流体組成物及び方法。

37. 前記 E モノマーが、スルホニウム塩；カルボニウム塩；ピリリニウム塩及びチオピリリニウム塩；及びテトラゾリウム塩から成る塩から選択される、上記 2 に記載の印刷流体組成物及び方法。

38. 前記スルホニウム塩が：

【化 44】



(式中、

$R_1$  = H、ハロゲン、アルキル又はアリール；

$R_2$  = CO、O；

$R_3$  = 直接結合、NH；

$R_4$  = アルキル又はアリール；及び

$X$  = Cl、Br、BF<sub>4</sub>、ClO<sub>4</sub>、I、又はNO<sub>3</sub>)

である、上記 37 に記載の印刷流体組成物及び方法。

39. 前記カルボニウム塩が：

10

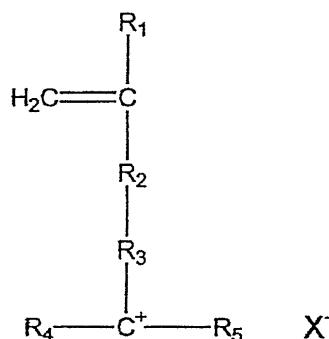
20

30

40

50

## 【化45】



10

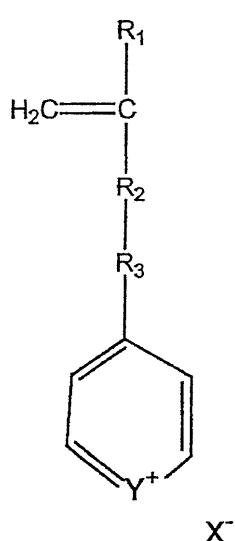
(式中、

 $R_1 = H$ 、ハロゲン、アルキル又はアリール； $R_2 = CO$ 、O； $R_3 =$ 直接結合、NH、アルキレン又はアリーレン； $R_4$ と $R_5$ は、アルキル又はアリールから独立して選択され；及び $X = SbF_5$ 、 $FSO_3$ )

である、上記37に記載の印刷流体組成物及び方法。

40. 前記ピリリニウムとチオピリリニウム塩が：

## 【化46】



20

30

(式中、

 $Y = O$ 又は $S$ ； $R_1 = H$ 、ハロゲン、アルキル又はアリール； $R_2 = CO$ 、O； $R_3 =$ 直接結合、NH、アルキレン又はアリーレン； $X = Cl$ 、Br、I、 $ClO_4$ 、 $BF_4$ )

40

である、上記37に記載の印刷流体組成物及び方法。

41. 前記アクリル系コポリマーが、メタクリル酸アルキル、アクリル酸アルキル、メタクリル酸グリコール、アクリル酸グリコール、アルケニルカルボキシル酸、スチレン、及びそれらの組合せから成る群から選択されるアクリル系モノマーの重合によって調製される混合物である、上記1に記載の印刷流体組成物及び下記60に記載の方法。

42. 前記メタクリル酸アルキルが、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル及びそれらの組合せから成る群から選択される、上記41に記載の印刷流体組成物及び方法。

43. 前記アクリル酸アルキルが、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸

50

プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル及びそれらの組合せから成る群から選択される、上記41に記載の印刷流体組成物及び方法。

44. 前記メタクリル酸グリコールが、メタクリル酸のポリエチレングリコールとのエステル、メタクリル酸のメトキシポリエチレングリコールとのエステル、メタクリル酸のポリプロピレングリコールとのエステル、メタクリル酸のメトキシポリプロピレングリコールとのエステル及びそれらの組合せから成る群から選択される、上記41に記載の印刷流体組成物及び方法。

45. 前記アクリル酸グリコールが、アクリル酸のポリエチレングリコールとのエステル、アクリル酸のメトキシポリエチレングリコールとのエステル、アクリル酸のポリプロピレングリコールとのエステル、アクリル酸のメトキシポリプロピレングリコールとのエステル及びそれらの組合せから成る群から選択される、上記41に記載の印刷流体組成物及び方法。10

46. 前記アルケニルカルボキシル酸が、イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸、及び無水マレイン酸から誘導されたマレイン酸、マレイン酸の半酸(half acid)及びそれらの組合せから成る群から選択される、上記41に記載の印刷流体組成物及び方法。

47. 前記アクリル系モノマーの重合が、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム及び水溶性の有機アゾ開始剤によって開始される、上記41に記載の印刷流体組成物及び方法。

48. 前記アクリル系モノマーの重合が、界面活性剤の存在下において開始される、上記41に記載の印刷流体組成物及び方法。20

49. 前記界面活性剤が、アルキルホスフェート、ジアルキルホスフェート及びそれらの混合物から成る群から選択される、上記48に記載の印刷流体組成物及び方法。

50. ポリアルキルホスフェートが、アルキルエチレン及びアルキルポリエチレングリコールホスフェートから成る群から選択される、上記49に記載の印刷流体組成物。

51. 前記アクリル系モノマーが、30から35重量%のメタクリル酸アルキルである、上記41に記載の印刷流体組成物及び方法。

52. 前記アクリル系モノマーが、10から15重量%のメタクリル酸グリコールである、上記41に記載の印刷流体組成物及び方法。

53. 前記アクリル系モノマーが、5から20重量%のアルケニルカルボキシル酸である、上記41に記載の印刷流体組成物及び方法。30

54. 前記アクリル系モノマーが、アルカリ性のpHの水溶液に可溶である、上記41に記載の印刷流体組成物及び方法。

55. 前記アクリル系モノマーが、前記透明な熱転写オーバーコートが、前記印刷流体組成物で疎水性材料から成るコーティングを有する媒体上に印刷された画像上に適用される時、前記透明な熱転写オーバーコートが指爪で軽く引っ掻かれた場合に前記印刷された媒体から分離しない量で前記印刷流体組成物中に存在する、上記41に記載の印刷流体組成物及び方法。

56. 前記アクリル系モノマーが、前記印刷流体組成物の1から20重量%である、上記41に記載の印刷流体組成物及び方法。40

57. 前記の印刷流体組成物がインクである、上記1に記載の印刷流体組成物及び下記60に記載の方法。

58. 前記媒体を被覆する親水性材料が、ゼラチン、ポリビニルアルコール及び膨潤性材料から成る群から選択される、上記1に記載の印刷流体組成物及び下記60に記載の方法。

59. 前記親水性材料がゼラチン材料である、上記58に記載の印刷流体組成物及び方法。

60. 親水性材料被覆媒体に対する透明な熱転写オーバーコートが前記印刷流体組成物の接着性を改善するために印刷流体中に接着促進剤を使用する方法であって、

(a) アクリル系コポリマー添加剤含有の印刷流体組成物を親水性材料被覆媒体上に印刷50

するステップ；及び

(b) ステップ(a)で印刷された親水性材料被覆媒体に透明な熱転写オーバーコートが前記印刷流体組成物を適用するステップ；  
を含んで成り、

前記印刷流体組成物中の前記アクリル系コポリマーが、前記印刷流体組成物で印刷された画像上に適用される透明な熱転写オーバーコートが前記印刷流体組成物の接着を促進するに十分な量で存在する方法。

---

フロントページの続き

(72)発明者 ゲーリー・アラン・アンジェフェグ

アメリカ合衆国オレゴン州97330, コーバリス, ノースウェスト・コンフィア・ブルーバード  
・975

審査官 蒼原 洋平

(56)参考文献 特開平10-166565 (JP, A)

特開2000-290567 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/00-11/14

C09J 5/00