

(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2017-531058

(P2017-531058A)

(43) 公表日 平成29年10月19日(2017.10.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C O 8 G 18/60 (2006.01)</b>	C O 8 G 18/60	4 J O O 1
<b>C O 8 G 69/02 (2006.01)</b>	C O 8 G 69/02	4 J O 3 4
<b>C O 9 D 11/102 (2014.01)</b>	C O 9 D 11/102	4 J O 3 9

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 47 頁)

(21) 出願番号	特願2017-507793 (P2017-507793)	(71) 出願人	506347528 ルブリゾル アドバンスド マテリアルズ 、 インコーポレイテッド アメリカ合衆国 オハイオ 44141- 3247, クリーブランド, ブレック スビル ロード 9911
(86) (22) 出願日	平成27年8月7日 (2015.8.7)	(74) 代理人	100078282 弁理士 山本 秀策
(85) 翻訳文提出日	平成29年4月7日 (2017.4.7)	(74) 代理人	100113413 弁理士 森下 夏樹
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/044224	(72) 発明者	エルドディ, ガボール アメリカ合衆国 オハイオ 44141- 3247, クリーブランド, ブレック スビル ロード 9911
(87) 国際公開番号	W02016/025319		
(87) 国際公開日	平成28年2月18日 (2016.2.18)		
(31) 優先権主張番号	62/035,697		
(32) 優先日	平成26年8月11日 (2014.8.11)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 印刷のための水性ポリマー組成物、デジタルインクジェットインク、および布地への印刷

## (57) 【要約】

水性媒体中のポリマー分散物は、基材上の前処理物、コーティングおよび画像物のためのバインダーを形成する。このポリマーは、ポリアミドセグメントを含み、高い百分率の第三級アミド連結を有することができ、このことは、布地および不織布に好都合な温度でのフィルム形成を容易にする。ポリアミドは、ポリイソシアネートとの反応（これは、他方の反応物がアミンであれば尿素連結を形成する、または、他方の反応物がヒドロキシル基であればウレタン連結を形成する）によって連結される。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

水性媒体中に分散されたバインダー、ならびに任意選択の顔料、任意選択の充填材および任意選択の染料を含むインク、基材前処理物、インク受容性コーティングまたはオーバープリントワニスであって；前記バインダーの少なくとも 20 wt % が、各繰り返し単位の 1 つまたは複数の末端でアミド連結を有するアミド繰り返し単位として特徴付けられ、前記繰り返し単位が、ジカルボン酸モノマー、ラクタムモノマー、アミノカルボン酸モノマーおよびジアミンモノマーから選択されるモノマーのアミド縮合または開環重合によって誘導されており、前記バインダーの少なくとも 5 wt % が、最初に各ポリイソシアネートの 2 つまたはそれ超の末端でウレタンまたは尿素連結の一部であるイソシアネート基をもたらし、ヒドロキシル基またはアミン基と反応したポリイソシアネートから誘導される繰り返し単位として特徴付けられる繰り返し単位である、インク、基材前処理物、インク受容性コーティングまたはオーバープリントワニス。

10

**【請求項 2】**

前記アミド繰り返し単位の前記 1 つまたは複数の末端での前記アミド連結の少なくとも 25 モル %（より望ましくは 50 モル %）が第三級アミド連結として特徴付けられ、前記カルボニル基と結合している窒素も、前記第三級アミド連結の前記窒素と化学結合した 2 つのさらなる炭化水素基を有する、請求項 1 に記載のインク、基材前処理物、インク受容性コーティングまたはオーバープリントワニス。

20

**【請求項 3】**

前記バインダーが、少なくとも 25、30、40、50、60、70、80 または 90 wt % の、各繰り返し単位の前記末端で前記 1 つまたは複数のアミド連結を有する前記アミド繰り返し単位を含む、請求項 1 または 2 に記載のインク、基材前処理物、インク受容性コーティングまたはオーバープリントワニス。繰り返し単位が、通常、アミド連結を形成する末端基を有する炭化水素型セグメント（炭素および水素、任意選択で、不飽和、環状、分枝状またはその組合せ（任意選択で、末端基間の原子のモルに基づいて、最大で 10 モル % の酸素または窒素のヘテロ原子を有する））である。

30

**【請求項 4】**

前記バインダーが、前記バインダーの重量に対して少なくとも 10、15、20、25 または 30 wt % の、ポリイソシアネートから誘導される前記繰り返し単位を含む、請求項 1 または 2 に記載のインク、基材前処理物、インク受容性コーティングまたはオーバープリントワニス。

40

**【請求項 5】**

ポリイソシアネートから誘導される前記繰り返し単位上の前記ウレタンまたは尿素連結の少なくとも 50 モル %（より望ましくは少なくとも 60、70 または 80 モル %）が尿素連結である、請求項 1、2、3 または 4 に記載のインク、基材前処理物、インク受容性コーティングまたはオーバープリントワニス。

**【請求項 6】**

ポリイソシアネートから誘導される前記繰り返し単位上の前記ウレタンまたは尿素連結の少なくとも 50 モル %（より望ましくは少なくとも 60、70 または 80 モル %）がウレタン連結である、請求項 1、2、3 または 4 に記載のインク、基材前処理物、インク受容性コーティングまたはオーバープリントワニス。

50

**【請求項 7】**

着色インクまたは染料含有インクの形態である、前記請求項のいずれかに記載のインク、基材前処理物、インク受容性コーティングまたはオーバープリントワニス。

**【請求項 8】**

前記インクが少なくとも 1 つの染料を含む、請求項 7 に記載のインク、基材前処理物、インク受容性コーティングまたはオーバープリントワニス。

**【請求項 9】**

前記インクが少なくとも 1 つの顔料を含む、請求項 7 に記載のインク、基材前処理物、イ

50

ンク受容性コーティングまたはオーバープリントワニス。

【請求項 10】

前記インクが、前記インクの重量に対して、1～22wt%の前記バインダー、3.5～4.5wt%の顔料ならびに水および保湿剤を含み、さらに、前記インクが、インクジェット印刷に適切である妥当な粘度およびコロイド安定性のものである、請求項7に記載のインク、基材前処理物、インク受容性コーティングまたはオーバープリントワニス。

【請求項 11】

前記インクが、基材と化学結合を形成できる反応基を含む反応性染料を含む、請求項7または8に記載のインク、基材前処理物、インク受容性コーティングまたはオーバープリントワニス。

10

【請求項 12】

基材上の水相がより少ない半多孔質前処理物の形態である、請求項1～6のいずれかに記載のインク、基材前処理物、インク受容性コーティングまたはオーバープリントワニス。

【請求項 13】

前記前処理物が、前記バインダーの重量に対して約1～約12重量%の、前記バインダー中に組み込まれたカチオン性種を含む、請求項12に記載のインク、基材前処理物、インク受容性コーティングまたはオーバープリントワニス。

【請求項 14】

前記前処理物が、前記バインダーの重量に対して少なくとも約2重量%の、前記バインダー中に組み込まれた非イオン性コロイド安定化種を含む、請求項12に記載のインク、基材前処理物、インク受容性コーティングまたはオーバープリントワニス。

20

【請求項 15】

前記前処理物が、乾燥前の前記水性前処理物の重量に対して約0.1～約10重量%のアゼチジニウム(AZE)含有ポリマーを含む、請求項12に記載のインク、基材前処理物、インク受容性コーティングまたはオーバープリントワニス。

【請求項 16】

前記前処理物が、布地基材と、インクジェット塗布されたインクで形成された画像物との間のフィルム中で乾燥される、請求項12に記載のインク、基材前処理物、インク受容性コーティングまたはオーバープリントワニス。

【請求項 17】

前記インク受容性コーティングより低いインク受容性を有する基材上のインク受容性コーティングである、請求項1～6のいずれかに記載のインク、基材前処理物、インク受容性コーティングまたはオーバープリントワニス。

30

【請求項 18】

前記インク受容性コーティングが、前記インク受容性コーティング中の前記バインダーの重量に対して少なくとも10wt%の微粒子充填材をさらに含む、請求項17に記載のインク、基材前処理物、インク受容性コーティングまたはオーバープリントワニス。

【請求項 19】

前記バインダーの重量に対して約1～約12重量%の、前記バインダー中に組み込まれたカチオン性種をさらに含む、請求項17または18に記載のインク、基材前処理物、インク受容性コーティングまたはオーバープリントワニス。

40

【請求項 20】

前記バインダーの重量に対して少なくとも約2重量%の、前記バインダー中に組み込まれた非イオン性コロイド安定化種をさらに含む、請求項17または18に記載のインク、基材前処理物、インク受容性コーティングまたはオーバープリントワニス。

【請求項 21】

前記インク、基材前処理物、インク受容性コーティングまたはオーバープリントワニス、基材上の(より望ましくは、基材上の画像物、または基材上のインクジェット塗布された画像物上の)、保護オーバープリントコーティングまたはワニスである、請求項1～6のいずれかに記載のインク、基材前処理物、インク受容性コーティングまたはオーバー

50

リントワニス。

【請求項 2 2】

a) インクジェット印刷のための前記妥当な粘度範囲で、請求項 1 ~ 1 1 のいずれかに記載のインクを形成させるステップと、

b) 前記インクをデジタル制御されたインクジェットノズルへ供給するステップと、

c) デジタル制御下で、前記インクジェットノズルから基材上に前記インクをジェットインクして画像物またはテキストを形成させるステップと、

d) 任意選択で、前記インクの前記バインダーを架橋させるステップと

を含む、請求項 1 ~ 1 1 のいずれかに記載の組成物を基材上にインクジェット印刷するためのプロセス。

10

【請求項 2 3】

基材、

前記基材上へ画像物またはテキストの形態で塗布された、請求項 1 ~ 1 1 のいずれかに記載のインクジェットインクであるインクジェットインクを含むインクジェット印刷画像物であって、

任意選択で、前記基材と前記インクの間の前処理物をさらに含み、

任意選択で、前記基材と前記インクの間インク受容性コーティングをさらに含み、

任意選択で、前記インクジェットインクから形成された前記画像物またはテキストの外部表面上（例えば、前記画像物の前記基材から反対側上）に、オーバープリントワニスをさらに含む、インクジェット印刷画像物。

20

a) 基材、

請求項 1 2 ~ 1 6 のいずれかに記載の前記基材上の前処理物、

テキストまたは非テキストの画像物の形態で前記基材上に塗布された、任意選択で請求項 1 ~ 1 1 のいずれかに記載のインクである少なくとも 1 つのインクジェットインクを含むインクジェット印刷画像物であって、

任意選択で、前記基材の前記テキストまたは非テキストの外部表面上にオーバープリントワニスをさらに含む（例えば、前記画像物の前記基材から反対側上であり、前記オーバープリントワニスは、任意選択で、請求項 1 ~ 7 または 2 1 のいずれかに記載されているものである）、

インクジェット印刷画像物。

30

【請求項 2 4】

基材、

前記基材上にテキストまたは非テキストの画像物の形態で塗布された少なくとも 1 つのインクジェットインクを含むインクジェット印刷画像物であって、

任意選択で、前記基材と前記少なくとも 1 つのインクの間前処理物をさらに含み、

前記少なくとも 1 つのインクジェットインクから形成された前記テキストまたは非テキストの画像物の外部表面上（例えば、前記画像物の前記基材から反対側上）にオーバープリントワニスをさらに含み、

前記オーバープリントワニスが請求項 1 ~ 7 または 2 1 のいずれかに記載されているものである、インクジェット印刷画像物。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、印刷プロセスにおいて使用されるポリアミドのオリゴマーを含む、ポリ尿素またはポリウレタン型の水系（water borne）ポリマー分散物に関する。このポリアミドは、種々のインクのための有用な柔軟性のあるバインダー、インク印刷用の前処理物、さもなければ印刷するのが困難な基材上へのインク受容性コーティング、および画像物（image）またはテキスト上で使用するためのオーバープリントワニス（保護コーティング）を作製する。このポリアミドは、接着、耐溶剤性、耐紫外線性などに関して望ましい特性をもたらす。

50

## 【背景技術】

## 【0002】

1957年7月17日に公開されたGB779247(A)は、ストーピング化合物のための直鎖状第二級ポリアミドについて教示している(ポリイソシアネートと組み合わせることが多い)。1976年10月6日に公開されたGB1452073(A)は、(A)エチレンテレフタレート単位非含有で分子量400~4000、80にて液体の直鎖状ポリヒドロキシポリマー；(B)分子量400~3000、50~220の融点、分子鎖の35~95mol%がエチレンテレフタレートである直鎖状ポリエステル；(C)400~4000の分子量、100~200の融点、末端基の少なくとも80%がアミノ基である直鎖状ポリアミド、および(D)有機ジイソシアネートのブレンドについて教示している。

10

## 【0003】

1994年5月12日に公開されたAU669215(B2)は、ジアミン、アミノアルコール、アミノチオール、およびこれらのアミン化合物の混合物を伴う、200~2000分子量の、様々な無水物または二酸ハロゲン化物からのポリアミドについて教示した。ポリアミドは、総樹脂の6~25重量%である。ポリアミドは過剰なジイソシアネートと反応して、25,000~50,000分子量のイソシアネート末端樹脂を生じる。樹脂は、溶剤をベースとするコーティングにおいて使用される。

## 【0004】

1994年5月4日に公開されたBASFに対するEP595281(A2)は、自動車のクリアコートおよびベースコート系において使用するための水分散性のイオン性および非イオン性のポリアミド修飾ポリウレタンを教示している。AU相当文献は、AU4903693である。

20

## 【0005】

1994年5月4日に公開され、AU-B-49162/93に基づいて説明されたBASFに対するEP595286(A1)は、自動車のクリアコートおよびベースコートにおいて使用するための溶剤系ポリアミド修飾ポリウレタン樹脂について教示している。

## 【0006】

「Novel Poly(urethane-amide)s from Polyurethane Prepolymer and Reactive Polyamides. Preparation and Properties」、Polymer Journal、第34巻、6号、455~460頁(2002年)は、フェノールで末端キャップしたイソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーと反応した主鎖における脂肪族ヒドロキシル基を含有する可溶性ポリアミドについて記載している。ポリアミドおよびプレポリマーを一緒に混合し、ガラス基材上に流延した。流延フィルムを熱で処理し、フェノールを放出し、それによってイソシアネートを非ブロック化し、これは次いでポリアミドのヒドロキシル基と反応した。

30

## 【0007】

Acushnet Companyに譲渡されたUS7,276,570は、ポリマーに結合した複数のアニオン性部分を有する少なくとも1つのポリマーを含む、熱可塑性、熱硬化性、流延可能、または粉碎可能なエラストマー組成物を含む、ゴルフ用品、例えば、ゴルフボールのための組成物を開示している。組成物は、ゴルフボール構造の一部として使用することができる。

40

## 【0008】

Novartis Pharma GmbHに対するWO2006/053777A1は、コンタクトレンズにおける構成要素として使用することができる水溶性プレポリマーを提供するために使用することができる、ポリアミドプレポリマーを含有する架橋可能なポリ(オキシアルキレン)を開示している。

## 【0009】

2006年3月2日に公開されたUS2006/0047083A1は、ABAタイプ

50

のトリブロック熱可塑性ポリマーであって、ここで、Aブロックは、ハードセグメント、例えば、ウレタン、尿素、ウレタン - 尿素、またはアミドタイプセグメントを表し、Bブロックは、ソフトセグメント、例えば、脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステル、ポリ（ジメチルシロキサン）、ポリアルカンおよびこれらのコポリマーを表す、トリブロック熱可塑性ポリマーを開示している。

【0010】

Bayer に対する US 2008 / 081870 A1 (EP 190577 (A2) に相当する) は、カルボン酸アミド含有繰り返し単位を有するポリウレタン - ポリ尿素繰り返し単位を含むサイジング組成物について記載している。主鎖は、0.75 ~ 10 重量 % の C(O) - NH 基を含有する。組成物は、ナイロン組成物中に使用されるガラス繊維のためのサイジングとして使用される。

10

【0011】

BASF に対する US 5,610,224 (EP 059581 に相当する) は、コーティング組成物中で使用するためのイオン性および非イオン性のポリアミド修飾ポリウレタンポリマー、形成のための方法、ならびにこれらのポリマーを含有するコーティング組成物を開示している。

【0012】

Arizona Chemical Company に譲渡された US 2008 / 0223519 A1 (WO 2008 / 070762 A1 に相当) は、ポリアミドポリオールおよびポリウレタン、作製および使用の方法、ならびにこれから作製された生成物を開示している。これは、ポリマー性および非ポリマー性のジアミンと、ジカルボン酸およびヒドロキシ置換カルボン酸との反応生成物について開示している。これはまた、ポリアミドとジイソシアネートとの反応について開示している。

20

【0013】

「Polyurethane - Amide Hybrid Dispersions」、Journal of Polymer Engineering、第29巻、1~3号、63~78頁、2009年は、プレポリマーを様々なジカルボン酸で鎖延長することによって作製されたハードセグメントにおけるアミド基を有する水性ポリウレタンについて記載している。流延フィルムの粒径、機械的性質および動的機械的性質について、水膨潤および接着と共に研究された。

30

【0014】

Aqueous Polyamide Resin Dispersion, Method for Producing the Same, and Laminate と表題された WO 2011 / 052707 A1 は、ラミネートのための溶剤分散性ポリアミドの作製について開示している。

E. I. Du Pont de Nemours and Company に対する US 2011 / 0124799 A1 は、架橋ポリウレタンを含有し、さらなる反応性の構成要素をさらに含有する布地のためのインクジェット用インクについて記載している。

EP 449419 A1 は、第一級アミノアルコールと酸末端ポリアミドエーテルとを反応させ、ヒドロキシル末端ポリマーを生じさせることについて記載している。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】米国特許第7,276,570号明細書

【特許文献2】国際公開第2006/053777号

【特許文献3】米国特許出願公開第2006/0047083号明細書

【特許文献4】米国特許出願公開第2008/081870号明細書

【特許文献5】米国特許第5,610,224号明細書

【特許文献6】米国特許出願公開第2008/0223519号明細書

【特許文献7】国際公開第2011/052707号

50

【特許文献 8】米国特許出願公開第 2011/0124799 号明細書

【非特許文献】

【0016】

【非特許文献 1】「Novel Poly(urethane-amide)s from Polyurethane Prepolymer and Reactive Polyamides. Preparation and Properties」、Polymer Journal、第 34 巻、6 号、455～460 頁(2002 年)

【非特許文献 2】「Polyurethane-Amide Hybrid Dispersions」、Journal of Polymer Engineering、第 29 巻、1～3 号、63～78 頁、2009 年

10

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明は、水性媒体中の分散物を作製するのに有用な、耐加水分解性ポリアミドオリゴマー、およびそれから誘導されるポリ尿素ポリマーまたはポリウレタンポリマーに関する。水性媒体中のポリマー分散物は、特に印刷領域において、前処理物、コーティング、印刷画像物、オーバーコートワニスなどにおけるバインダーとして有用である。本質的というわけではないが好ましい基材は、可撓性基材、例えば紙、織布および不織布(woven and nonwoven fabrics)、布地(textiles)および衣料、印刷媒体、標識類(signs)などである。ポリアミドは、ポリエステルまたはポリエーテルとの反応によって、鎖延長することができる。ポリアミド上の末端基は、アミン末端基とヒドロキシカルボン酸の反応；またはカルボキシル末端基とアミノアルコールの反応によってヒドロキシルへ変換させることができる。ポリアミドは、ポリイソシアネートとポリアミド上のアミン基またはヒドロキシル基の反応によって連結させることができる。これらの第三級アミド連結が室温付近でより簡単に加工されるので、好ましいポリアミドは一般に、高い割合で第三級アミド連結を有する。ポリ尿素/ウレタンという用語は、得られたポリマー中に尿素連結および/またはウレタン連結があるポリアミドをカバーすることを意味する。組成物は、物理的ブレンドとして少量の他のポリマーおよび材料(例えば、ポリエーテルセグメントまたはポリエステルセグメント)を含有し得、または他のオリゴマーまたはポリマーは、ポリアミド含有ポリマー中へと共反応する。ポリアミドオリゴマーという用語は、2つまたは2つより多くのアミド連結を有するオリゴマーを指し、またはアミド連結の量が特定されることがある。ポリアミドオリゴマーのサブセットは、テレケリックポリアミドである。テレケリックポリアミドは、高い百分率、または特定の百分率の単一の化学タイプの2つまたは2つより多くの官能基；例えば、第一級、第二級、または混合物を意味する2つの末端アミン基；2つの末端カルボキシル基；さらに第一級、第二級、または混合物を意味する2つの末端ヒドロキシル基；および脂肪族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、または混合物を意味する2つの末端イソシアネート基を有するポリアミドオリゴマーである。反応性アミン末端テレケリックポリアミドは、末端基が両方アミンタイプである(第一級または第二級またはこれらの混合物のいずれかである、すなわち、第三級アミン基を除外する)テレケリックポリアミドオリゴマーである。

20

30

40

【0018】

一実施形態において、ポリアミドは、水にコロイド状に分散しており、かつ尿素連結またはウレタン連結を介して、2つまたは2つより多くのイソシアネート基を有する分子と定義されるポリイソシアネートと、アミンまたはヒドロキシ末端ポリアミドオリゴマーとの反応生成物であるポリ尿素/ウレタンポリマーの形態であり得る。好ましい実施形態において、コロイド粒子はこれらのサイズによって特徴付けられ、ポリアミドはその組成によってさらに特徴付けられる。別の実施形態において、液体テレケリックプレポリマーは、少なくとも2つのアミド連結を有するポリアミドと、約2つの末端ツェレビチノフ基と、上記のようなポリイソシアネートと、任意選択でツェレビチノフ基を有する他の分子との反応生成物からなるポリ尿素/ウレタンポリマーまたはプレポリマーと説明される。ツ

50

エレビチノフ基は、イソシアネートと反応性であって、化学結合を形成する活性水素含有基（例えば、アミンまたはヒドロキシル）と定義される。少量の適合性の溶剤またはエチレン系不飽和モノマー（例えば、フリーラジカル的に重合可能なモノマー、例えば、アクリルモノマー）を使用して、プレポリマー（オリゴマー）粘度を低減させ、水（可塑剤として機能）中の分散を促進し得る。イソシアネート末端プレポリマーが存在する場合、水溶性のジアミン、ヒドラジンまたはヒドラジドを水性媒体中で使用して、鎖延長を促進し得る。

#### 【0019】

好ましい印刷実施形態では、ポリアミド分散物は、インク、画像物の強度または耐久性を増進させるための印刷前の基材上の前処理物として、印刷するのが困難な基材上の印刷可能な（インク受容性）コーティングとして、印刷された画像物として、または印刷された画像物またはテキスト上の保護コーティングとして使用される。これらの印刷用途は全て、良好な耐摩耗性（abrasion resistance）、加水分解安定性、耐紫外線性などを有する比較的薄いバインダーを必要とする。そうした特性は、ポリアミドに富んだポリマーから得られる。好ましい基材には、連続または非連続のフィルム（可撓性であることも可撓性でないこともある）、織られた基材、織られていない（例えばスパンボンド、エアレイド、ウェットレイド（wetland）など）基材、従来型の織られた布地（woven textiles）などが含まれる。本発明の印刷材料は一般に、ポリアミド、任意選択の顔料（着色されたバインダーが望ましい場合）、任意選択の充填材および任意選択の染料を含むポリ尿素またはポリウレタンからのバインダーであって、前処理物中の前記バインダーの少なくとも20wt%（より望ましくは少なくとも25、30、40、50、60、70、80または90wt%）が、ジカルボン酸モノマー、ラクタムモノマー、アミノカルボン酸モノマーおよびジアミンモノマーから選択されるモノマーのアミド縮合によって誘導されるアミド繰り返し単位を特徴とするバインダーを含む。一般に、バインダーの少なくとも5、10または15wt%（より望ましくは少なくとも20、25または30wt%）は、ヒドロキシル基またはアミン基と反応してポリイソシアネートから誘導される各繰り返し単位の2つまたはそれ超の末端で尿素連結またはウレタン連結を生じる、ポリイソシアネートから誘導される繰り返し単位でもある。ポリイソシアネートから誘導される繰り返し単位は、N-C-(=O)末端基、およびそのN-C-(=O)基間にあったポリイソシアネートの残り分からなる。ヒドロキシル基のOまたはアミン基のNは含まない。好ましい実施形態では、前記アミド連結の少なくとも25または50モル%（より望ましくは少なくとも60、70または80モル%）が第三級アミド連結と特徴付けられる。ここで、アミド連結のカルボニル基と結合している窒素は、前記第三級アミド連結の前記窒素と化学結合した2つのさらなる炭化水素基も有する。本発明の最も広い範囲では、ポリアミドは、第一級アミン基からのアミド繰り返し単位を含むことができる。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0020】

定義：本発明者らは、括弧は、1)モノマー（複数可）が1つまたは複数のモノマーを意味し、または（メタ）アクリレートがメタクリレートまたはアクリレートを意味するように、何かが任意選択で存在し、2)既に記述した用語を限定またはさらに定義し、あるいは3)より狭い実施形態を列挙することを示すために使用する。

#### 【0021】

本発明の第1の部分は、イソシアネートに由来するハードセグメントおよび既に記述したマクロモノマーから作製したポリマー中のポリエステル、ポリエーテル、またはポリカーボネートセグメントの、ポリアミドセグメントでの部分的または完全な置換である。ポリアミドセグメントによるポリエステル、ポリエーテル、またはポリカーボネートセグメントの置換えは、部分的または完全であり得る。最適の環境抵抗は、より容易な鎖の切断の可能性によってポリエステルおよびポリエーテルセグメントの完全な置換えに起因するが、しかしいくつかの用途において、ポリエステルおよび/またはポリエーテルセグメントのいくつかは、エラストマー部分を軟化し、または他のポリマー表面とのこのように得



られたポリマーの適合性を改変するこれらの能力のために保持することができる。ポリエステルまたはポリエーテルからのポリマーが、加水分解または紫外線によって活性化される鎖の切断によって分解されるとき、ポリマーの分子量は減少し、ポリマー（またはセグメント）は、鎖の切断の前の同じポリマーに対して、減少した引張強度、破断時伸び、耐溶剤性などを示す。

#### 【0022】

本発明の第2の実施形態は、ポリ尿素連結によるウレタン連結のいくつかまたは全ての置換である。尿素連結は、イソシアネート基と第一級または第二級アミンとの反応に由来する。ウレタン連結は、イソシアネート基とヒドロキシル基の酸素との反応に由来する。尿素連結は、ウレタン連結より高い融解温度を有するハードセグメントを形成する。このように、尿素連結の百分率を増加させることは、ポリマーの実際的な使用温度を上昇させ、ハードセグメントは、一緒に会合している場合、ポリマーが応力に反応した塑性流動によって持続的に変形しないように十分に剛性である。

10

#### 【0023】

本発明の第1の部分（ポリエーテルまたはポリエステルセグメントを低T<sub>g</sub>のポリアミドセグメントで置換）の第2の利益は、ポリアミドセグメントが、ポリエステルまたはポリエーテルをベースとするポリウレタンより、より良好な湿潤、ならびに種々の極性基材、例えば、ガラス、ナイロン、および金属への接着を促進する傾向があることである。ポリアミドの疎水性／親水性の性質は、ポリアミド中のヒドロカルビル部分とアミド連結の異なる比を使用することによって調節することができる。大きな炭素と窒素の比を有する二酸、ジアミン、アミノカルボン酸、およびラクタムは、疎水性である傾向がある。ポリアミド中の炭素の窒素への比がより小さくなるとき、ポリアミドはより親水性である。

20

#### 【0024】

このように、ポリアミドセグメントから作製したポリマーは、良好な耐溶剤性を有することができる。溶剤は、膨潤し、それによってポリマーまたはポリマーからの部分の初期破損をもたらすことによって、ポリマーを変形させ、応力をかけ得る。溶剤は、コーティングが膨潤して、2つの間の境界面において基材から剥離することをもたらし得る。ポリマーにポリアミドを加えることによって、ポリアミドへの同様または適合性表面を有する基材への接着を増加することができる。

#### 【0025】

本特許出願の1つの目的は、ポリイソシアネートとの反応によって熱可塑性の特性、任意選択でエラストマー特性を有するコポリマー中に組み込まれたポリマーセグメントにおいて高百分率のアミド連結を使用し、加水分解および紫外線によって活性化される鎖の切断からの鎖の切断に対する抵抗性を実現することである。このように、多くの実施形態は、ソフトセグメントにおける繰り返し単位の間の総連結の高百分率のアミド連結であるソフトセグメントを説明する。いくつかの実施形態は、繰り返し単位の間のいくつかの連結がアミド連結以外であることを可能とし得る。いくつかの実施形態において、ポリアミドオリゴマーとポリイソシアネートのイソシアネート基の間の連結は、かなりの部分の尿素連結を有する。尿素連結は、ウレタン連結より高い融解温度を有し、したがってより高い使用温度を実現する傾向がある。いくつかの実施形態は、鎖の切断を防止することが最優先でないとき、ポリアミドオリゴマーおよびポリイソシアネート構成要素のイソシアネート基の間のウレタン連結を可能とし得る。

30

40

#### 【0026】

低T<sub>g</sub>のポリアミドのソフトセグメントを得るための通常のポリアミドからの好ましい修飾は、ポリアミドの形成における第二級アミン末端基を有するモノマーの使用である。第二級アミンおよびカルボン酸タイプ基から形成されるアミド連結は、第三級アミド連結と称される。第一級アミンはカルボン酸タイプ基と反応して、第二級アミドを形成する。第二級アミドの窒素原子は、近くのアミドのカルボニル基と水素結合することが多い結合した水素原子を有する。分子内のH結合は、高融点を伴う結晶化度を誘発し、鎖の移動性を低減させる架橋として作用する。第三級アミド基では、アミド連結の窒素上の水素は、

50

水素結合と共に除去される。ポリマーがバルクポリマー試料中に存在するとき、そこに結合した1つのさらなるアルキル基を有する第三級アミド連結は、そこに結合した水素を有する第二級アミド基と比較して、近くのアミド基との低減した極性相互作用を有する。低減した極性相互作用とは、アミド連結を含むガラス相または結晶相が、第二級アミド基である同様のアミド基より低い温度で溶融することを意味する。第三級アミド連結への前駆体である第二級アミン反応物を調達する1つの方法は、アミン含有モノマーの窒素原子（複数可）をアルキル基で置換することである。第二級アミン反応物を調達する別の方法は、アミンの窒素が環構造の一部である複素環分子を使用することである。ピペラジンは、一般的な環状ジアミンであり、両方の窒素が第二級タイプであり、複素環の一部である。

【0027】

ポリアミドのソフトセグメントの $T_g$ を低減させる別の修飾は、最小数のモノマーを超えて少なくとも1つのさらなる化学的に異なるモノマーを使用して、ポリアミドを形成することである。このように、ラクタム重合から、例えば、N-メチル-ドデシルラクタムから形成されるポリアミドについて、重合のためのモノマーにおいてさらなるラクタム、アミノカルボン酸、ジアミン、またはジカルボン酸を含み、モノマーによって形成されるアミド連結の間の間隔（繰り返し単位の間隔）を変化させ、その結果、ポリアミド中のアミド連結の間の間隔は主鎖に沿って不規則であり、同じ物理的寸法ではない。アミノカルボン酸の重合のために、重合のためのモノマーブレンドにおいてさらなるラクタム、アミノカルボン酸、ジアミン、またはジカルボン酸（モノマーの第一級反応性基の間の異なる物理的長さを伴う）を含み、アミド連結の間の繰り返し単位の間隔を変化させる。モノマー上の末端基を切り換えることはまた、極性アミド連結の間隔における規則性を攪乱し、コポリマーの有効な $T_g$ を低下し得る。このように、 $C_6$ アミノカルボン酸またはラクタムと $C_6$ 二酸および $C_6$ ジアミンとの共重合は、アミド連結の規則性を攪乱し得る。なぜなら二酸およびジアミン単位は、アミド連結の配向をヘッドトゥーテール配向からテールトゥーヘッド配向へと切り換え、ポリアミド主鎖に沿ったアミド連結の間隔の均一性を僅かに攪乱するからである。典型的には、この手順に従うとき、ポリアミド中の主モノマーとして使用されるモノマー（複数可）のアミド形成末端基の間の原子の数を増加させた、または減少させた攪乱モノマーを加えることを試みる。環状構造（例えば、ピペラジン、環状ジアミンモノマーであり、2個のメチレン原子が環の上の半分を形成し、2個のメチレン原子が環の下を形成する）を有し、ジアミンの窒素原子の間に2個のメチレン原子を有するジアミンモノマーと反応する二酸から形成されるポリアミドの規則性を攪乱する第2の攪乱モノマーをまた使用することができる。

【0028】

一実施形態では、バインダーは主にポリアミド繰り返し単位である。別の実施形態では、ポリアミド繰り返し単位は、少なくとも20、30、40、50、60、70、80または90wt%の、前処理物、コーティングまたは画像物のバインダー（または繰り返し単位）を含む。バインダーの残りは、ポリイソシアネート、ポリエーテルセグメント、ポリエステルセグメント、ポリカーボネートセグメント、コロイド安定化種（アニオン性安定化のための酸性種、カチオン性安定化のためのアミン種または非イオン性安定化のためのポリアルキレンオキシド種など）またはその混合物の残部であってよい。疑念を避けるために、ポリアミド繰り返し単位は、一般に、アミド連結を形成する1つまたは2つもしくはそれ超の末端基（酸素または窒素を含むヘテロ原子を有する）を有する炭化水素セグメントを含む。これは、そのカルボニルおよび窒素が繰り返し単位の一方向の末端で一緒になっていると考えられる場合、繰り返し単位当たり1つまたは複数の末端アミド連結と考えることができ、あるいは、各繰り返し単位の2つまたはそれ超の末端（分枝状の繰り返し単位が成長していなければ、通常2つのみの末端）で、カルボニルまたは窒素から選択される2つまたはそれ超の末端基と考えることができる。炭化水素セグメントは、任意選択で、オレフィン中の炭素および水素原子のモルに基づいて最大で10mol%の、酸素または窒素のヘテロ原子を含むことができる。ポリアミドの繰り返し単位は、カルボキシル基とアミン基の縮重合によって誘導される。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 9 】

一実施形態では、そのインク、前処理物またはコーティングは、インク（望ましくは、デジタル印刷のための、望ましくはデジタルインクジェット印刷のための）である。インクは、基材に塗布されるいくつかのコーティングの1つであってよい。インクは一般に、色のブリリアンシーおよび摩耗抵抗性（wear resistance）を提供するのに十分な厚さの層として塗布される。一般に、より薄いインク層は、より望ましいよりソフトな手触りを、印刷された布に提供する。インクは、着色のための顔料および/または染料、およびポリウムを増大させかつ/またはコーティングのバリア特性を変えるための充填材を含むことができる。異なる色のコーティングを、可撓性基材を装飾するために塗布する場合、インクは画像物の形態であってよい。基材の色とコントラストをなす単一色のインク画像物またはテキストは、画像物を形成することがある。これは、非連続的コーティングであり得る。またある時には、異なる顔料および/または染料を有する複数のインクを選択的に塗布して画像物を形成させ、このコーティングは、基材の大部分にわたって連続的である。画像物は、連続的インクおよび非連続的インクのサブセットである。反応性染料は基材またはその基材に塗布されたインク受容性層と化学結合を形成できる反応基を含むので、インクにおいて、反応性染料は従来型の染料より好ましい。インクジェット印刷用のインクが好ましく、大部分のインクジェット印刷はデジタルインクジェット印刷である。インクジェット印刷用のインクは、表1の組成的制約を有する可能性がある。

10

## 【 0 0 3 0 】

インクジェットインクは、1つまたは複数の着色されたインクが所望基材へジェットインク技術によって塗布（ノンインパクト印刷とも称される）されて、基材上に画像物が生み出されるという点で、他のインクと区別することができる。他の印刷プロセス（インパクト型）には、フレキソ、グラビア印刷などが含まれる。ジェットインクは、印刷デバイス中の細孔（orifice）を通したインクの輸送、および特定の色の画像物が望まれる基材の特定の領域（インクが塗布される位置または特定の領域はデジタル制御される）への塗布である。その細孔は直径10～50ミクロンという傾向であり、プリントヘッドは、印刷される表面から0.1～1"離れている。ジェットインク用の細孔は、基材の特定の部分にわたって、ジェットインクデバイスの単一パスで、複数の列、行および/または色のインクのジェットインクを可能にする列、行および他の構成であってよい。デジタル技術は、そのインクジェットプロセス、インクの色などの制御が所望のデジタル制御された画像物を生み出すように、基材上のx座標およびy座標に対して、ジェットインクデバイスの位置を連係させるのを助ける。細孔が小さくなればなるほど、液滴サイズはより小さくなり、画像物の解像度（1インチ当たりのドット数（dpi）で測定する）はより高くなる。ジェットされたインク部分は、望ましい解像度に応じて、1～80ピコリットルとなる傾向にある。プリントヘッド技術に基づけば、使用されるその設計インクは、動作温度で、より低い粘度（例えば2～5cps）かまたはより高い粘度（例えば、10～15cps）のものであってよい。より低い粘度のインクはより小さいジェット液滴サイズを有する傾向があり、より高い粘度のインクはやや大きいジェット液滴サイズを有する傾向がある。表面張力は、その両方について、印刷しようとする基材に基づいて25～40ダイン/cmの範囲であることが望ましい。

20

30

40

## 【 0 0 3 1 】

50, 000～100, 000個の液滴/secのジェットインク速度は、0.5～1ピクセルの精度で可能である。ジェットインクデバイスから出る液滴速度は優に5～15m/secであり得る。

## 【 0 0 3 2 】

別の実施形態では、インク、前処理物またはコーティングは、基材のための前処理物である。布地は、フィルムや紙（他の2つの可撓性基材）において一般に認められるものより粗い表面およびより大きい空隙率を有するので、好ましい前処理基材は布地である。フィルム、紙または布地上の前処理物は、いくつかの特性の1つに役立つ。前処理物は、続いて塗布される画像物またはコーティングの間の接着を増進させて、結合材料（tie mat

50

erial)として作用することができる。前処理物は、続いて塗布されるインクのための凝固剤の役割を果たし得、インクが、基材の隣接領域へ滲み出るか、または基材中に浸透するのを防止することができる。前処理物は、基材の滲出および浸透を制限し(布を通した背面へのインクの突き抜け(strikethrough)を防止するとともに称される)、基材と続いて塗布される任意のコーティングの間の良好な接着を提供するために、捺染(textile printing)に一般的なものである。前処理物は、保護コーティングより薄い傾向があり、その基材をそれほど硬直させないことが望ましい。布地上の前処理物は、その布地を通した良好な空気移動および/または水分透過性(moisture vapor transmission)が維持されるように、しばしば意図的に多孔質または半多孔質なものとなる。したがって、前処理物は、それらが、基材と接触する気体および液体に対するバリアとなるほど厚く均一なものにはならない傾向がある。前処理物はしばしば透明であり、顔料または充填材をまったく含まない。繊維または糸の表面に限定された非常に薄い前処理物は、布へのソフトな感じ(布のソフトな手触り(soft hand)またはソフトな感触/感じとも称される)を促進する。効果的な前処理物は、着色インクを画像物表面近傍に保持し、布中へのインクの移動を防止することによって、高い画像鮮明性(vibrancy)を提供することができる。前処理物は、接触したらアニオンのまたはカチオンの安定化されたインクの凝固を促進するための、アニオン性またはカチオン性の基または添加剤を含み得ることが望ましい。一実施形態では、前処理物は、前記バインダーの重量に対して約1~約12重量%の、前記バインダー中に組み込まれたアニオン性またはカチオン性の種を含むことが望ましい。一実施形態では、前処理物は、前記バインダーの重量に対して少なくとも約2重量%の、前記バインダー中に組み込まれた非イオン性コロイド安定化種を含むことが望ましい。一実施形態では、前処理物は、100グラムの前処理物またはインク受容性コーティング当たり約0.1~約10または20グラムのアゼチジニウム(acetidinium)(AZE)含有ポリマーを含む。効果的な前処理物は、任意の塗布されたインクを基材の繊維または表面にしっかりと結合させることによって、洗濯堅牢性および耐摩耗性を助ける役割を果たすことができる。

10

20

30

40

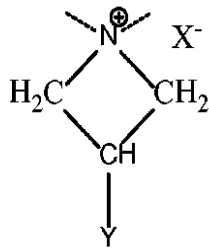
#### 【0033】

アゼチジニウム官能化ポリマーは、紙の湿潤強度増進、および他の衣類へのパーマネントプレス型の機能のために周知である。アゼチジニウム官能化ポリマーは、化学反応性が高いことが公知であり、基材などの他の材料上のアミン官能基、カルボキシル官能基、ヒドロキシル官能基およびチオール官能基と結合を形成する。理論に拘泥するわけではないが、アゼチジニウム官能化ポリマーは、綿繊維と、後で塗布されるインク中のバインダーの両方とを結合し、処理基材上の印刷画像物についての、ランドリーでの手順の間のバインダーおよび色の保持を増進させることが理論付けられる。好ましいアゼチジニウム官能化ポリマーは、エピクロロヒドリンを、第二級アミン基を含有するポリマー、または、その後他のエチレン不飽和モノマーと重合または共重合してコポリマーを形成させるモノマー上の第二級アミン基と反応することによって形成される。2つの好ましい部類のアゼチジニウム官能化ポリマーには、エピクロロヒドリンと反応したポリアミドの反応生成物(PAE樹脂として公知である)およびエピクロロヒドリンと反応したポリアミンの反応生成物(PAmE樹脂として公知である)が含まれる。

#### 【0034】

「アゼチジニウム官能化ポリマー」は、置換または非置換アゼチジン環(azetidine ring)(すなわち4員窒素含有複素環)を含有するモノマーサブユニットからなるポリマーである。一般に、本明細書で有用なアゼチジニウムポリマーは、構造式(I)：

## 【化 1】



10

を有するモノマー単位からなる。

## 【0035】

ここで、Xは、通常、塩素であり、Yは、通常、他のモノマーからの任意選択の他の繰り返し単位と一緒にあったOHである。ポリマーの方へ向かう破線の結合は、アルキレン基へ向かい、X<sup>-</sup>はアニオン性の有機または無機対イオンであり、Yは、水素、ヒドロキシル、ハロ、アルコキシ、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル、アミノ、カルボキシ、アセトキシ、シアノおよびスルフヒドリルからなる群から選択される。メチレン基のそれぞれは、ヒドロキシル、ハロ、アルコキシ、アルキル、アミノ、カルボキシ、アセトキシ、シアノ、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキルおよびスルフヒドリルから選択される基で独立に置換されていてもよい。好ましいポリマーは、X<sup>-</sup>が、ハロゲン化物イオン、酢酸イオン、メタンスルホン酸イオン、コハク酸イオン、クエン酸イオン、マロン酸イオン、フマル酸イオン、シュウ酸イオンおよび硫酸水素イオンからなる群から選択され、その構造のメチレン基が、独立に、置換されていないかまたはC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキルで置換されており、Yが水素またはヒドロキシルであるものである。

20

## 【0036】

アゼチジニウムポリマーは、ホモポリマーであってよい、または1つまたは複数の非アゼチジニウムモノマー単位がそのポリマー構造中に組み込まれているコポリマーであってよい。任意の数のコモノマーを用いて、本明細書における使用のための適切なアゼチジニウムコポリマーを形成させることができるが；特に好ましいアゼチジニウムコポリマーはアミノアミドアゼチジニウムである。さらに、アゼチジニウムポリマーは、本質的に直鎖状であってよい、または、分枝状であっても架橋されていてもよい。アゼチジニウムポリマーの量は、前処理物の重量当たりの活性ポリマーの重量として、望ましくは約0.1～約10または20wt%、より望ましくは約0.2～約10または20wt%である。

30

## 【0037】

ポリマー中での反応性アゼチジニウム基の百分率は、そのポリマー中の反応基の数を調整するように制御された仕方で、調節することができる。アゼチジニウム基はpH変化に対して敏感でないが；そうした基は、アニオン性および求核性種の存在に対して非常に敏感である。いくつかの場合、アゼチジニウムポリマーを調製するために使用される反応条件を、ポリマー内でアニオン基を生じ、次いでそれが分子内架橋に関与するように調節する（例えば、pHを上昇させることによって）ことが望ましい可能性がある。他の場合（そのポリマーを数週間または数カ月貯蔵する場合など）、架橋に対してポリマーを安定化させるために、pHを5、4または3未満に保持することが望ましい。

40

## 【0038】

これらのアゼチジニウム官能化ポリマーは、ポリマー当たり少なくとも5、10または15個のアゼチジニウム基を有することが望ましい。ポリマー主鎖は限られた数の第二級アミン基しかもつことはできず、第二級アミン基の数がポリマー上のアゼチジニウム基の数を限定するので、アゼチジニウム基の数に上限がある。官能化ポリマーのポリマーは一般に、アゼチジニウム基で官能化する前に、約5,000～約175,000g/molの数分子量を有する。工業界では、それらは、5,000～12,000の分子量を有する低分子量ポリマー、および125,000～175,000g/molの分子量を有するよ

50

り高分子量のポリマーを指す。アゼチジニウム基での官能化の後、そのポリマーを架橋して、それらの分子量をさらに増大させることができる。

#### 【0039】

そうしたポリマーは市販されており、それらには、Georgia Pacific Resins, Inc., Atlanta, Ga. から入手できる「AMRES (商標)」、Hercules, Inc., Wilmington, Del. から入手できる「KYMENE (商標)」、および Hercules, Inc. および / または Ashland Chemical から入手できる「Polycup (商標)」が含まれる。これらのアゼチジニウムポリマーは通常、ポリ(アミノアミド)-エピクロロヒドリン(PAE)樹脂と称され; そうした樹脂は一般に、第二級アミノ基を含有する水溶性ポリアミドをエピクロロヒドリンでアルキル化することによって調製される。他の適切なアゼチジニウムポリマーは当業者に公知であり、かつ / または関連教科書、特許文献および参考文献に記載されている。アゼチジニウム官能化ポリマーの作製の一例は、N, N - ジアリル - 3 - ヒドロキシアゼチジニウムおよび任意選択の他のコモノマー (PAme、ポリアミンエピクロロヒドリン) についてのアゼチジニウム官能化ポリマーの作製を詳述している米国特許第 5, 510, 004 号である。好ましいコモノマーは、アクリルアミド、ジアリルアミン、ジアリルアミンヒドロハライド、メチルジアリルアミン、メチルジアリルアミンヒドロハライド、ジメチルジアリルアンモニウムハライド、マレイン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム、N, N - ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、2 - アクリルアミド - 2 - メチル - 1 - プロパンスルホン酸のナトリウム塩、N - ビニル - 2 - ピロリジノン、N - ビニルホルムアミド、N - ビニルアセトアミド、酢酸ビニル、2 - ビニルピリジン、4 - ビニルピリジン、4 - スチレンスルホン酸、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、アクリル酸グリシジルおよびメタクリル酸グリシジルである。最も好ましいコモノマーは N - ビニル - 2 - ピロリジノンである。言及されているコポリマー中に存在する不飽和コモノマーの好ましいレベルは、N, N - ジアリル - 3 - ヒドロキシアゼチジニウムハライド + 不飽和コモノマーのモル分率で表され、それは、約 10 ~ 約 85 モル %、より好ましくは約 30 ~ 約 65 モル %、最も好ましくは約 45 ~ 約 55 モル % である。N, N - ジアリル - 3 - ヒドロキシアゼチジニウムクロリドと N - ビニル - 2 - ピロリジノンのコポリマーの場合については、好ましいモル比は、約 50 % の N, N - ジアリル - 3 - ヒドロキシアゼチジニウムクロリドと約 50 % の N - ビニル - 2 - ピロリジノンである。

#### 【0040】

アゼチジニウム官能化ポリマー (PAE、ポリアミドエピクロロヒドリン) についての別の論文は、Characterization of Polyamideamine-Epichlorohydrin (PAE) Resins, Roles of Azetidinium Groups and Molar Mass on PAE in Wet Strength Development of Paper Prepared with PAE; Takao Obakataら、J. of Applied Polymer Science、97 巻、第 6 版、2005 年、6 月 28 日、2249 ~ 2255 頁である。その文献では、アジピン酸メチルをジエチレントリアミンと、1 : 1 のモル比で、130 ~ 140 で 5 時間反応させて、ジエチレントリアミンからの第二級アミン基を有するポリアミドを作り出すことによって PAE 樹脂を作製する方法が説明されている。そこでは、そのポリマーを約 30 に冷却し、エピクロロヒドリン (第二級アミン基に対して 1 : 1 : 1 モル比のエピクロロヒドリンで) を 30 分間滴下添加し、水で 20 質量 % に希釈し、次いで、反応を 4.5 時間続行している。次いで、架橋を最小化するために pH を 3 未満に保持しながら、その混合物を 60 に加熱して 3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピル基をアゼチジニウムへ変換させている。

#### 【0041】

一実施形態では、前処理物、画像物またはコーティングは、印刷された基材または着色仕上げ物上の保護オーバーコートまたはトップコートである。印刷業界では、印刷画像物

10

20

30

40

50

上のクリアコーティングは、しばしばオーバープリントワニスと称される。

【0042】

一実施形態では、インク、基材前処理物、インク受容性コーティングまたはオーバープリントワニスは、印刷技術によって高い鮮明性の摩耗抵抗性および洗濯抵抗性の画像物を形成させるのには十分なインク受容性を有していない可能性がある基材に塗布できるインク受容性コーティングである。しばしば、インク受容性コーティングは、その基材が、提示されたインク受容性コーティングより低いインク受容性を有する場合に塗布される。一実施形態では、そのコーティングは、前記バインダーの重量に対して約1～約12重量%の、前記バインダー中に組み込まれたアニオン性またはカチオン性種を含むことが望ましい。一実施形態では、コーティングは、前記バインダーの重量に対して少なくとも約2重量%の、前記バインダー中に組み込まれた非イオン性コロイド安定化種を含むことが望ましい。一実施形態では、コーティングまたは前処理物は、乾燥前の前記水性前処理物の重量に対して約0.1～約10重量%のアゼチジニウム(AZE)基含有ポリマーを含む。

10

【0043】

基材上の画像物は、バインダーおよび着色された物質(顔料または染料など)が基材に選択的に塗布されて視覚画像物が生み出されたところにある。コーティングの光沢または艶消しの性質が、顔料または染料から独立に制御できる場合、その画像物は光沢値を含むことができる。一般に、当業者に公知の任意の顔料を、本発明のコーティング、画像物および前処理物において使用することができる。一般に、顔料は、液体媒体中での光散乱測定により、10、20、30、40または50ナノメートルから最大で100、200、300、400または500ナノメートルの数平均径の粒径である。顔料の代わりかまたはそれに加えて染料が使用される場合、その染料は、バインダーまたは基材もしくは基材の一部と反応することができる。染料は、顔料より紫外線退色の影響を受けやすい傾向がある。いくつかの染料は水に可溶性であり、いくつかの染料は有機媒体に可溶性である。いずれのタイプも本開示において使用することができる。目的とする位置から染料が可溶化するのを防止するために、染料固定剤を使用することができる。染料と目的とする位置の材料との化学反応によって反応性染料が目的とする位置と結合される場合、反応性染料を使用し得る。

20

【0044】

画像物は、スクリーン印刷、グラビア印刷、リソグラフ印刷、デジタル印刷およびインクジェット印刷を含む様々な印刷プロセスによって塗布することができる。デジタル印刷は、デジタル化された画像物を基材に塗布することを意味する。インクジェット印刷は、デジタル画像物に基づいて、どの色のインクをその基材に塗布するかを決定するデバイスのデジタル制御のもとで、細孔またはノズルを通してインクジェットされた液滴により、インクが塗布されることを意味する。インクジェットデバイスは市販されており、一般に、そのインクは、プリンター製造業者によって選択されたノズルの種類に最適化されている。ノズルサイズが小さくなればなるほど、インクの粘度は一般により低くなって、より小さい液滴を形成し、その液滴が基材の方へ細孔から落ちるのを加速するのを容易にする。インクジェット印刷の当業者は、所望のプリントヘッドおよびノズル設計のための最適の印刷特性を得るために、水性または有機媒体、バインダー、顔料、分散剤、殺生物剤、保湿剤などでインク配合物を最適化することができる。いくつかのプリンターは、印刷表面と任意の物理的対象物の接触による画像物の攪乱(disruption)を最小化する(例えば、インクの染みや汚れを最小化する)ために、後印刷技術(例えば放射線)を用いてバインダーを架橋させ、かつ/または分散媒体を蒸発させる。

30

40

【0045】

本出願の具体的な焦点は、インク、基材の前処理物、インク受容性コーティング、保護オーバープリントワニスおよび基材上の画像物である。これらの基材は、予期されるおよび予期されない基材の変形に順応するように変形することもできる前処理物、コーティングおよび画像物をその上に有することが望ましい。ポリアミドベースのバインダーは、それらが高いレベルの架橋を必要とせず、したがって基材に対して柔軟であり得るので、本

50

出願において良好である。ポリアミドベースのバインダーはいくらかの極性の表面特性を有しており、したがって、それらは、極性基材を湿潤して、基材と、前処理物、コーティングまたは画像物との間の結合を増進させることができる。可撓性基材は、ローラーや圧縮機械 (compact machinery) を使用して、連続または半連続形態の設備で機械的に加工できる (剛性の基材とは対照的に) ので我々の社会にとって重要である。

#### 【0046】

可撓性基材が布地である場合、それはロール・ツー・ロール布地の形態または衣類の形態であってよい。それは織られているか、織られていないか、またはフィルムであってよい。それは、単一のポリマー、またはいくつかのポリマーのブレンドからなることができる。その布地 (織られているかまたは織られていない場合) の各繊維は単一のポリマー、または複数のポリマーの混合物であってよい。各繊維は、単一の繊維か、または特定の特性を与えるように一緒に配置された、いくつかのまたは多くの繊維 (例えば糸) の複合混合物であってよい。繊維は、例えばセルロース、羊毛、絹、綿などの天然繊維、またはレーヨン、ナイロン、ポリエステル、ポリエチレンまたはポリプロピレンなどの合成繊維であってよい。一実施形態では、その基材 (例えば布地基材) の少なくとも 20、40、50、60、75 または 80 wt % が、上に列挙したポリマー (例えばセルロース、綿、羊毛、絹、レーヨン、ナイロン、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレンまたはその混合物) の 1 つまたは複数であることが望ましい。

10

#### 【0047】

前処理物、コーティングまたは画像物のバインダーは、良好な破断時伸び、良好な弾性率、および空気と接触して 20 で 20 ~ 60 ダイン / センチメートルの表面張力を有することが望ましい。引張、弾性率および表面張力特性は、バインダーのフィルム (顔料、微粒子充填材または可塑剤を含まない) を作製し、フィルムが形成されるのに十分な温度でアニーリングし、適切な形状の試験片に切り出して引張、弾性率および表面張力試験を実行することによって測定することができる。適切な場合、フィルムに成形されるバインダーは、その元の長さの少なくとも 100 %、より望ましくはその元の長さの約 200 ~ 500 または 800 % の破断時伸びを有することが望ましい。フィルムの形態のバインダーは、少なくとも 1000 psi、より望ましくは約 2000 ~ 約 6000 psi の引張係数を有することが望ましい。

20

#### 【0048】

ポリアミドの T<sub>g</sub> および結果的に硬度を低減させるための共重合方法の使用を表す別の方法は、ポリアミドが、a、b または c ;

30

a) 前記アミド連結が 1 つまたは複数のモノマーの重合に由来し、前記モノマーの 90 モル % 超がラクタムおよびアミノカルボン酸モノマーから選択されるモノマーの重合に由来するとき、前記ポリアミドは、少なくとも 2 つの異なるモノマーのコポリマーとして定義され、前記モノマーは、アミンおよびカルボン酸基の間の異なる間隔の長さのヒドロカルビル部分を有するため、少なくとも 2 つの異なるモノマーであることによって特徴付けられることを意味し、前記少なくとも 2 つの異なるモノマーのそれぞれは、前記ポリアミド中の総ラクタムおよび / またはアミノカルボン酸モノマーの少なくとも 10 %、より望ましくは少なくとも 20 % または 30 % のモル濃度で存在すること、あるいは

40

b) 前記アミド連結が 2 つまたは 2 つより多くのモノマーの重合に由来し、前記モノマーの 90 モル % 超がジカルボン酸およびジアミンモノマーの重合に由来したとき、前記ポリアミドは、少なくとも 3 つの異なるモノマーのターポリマーとして定義される (前記アミド連結は、ジカルボン酸およびジアミンモノマーの群から選択される少なくとも 3 つの異なるモノマーから形成されることを意味し、前記少なくとも 3 つの異なるモノマーは、ジカルボン酸のカルボン酸基の間の異なる間隔の長さ、またはジアミンのアミン基の間の異なる間隔の長さのヒドロカルビル基によって互いに異なると特徴付けられ、前記少なくとも 3 つの異なるモノマーのそれぞれは、前記ポリアミド中の総モノマーの少なくとも 10 モル %、より望ましくは少なくとも 20 モル % または 30 モル % の濃度で存在すること、あるいは

50



c) ただし、総ジカルボン酸モノマー（複数可）およびジアミンモノマー（複数可）が、10モル%もしくは10モル%より多く、より望ましくは20モル%もしくは30モル%またはそれより多く存在し、総ラクタムおよびアミノカルボン酸モノマーが、モノマーブレンド中に10モル%もしくは10モル%より多く、より望ましくは20モル%もしくは30モル%またはそれより多く存在するように、前記アミド連結が、ジカルボン酸、ジアミンならびにラクタムおよび/またはアミノカルボン酸モノマーの組合せを重合させることに由来する場合、さらなる異なるモノマーを必要とする制約は存在しないことの範囲内であることによって特徴付けられることである。

#### 【0049】

ポリアミドセグメントの大部分が当初低分子量であり、低分子量オリゴマーのT<sub>g</sub>を測定することは容易に可能でなく、例えば、測定した値は分子量によって劇的に影響されることを本発明者らは認識するにも関わらず、本発明者らは用語低T<sub>g</sub>、ガラス転移温度を使用する。示差走査熱量測定法(DSC)によって測定して、例えば、70 超、80 超、または90 超のT<sub>g</sub>値を有する高T<sub>g</sub>のポリマーは、低分子量においてでさえ固体またはゲルを形成する傾向がある。このように、ポリアミドオリゴマー、テレケリックポリアミド、およびさらにテレケリックポリアミドまたはポリアミドオリゴマーからのプレポリマーは、この明細書において特定の温度でのこれらの粘度によって説明されることが多い。低T<sub>g</sub>のポリアミドオリゴマーは、20,000g/mol超の分子量である場合、50 未満、25 未満、または0 未満のT<sub>g</sub>を有するこれらの組成物と定義される。

#### 【0050】

ポリアミドオリゴマーという用語は、2つまたは2つより多くのアミド連結を有するオリゴマーを指し、またはアミド連結の量が特定されることがある。ポリアミドオリゴマーのサブセットは、テレケリックポリアミドである。テレケリックポリアミドは、高百分率、または特定の百分率の単一の化学タイプの2つの官能基、例えば、2つの末端アミン基（第一級、第二級、または混合物を意味する）、2つの末端カルボキシル基、2つの末端ヒドロキシル基（再び、第一級、第二級、または混合物を意味する）、または2つの末端イソシアネート基（脂肪族、芳香族、または混合物を意味する）を有するポリアミドオリゴマーである。テレケリックの定義に合致するのに好ましい二官能性のパーセントについての範囲は、より高いまたはより低い官能性とは対照的に、少なくとも70モル%または80モル%、より望ましくは少なくとも90モル%または95モル%のオリゴマーが二官能性であることである。反応性アミン末端テレケリックポリアミドは、末端基が両方のアミンタイプであり、第一級または第二級およびこれらの混合物であり、すなわち、第三級アミン基を除く、テレケリックポリアミドオリゴマーである。

#### 【0051】

この明細書のオリゴマー、テレケリック、およびポリマーの多くは、所望のモノマー（複数可）上の反応性基の縮合反応によって作製される。反応性基の縮合反応は、モノマーの間に化学連結を生じさせることと定義される。オリゴマーまたはポリマー中に組み込まれるモノマーの部分は、特定のモノマーからの繰り返し単位と定義される。いくつかのモノマー、例えば、アミノカルボン酸、またはジアミンの1つの末端と反応する二酸の1つの末端は、モノマーが、モノマーからポリマーの繰り返し単位となるとときに水の1個の分子を失う。他のモノマー、例えば、ラクタム、イソシアネート、イソシアネートと反応するアミン、イソシアネートと反応するヒドロキシル基などは、環境に分子の一部を放出せず、むしろこのように得られたポリマー中のモノマーの全てを保持する。

#### 【0052】

本発明者らは、ポリアミドオリゴマーを、オリゴマー毎に2つまたは2つより多くのアミド連結を有する、20,000g/mol未満の分子量、例えば、多くの場合、10,000g/mol未満; 5,000g/mol未満; 2,500g/mol未満; または2,000g/mol未満の種として定義する。後で、本発明者らは、様々なオリゴマー種において繰り返し単位毎に平均して1つのアミド連結を実現するアミド連結またはモノマーの好ましい百分率を定義する。ポリアミドオリゴマーのサブセットは、テレケリックオリゴマー

である。テレケリックポリアミドは、上記のポリアミドオリゴマーと同一の分子量について優先度を有する。テレケリックという用語は、上で定義してきた。複数のポリアミドオリゴマーまたはテレケリックポリアミドは、縮合反応物と連結して、一般に 100,000 g / モル超のポリマーを形成することができる。

#### 【0053】

一般に、アミド連結は、カルボン酸基とアミン基との反応、またはラクタムの開環重合から形成され、例えば、環構造におけるアミド連結は、ポリマーにおけるアミド連結に変換される。好ましい実施形態において、モノマーのアミン基の大部分は、第二級アミン基であり、またはラクタムの窒素は、第三級アミド基である。第二級アミン基は、アミン基がカルボン酸と反応してアミドを形成するとき、第三級アミド基を形成する。本開示の目的のために、例えば、ラクタム中のアミドのカルボニル基は、カルボン酸基に由来すると考えられる。これは、ラクタムのアミド連結は、アミノカルボン酸のカルボキシル基と同じアミノカルボン酸のアミン基との反応から形成されるためである。カルボン酸基とアミン基との間の反応からのアミドの形成は、ホウ酸、ホウ酸エステル、ボラン、亜リン酸、ホスフェート、リン酸エステル、アミン、酸、塩基、シリケート、およびシルセスキオキサンによって触媒することができる。さらなる触媒、条件などは、テキスト、例えば、Larock による「Comprehensive Organic Transformations」において入手可能である。

10

#### 【0054】

本開示のポリアミドオリゴマーおよびテレケリックポリアミドは、これらの連結を形成するために使用されるさらなるモノマーがポリマーの使用目的にとって有用である場合、少量のエステル連結、エーテル連結、ウレタン連結、尿素連結などを含有することができる。これによって他のモノマーおよびオリゴマーがポリアミド中に含まれ、特定の特性を実現することが可能となり、これは必要であり得、100%ポリアミドセグメントオリゴマーでは達成可能ではない。加えられたポリエーテル、ポリエステル、またはポリカーボネートは、よりソフトな、例えば、より低い Tg のセグメントを実現することがある。ポリアミドのカルボン酸末端基または第一級もしくは第二級アミン末端基を、縮合重合をすることができる他の官能性末端基に変換することが望ましいことがある。アミド連結を生じさせない、ラクタムのオリゴマー連鎖重合のための開始剤を使用することがある。ポリエーテルはポリアミドのセグメントまたは部分として使用され、Tg を低減させ、またはこのように得られたポリアミドオリゴマーのソフトセグメントを実現し得ることがある。ポリアミドセグメント、例えば、カルボン酸またはアミン末端基を伴う二官能性は、例えば、Jeffamine (商標) D230 からの 2 つのポリエーテル末端セグメントで官能化し、Tg をさらに低減させ、またはポリアミドオリゴマーにおいてソフトセグメントを実現し、アミンまたはヒドロキシル末端基を有するテレケリックポリアミドを生じさせることができることがある。カルボン酸末端テレケリックポリアミドセグメントは、アミノアルコール、例えば、N-メチルアミノエタノールまたは  $\text{HN}(\text{R})_2$  と反応することによって官能化されることがあり、式中、R は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル基であり、R は、アルコール基および  $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$  アルキレン基を含み、代わりに、R および R は、相互接続して、環状構造およびペンダントヒドロキシル基（例えば、2-ヒドロキシメチルピペリジンにおいて）を含めて  $\text{C}_3 \sim \text{C}_{16}$  アルキレン基を形成することができる。これらのいずれも末端ヒドロキシル基を有するテレケリックポリアミドを生じさせることができる。第二級アミン（ヒドロキシル基とは対照的に）とカルボン酸との反応は、100%過剰なモル濃度のアミノアルコールを使用し、 $160^\circ\text{C} + / - 10^\circ\text{C}$  または  $20^\circ\text{C}$

20

30

40

での反応を行うことによって好まれることがある。過剰なアミノアルコールは、反応後に蒸留によって除去することができる。一実施形態において、高百分率の第三級アミド連結、例えば、少なくとも 80% の前記アミド連結が第三級アミド連結として特徴付けられるポリアミドを使用して、ヒドロキシル末端ポリアミドとポリイソシアネートおよび任意選択で他の分子との反応生成物として特徴付けられるテレケリックプレポリマーを作製し、前記テレケリックポリアミドは、2個または 4~10 個の炭素原子を有するラクトンか

50

らの1つまたは複数の繰り返し単位、および/または3～30個の炭素原子を有するヒドロキシルカルボン酸からなる。一実施形態において、アミン末端ポリアミドの重合の後に前記ラクトンおよび/またはヒドロキシルカルボン酸を加え、前記アミン末端ポリアミドと反応させ、前記テレケリックポリアミドの一方または両方の末端上の末端繰り返し単位(複数可)であることによって、これをヒドロキシル末端ポリアミドに変換する。

#### 【0055】

既に示したように、多くのアミド形成モノマーは、繰り返し単位毎に平均して1つのアミド連結を生じさせる。これらは、二酸およびジアミン(互いに反応するとき)、アミノカルボン酸、およびラクタムを含む。本発明者らがこれらのモノマー、またはこれらのモノマーからの繰り返し単位を考察するとき、本発明者らは一般に、これらのモノマー、これらの繰り返し単位およびこれらの反応性同等物(示したモノマーと同じ繰り返し単位を生じさせるモノマーを意味する)を意味する。これらの反応性同等物は、二酸の無水物、二酸のエステルなどを含み得る。これらのモノマーはまた、同じ群における他のモノマーと反応するとき、形成された繰り返し単位の両方の末端においてアミド連結を生じさせる。このように、本発明者らは、アミド連結のモル百分率、およびアミド形成モノマーの重量百分率の両方を使用する。アミド形成モノマーを使用して、通常のアミド形成縮合連結反応において繰り返し単位毎に平均して1つのアミド連結を形成するモノマーを指す。

10

#### 【0056】

一実施形態において、ポリアミドオリゴマーまたはテレケリックポリアミド中の炭化水素タイプ連結を接続するヘテロ原子含有連結の数の望ましくは少なくとも10モル%、より望ましくは少なくとも25モル%、30モル%、45モル%、50モル%、55モル%は、アミド連結であることによって特徴付けられる。ヘテロ原子連結は、連結、例えば、アミド連結、エステル連結、ウレタン連結、尿素連結、エーテル連結であり、ヘテロ原子は、炭化水素(または、炭素-炭素結合、例えば、炭化水素連結を有する)として一般に特徴付けられるオリゴマーまたはポリマーの2つの部分を接続する。ポリアミド中のアミド連結の量が増加するにつれ、ポリアミド中のアミド形成モノマーからの繰り返し単位の量は増加する。

20

#### 【0057】

一実施形態において、結合の望ましくは少なくとも20重量%または25重量%、より望ましくは少なくとも30重量%、40重量%、50重量%、60重量%、70重量%、80重量%、または90重量%は、繰り返し単位の両方の末端においてアミド連結を形成するモノマーからの繰り返し単位としてまた同定される、アミド形成モノマーからの繰り返し単位である。このようなモノマーには、ラクタム、アミノカルボン酸、ジカルボン酸およびジアミンが含まれる。一実施形態において、ポリアミドオリゴマーまたはテレケリックポリアミドの望ましくは少なくとも25重量%、より望ましくは少なくとも30重量%、40重量%、または50重量%は、繰り返し単位のアミン末端において第三級アミド連結を形成するモノマーからの繰り返し単位としてまた同定される、第三級アミド形成モノマーである。このようなモノマーには、第三級アミド基を有するラクタム; 第二級アミン基を有するアミノカルボン酸; 両方のアミン末端基が第二級アミンであるジカルボン酸およびジアミンが含まれる。

30

40

#### 【0058】

一実施形態において、ポリアミドオリゴマーまたはテレケリックポリアミド中の炭化水素タイプ連結を接続するヘテロ原子含有連結の数の望ましくは少なくとも50モルパーセント、または75モルパーセントは、第三級アミド連結であることによって特徴付けられる。一実施形態において、ポリアミドオリゴマーまたはテレケリックポリアミン中の連結の望ましくは少なくとも25モルパーセント、50モルパーセント、75モルパーセントは、第三級アミド連結である。上で説明したように、第三級アミド連結は、第三級アミドを有するラクタムの開環重合、または第二級アミンとカルボン酸基との反応からもたらされる。

第三級アミド連結%の計算:

50

アミド連結の総数に対する第三級アミド連結の％は、下記の等式で計算した。

【数 1】

$$\text{第三級アミド連結\%} = \frac{\sum_{i=1}^n (w_{tertN,i} \times n_i)}{\sum_{i=1}^n (w_{totalN,i} \times n_i)} \times 100$$

式中、n は、モノマーの数であり、

指数 i は、特定のモノマーを指し、

$w_{tertN}$  は、重合における第三級アミド連結の部分を形成する、または部分である、モノマーにおける窒素原子の平均数であり（注：末端基形成アミンは、重合の間にアミド基を形成せず、これらの量は、 $w_{tertN}$  から除外される）、

$w_{totalN}$  は、重合における第三級アミド連結の部分を形成する、または部分である、モノマーにおける窒素原子の平均数であり（注：末端基形成アミンは、重合の間にアミド基を形成せず、これらの量は、 $w_{totalN}$  から除外される）、 $n_i$  は、指数 i を伴うモノマーのモル数である。

アミド連結％の計算：

全てのヘテロ原子含有連結（炭化水素連結を接続）の総数のアミド連結の％は、下記の等式で計算した。

【数 2】

$$\text{アミド連結\%} = \frac{\sum_{i=1}^n (w_{totalN,i} \times n_i)}{\sum_{i=1}^n (w_{totalS,i} \times n_i)} \times 100$$

式中、 $w_{totalS}$  は、モノマー中のヘテロ原子含有連結（炭化水素連結を接続）の平均数およびこのモノマー重合から形成されるヘテロ原子含有連結（炭化水素連結を接続）の数の合計である。「炭化水素連結」は、繰り返し単位における連続的炭素 - 炭素結合（すなわち、ヘテロ原子、例えば、窒素または酸素を伴わない）から形成される各繰り返し単位の炭化水素部分のみである。この炭化水素部分は、エチレンオキシドまたは酸化プロピレン；ドデシルラクタムのウンデシル基、エチレンジアミンのエチレン基、およびアジピン酸の  $(CH_2)_4$ （またはブチレン）基のエチレンまたはプロピレン部分である。

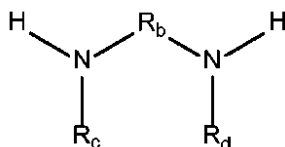
【0059】

好ましいアミドまたは第三級アミド形成モノマーには、ジカルボン酸、ジアミン、アミノカルボン酸およびラクタムが含まれる。好ましいジカルボン酸は、ジカルボン酸のアルキレン部分が、3個または10個の炭素原子毎に1個までのヘテロ原子を任意選択で含む、2～36個の炭素原子、より好ましくは4～36個の炭素原子を有する環状、直鎖状、または分枝状（芳香族基を任意選択で含む）アルキレンであるものである（二酸は、アルキレン部分より炭素原子を2個多く含む）。これらは、ダイマー脂肪酸、水素化ダイマー酸、セバシン酸などを含む。一般に、本発明者らはより大きなアルキレン基を有する二酸を好む。これが一般に、より低いTg値を有するポリアミド繰り返し単位を実現するからである。

【0060】

好ましいジアミンは、ジアミンの各3個または10個の炭素原子について1個のヘテロ原子（2個の窒素原子に加えて）を任意選択で含む、種々の環状、芳香族または複素環系を任意選択で含む、60個までの炭素原子を有するものを含み、ただし、アミン基の一方または両方は、第二級アミンであり、好ましい式は、

【化 2】



10

20

30

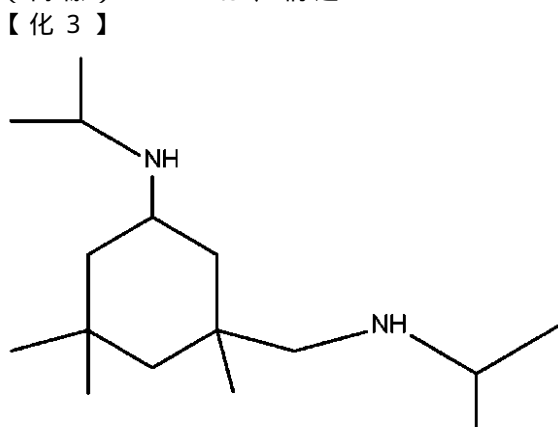
40

50

であり、式中、 $R_b$ は、直接結合、あるいは2～36個の炭素原子、より好ましくは2個または4～12個の炭素原子を有する直鎖状または分枝状（任意選択で環式、複素環式、または芳香族部分（複数可）であり、またはこれを含む）アルキレン基（ジアミンの10個の炭素原子毎に1個までまたは3個までのヘテロ原子を任意選択で含有する）であり、 $R_c$ および $R_d$ は、個々に、1～8個の炭素原子、より好ましくは1個または2～4個の炭素原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基であり、あるいは $R_c$ および $R_d$ は、一緒に接続され、1～8個の炭素原子を有する単一の直鎖状または分枝状アルキレン基を形成し、あるいは任意選択で $R_c$ および $R_d$ の1つは、炭素原子において $R_b$ に接続しており、より望ましくは $R_c$ および $R_d$ は、1個または2～4個の炭素原子である。このようなジアミンには、AlbermarleからのEthacure（商標）90（推定では、N,N'-ビス（1,2,2-トリメチルプロピル）-1,6-ヘキサレンジアミン）；両方ともHuntsmanからのClearlink（商標）1000またはJefflink（商標）754；N-メチルアミノエタノール；ジヒドロキシシ末端、ヒドロキシルおよびアミン末端またはジアミン末端ポリ（アルキレンオキシド）（アルキレンは、2～4個の炭素原子を有し、100～2000の分子量を有する）；N,N'-ジイソプロピル-1,6-ヘキサレンジアミン；N,N'-ジ（sec-ブチル）フェニレンジアミン；ピペラジン；ホモピペラジン；およびメチル-ピペラジンが含まれる。Jefflink（商標）754は、構造

10

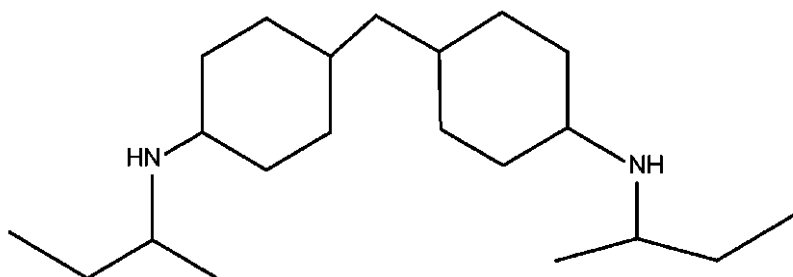
20



30

を有する。Clearlink（商標）1000は、構造

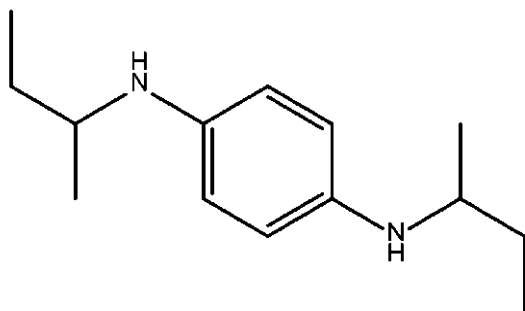
【化4】



40

を有する。芳香族基を有する別のジアミンは、N,N'-ジ（sec-ブチル）フェニレンジアミンである。下記の構造を参照されたい。

## 【化 5】



10

好ましいジアミンは、両方のアミン基が第二級アミンであるジアミンである。

## 【0061】

好ましいラクタムは、4～12個の炭素原子のその中に直鎖または分枝状のアルキレンセグメントを含み、ラクタムの窒素上の置換基を有さない環構造は、全部で5～13個の炭素原子を有し（カルボニルを含むとき）、ラクタムの窒素上の置換基（ラクタムが第三級アミドである場合）は、1～8個の炭素原子を有するアルキル、より望ましくは1～4個の炭素原子を有するアルキルである。ドデシルラクタム、アルキル置換ドデシルラクタム、カプロラクタム、アルキル置換カプロラクタム、およびより大きなアルキレン基を有する他のラクタムは、より低いTg値を有する繰り返し単位を実現するため好ましいラクタムである。アミノカルボン酸は、ラクタムと同じ数の炭素原子を有する。望ましくは、アミノカルボン酸のアミンおよびカルボン酸基の間の直鎖状または分枝状アルキレン基における炭素原子の数は4～12であり、アミン基の窒素上の置換基（これが第二級アミン基である場合）は、1～8個の炭素原子、より好ましくは1個または2～4個の炭素原子を有するアルキル基である。第二級アミン基を有するアミノカルボン酸が好ましい。

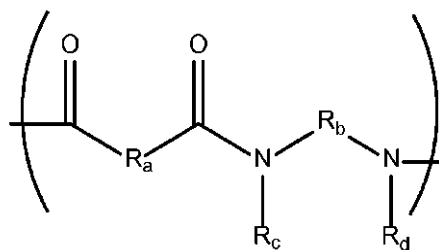
20

## 【0062】

一実施形態において、前記ポリアミドオリゴマーまたはテレケリックポリアミドの望ましくは少なくとも50重量%、より望ましくは少なくとも60重量%、70重量%、80重量%または90重量%は、繰り返し単位の構造の二酸およびジアミンからの繰り返し単位を含み、

30

## 【化 6】



40

式中、 $R_a$ は、ジカルボン酸のアルキレン部分であり、二酸の3個または10個の炭素原子毎に1個までのヘテロ原子を任意選択で含む、2～36個の炭素原子、より好ましくは4～36個の炭素原子を有する環状、直鎖状、または分枝状（任意選択で芳香族基を含む）アルキレンであり（二酸はアルキレン部分より炭素原子を2個多く含む）、

$R_b$ は、直接結合、あるいは2～36個または60個の炭素原子、より好ましくは2個または4～12個の炭素原子を有する直鎖状または分枝状（任意選択で環式、複素環式、または芳香族部分（複数可）であり、またはこれを含む）アルキレン基（10個の炭素原子毎に1個までまたは3個までのヘテロ原子を任意選択で含有する）であり、 $R_c$ および $R_d$ は、個々に、1～8個の炭素原子、より好ましくは1個または2～4個の炭素原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基であり、あるいは $R_c$ および $R_d$ は、一緒に接続され

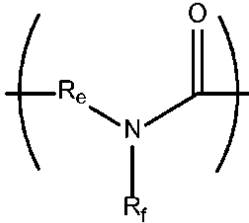
50

、 1 ～ 8 個の炭素原子を有する単一の直鎖状または分枝状アルキレン基を形成し、あるいは任意選択で  $R_c$  および  $R_d$  の 1 つは、炭素原子において  $R_b$  に接続しており、より望ましくは  $R_c$  および  $R_d$  は、 1 個または 2 ～ 4 個の炭素原子を有するアルキル基である。

【 0 0 6 3 】

一実施形態において、前記ポリアミドオリゴマーまたはテレケリックポリアミドの望ましくは少なくとも 5 0 重量 %、より望ましくは少なくとも 6 0 重量 %、 7 0 重量 %、 8 0 重量 % または 9 0 重量 % は、構造

【 化 7 】



10

のラクタムまたはアミノカルボン酸からの繰り返し単位を含む。繰り返し単位は、ラクタムまたはアミノカルボン酸に由来するオリゴマー中の開始剤タイプによって種々の配向でよく、各  $R_e$  は、独立に、 4 ～ 1 2 個の炭素原子を有する直鎖状または分枝状アルキレンであり、各  $R_f$  は、独立に、 1 ～ 8 個（より望ましくは 1 ～ 4 個）の炭素原子を有する直鎖状または分枝状アルキルである。

20

【 0 0 6 4 】

上記のポリアミドオリゴマーおよびテレケリックポリアミドは、ポリアミドオリゴマーまたはテレケリックポリアミドとポリイソシアネートとを反応させることによってプレポリマーを作製するのに有用である。ポリイソシアネートは、この明細書において、 1 分子当たり 2 つまたは 2 つより多くのイソシアネート基を有するイソシアネート含有種を指すために使用される。望ましくは、ポリアミドオリゴマーおよびテレケリックポリアミドは、イソシアネートと反応性の末端基を有し、尿素連結および / またはウレタン連結を形成する。イソシアネートと化学的に反応性であり、化学連結を形成する基は、ツェレピチノフ基として公知であり、第一級および第二級アミン、ならびに第一級および第二級アルコールを含む。第一級または第二級アミンの窒素は、イソシアネートのカルボニルに結合し、第一級または第二級アミンからの水素は、アミンから移動し、イソシアネートの N H 基に結合する。第一級または第二級アルコールの酸素は、イソシアネートのカルボニルに結合し、アルコールのヒドロキシル基からの水素は、移動し、イソシアネートの N H 基に結合する。

30

【 0 0 6 5 】

ポリアミドオリゴマーまたはテレケリックポリアミドとポリイソシアネートとの反応の間に、このように得られたポリマーネットワーク中に共反応するツェレピチノフ基と共に存在する他の種を有することができる。これらは、低分子量化学種（例えば、 5 0 0 g / モル未満のジオールもしくはジアミン）、またはより高い分子量の種（例えば、加えられこのように得られたポリマーにおいて高いまたは低い T g 相を形成する 5 0 0 ～ 5 0 0 0 g / モルのオリゴマー）であり得る。一般に、水中のポリマー分散物を作製したい場合、プレポリマーと称される中程度の分子量種を生じさせる反応性基の間に化学量論的不均衡を有する構成要素と、大部分のプレポリマー単位の主要な末端として過剰に存在する官能基とを反応させるのみである。これは通常、化学量論のイソシアネート基とツェレピチノフ基とを 1 : 1 比ではなく維持することによって達成される（限定された分子量のイソシアネートまたはツェレピチノフ基末端プレポリマーが生成されるように）。プレポリマーの分子量は、プレポリマーが室温または僅かに室温超（一般に約 8 0 まで）で液体であるように、かなり低く（ 5 0 0 0 g / モル ～ 1 0 0 , 0 0 0 g / モル）保持される。これは、プレポリマーの粘度が妨害することなしに、水中の小さなコロイド状に安定的な粒子

40

50

としてプレポリマーの混合およびプレポリマーの分散を促進する。プレポリマーがイソシアネートで終端するように、過剰なイソシアネート基が使用されることが多い。

【0066】

プレポリマーの分子量は、プレポリマーの分散物が作製された後に増加させることができる（または、ウレタンポリマー中にプレポリマーを鎖延長すると称されることがある）。これは、分散物に、これらをより高い分子量種に連結するイソシアネート末端プレポリマーと反応することができる低分子量化学種、例えば、ジオール、トリオール、テトラオール、またはジアミン、トリアミンまたはテトラアミンを加えることによって行うことができる。有用なポリアミンのサブセットには、ヒドラジンおよびヒドラジドが含まれる。ヒドラジドは、ヒドラジンとジおよびポリカルボン酸の反応生成物（例えばアジピン酸ジヒドラジドが有用であり、これはアジピン酸および2モルのヒドラジンから作製される）である。プレポリマー上のイソシアネート基はまた、連続して水と反応して、 $\text{CO}_2$  ガスおよびプレポリマーのいくつかの上の末端アミン基を生じさせることができる。次いで、プレポリマーのいくつかの上のアミン基は、他のプレポリマー上のイソシアネート基と反応して、両方の種を鎖延長することができる。下記のパラグラフはプレポリマー/ポリマー中に組み込むことができる分散基を記載する一方、アニオン性、カチオン性、非イオン性、もしくは双性イオン性タイプの分散剤および界面活性剤、またはこれらの混合物を利用して、連続媒体中のプレポリマー/ポリマーの分散を促進することがまた可能である。

【0067】

プレポリマー（またはポリマー）を連続水相に分散させることが望ましい場合、分散種、例えば、アニオン性、カチオン性、非イオン性、または双性イオン種を、プレポリマー（またはポリマー）に望ましくは加える。これらの分散種は、分散相に対してコロイドの安定化を実現することを助ける。表面活性分散基がポリマーに組み込まれる場合、ポリアミドオリゴマーまたはテレケリックポリアミドとポリイソシアネートとの反応にこれらを含むことが望ましい（例えば、プレポリマー調製の間）。イソシアネート基と反応して尿素連結またはウレタン連結を形成する、ツェレピチノフ活性基も有する分散基（例えば、ジメチロールブタン酸、ジメチロールプロパン酸、およびN-メチルジエタノールアミン）は、この目的のために特に好ましい。

【0068】

ポリアミドオリゴマーまたはテレケリックポリアミドから作製したポリ尿素およびポリウレタンは一般に疎水性であり、固有に水分散性ではない。したがって、少なくとも1種の水分散性増強化合物、すなわち、少なくとも1つの親水性、イオン性基または潜在的イオン性基を有する分散官能性を伴うモノマーは、本発明のポリ尿素またはポリウレタンポリマーおよびプレポリマーのための反応物中に任意選択で含まれ、水へのポリマー/プレポリマーの分散を助ける。典型的には、少なくとも1つの親水基、または例えば、化学修飾、例えば、中和によって親水性とすることができる基を担持する化合物を、ポリマー/プレポリマー鎖中に組み込むことによって、これは行われる。これらの化合物は、非イオン性、アニオン性、カチオン性または双性イオン性の性質またはこれらの組合せのものであり得る。例えば、アニオン基、例えば、カルボン酸基は、プレポリマー中に組み込み、それに続いて塩形成化合物、例えば、本明細書の下記でより十分に定義する第三級アミンによってイオン化することができる。カルボン酸基をベースとするアニオン分散性プレポリマー/ポリマーは一般に、約1～約60 mg KOH/グラム、典型的には1～約40 mg KOH/グラム、またはさらに10～35 mg KOH/グラムまたは12～30 mg KOH/グラムまたは14～25 mg KOH/グラムの酸価を有する。一実施形態では、それは、イオン化可能なまたは潜在的にイオン化可能な水分散性基としてかつそれを含む活性水素基を担持する、バインダーの重量に対して約0、1または2～約10または12重量%のジオール、ポリオールもしくはポリオールまたはその組合せを有することが望ましい。他の水分散性増強化合物はまた、外側または末端親水性エチレンオキシドまたはウレイド単位を含むウレタン連結または尿素連結を介してプレポリマー主鎖中に反応することができる。

10

20

30

40

50



## 【0069】

特に対象とする水分散性増強化合物は、プレポリマー中に弱いカルボキシル基を組み込むことができるものである。通常、これらは、一般式  $(HO)_x Q(COOH)_y$  (式中、Qは、1～12個の炭素原子を含有する直鎖状または分枝状の炭化水素ラジカルであり、xおよびyは、1～3である)を有するヒドロキシ-カルボン酸に由来する。このようなヒドロキシ-カルボン酸の例には、ジメチロールプロパン酸、ジメチロールブタン酸、クエン酸、酒石酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、ジヒドロキシリンゴ酸、ジヒドロキシ酒石酸など、およびこれらの混合物が含まれる。ジヒドロキシカルボン酸がより好ましく、ジメチロールプロパン酸およびジメチロールブタン酸が最も好ましい。

## 【0070】

特に対象とする水分散性増強化合物の別の群は、側鎖親水性モノマーである。いくつかの例には、アルキレンオキシドポリマーおよびコポリマーが含まれ、アルキレンオキシド基は、例えば、その開示が参照により本明細書に組み込まれている米国特許第6,897,281号において示されているように2～10個の炭素原子を有する。

## 【0071】

水分散性増強化合物は、ポリウレタンにカチオン性の性質を与えることができる。カチオン性ポリウレタンは、主鎖に組み込まれまたは結合されたカチオン性の中心を含有する。このようなカチオン性の中心は、アンモニウム、ホスホニウムおよびスルホニウム基を含む。これらの基は、イオン性形態で主鎖中に重合させることができ、あるいは任意選択で、これら是对応する窒素、リン、または硫黄部分の事後中和または事後四級化によって生じさせることができる。一実施形態では、それは、イオン化可能なまたは潜在的にイオン化可能なカチオン性の水分散性基としてかつそれを含有する活性水素基を担持する、バインダーの重量に対して約0、1または2～約10または12重量%のジオール、ポリオール、アミノアルコール、ジアミンまたはその組合せを有することが望ましい。上記の基の全ての組合せおよび非イオン性の安定化とのこれらの組合せを使用することができる。アミンの例には、Jeffcat(登録商標)商品名、例えば、DPA、ZF-10、Z-110、ZR-50などでHuntsmanから入手可能なN-メチルジエタノールアミンおよびアミノアルコールが含まれる。これらは、実質的に任意の酸と共に塩を形成することができる。酸の例には、塩酸、硫酸、酢酸、リン酸、硝酸、過塩素酸、クエン酸、酒石酸、クロロ酢酸、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、2-カルボキシエチルアクリレートおよびその他が含まれる。四級化剤には、塩化メチル、塩化エチル、ハロゲン化アルキル、塩化ベンジル、臭化メチル、臭化エチル、臭化ベンジル、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル、クロロ酢酸などが含まれる。四級化されたジオールの例には、ジメチルジエタノールアンモニウムクロリドおよびN,N-ジメチル-ビス(ヒドロキシエチル)第四級アンモニウムメタンスルホネートが含まれる。カチオン性の性質は、他の事後重合反応、例えば、エポキシ第四級アンモニウム化合物とジメチロールプロパン酸のカルボキシル基との反応によって与えられることができる。

## 【0072】

他の適切な水分散性増強化合物には、チオグリコール酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、スルホイソフタル酸、ポリエチレングリコールなど、およびこれらの混合物が含まれる。

## 【0073】

水分散性増強化合物の使用が好ましいが、本発明の分散物は、高剪断分散方法を使用して、界面活性剤によって安定化することによって、これらを伴わずに調製することができる。

## 【0074】

適切なポリイソシアネートは、1分子当たり平均で約2つまたは2つより多くのイソシアネート基、好ましくは平均で約2～約4のイソシアネート基を有し、脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族、および複素環ポリイソシアネート、ならびに単独でまたは2つまたは2つより多くの混合物中で使用されるこれらのオリゴマー化の生成物を含む。ジイソシ

10

20

30

40

50

アネートがより好ましい。

【0075】

適切な脂肪族ポリイソシアネートの具体例には、5～20個の炭素原子を有するアルファ、オメガ-アルケレンジイソシアネート、例えば、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート、1,12-ドデカンジイソシアネート、2,2,4-トリメチル-ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチル-ヘキサメチレンジイソシアネート、2-メチル-1,5-ペンタメチレンジイソシアネートなどが含まれる。5個未満の炭素原子を有するポリイソシアネートを使用することができるが、これらの高い揮発性および毒性によってより好ましくない。好ましい脂肪族ポリイソシアネートには、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート、2,2,4-トリメチル-ヘキサメチレン-ジイソシアネート、および2,4,4-トリメチル-ヘキサメチレンジイソシアネートが含まれる。

10

【0076】

適切な脂環式ポリイソシアネートの具体例には、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(Bayer CorporationからのDesmodur(商標)Wとして市販されている)、イソホロンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、1,3-ビス-(イソシアナトメチル)シクロヘキサンなどが含まれる。好ましい脂環式ポリイソシアネートには、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートおよびイソホロンジイソシアネートが含まれる。

【0077】

適切な芳香脂肪族ポリイソシアネートの具体例には、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、p-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネートなどが含まれる。好ましい芳香脂肪族ポリイソシアネートは、テトラメチルキシリレンジイソシアネートである。

20

【0078】

適切な芳香族ポリイソシアネートの例には、4,4'-ジフェニルメチレンジイソシアネート、ジイソシアネート、これらの異性体、ナフタレンジイソシアネートなどが含まれる。好ましい芳香族ポリイソシアネートには、4,4'-ジフェニルメチレンジイソシアネートおよびジイソシアネートがトルエンが含まれる。

【0079】

適切な複素環イソシアネートの例には、5,5'-メチレンビスフルフリルイソシアネートおよび5,5'-イソプロピリデンビスフルフリルイソシアネートが含まれる。

30

【0080】

ポリアミドをベースとするポリ尿素/ウレタン組成物を、高分子量、例えば、 $M_w > 80,000$  g/mol、高固形分含量、例えば、25～40重量%、様々な粒径、例えば、40～200 nmを伴う水性分散形態中で作製した。分散物を、NMP、N-メチルピロリドン、溶剤、例えば、配合物中の0～11%で、またはIPAを使用した溶剤プロセス(NMP非含有の方法)で作製した。

【0081】

分散物から形成されたフィルムの形態のポリアミドセグメントを有する良好な質で透明無色(または非常にかすかな黄色)のポリ尿素および/またはポリウレタン。フィルムは、高い引張強度、例えば、35,000～55,000 psi、中程度の伸長、例えば、250～300%のフィルムを有した。

40

他のポリマーとの通常のブレンド

【0082】

本発明の分散物は、当業者には周知の方法によって適合性のポリマーおよびポリマー分散物と合わせることができる。このようなポリマー、ポリマー溶液、および分散物は、A. S. Teot, "Resins, Water-Soluble", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 第3版、第20巻、H. F. Markら編、207～230頁(1982年)に記載されているものを含む。

50

相のより良好な相互浸透を実現する複合ポリマー組成物（例えば、フリーラジカル的に重合可能なモノマーを有するポリ尿素／ウレタン）

【0083】

この実施形態において、プレポリマーまたはポリ尿素／ウレタンの調製および分散の間のプレポリマーの粘度を低減させ、それに続いて不飽和モノマー（複数可）を重合してポリマーを形成させる溶剤として、エチレン系不飽和モノマー（複数可）を使用することができる。エチレン系不飽和モノマーおよび他のフリーラジカル的に重合可能なモノマーを、通常のフリーラジカル源によって重合させ、ポリ尿素／ウレタン粒子内にポリマーを形成し、分散物のポリ尿素／ウレタンポリアミドと複合ポリマーを形成することができる。ビニルポリマーは、これらのモノマーに由来する不飽和モノマーまたはポリマーの相当な部分に由来するポリマーについての総称である。ビニルのサブセットと考えられることが多いアクリルは、アクリル酸、アクリル酸のエステルであるアクリレート、およびアルカクリレート（alkacrylates）、例えば、メタクリレートおよびエタクリレート（ethacrylates）、およびここからのポリマーを指す。さらなるフリーラジカル的に重合可能な材料、例えば、他の不飽和モノマーをビニルまたはアクリルモノマーに加えて、共重合し得る。これらの他のモノマーは、モノマー、例えば、無水マレイン酸、マレイン酸、および他のモノマーでよく、炭素-炭素二重結合は、エチレン系不飽和モノマーと殆ど同じくらい反応性である（かつこれと共重合可能である）。ジエンはエチレン系不飽和と考えられ、広義のカテゴリーのビニルモノマーおよび狭いカテゴリーのアクリルモノマーの両方と共重合する。

10

20

【0084】

ポリウレタン粒子内の重合は、ポリ尿素／ウレタン複合体の水性分散液を形成し、次いで、さらなるモノマーを、これらの分散物の存在下で乳化重合または懸濁重合によって重合することによって行うことができる。複合ポリマーを作製する別の方法は、ポリ尿素／ウレタンプレポリマーにおいてエチレン系不飽和モノマーを含むことであり、例えば、反応物と共にプレポリマーを形成し、かつ／あるいはウレタンプレポリマーが分散する前の任意のとき、プレポリマーが水性媒体に分散する前、間および／または後にこれらのモノマーが重合することをもたらす。一実施形態において、100部の合わせた尿素／ウレタンおよびビニル（またはより狭い実施形態においてアクリル）に基づいたビニルモノマーからのポリマー（複数可）の重量パーセントは、少なくとも1重量パーセント、5重量パーセント、または10重量パーセントであり、補完的量の尿素／ウレタンプレポリマーまたはポリマーによって全部で100重量部となる。別の実施形態において、少量の尿素／ウレタンプレポリマーまたはポリマーが望ましい場合、尿素／ウレタンプレポリマーまたはポリマーは、合わせた重量の少なくとも0.1重量パーセント、0.5重量パーセント、1重量パーセント、5重量パーセントまたは10重量パーセントであり、ビニル（またはより狭い実施形態においてアクリル）ポリマーは、補完的量である。

30

【0085】

1つのアプローチにおいて、エチレン系不飽和モノマーは、プレポリマー形成の間に賦形剤（または可塑剤）として作用する。ビニルモノマーがポリ尿素／ウレタン構成要素のための賦形剤として使用されるとき、ビニルモノマーは、ポリ尿素／ウレタンおよびビニル構成要素（重合が起こったか、または起こらなかったかによってモノマーまたはポリマー）の合わせた重量の約5重量パーセントまたは10重量パーセント～約50重量パーセントである。アクリル樹脂を伴う本発明のポリ尿素／ウレタンの複合体は、これらのアプローチのいずれかによって作製することができる。一実施形態において、アルコール末端基を有するテレケリックポリアミドは、同様のポリマー分散物より低い加工温度およびより低い最小限のフィルム形成温度を有する水中のポリウレタンおよびポリウレタン分散物を形成するのに有用であり、第二級アミノ基は、末端ヒドロキシル基の位置にある。これらは、より良好なフィルム、またはポリマー分散物中により多くのポリアミドを組み込む能力、またはポリマー分散物中のより高い温度で溶融するポリアミドをもたらすことができる。パラグラフ0053に記載するように、これらのアルコール末端基が、第二級アミ

40

50

ノ基を有するアミノアルコールとカルボン酸末端ポリアミドとの反応に由来することが望ましい。これは、第二級アミノ基がジイソシアネートまたはポリイソシアネートと尿素連結を形成し、ヒドロキシル基がジイソシアネートまたはポリイソシアネートとウレタン連結を形成するからである。尿素連結は、より高い加工温度を必要とし、かつ同様のポリマーにおけるウレタン連結より高い最小限のフィルム形成温度を有するポリマーをもたらす。

水に分散している複合および/またはハイブリッドポリマーの拡大された定義

【0086】

その中にかなりの量のポリアミドセグメントを有する水性媒体（水）に分散した複合および/またはハイブリッドポリマーは、文献において広く開示されてこなく、前記複合および/またはハイブリッドポリマーは、市販されている現在のウレタンおよび/またはポリアミド組成物より、望ましいより低いフィルム形成温度、いくつかの極性基材へのより良好な接着、より良好な破断時伸び、より良好な引張強度、経年変化後の特性のより良好な保持などを有することができる。複合および/またはハイブリッド組成物は、縮合ポリマー中の他の繰り返し単位（例えば、任意選択で、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリエステルセグメント、ポリシロキサンなど）に対する、ポリアミド繰り返し単位の重量百分率を調節することを可能とし、特定の温度での弾性率を最適化し、またはポリアミドに対してよりソフトまたはよりハードなポリマーセグメントを加えることによって最小限のフィルム形成温度を上げもしくは下げることができる。縮合ポリマーは、反応性基、例えば、アミン、カルボン酸、イソシアネート、ヒドロキシルなどをカップリングし、化学結合を形成することによって作製されるポリマーについての総称である（フリーラジカル連鎖重合とは対照的に）。複合および/またはハイブリッド組成物はまた、ポリアミドの量を増加させることなくビニルポリマーの重量百分率を増加させることによって、ポリアミドの重量百分率の調節を可能とする。このように、この技術は、複合粒子中のポリアミドの量を独立に制御するいくつかの方法を提供し、これらは複合粒子の極性もしくは水素結合、複合粒子の表面張力、および/または特定の重要な温度における複合ポリマーの弾性率、引張強度などに対して効果を有することができる。

【0087】

複合および/またはハイブリッドという用語によって、本発明者らは、ポリアミドに富んだポリマータイプと他のポリマーの種々の混合物を含むことを意図する。本開示の焦点は、望ましくはポリアミドのフィーチャーがいくつかの有害なフィーチャー、例えば、高いポリマー加工温度を伴わずに達成することができるように、水中のポリマー分散物にポリアミドセグメントを加える方法である。ポリアミドセグメントを含有するポリマーは、ポリアミドセグメントに直接的または間接的に連結している他のモノマーまたはモノマーセグメントを有し得る。これらのモノマーは、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリシロキサンなどのものを含むことができる。複合および/またはハイブリッド分散物の複合および/またはハイブリッドポリマーは、水中のポリアミド分散物について開示されているのと概ね同じ粒径範囲を有する。

【0088】

複合および/またはハイブリッドポリマー分散物は、水中のポリアミド分散物について既の開示されたような、ポリアミドセグメントを含むポリマー内で、アニオン性、非イオン性、または双性イオン性のコロイド安定化基を有し得る。

【0089】

一実施形態において、本発明者らは、水性媒体中の分散したハイブリッドポリマー粒子の形態の複合および/またはハイブリッドポリマー分散物であって、前記複合および/またはハイブリッドポリマー分散物は、ジアミン、アミノカルボン酸、ラクタム、およびジカルボン酸から選択されるモノマーのアミド形成縮合重合に由来する、少なくとも5重量%（いくつかの実施形態において、より望ましくは少なくとも10重量%、15重量%、20重量%、30重量%または40重量%）のポリアミドセグメントを含み、前記重量%は、水性媒体中の前記ハイブリッドポリマー分散物の重量に対するものであり、前記ポリ

10

20

30

40

50

アミドセグメントは、前記モノマーからの繰り返し単位的一方または両方の末端において末端アミド連結（複数可）を有する前記モノマーからの繰り返し単位的全重量として特徴付けられる、複合および/またはハイブリッドポリマー分散物を開示する。より好ましい実施形態において、前記アミド連結は、少なくとも50モル%、70モル%、90モル%、または95モル%の、第二級アミンとカルボン酸との反応から形成されるタイプのアミド連結（すなわち、第三級アミド連結）として特徴付けられる。本発明者らは、ラクタムモノマー形成第三級アミド連結は第三級アミド連結として開始し、開環し、次いで、第三級アミド連結と共にポリマーを形成することを留意する。本発明者らは、カルボン酸と反応する第二級アミンから形成されるタイプのアミド連結に関する上記の言葉遣いが、第三級アミド連結を有するラクタムに由来するものを含むことを意図する。

10

#### 【0090】

一実施形態において、複合粒子はまた、少なくとも5重量%（いくつかの実施形態において、より望ましくは少なくとも10重量%、15重量%、20重量%、30重量%または40重量%）の、前記ポリアミドセグメントとして同じポリマー粒子内に前記ポリアミドセグメントが散在したビニルポリマーを含み、前記ビニルポリマーは、前記ポリアミドセグメント（ビニルモノマーは、この状況において、これらに限定されないが、（アルク）アクリレート（*alk*）*acrylates*）、ビニルエステル、不飽和アミド、アクリロニトリル、ジエン、スチレン、AMPモノマーなどを含めた、少なくともアルファ-ベータ不飽和を有し、かつ望ましくは3～約30個の炭素原子を有すると定義される）、ならびに水の存在下で1つまたは複数のビニルモノマーのフリーラジカル重合に由来する。水は、ポリマー分散物の約10重量パーセント、20重量パーセント、または30重量パーセントからポリマー分散物の約70重量パーセント、80重量パーセント、または90重量%の量で存在することができる。典型的にはより低い水分含有量は、同じ量のポリマーについての運送費を軽減するが、分散物の粘度は水分含有量が最小化したとき上昇する傾向がある。

20

#### 【0091】

一実施形態において、ポリアミドセグメントを含有するポリマーが部分的に架橋して、ポリマーの物理的特性、例えば、引張強度および弾性率が増加することが望ましい。一実施形態において、複合またはハイブリッドポリマー中のケトン架橋可能な官能基の量は、1グラムの前記ポリマー分散物毎に少なくとも0.05ミリ当量、または1グラムの前記ポリマー分散物毎に約1ミリ当量まで、好ましくは、約0.05～約0.5ミリ当量、より好ましくは約0.1～約0.3ミリ当量である。この実施形態において、ケトン基は、ポリアミド含有ポリマーまたはビニルポリマー上であり得る。別の実施形態において、前記複合またはハイブリッドポリマー分散物は、前記ポリマー毎に平均して1つまたは複数のケトン基を含むポリマー中に化学的に結合している、少なくとも10重量%、20重量%、30重量%、40重量%または50重量%の前記ポリアミドセグメントを有する。別の実施形態において、前記ポリマー分散物は、前記ケトン基のモルに基づいてヒドラジンおよび/またはヒドラジド基の10モル%～約200モル%の量でヒドラジンおよび/またはヒドラジド基（低分子量化学種の形態であるときがあり、ヒドラジド基を有するポリマーの形態であるときがある）をさらに含む。これはヒドラジンとのケトン化学反応を実現し、化学的架橋として機能することができる化学結合を形成する。典型的には、架橋のためにヒドラジンを加えるとき、ヒトに対するヒドラジンの潜在的な望ましくない反応のために過剰なヒドラジンを使用しない。一実施形態において、ヒドラジンまたはヒドラジド基の量は、望ましくはケトン官能基の量の約20～100モル%である。

30

40

#### 【0092】

一実施形態において、前記ヒドラジンおよび/またはヒドラジド基は、400g/モル未満、300g/モル未満または220g/モル未満の分子量の反応性のヒドラジンまたはヒドラジド化合物（例えば、アジピン酸ジヒドラジド）の一部である。別の実施形態において、前記ヒドラジド基は存在し、前記ヒドラジド基は、300g/モルまたは400g/モルから500,000g/モルの分子量のヒドラジド反応性のオリゴマー性または

50

ポリマー性化学化合物の一部である。

【0093】

別の実施形態において、前記ビニルポリマーは、ビニルポリマー毎に平均して1つまたは複数（乾燥ビニルポリマーの重量ベースで、1グラムのビニルポリマー毎に、より望ましくは約1ミリ当量まで、好ましくは約0.05～約0.5ミリ当量、より好ましくは約0.1～約0.3ミリ当量）のケトン基を含み、前記分散物は、前記ケトン基のモルに基づいて10モル%～約200モル%の量でヒドラジンおよび/またはヒドラジド基をさらに含む。

【0094】

上記のケトン-ヒドラジン架橋は、揮発性塩基の蒸発によって、および溶液のpHの僅かに塩基性から中性または酸pHへのシフトによって、概ね室温にてポリマー分散物のための有効な架橋剤としてウレタンおよびアクリルポリマー分散物の技術分野において周知である。著者Anthony D. Pajerskiは、ケトン-ヒドラジン架橋によって架橋されまたは分子量が増加した水中のウレタンおよび関連する化合物についてのいくつかの特許を有する。この技術はまた、時折アゾメチン連結として公知である。

10

【0095】

空気酸化し得る自己架橋可能な（不飽和）架橋剤はまた、複合またはハイブリッド分散物のポリマーに移すことができる。自己架橋可能な基は、活性水素含有（イソシアネート反応性）不飽和脂肪酸エステルポリオール（複数可）（例えば、油変性ポリオール）を介してポリマー主鎖中に挿入することができる。ポリマーにおけるこのように得られた不飽和は、空気硬化性不顕性の架橋性を与え、そのためこのような構成要素を含有するコーティング組成物が空气中で乾燥するとき（乾燥塩（drier salt）と併せることが多い）、コーティングは自己架橋反応を受ける。イソシアネート反応性とは、不飽和脂肪酸ポリオールが、ポリイソシアネート上のイソシアネート基との反応のために利用可能な少なくとも2つのヒドロキシル基（活性水素原子を含有）を含有することを意味する。本発明において用いられる油変性ポリオールは、当技術分野で通常である。これらは一般に、多官能性アルコール（ポリオール）と乾性油（グリセリド）または遊離脂肪酸とを反応させることによって生成される。乾性油および遊離脂肪酸の脂肪酸構成要素（複数可）は、少なくとも1つのオレフィン炭素-炭素二重結合を含有することによって特徴付けられ、2つ、3つまたはこれ超のオレフィン二重結合を有することができる。利用する不飽和脂肪酸エステルポリオール（または乾性油）の量は、多くの要因、例えば、最終組成物において望ましい可撓性の程度、ならびにプレポリマー形成において使用される他の反応物の性質および量、ならびにポリマーについて望ましい空気硬化の程度および速度によって決まる。

20

30

【0096】

不飽和脂肪酸エステルポリオールはまた、不飽和脂肪酸とエポキシ基含有化合物とを反応させることによって得ることができる。本発明の一態様において、油変性ポリオールを調製するために使用することができる多官能性アルコールは一般に、2～約12個の炭素原子を含有する。本発明の別の態様において、多官能性酸および酸無水物は、多官能性アルコールと反応して、多官能性アルコールとして使用するためのポリエステルポリオールを得ることができる。本発明のこの態様において有用なこのような酸および無水物は一般に、4～約36個の炭素原子を含有する。本発明の油変性ポリオールの調製において利用することができる不飽和脂肪酸は、エチレン系不飽和および多価不飽和脂肪酸およびこれらのエステルを含む。脂肪酸は、1～約3つのオレフィン二重結合またはそれ以上を含有し、共役および非共役合成の不飽和を含むことができる。脂肪酸は、不飽和炭素間二重結合の位置に関する全ての天然および合成位置異性体を包含し、含むことが意図される。本発明の別の態様において、脂肪酸は、2～3つの不飽和二重結合を含有する。油変性ポリオールの調製において用いることができる不飽和脂肪酸には、これらに限定されないが、いわゆる乾性油または半乾性油のいずれか、例えば、亜麻仁油、ケシ油、キリ油などの加水分解によって形成されるものが含まれる。合成的に修飾した不飽和脂肪酸はまた、本発

40

50

明の不飽和脂肪酸エステルポリオール調製において用いることができる。不飽和脂肪酸およびこれらの誘導体の特性は、脂肪酸の分子の立体的位置または炭素鎖における位置に関して、二重結合の構造の再構成、すなわち、異性化によって変化させることができる。

【0097】

複合および/またはハイブリッドポリマー分散物は、前記分散物の重量に対して約0.5～約10重量%の $C_1$ または $C_3 \sim C_{12}$ 第二級アルコールをさらに含み、ポリアミドセグメントへの単純な水素結合供与構成要素として機能し、組成物を軟化または可塑化し得る(分散プロセスの間のより低い温度またはより低い粘度でのフィルム形成を増強させる)。複合および/またはハイブリッドポリマー分散物はまた、ポリマー分散物の約0.5～約10重量%の量で300g/モル未満または400g/モル未満の分子量のアルキレンオキシドグリコールエーテルを含み得る。複合および/またはハイブリッドポリマー分散物はまた、アニオン性、非イオン性、または双性イオン性の界面活性剤を含み、分散物をコロイド状に安定化させる助けをし得る。

10

【0098】

複合および/またはハイブリッドポリマー分散物は、約1～約10重量%の前記ポリアミドセグメントの1つまたは複数に直接的または間接的に化学的に結合しているポリシロキサンをさらに含み得る。ポリシロキサンポリオールは、 $C_1 \sim C_3$ -アルキルまたはアリール基を含有することができる、 $-Si(R_1)(R_2)-O$ -繰り返し単位、例えば、ポリジメチルシロキサン、ポリ(ジメチルシロキサン(dimethylsiloxane))-co-ジフェニルシロキサン)、ポリジフェニルシロキサン、ポリ(メチルフェニル)シロキサンなど、およびこれらの組合せの存在によって特徴付けられる。例には、Momentive Performance Materialsからのエトキシ化ポリ(ジメチルシロキサン)(PDMS)Y-17256、およびGelestからの側鎖PDMSジオールMCR-C61が含まれる。

20

【0099】

従前の開示による複合および/またはハイブリッドポリマー分散物は、前記ポリアミドセグメントの1つまたは複数に直接的または間接的に結合している尿素および/またはウレタン連結をさらに含み得る。これはポリアミドセグメントを使用し(アミド連結の大部分は、既に考察したように第三級アミド連結である)、ポリアミドのセグメントは、ポリイソシアネートとヒドロキシルおよび/またはアミン基との反応に由来するウレタンまたは尿素連結と連結することがあり、または連結することが多い。このように、ポリアミドセグメントは、ウレタンまたは尿素連結によって鎖延長される。一実施形態において、アミン(第一級または第二級)反応性基がイソシアネート基と反応する場合、前記ポリマーにおいて20個のアミド連結毎に平均して少なくとも4つの尿素連結が存在する。別の実施形態において、ウレタン連結が好ましく、ヒドロキシル末端セグメントとイソシアネート基との反応から作製される場合、前記ポリアミドセグメントにおいて20個のアミド連結毎に平均して少なくとも4つのウレタン連結が存在する。

30

プロセス

【0100】

ポリ尿素/ウレタン粒子の水性分散液は、実質的に水の非存在下で(水はイソシアネート基と反応するため)ポリ尿素/ウレタンプレポリマーを形成し、次いで、水性媒体にこのプレポリマーを分散させることによって本発明によって作製する。これは、当技術分野にとって公知の方法のいずれかで行うことができる。典型的には、プレポリマー形成は、プレポリマーの成分をバルク重合または溶液重合することによって行われる。

40

【0101】

ポリ尿素/ウレタンプレポリマー混合物が形成されると、任意選択で前記プレポリマー/ポリマー中に組み込まれた分散性部分と共に、これは水性媒体に分散し、分散物または溶液を形成する。プレポリマーを水性媒体に分散させることは、バルク重合または溶液重合によって作製されたポリウレタンプレポリマーが水に分散するのと同様に、任意の通常の技術によって行うことができる。通常、これはプレポリマーブレンドと水とを混合しな

50

がら合わせることによって行われる。溶剤重合が用いられる場合、溶剤および他の揮発性構成要素は、必要に応じて、最終分散物から任意選択で留去することができる。プレポリマーが、十分な水分散性増強化合物、例えば、アニオン性、カチオン性、および／または非イオン性のモノマーを含み、加えた乳化剤（界面活性剤）を伴わずに安定的な分散物が形成される場合、分散物は、このような化合物を伴わずに、すなわち、必要に応じて界面活性剤が実質的に非含有で作製することができる。このアプローチの利点は、低分子量界面活性剤を伴わずにポリ尿素／ウレタンから作製したコーティングまたは他の生成物が、より少ない感水性、しばしばより良好なフィルム形成およびより少ない泡立ちを示すことである。

#### 【0102】

水性ポリウレタン分散物を作製する他の公知の方法をまた使用して、本発明の分散物を作製することができる。これらの概説は、D. Dietrich, Progress in Organic Coatings, 第9巻、281～340頁（1981年）を含めていくつかの公開資料において見出すことができる。プロセスの例には、下記が含まれる。

#### 【0103】

剪断混合 - 乳化剤（外部乳化剤、例えば、界面活性剤、またはポリマー主鎖の一部またはポリマー主鎖へのペンダントとして、および／またはポリマー主鎖上の末端基として、アニオン性、非イオン性、カチオン性および／もしくは双性イオン性基を有する内部乳化剤）による剪断力によるプレポリマーの分散。

#### 【0104】

アセトンプロセス - イソシアネートと非反応性であり、容易に蒸留される、アセトン、メチルエチルケトンMEK、および／または他の極性溶剤の存在下または非存在下で、プレポリマーを形成する。プレポリマーを、必要に応じて前記溶剤にさらに希釈し、活性水素含有化合物で鎖延長する。水を鎖延長されたポリマーに加え、溶剤を留去する。このプロセスに対するバリエーションは、水へのその分散の後にプレポリマーを鎖延長することである。

#### 【0105】

溶融分散プロセス - イソシアネート末端プレポリマーを形成し、次いで、過剰なアンモニアまたは尿素と反応させて、末端尿素またはビウレット基を有する低分子量オリゴマーを形成させる。このオリゴマーは水に分散し、ホルムアルデヒドによるビウレット基のメチロール化によって鎖延長する。

#### 【0106】

ケタジンおよびケチミンプロセス - ヒドラジンまたはジアミンはケトンと反応して、ケタジンまたはケチミンを形成させる。これらをプレポリマーに加え、イソシアネートに対して不活性なままとする。プレポリマーが水に分散すると、ヒドラジンまたはジアミンは遊離し、分散が起こるにつれ鎖伸長が起こる。

#### 【0107】

連続プロセス重合 - イソシアネート末端プレポリマーが形成される。このプレポリマーは、高剪断混合頭部（複数可）を通してポンプ注入され、水に分散し、次いで、前記混合頭部（複数可）において鎖延長し、または前記混合頭部（複数可）において同時に分散および鎖延長する。これはプレポリマー（もしくは中和されたプレポリマー）、任意選択の中和剤、水、および任意選択の連鎖延長剤および／または界面活性剤からなる複数の流れによって達成される。

#### 【0108】

逆転フィードプロセス - 水および任意選択の中和剤（複数可）および／または鎖延長剤アミン（複数可）を、かき混ぜながらプレポリマーに導入する。水および／またはジアミン連鎖延長剤を加える前に、プレポリマーを中和することができる。

添加物および適用

#### 【0109】



ポリアミドおよび尿素連結は、ポリエーテル、ポリエステル、およびウレタン連結より高い軟化温度を有するため、本開示のプレポリマーおよびポリマー分散物中に融合助剤を含めて、所望の温度でポリマー粒子が互いに融合し、およびポリマー粒子と組成物中の任意の固体添加物との融合の促進を助けることが望ましい。融合助剤はまた、これらの機能によって溶剤または可塑剤として公知であり得る。１種の融合助剤は、複合ポリマーブレンドを伴う既に考察したビニルモノマーである。好ましいビニルモノマーには、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸エチルおよびスチレンが含まれる。融合溶剤には、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジメチルカーボネート、イソプロピルアルコール、ジブチレングリコールジメチルエーテル、ジメチルカーボネート、およびTexanol（２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオールのイソ酪酸エステル）が含まれる。

10

#### 【０１１０】

中和剤は、本発明の分散物およびこのような分散物から調製されるコーティング組成物において任意選択で用いることができる。組成物のpHは、約７～約１０の範囲であり得る。適切な中和剤には、これらに限定されないが、水酸化アルカリ、例えば、リチウム、ナトリウムおよびカリウム、および有機塩基、例えば、アンモニアおよび第三級アミン、例えば、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、ジメチルエタノールアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミンモルホリン、およびこれらの混合物が含まれる。

架橋剤

20

#### 【０１１１】

少なくとも１つの架橋可能な官能基を有する化合物はまた、必要に応じて本発明のポリ尿素／ウレタン中に組み込むことができる。このような化合物の例には、カルボキシル、カルボニル、アミン、ヒドロキシル、エポキシ、アセトアセトキシ、オレフィンおよびヒドラジド基、ブロック化イソシアネートなど、およびこのような基の混合物、およびそこからこれらが由来する本来の基に逆行することができる保護された形態の同じ基を有するものが含まれる。架橋性を実現する他の適切な化合物には、チオグリコール酸、２，６－ジヒドロキシ安息香酸、メラミンおよびその誘導体、多価金属化合物など、ならびにこれらの混合物が含まれる。

#### 【０１１２】

プレポリマー中に架橋可能な官能基を有する任意選択の化合物の量は、乾重量ベースで１グラムの最終ポリウレタン毎に、典型的には約１ミリ当量まで、好ましくは約０．０５～約０．５ミリ当量、より好ましくは約０．１～約０．３ミリ当量である。

30

#### 【０１１３】

当業者には周知の他の添加物を使用して、本発明の分散物の調製を助けることができる。このような添加物には、界面活性剤、安定剤、消泡剤、増粘剤、均展剤、抗微生物剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤、難燃剤、色素、染料などが含まれる。これらの添加物は、製造プロセスの任意の段階において加えることができる。

#### 【０１１４】

本発明の分散物は典型的には、総コーティング組成物の重量に対して、一態様において、少なくとも約２０重量パーセント、別の態様において、少なくとも約３０重量パーセント、さらなる態様において、少なくとも約４０重量パーセント、また別の態様において、約４５重量パーセントの全固体を有する。

40

#### 【０１１５】

コーティング組成物または接着剤として、これらは、ブラッシング、液浸、フローコーティング、噴霧などを含めた任意の通常の方法によって木材、金属、ガラス、布、革、紙、プラスチック、フォームなどを含めた任意の基材に適用し得る。

#### 【０１１６】

本発明の組成物およびこれらの配合物は、同様のポリウレタン組成物より長い有用な寿命、または他の改善された特性を有する、自己支持型フィルム、様々な基材上のコーティング、または接着剤として有用である。

50

## 【実施例】

## 【0117】

これらの実施例において、下記の試薬を使用した。

J e f f c a t ( 商 標 ) D P A は N - ( 3 - ジメチルアミノプロピル ) - N , N - ジイソプロパノールアミンとしても公知である。

## 【0118】

有用な範囲の構成要素を含み、デジタル印刷用途のための本発明のポリマーバインダーを含む典型的なインク配合物を表1に示す。アニオンの分散された顔料を使用した本発明のポリマーバインダーを含むインクを以下に例示する。自己分散性のポリマーカプセル化された界面活性剤、またはデジタル印刷インクの所望の着色を達成するために分散されたポリマーを含むデジタル印刷用途の技術分野で周知の顔料のいずれかを使用することができる。有用な自己分散性顔料の例には、C a b o t C o r o p o r a t i o nからのC a b - O - J e t ( 登 録 商 標 ) シリーズのカルボキシレート官能化顔料、スルホネート官能化顔料またはホスホネート官能化顔料が含まれる。他の有用な自己分散性顔料には、顔料の表面上にアニオン基を直接付与するために、ハイボハライト、パースルフェートまたはオゾンを紹介して酸化されているものが含まれる。顔料は、モノマー界面活性剤であってもポリマー分散剤であってもよいアニオン性分散剤で分散させることもできる。ポリマー分散剤の例は、カルボン酸またはスルホン酸などの酸性基含有モノマーで共重合された、アクリルモノマーまたはスチレンアクリルモノマーのランダムコポリマー、ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーであってよい。本発明の実践において、染料ベースの着色剤を本発明のポリマーバインダーと併用してデジタルインクを作製することがさらに意図される。

## 【表1】

表1. 本発明のポリマーバインダーで使用される顔料インクの組成

アニオンの分散された顔料	3.5~4.5wt.%
本発明のポリマーバインダー	ポリマー固形分に対して1~11wt%
グリコール/環状アミド保湿剤	8~15wt.%
界面活性剤	0.1~1.0wt.%
任意選択の架橋剤	0.1~3wt.%
殺生物剤	0~500ppm
水	100%までの残部

## 洗濯試験

## 【0119】

G E P r o f i l e 家庭ランドリー用トップローディング型洗濯機 ( モデル # W P R E 8 1 0 0 G ) を、家庭ランドリー用洗濯試験のために使用した。設定は：高温洗濯および低温濯ぎ、特大投入量 ( e x t r a - l a r g e l o a d ) およびカジュアルヘビーウォッシュ ( c a s u a l h e a v y w a s h ) であった。布試料を、5つの標準サイズの実験用白衣と一緒に洗濯機に入れた。標準的な洗濯サイクル ( 5 6 ( 1 3 2 ° F ) で45分間 ) を用いて、5回連続完全洗濯サイクルで布を洗濯した。使用した洗剤は、投入量当たりの推奨投入量でのT i d e L i q u i d 洗剤であった。5回の家庭ランドリー ( すなわち、湿った衣類を追加的に4回再洗浄した ) の後に、A m e r i c a n M o t o r s C o r p ( M o d e l # D E - 8 4 0 B - 5 3 ) 乾燥器を使用した1回の単一回転乾燥サイクル ( 自動サイクル パーマネントプレスで ) を行った。

## 【0120】

明度 (color value) は、X - R i t e G r e t a g m a c b e t h 製の比色計 (モデル # C o l o r i 7) で C I E 1 9 7 6 L \*、a \*、b \* 色空間スケールを用いた着色されたブロック (C M Y R B O) で測定した。次いで、布を、上記したようにして、5 回の家庭ランドリーと 1 回の乾燥サイクルにかけ、洗濯後の明度を再試験した。これは、洗濯後の画像物の色の保持の試験である。

#### 【 0 1 2 1 】

分散物のポリマーを形成させるために使用されるポリアミドを、以下のようにして形成させた：

#### ポリアミド 1

セバシン酸、ドデカン二酸、ピペラジンおよびポリテトラメチレンオキシド (P T M O - 2 5 0) を、N<sub>2</sub> 雰囲気下で反応器に導入した。反応器を 1 8 0 に 6 時間加熱し、ポリマーを形成させた。ジブチルスズジラウレートを加え、反応器圧力を、1 ~ 3 0 ミリバール真空に 2 5 時間低下させた。生成物は、< 3 . 0 m g K O H / g ポリマーの酸価を伴う室温にて僅かに黄色がかったペーストであった。末端基はヒドロキシルであった。

#### ポリアミド 2

ドデカン二酸、ピペラジンおよびポリテトラヒドロフラン (平均分子量 (avg. molecular wt.) 6 5 0 g / m o l) を、N<sub>2</sub> 雰囲気下で反応器に導入した。反応器を 1 8 0 に 6 時間加熱し、ポリマーを形成させた。オクチル酸チタン触媒を加え、反応器圧力を、1 ~ 3 0 ミリバール真空に 1 1 時間低下させた。生成物は、< 3 . 0 m g K O H / g ポリマーの酸価を伴う室温にて僅かに黄色がかったペーストであった。末端基はヒドロキシルであった。

#### ポリアミド 3

セバシン酸、ピペラジンおよびポリテトラヒドロフラン (平均分子量 2 5 0 g / m o l) を、N<sub>2</sub> 雰囲気下で反応器に導入した。反応器を 1 8 0 に 3 . 5 時間加熱し、ポリマーを形成させた。コハク酸を反応器に加え、1 8 0 で 4 . 5 時間ポリマーを形成させ続けた。オクチル酸チタン触媒を加え、反応器圧力を、1 ~ 3 0 ミリバール真空に 1 2 時間低下させた。生成物は、< 3 . 0 m g K O H / g ポリマーの酸価を伴う室温にて僅かに黄色がかったペーストであった。末端基はヒドロキシルであった。

#### 【 表 2 】

表2. ポリアミド組成物

構成要素	ポリアミド1	ポリアミド2	ポリアミド3
セバシン酸 (Sebasic acid)	267.4g	-	329.73 g
ドデカン酸	260.9	373.13 g	
コハク酸			128.37
ピペラジン	94.1	89.31	86.78
PTMO	466.1 (250 MW)	595.82 (650 MW)	552.95 (250 MW)
ジブチルスズ	0.1	-	-
オクチル酸チタン	-	0.026	0.060

#### P D - A

ジメチロールブタン酸およびポリアミド 1 を反応器中へと秤量し、反応器を 9 0 に加熱し、ジメチロールブタン酸が完全に溶解するまで撹拌した。撹拌している間に炭酸ジメ

チルを加え、反応器を60℃に冷却した。攪拌および冷却している間にDes Wを加えた。ジブチルスズジラウレート反応器を加え、反応器を90℃で2時間、または目標NCO%に達するまで維持した。次いで、反応器を70℃に冷却し、トリエチルアミンを加えた。反応器を55℃にさらに冷却し、イソプロパノールを反応器に加えて、調製したプレポリマーをRT(室温、20~25℃)の水に分散させた。分散物を、ヒドラジン(水中35%溶液)で15分間かけて鎖延長させた。溶剤および水を、減圧にて50~55℃で、所望の固形分含量に達するまで蒸発させた。最終分散物は、オフホワイトから褐色の水系ポリ尿素/ウレタン分散物であった。

#### P D - B

ジメチロールブタン酸およびポリアミド1を反応器中へと秤量し、反応器を90℃に加熱し、ジメチロールブタン酸が完全に溶解するまで攪拌した。攪拌している間に炭酸ジメチルを加え、反応器を60℃に冷却した。攪拌および冷却している間に、イソホロンジイソシアネートを加えた。ジブチルスズジラウレート反応器を加え、反応器を85℃で1.5時間、または目標NCO%に達するまで維持した。次いで、反応器を70℃に冷却し、トリエチルアミンを加えた。反応器を55℃にさらに冷却し、イソプロパノールを反応器に加えて、調製したプレポリマーをRTの水に分散させた。分散物を、ヒドラジン(水中35%溶液)で15分間かけて鎖延長させた。溶剤および水を、減圧にて50~55℃で、所望の固形分含量に達するまで蒸発させた。最終分散物は、オフホワイトから褐色の水系ポリ尿素/ウレタン分散物であった。

#### P D - C

ジメチロールブタン酸およびポリアミド1を反応器中へと秤量し、反応器を90℃に加熱し、ジメチロールブタン酸が完全に溶解するまで攪拌した。攪拌している間に炭酸ジメチルを加え、反応器を60℃に冷却した。攪拌および冷却している間にDes Wを加えた。ジブチルスズジラウレート反応器を加え、反応器を90℃で2時間、または目標NCO%に達するまで維持した。次いで、反応器を70℃に冷却し、トリエチルアミンを加えた。反応器を55℃にさらに冷却し、イソプロパノールを反応器に加えて、調製したプレポリマーをRTの水に分散させた。分散物を、ヒドラジン(水中35%溶液)で15分間かけて鎖延長させた。溶剤および水を、減圧にて50~55℃で、所望の固形分含量に達するまで蒸発させた。最終分散物は、オフホワイトから褐色の水系ポリ尿素/ウレタン分散物であった。

#### P D - D

ジメチロールブタン酸およびポリアミド2を反応器中へと秤量し、反応器を90℃に加熱し、ジメチロールブタン酸が完全に溶解するまで攪拌した。攪拌している間に炭酸ジメチルを加え、反応器を60℃に冷却した。攪拌および冷却している間にDes Wを加えた。ジブチルスズジラウレート反応器を加え、反応器を85℃で2時間、または目標NCO%に達するまで維持した。次いで、反応器を70℃に冷却し、トリエチルアミンを加えた。反応器を55℃にさらに冷却し、調製したプレポリマーをRTの水に分散させた。分散物を、ヒドラジン(水中35%溶液)で15分間かけて鎖延長させた。溶剤および水を、減圧にて50~55℃で、所望の固形分含量に達するまで蒸発させた。最終分散物は、白色の水系ポリ尿素/ウレタン分散物であった。

#### P D - E

N,N-ジメチルエタノールアミン、Jeffcatおよびポリアミド3を反応器中へと秤量し、反応器を80℃に加熱し、全ての構成要素が溶解するまで攪拌した。攪拌している間に、炭酸ジメチルを反応器に加えた。攪拌している間にDes Wを加え、反応器を90℃で35分間、または目標NCO%に達するまで維持した。攪拌している間にジエチル硫酸を反応器に加えて、反応器を90℃で3時間維持した。反応器を50℃に冷却し、調製したプレポリマーをRTの水に分散させた。分散物を100~200ミリバール、30~55℃で3時間、またはNCOが残らなくなるまで、水で鎖延長させた。溶剤および水を、減圧にて50~55℃で、所望の固形分含量に達するまで蒸発させた。最終分散物は、白色の水系ポリ尿素/ウレタン分散物であった。

【表 3】

表3. コーティングまたはインクを作製するために使用したポリアミド分散物

ポリアミド#	PD-A	PD-B	PD-C	PD-D	PD-E (カチオン性)
ポリアミド 1	111.60 g	126.00	117.00	—	—
ポリアミド 2	—	—	—	140.00	—
ポリアミド 3	—	—	—	—	92.91
ジメチロールブタン酸	8.57	8.57	7.14	10.58	—
N,N'-ジメチルエタノールアミン	—	—	—	—	4.07
Desmodur W	56.85	—	53.12	47.15	53.81
イソホロンジイソシアネート	—	43.40	—	—	—
Jeffcat(商標)DPA	—	—	—	—	10.90
炭酸ジメチル	56.0	56.0	56.0	100.0	80.0
イソプロパノール	14.0	14.0	14.0	—	—
ジブチルスズジラウレート(触媒)	0.011	0.011	0.011	0.012	—
トリエチルアミン	6.43	6.43	5.36	7.94	—
硫酸ジエチル					13.27
水	738.0	739.8	739.6	687.9	748.4
ヒドラジン(35wt%有効)	8.52	5.81	7.81	6.47	—

10

20

布地基材上へデジタル印刷するための本発明のポリマーを含む水性着色インク

## 【0122】

水性着色インクを、プロピレングリコール；ポリエチレングリコール200；エトキシ化アセチレンジオール界面活性剤、例えばAir ProductsからのDynol（商標）604；脂肪アミン界面活性剤、例えばINCI名オレアミドDEAを有するLubrizol Corp.からのSchercomid ODA（および）ジエタノールアミン；トリエタノールアミン、Promex（登録商標）Clear殺生物剤および脱塩水を合わせ、混合することによって調製した。次いで、本発明のポリウレタン分散物PD-Aを加え、続いて、ポリマーに分散させたカーボンブラック顔料分散物を加えた。4%の顔料および4%の本発明のポリマーを含有する得られたインクを1時間混合し、1ミクロンPall板型フィルターで濾過した。本明細書ではこのインクを、黒色インク1と称する。

30

## 【0123】

同様のシアン色インク、マゼンタ色インクおよび黄色インクを、それぞれ、PB15：3のポリマーに分散させたシアン色顔料分散物、PR122のポリマーに分散させたマゼンタ色顔料分散物、およびPY155のポリマーに分散させた黄色顔料分散物を使用して調製した。シアン色顔料インク、マゼンタ色顔料インクおよび黄色顔料インクの場合、フッ素系界面活性剤も使用した。本明細書ではこれらのインクを、それぞれ、シアン色インク1、マゼンタ色インク1および黄色インク1と称する。

40

## 【0124】

インク貯蔵の間に粘度および粒径安定性を維持する必要があるため、エージング安定性は、デジタルインクの重要な特色である。本発明のインクのマゼンタ色1の初期物理特性を測定し、20グラムのインクを70度で9日間インキュベートし、その時点で、インク

50

特性を再測定した。初期インク特性およびインキュベートしたインク特性を以下の表 4 にまとめる。pH、伝導率および粘度が少ししか変化していないことは、本発明のポリウレタン分散物を含有する着色インクについての優れた加速エージング安定性を例示している。インク粘度は、コーンプレート形の幾何形状を備えた T A Instruments モデル H R - 2 レオメーターを使用して 25 、 50 1 / 秒の剪断速度で測定した。顔料粒径は M a l v e r n Z e t a s i z e r モデル N a n o - S 9 0 で測定し、ナノメートルでの Z 平均直径として報告した。

【表 4】

表4. 初期およびインキュベートしたマゼンタ色インク1のインク物理特性。

	25°Cでの pH	25°Cでの 粘度	Z 平均直径 (nm)	伝導率 (マイクロ-S/cm)
初期マゼンタ色インク	8.82	3.37	139	743
70°Cで9日間エージング したもの	8.59	3.59	155	798

10

## 【0125】

黒色インク 1、シアン色インク 1、マゼンタ色インク 1 および黄色インク 1 は、集合的に、本明細書で顔料インクセット 1 と称する一組の着色インクを構成する。

20

## 【0126】

同様に一連の黒色、シアン色、マゼンタ色および黄色着色インクを、P D - A の代わりに本発明のポリウレタン分散物 P D - B を使用したこと以外は、上記したようにして配合した。本明細書ではこれらのインクを黒色インク 2、シアン色インク 2、マゼンタ色インク 2 および黄色インク 2 と称する。これらのインクは、本明細書で顔料インクセット 2 と称する一組の着色インクを構成する。

## 【0127】

デジタル印刷インクは、白色布地上で鮮明な色を示し、その布地基材によく付着する必要がある。顔料インクセット 1 および顔料インクセット 2 を C o l D e s i 製の D T G V i p e r デジタルプリンターにロードし、画像物を A n v i l 100% 白色木綿シャツ上に印刷した。印刷後、木綿シャツを 160 (320°F) で2分間熱プレスして、衣類捺染を指向するのに適切な鮮明な画像物を生み出した。

30

## 【0128】

ナノ分散した二酸化チタン顔料をベースとした白色インクを、エチレングリコールおよびグリセリン、アセチレンジオールおよびフッ素化界面活性剤、P r o m e x 殺生物剤、架橋剤および約 11% の本発明のポリマーバインダー P D - B の組合せで配合した。得られたインクジェットインクを本明細書で白色インク 1 と称する。

## 【0129】

黒色布地基材上での良好な色の鮮明性を達成するためには、白色層を最初に印刷し、次いで、その白色インクの上にシアン色、マゼンタ色および黄色で印刷するのが慣例である。黒色綿 A n v i l シャツを、W a g n e r 動力噴霧機を使用して、塩化カルシウム、アクリルバインダーおよび酢酸ビニルバインダーの混合物ならびに非イオン性シリコーン界面活性剤を含む前処理溶液で処理した。次いで、得られた処理布地を、320°F で1分間熱プレスして前処理物を乾燥した。黒色ポリエステル H a n e s C o o l D r y シャツを、W a g n e r 動力噴霧機を使用して、塩化カルシウム、塩化アルミニウム、非イオン性アクリルバインダーおよび非イオン性シリコーン界面活性剤を含む前処理溶液で、約 0.1 グラム溶液 / i n <sup>2</sup> で処理した。次いで、得られた処理布地を、250°F で1分間熱プレスして前処理物を乾燥した。白色インク 1 および顔料インクセット 1 を C o l D e s i 製の D T G V i p e r プリンターにロードし、白色および着色された画像物の

40

50

両方を、黒色木綿シャツおよび黒色ポリエステルシャツ上に印刷した。印刷された白色画像物の白色度を、X-Rite Gretagmacbeth比色計（モデル# Color i7）で測定されたaを用いて測定し、洗濯前で、96.3のL\*を有することが分かった。印刷された衣類を上記した洗濯試験にかけ、洗濯後、白色パッチは、5回の洗濯サイクルおよび1回の乾燥サイクル後で、95.2のL\*を有することが分かった。これは、洗濯および乾燥後の白色インクについての良好なL\*値保持と考えられた。得られた白色および着色された画像物は、洗濯サイクル後、目に見える亀裂を示さなかった。これは、本発明のポリマーバインダーを含有する白色インクの良好な接着を示している。したがって、本発明の白色および着色されたインクは、黒色布地基材に対して非常に良好な性能を示した。

10

写真用基材上に印刷された本発明のPDを含む水性着色インク

#### 【0130】

黄色インク用の効果的なバインダーは、紫外線下での黄色顔料の退色を低下させることができる。写真用画像物に対する耐退色性（fade resistance）は重要な特性である。10%のプロピレングリコール、8%のグリセロール、0.4%のSurfynol 465、Promex（登録商標）Clear殺生物剤、および4%のピグメントイエロー74（顔料分散物Pro-Jet Yellow（登録商標）APD-1000、Fuji Imaging Colorantsより）を含む一連の黄色着色インクを配合した。黄色インク3を、ポリウレタン分散物PD-Aで4%ポリマーに配合した。黄色インク4を、ポリウレタン分散物PD-Cで4%ポリマーに配合した。黄色インク5を、ポリウレタン分散物PD-Dで4%ポリマーに配合した。得られた黄色着色インクをアフターマーケットカートリッジにロードし、Epson C-88写真プリンターを使用してEpson（登録商標）Ultra Premium Photo Paper Lusterに印刷した。印刷画像物は、C-88プリンターで販売されている市販のインクによって形成された画像物に匹敵する鮮やかな黄色の写真用画像物をもたらした。印刷物を高強度の光退色に2週間かけると、Epson対照画像物と類似した黄色光退色を示した。したがって、本発明のポリアミドポリマーを有する本発明のインクは、優れた耐紫外線性（市販のEpson対照に匹敵する）を示した。

20

#### 【0131】

以下の実施例は、デジタル印刷分野での捺染のための前処理物としての本発明のポリアミドバインダーの有用性を例示する。本発明のポリアミドバインダーを含む処理物は、着色された印刷インクを塗布する前、その間またはその後に塗布することができる。いくつかの場合、処理物は、着色されたインクの塗布への前処理物として塗布される。この前処理物は、高い色強度（鮮明性）を達成するために着色されたインクの固着を制御する、異なる色の互いの色への滲出を最小にする、または、その布地を通した標的基材の背面上へのインクの浸透を最小にするように設計することができる。他の場合、本発明のポリマーバインダーを含む処理物は、印刷画像物の後に塗布される。そうした処理物は、デジタル印刷の分野において、オーバーコート、オーバープリントワニスまたはクリアコートと称されることがある。オーバーコートとしての処理物での使用のための本発明のポリマーバインダーの特性は、印刷画像物の耐久性が改善される、または、印刷画像物の例えば光沢などの光学特性が改変されるように調整することができる。

30

40

デジタル画像物を印刷するための本発明のPDを含む水性布地処理物

#### 【0132】

0.3%の塩化アルミニウム六水和物、4.7%の塩化カルシウム二水和物、0.5%のイソプロピルアルコール、9.7wt%の本発明のカチオン性ポリウレタン分散物PD-E（固体ベースで）および残りの脱イオン水を含む布地前処理物組成物を調製した。本明細書で前処理物1と称するこの布地前処理物を、Wagner動力噴霧ガンを使用して、約0.08グラムの溶液/in<sup>2</sup>のレイダウン（laydown）で黒色Hanes（登録商標）Cool DriポリエステルTシャツ上に噴霧した。顔料インクセット1と同様の一連のシアン色、マゼンタ色、黄色、白色および黒色の、着色インクをDTG Vipe

50

r 布地プリンターにロードし、着色された画像物をTシャツ上に印刷した。得られた印刷画像物を、121 (250 °F) で3分間、熱プレスで硬化させて恒久的な布地画像物を作り出した。

#### 【0133】

PD-E、0.2wt%のジプロピレングリコール、0.1wt%のBYK-347 (シリコーン界面活性剤) および残りの水を使用して、9wt%のカチオン性ポリマーを含むカチオン性布地前処理物組成物を調製した。これは、バインダーがカチオン性であったので、塩化アルミニウムおよび塩化カルシウムを必要としなかった。本明細書で前処理物2と称されるこの前処理物を、約0.08グラム溶液/in<sup>2</sup>のレイダウンで以下の表5に示す一連の布地基材に塗布し、250 で1分間熱プレスして前処理物を乾燥した。

10

#### 【0134】

顔料インクセット1 (以前に記載) と同様に、一連のシアン色、マゼンタ色、黄色、白色および黒色の着色インクをDTG Viper 布地プリンターにロードし、シアン色、マゼンタ色、黄色、赤色、緑色、オレンジ色および黒色の一連の着色された正方形を布地上に印刷した。得られた鮮やかな色の画像物は、繊維に沿った画像物の滲出をほとんど示さず、布地の背面へのインクの浸透をほとんど示さなかった。その背面へのインクの滲出および浸透を制限しているため、このカチオン性前処理物は明らかに効果的であった。

#### 【表5】

表5. 印刷前でのPD-Eベースの前処理物で処理された布地基材

材料	説明	重量/厚さ	その他
ナイロン	スパンナイロン6.6 Dupont型200織布 (ISO105/F03)	130 gsm (平方メートル当たりの 溶液グラム数)	スタイル#361、 TestFabrics
絹	ブロードクロス	105 gsm	スタイル#607、 TestFabrics
ポリエステル /Lycra	93/7ブレンド	143 gsm	スタイル#700-12、 TestFabrics

20

#### 【0135】

上で言及した文献のそれぞれは、参照により本明細書中に組み込まれている。実施例を除いて、または他に示さない限り、量、反応条件、分子量、炭素原子の数などを特定するこの記載における全ての数量は、「約」という語によって修飾されると理解される。他に示さない限り、全ての分子量は、数平均分子量である。他に示さない限り、本明細書において言及する各化学物質または組成物は、異性体、副生成物、誘導体、および商業グレードにおいて存在すると通常理解される他のこのような材料を含有し得る商業グレードの材料であると解釈すべきである。本明細書において記載する量、範囲、および比の上限および下限は、独立に合わせ得ることを理解すべきである。同様に、本発明の各要素についての範囲および量は、他の要素のいずれかについての範囲または量と一緒に使用することができる。本明細書において使用する場合、「から本質的になる」という表現は、想定している組成物の基礎的および新規な特徴に実質的に影響しない物質を含むことを許容する。本明細書に記載されている本発明の実施形態の全ては、拡張可能な包括的観点 (すなわち、「を含む」という言葉を使用)、ならびに閉じられた排他的観点 (すなわち、「からなる」という言葉を使用) の両方から意図され、かつこれらの両方から読み取られ得る。本明細書において使用する場合、括弧は、1) モノマー (複数可) が1つまたは複数のモノマーを意味し、または (メタ) アクリレートがメタクリレートまたはアクリレートを意味するように、何かが任意選択で存在し、2) 既に記述した用語を限定またはさらに定義し、あるいは3) より狭い実施形態を列挙することを示すために使用する。

30

40

#### 【0136】

特定の代表的な実施形態および詳細を本発明を例示する目的のために示してきたが、本

50



発明の範囲から逸脱することなくこの中に様々な変更および修正を加えることができることは当業者には明らかである。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2015/044224

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G18/60 C09D11/30 C08G18/08 C08G18/75 C08G18/38  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 2014/126741 A2 (LUBRIZOL ADVANCED MAT INC [US]) 21 August 2014 (2014-08-21) paragraphs [0001], [0017] - [0102]; claims; examples -----	1-9, 11-21
X	WO 2009/137747 A1 (DU PONT [US]; LI XIAOQING [US]; BERGE CHARLES T [US]) 12 November 2009 (2009-11-12) page 1, line 7 - page 16, line 33 page 17, lines 10-26 page 18, line 3 - page 28, line 19; claims -----	1-24



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family 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 application or patent 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

7 October 2015

Date of mailing of the international search report

18/01/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Otegui Rebollo, Juan

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**International application No.  
PCT/US2015/044224**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
  
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-24(partially)

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US2015/044224

**FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210**

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-24(partially)

An ink comprising a binder dispersed in aqueous media and optional pigment, optional filler, and optional dye; wherein at least 20 wt. % of said binder is characterized as amide repeat units having amide linkages at one or more ends of each repeat unit, said repeat units being derived from amide condensation or ring opening polymerization of monomers selected from dicarboxylic acid, lactam, aminocarboxylic acid, and diamine monomers, and wherein at least 5 wt. % of said binder is repeat units characterized as repeat units derived from polyisocyanates reacted with hydroxyl or amine groups, which results in the isocyanate groups initially at two or more ends of each polyisocyanates being part of a urethane or urea linkage. A process for ink jet printing and an ink jet printed image.

---

2. claims: 1-24(partially)

A substrate pretreatment comprising a binder dispersed in aqueous media and optional pigment, optional filler, and optional dye; wherein at least 20 wt. % of said binder is characterized as amide repeat units having amide linkages at one or more ends of each repeat unit, said repeat units being derived from amide condensation or ring opening polymerization of monomers selected from dicarboxylic acid, lactam, aminocarboxylic acid, and diamine monomers, and wherein at least 5 wt. % of said binder is repeat units characterized as repeat units derived from polyisocyanates reacted with hydroxyl or amine groups, which results in the isocyanate groups initially at two or more ends of each polyisocyanates being part of a urethane or urea linkage. A process for ink jet printing and an ink jet printed image.

---

3. claims: 1-24(partially)

An ink receptive coating comprising a binder dispersed in aqueous media and optional pigment, optional filler, and optional dye; wherein at least 20 wt. % of said binder is characterized as amide repeat units having amide linkages at one or more ends of each repeat unit, said repeat units being derived from amide condensation or ring opening polymerization of monomers selected from dicarboxylic acid, lactam, aminocarboxylic acid, and diamine monomers, and wherein at least 5 wt. % of said binder is repeat units characterized as repeat units derived from polyisocyanates reacted with hydroxyl or amine groups, which results in the isocyanate groups initially at two or more ends of each polyisocyanates being part of a urethane or urea linkage. A process for ink jet printing and an ink jet printed image.

International Application No. PCT/US2015/044224

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

---

## 4. claims: 1-24(partially)

An overprint varnish comprising a binder dispersed in aqueous media and optional pigment, optional filler, and optional dye; wherein at least 20 wt. % of said binder is characterized as amide repeat units having amide linkages at one or more ends of each repeat unit, said repeat units being derived from amide condensation or ring opening polymerization of monomers selected from dicarboxylic acid, lactam, aminocarboxylic acid, and diamine monomers, and wherein at least 5 wt. % of said binder is repeat units characterized as repeat units derived from polyisocyanates reacted with hydroxyl or amine groups, which results in the isocyanate groups initially at two or more ends of each polyisocyanates being part of a urethane or urea linkage. A process for ink jet printing and an ink jet printed image.

---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2015/044224

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2014126741 A2	21-08-2014	CA 2900317 A1 CN 105121491 A EP 2956495 A2 KR 20150127097 A WO 2014126741 A2	21-08-2014 02-12-2015 23-12-2015 16-11-2015 21-08-2014
WO 2009137747 A1	12-11-2009	US 2009306285 A1 US 2011018928 A1 WO 2009137747 A1	10-12-2009 27-01-2011 12-11-2009

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 ナグベカー, デーヴダット エス.

アメリカ合衆国 オハイオ 44147, ブロードビュー ハイ츠, オーチャード レーン  
1006

(72)発明者 シュローダー, カート

アメリカ合衆国 オハイオ 44141-3247, クリーブランド, ブレックスビル ロード  
9911

(72)発明者 ポーラーマディー, ナサー

アメリカ合衆国 オハイオ 44141-3247, クリーブランド, ブレックスビル ロード  
9911

(72)発明者 パン, ユン-ロン

アメリカ合衆国 オハイオ 44141-3247, クリーブランド, ブレックスビル ロード  
9911

F ターム(参考) 4J001 DA01 DB01 DB03 EB09 EC14 ED63 FB06 FC03 GA01 GA13  
GB02 GB03 JA17 JA20  
4J034 BA03 BA08 CA02 CA04 CA13 CA15 CA17 CA22 CA31 CB03  
CB04 CB07 CB08 CC03 CC12 CC30 CC35 CC52 CC61 CC65  
CD01 CE03 DA01 DA03 DA05 DB01 DB04 DB07 DL01 DL02  
DL03 DL04 HA01 HA07 HC03 HC13 HC17 HC22 HC24 HC37  
HC46 HC52 HC61 HC64 HC67 HC71 HC73 HD00 JA02 JA13  
JA42 KA01 KB01 KB02 KC17 KD02 KE02 MA11 MA12 QA02  
QA03 QA05 QA07 QB12 QB17 QC05 RA07  
4J039 AE08 BE01 BE02 BE12 BE33 CA06 DA02 EA44 EA46 FA03  
GA24