

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6709538号
(P6709538)

(45) 発行日 令和2年6月17日(2020.6.17)

(24) 登録日 令和2年5月27日(2020.5.27)

(51) Int.Cl.

F 1

B44C 1/17 (2006.01)B 4 4 C 1/17
B 32 B 27/30 (2006.01)

B 3 2 B 27/30

A
A

請求項の数 5 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2016-106600 (P2016-106600)
 (22) 出願日 平成28年5月27日 (2016.5.27)
 (65) 公開番号 特開2016-221968 (P2016-221968A)
 (43) 公開日 平成28年12月28日 (2016.12.28)
 審査請求日 平成31年3月12日 (2019.3.12)
 (31) 優先権主張番号 特願2015-108509 (P2015-108509)
 (32) 優先日 平成27年5月28日 (2015.5.28)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
日本国 (JP)

(73) 特許権者 000002897
大日本印刷株式会社
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 (74) 代理人 100091982
弁理士 永井 浩之
 (74) 代理人 100091487
弁理士 中村 行孝
 (74) 代理人 100082991
弁理士 佐藤 泰和
 (74) 代理人 100105153
弁理士 朝倉 悟
 (74) 代理人 100120617
弁理士 浅野 真理
 (74) 代理人 100187207
弁理士 末盛 崇明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 転写箔

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材と、前記基材と剥離可能に設けられた保護層とを備えた転写箔であって、
 前記保護層が、活性光線硬化樹脂を含み、
 前記活性光線硬化樹脂が、重合成分として、水酸基含有(メタ)アクリレート化合物を
 含み、前記水酸基含有(メタ)アクリレート化合物の水酸基価が、20 mg KOH / g 以上、
 120 mg KOH / g 以下であり、

前記保護層が、フィラーを含み、

前記フィラーの体積平均粒子径が、10 nm 以上、50 nm 以下であることを特徴とする、転写箔。

【請求項 2】

前記保護層上に接着層をさらに備える、請求項 1 に記載の転写箔。

【請求項 3】

前記接着層が、受容層としての機能を有する、請求項 2 に記載の転写箔。

【請求項 4】

前記接着層が、シリコーンを含む、請求項 2 または 3 に記載の転写箔。

【請求項 5】

前記基材と、前記保護層との間に離型層を備える、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の転写箔。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】**【0001】**

本発明は転写箔に関し、より詳細には、転写性が良好であるとともに、被転写体表面に十分な耐久性能を付与することができる転写箔に関する。

【背景技術】**【0002】**

身分証明書などのIDカードや銀行のキャッシュカードなどのICカードは、表面に顔写真や住所、氏名などの個別情報が記録されており、その内容が偽造、変造されないようにセキュリティー処理が施されている。例えば、ICカード表面にホログラムを設けたものが広く流通している。このようなICカードの表面には、記録した情報やホログラムを保護するため、転写箔を用いて、保護層を含む転写層が設けられている。10

【0003】

転写箔は、基材上に転写可能な保護層などを含む転写層を設けた構成を有するものであり、ICカードなどの被転写体の表面に、転写層を転写することにより、被転写体表面に、耐溶剤性、耐摩耗性などの耐久性を付与できるものである。このような転写箔には、尾引やバリなどの転写不良を生じることのない高い転写性が要求される。例えば、特開2013-111942号公報（特許文献1）には、無機粒子と、多官能イソシアネートとを含むインキ組成物から形成されるハードコート層を有する熱転写箔が開示されている。しかしながら、この熱転写箔からハードコート層などを被転写体に転写する際の転写性および加飾成形品、すなわち印画物などの耐久性には改善の余地があった。20

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】****【特許文献1】特開2013-111942号公報****【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

本発明はこのような状況に鑑みてなされたものであり、保護層などを被転写体へ転写する際の転写性が良好であり、かつ耐久性の高い印画物を簡単に得ることができる転写箔を提供することを主たる課題とする。30

【課題を解決するための手段】**【0006】**

本発明による転写箔は、基材と、前記基材と剥離可能に設けられた保護層とを備えた転写箔であって、

前記保護層が、活性光線硬化樹脂を含み、

前記活性光線硬化樹脂が、重合成分として、水酸基含有（メタ）アクリレート化合物を含み、

前記水酸基含有（メタ）アクリレート化合物の水酸基価が、20mgKOH/g以上、120mgKOH/g以下であることを特徴とする、転写箔が提供される。

【0007】

本発明の態様においては、前記保護層が、フィラーを含み、前記フィラーの体積平均粒子径が、10nm以上、100nm以下であることが好ましい。

【0008】

本発明の態様においては、保護層上に接着層をさらに備えることが好ましい。

【0009】

本発明の態様においては、前記接着層が、受容層としての機能を有することが好ましい。

【0010】

本発明の態様においては、前記基材と、前記保護層との間に離型層を備えることが好ましい。50

【0011】

本発明の態様においては、前記接着層が、シリコーンを含むことが好ましい。

【発明の効果】**【0012】**

本発明によれば、転写箔が、基材と、前記基材と剥離可能に設けられた保護層とを備え、前記保護層が、活性光線硬化樹脂を含み、前記活性光線硬化樹脂が、重合成分として、水酸基含有(メタ)アクリレート化合物を含み、前記水酸基含有(メタ)アクリレート化合物の水酸基価が、20mg KOH/g以上、120mg KOH/g以下であることにより透明性および耐水性を維持しつつ、被転写体表面に十分な耐摩耗性能および耐溶剤性能などの耐久性能を付与することができ、かつ転写箔を転写不良が生じることなく転写することができる。 10

【図面の簡単な説明】**【0013】**

【図1】本発明の一実施形態による転写箔の断面模式図である。

【図2】本発明の一実施形態による転写箔の断面模式図である。

【図3】本発明の一実施形態による転写箔の断面模式図である。

【図4】本発明の一実施形態による転写箔の断面模式図である。

【図5】本発明の一実施形態による転写箔の断面模式図である。

【発明を実施するための形態】**【0014】**

20

<定義>

本明細書において、配合を示す「部」、「%」、「比」などは特に断らない限り質量基準である。また、活性光線硬化性樹脂とは活性光線を照射する前の前駆体または組成物を意味し、活性光線を照射して活性光線硬化性樹脂を硬化させたものを活性光線硬化樹脂というものとする。

【0015】

また、本明細書において、活性光線とは、活性光線硬化性樹脂に対して化学的に作用させて重合を促進せしめる放射線を意味し、具体的には、可視光線、紫外線、X線、電子線、
線、
線、
線などを意味する。

【0016】

30

<転写箔>

本発明の実施の形態を、図面を参照しながら詳細に説明する。図1及び図2は、本発明の一実施形態による転写箔の断面模式図を示したものである。本発明による転写箔は、基材10と、基材10上に剥離可能に設けられた保護層20とを備えている(図1参照)。このような転写箔1を用いて被転写体(図示せず)へ転写層40を転写すると、保護層20が転写層40として、被転写体へ転写される。また、保護層20上には、接着層30が設けられていてもよい(図1参照)。また、基材10から保護層20が剥離して転写層40が被転写体へ転写され易いように、基材10と保護層20との間に離型層50が設けられていてもよい(図2参照)。また、保護層20と接着層30との間に中間層60が設けられていてもよい(図3参照)。さらに、転写箔には、受容層70が、保護層20または中間層60と接着層30との間に設けられていてもよい(図4および図5参照)。さらに、基材10と離型層50との間にアンカー層が設けられていてもよい(図示しない)。なお、後述するように、所望により設けられる接着層は、その構成を調整することにより受容層としての役割を果たすこともできる。以下、本発明による転写箔を構成する各層について、説明する。 40

【0017】**<基材>**

基材としては、転写箔から転写層を被転写体へ転写する際の熱エネルギー(例えば、サーマルヘッドの熱)に耐え得る耐熱性を有し、転写層を支持できる機械的強度や耐溶剤性を有しているものであれば、特に制限なく使用することができる。例えば、ポリエチレン

50

テレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート - イソフタレート共重合体、テレフタル酸 - シクロヘキサンジメタノール - エチレングリコール共重合体、ポリエチレンテレフタレート / ポリエチレンナフタレートの共押し出しフィルムなどのポリエステル系樹脂、ナイロン 6、ナイロン 66 などのポリアミド系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルベンテンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニルなどのビニル系樹脂、ポリアクリレート、ポリメタアクリレート、ポリメチルメタアクリレートなどのアクリル系樹脂、ポリイミド、ポリエーテルイミドなどのイミド系樹脂、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリアラミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルニトリル、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルサルファイト、ポリカーボネートなどのエンジニアリング樹脂、ポリスチレン、高衝撃性ポリスチレン、A S 樹脂（アクリロニトリル - スチレン共重合体）、A B S 樹脂（アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン共重合体）などのスチレン系樹脂、セロファン、セルロースアセテート、ニトロセルロースなどのセルロース系フィルムなどが挙げられる。

【0018】

基材は、上記した樹脂を主成分とする共重合樹脂若しくは混合体（アロイを含む）、または複数層からなる積層体であっても良い。また、基材は、延伸フィルムであっても、未延伸フィルムであってもよいが、強度を向上させる目的で、一軸方向または二軸方向に延伸されたフィルムを使用することが好ましい。基材は、これら樹脂の少なくとも 1 層からなるフィルム、シート、ボード状として使用する。上記した樹脂からなる基材の中でも、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系のフィルムは、耐熱性、機械的強度に優れるため好適に使用され、この中でもポリエチレンテレフタレートフィルムがより好ましい。

【0019】

また、ブロッキング防止のために、必要に応じて基材表面に凹凸を付与することができる。基材に凹凸を形成する手段としては、マット剤練り込み加工、サンドblast加工、ヘアライン加工、マットコーティング処理、およびケミカルエッチング処理などが挙げられる。マットコーティング処理を行う場合、架橋アクリル系樹脂や架橋スチレン系樹脂などの有機物、および二酸化ケイ素、酸化亜鉛、二酸化チタンなどの無機物を使用することができる。

【0020】

基材は、厚みが 0.5 μm 以上、50 μm 以下であり、より好ましくは 4 μm 以上、20 μm 以下のものを好適に使用することができる。基材の厚みが上記数値範囲内であれば、高い機械的強度および転写性を実現することができる。

【0021】

基材には、後記するように、その表面に離型層を設けることができるため、予め、離型層を設ける面に、コロナ放電処理、プラズマ処理、オゾン処理、フレーム処理、プライマー（アンカーコート、接着促進剤、易接着剤とも呼ばれる）塗布処理、予熱処理、除塵埃処理、蒸着処理、アルカリ処理、帯電防止層付与などの易接着処理を行ってもよい。また、基材には、必要に応じて、充填剤、可塑剤、着色剤、帯電防止剤などの添加剤を加えても良い。

【0022】

<保護層>

次に、転写層を構成する保護層について説明する。

保護層は、活性光線硬化樹脂を含んでなり、被転写体表面の保護を担うものである。

【0023】

活性光線硬化樹脂は、重合成分として、分子中に（メタ）アクリロイル基および（メタ）アクリロイルオキシ基などの重合性不飽和結合、またはエポキシ基を有するポリマー、プレポリマー、オリゴマーおよび / またはモノマーを適宜混合した組成物などを含む。

【0024】

10

20

30

40

50

保護層を形成する活性光線硬化樹脂は、重合成分として、水酸基含有(メタ)アクリレート化合物を含む。水酸基含有(メタ)アクリレート化合物としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-メチル-3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、1,1-ジメチル-3-ブチル(メタ)アクリレート、1,3-ジメチル-3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2,2,4-トリメチル-3-ヒドロキシベンチル(メタ)アクリレート、2-エチル-3-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール-プロピレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、N-メチロールアクリルアミド、アリルアルコール、メタリルアルコール、ペンタエリスリトール(メタ)アクリレート、アルコキシ化ペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレートジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート、アルコキシ化ジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。保護層には、これら水酸基含有(メタ)アクリレート化合物が、1種または2種以上含まれていてもよい。
10

【0025】

水酸基含有(メタ)アクリレート化合物の水酸基価は、20mg KOH/g以上、120mg KOH/g以下であり、30mg KOH/g以上、110mg KOH/g以下であることがより好ましく、35mg KOH/g以上、100mg KOH/g以下であることがさらに好ましい。保護層に含まれる水酸基含有(メタ)アクリレート化合物の水酸基価が、上記数値範囲内であれば、保護層の透明性および耐水性を維持しつつ、転写箔の転写性およびこれを用いて得られる印画物の耐摩耗性を向上させることができる。なお、本明細書において、水酸基含有(メタ)アクリレート化合物の水酸基価とは、水酸基含有(メタ)アクリレート化合物1g中に含まれる水酸基をアセチル化するために要する水酸化カリウムのmg数を意味する。また、水酸基価はJIS-K-1557-1(2007年発行)に準拠した方法で測定することができる。また、本発明において、(メタ)アクリレート化合物が有する水酸基には、エステル化反応などにより(メタ)アクリレート化合物を生成する際に、未反応であった水酸基も含まれる。例えば、特許第2686824号公報に開示されるようにジペンタエリスリトールポリアクリレートは、ジペンタエリスリトールと、アクリル酸とをエステル化反応させることにより得ることができるが、この際、得られたジペンタエリスリトールポリアクリレートは、未反応のジペンタエリスリトール由来水酸基を有する。この水酸基も本明細書においては、(メタ)アクリレート化合物が有する水酸基に含まれる。
20
30

【0026】

また、水酸基含有(メタ)アクリレート化合物の質量平均分子量は200以上、500以下の範囲が好ましい。水酸基含有(メタ)アクリレート化合物の質量平均分子量が上記数値範囲内にあれば、保護層の耐摩耗性を向上させることができる。なお、本発明において「質量平均分子量」とは、ポリスチレンを標準物質としてゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した値を意味し、JIS-K-7252-1(2008年発行)に準拠した方法で測定することができる。
40

【0027】

また、水酸基含有(メタ)アクリレート化合物は、保護層の固形分総量に対し、10質量%以上、70質量%以下含有されていることが好ましく、さらに好ましくは20質量%以上、50質量%以下である。水酸基含有(メタ)アクリレート化合物の含有量が上記数値範囲内であれば被転写体への転写性とそれを用いて得られる印画物の耐摩耗性が向上できる。

【0028】

また、保護層は、重合成分として、不飽和結合含有(メタ)アクリレート共重合体を含んでいてもよい。不飽和結合含有(メタ)アクリレート共重合体としては、例え
50

ピン酸、トリメリット酸、マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、ハイミック酸、マロン酸、コハク酸、イタコン酸、ピロメリット酸、フマル酸、グルタル酸、ピメリン酸、セバシン酸、ドデカン酸、テトラヒドロフタル酸などの多塩基酸と、エチレングリコール、プロピレングルコール、ジエチレングリコール、プロピレンオキサイド、1,4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1,6-ヘキサンジオール、1,2,6-ヘキサントリオールなどの多価のアルコールの結合で得られるポリエステルに(メタ)アクリル酸を導入したポリエステル(メタ)アクリレート類、エチレングリコール・アジピン酸・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコール・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルフタリルメタクリレート・キシレンジイソシアネート、1,2-ポリブタジエングリコール・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート、トリメチロールプロパン・プロピレングリコール・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレートのように、ウレタン樹脂に(メタ)アクリル酸を導入したウレタン(メタ)アクリレート類、例えば、ビスフェノールA・エピクロルヒドリン・(メタ)アクリル酸、フェノールノボラック・エピクロルヒドリン・(メタ)アクリル酸のようにエポキシ樹脂に(メタ)アクリル酸を導入したエポキシ(メタ)アクリレート類、メラミン(メタ)アクリレート類およびトリアジン(メタ)アクリレート類等が挙げられる。
10

【0029】

20

保護層は、重合成分として、不飽和結合含有アクリル共重合体以外にも以下のようなプレポリマー、オリゴマーおよび/またはモノマーを含んでいてもよい。

【0030】

プレポリマーとしては、例えば、ポリシロキサン(メタ)アクリレート、ポリシロキサン・ジイソシアネート・2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどのシリコーン樹脂アクリレート類、その他、油変性アルキッド樹脂に(メタ)アクリロイル基を導入したアルキッド変性(メタ)アクリレート類、スピラン樹脂アクリレート類などが挙げられる。
。

【0031】

30

モノマーまたはオリゴマーとしては、一般的に活性光線重合性モノマー・オリゴマーとして知られている、例えば、エチレン性の二重結合を有するアクリル酸エステル化合物やメタクリル酸エステル化合物等が挙げられ、これら化合物は、少なくともメタクリロイル基またはアクリロイル基を有している。例えば、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、グリセロールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシヘキサノリドアクリレート、1,3-ジオキサンアルコールの-カプロラクトン付加物のアクリレート、1,3-ジオキソランアクリレートなどの单官能アクリル酸エステル類、あるいはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル、例えば、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングルコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ハイドロキノンジアクリレート、レゾルシンジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ヒドロキシピバリニ酸ネオペンチルグリコールのジアクリレート、ネオペンチルグリコールアジペートのジアクリレート、ヒドロキシピバリニ酸ネオペンチルグリコールの-カプロラクトン付加物のジアクリレート、2-(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-5-ヒドロキシメチル-5-エチル-1,3-ジオキサンジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールアクリレート、トリシクロデカンジメチロールアクリレートの-カプロラクトン付加物、1,6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテルのジアクリレートなどの2官能アクリル酸エステル類、あるいはこれ
40

50

らのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル、例えばトリメチロールブロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトルトリアクリレート、ペンタエリスリトルテトラアクリレート、ジペンタエリスリトルテトラアクリレート、ジペンタエリスリトルペンタアクリレート、ジペンタエリスリトルヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトルヘキサアクリレートの - カプロラクトン付加物、ピロガロールトリアクリレート、プロピオン酸・ジペンタエリスリトルトリアクリレート、プロピオン酸・ジベンタエリスリトルテトラアクリレート、ヒドロキシビバリルアルデヒド変性ジメチロールブロパントリアクリレートなどの多官能アクリル酸エステル酸、あるいはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル、ホスファゼンモノマー、トリエチレングリコール、イソシアヌール酸 EO 变性ジアクリレート、イソシアヌール酸 EO 变性トリアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、トリメチロールブロパンアクリル酸安息香酸エステル、アルキレングリコールタイプアクリル酸变性アクリレート、变性ウレタンアクリレートなどが挙げられる。

【0032】

また、保護層は、フィラーを含むことが好ましい。フィラーとしては、有機フィラー、無機フィラーおよび有機・無機のハイブリッド型のフィラーが挙げられる。また、フィラーは、粉体であっても、ゾル状のものであってもよい。高い硬度を有し、耐スクラッチ性を向上させることができるために、上記したフィラーの中でも無機粒子が好ましい。

【0033】

保護層に含有されるフィラーは、平均粒子径が 10 nm 以上、100 nm 以下であることが好ましく、10 nm 以上、50 nm 以下であることがさらに好ましい。フィラーの平均粒子径が上記範囲内であれば、保護層の透明性を維持することができるとともに、フィラーの分散性の低下を防止することができ、保護層塗工液の安定性を維持することができる。なお、本発明において、「平均粒子径」とは、体積平均粒子径を意味し、粒度分布・粒径分布測定装置（例えば、ナノトラック粒度分布測定装置、日機装（株）製など）を用いて、JIS-Z-8819-2（2001年発行）に準拠して測定することができる。

【0034】

無機粒子としては、例えば、シリカ粒子（コロダイルシリカ、ヒュームドシリカ、沈降性シリカなど）、アルミナ粒子、ジルコニア粒子、チタニア粒子、酸化亜鉛粒子などの金属酸化物粒子が挙げられ、高硬度性および耐摩耗性向上という観点から、シリカ粒子を用いることが好ましい。また、無機粒子は、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤などを用いて表面処理が施されたものであることが好ましい。

【0035】

上記フィラーは、保護層の固形分総量に対し、5 質量 % 以上、60 質量 % 以下含まれていることが好ましく、10 質量 % 以上、50 質量 % 以下含まれていることがさらに好ましい。フィラーの含有量が上記数値範囲内であることにより、転写箔の転写性およびこの転写箔を用いて得られる印画物の耐摩耗性を向上させることができるとともに、保護層がもろくなり、ひび割れなどの欠陥が生じてしまうのを防止することができる。

【0036】

また、保護層の厚みは、1 μm 以上、20 μm 以下であることが好ましく、1 μm 以上、8 μm 以下であることがより好ましい。保護層の厚みが上記数値範囲内であることにより、転写不良を防止しつつ、高い耐久性を付与することができる。

【0037】

保護層は、上記したような活性光線硬化性樹脂およびフィラーを含む塗工液を、ロールコート、リバースロールコート、グラビアコート、リバースグラビアコート、バーコート、ロッドコートなどの公知の手段により、基材または後述する離型層上に塗布して塗膜を

10

20

30

40

50

形成させ、活性光線により、上記した、重合可能な共重合体などの重合成分を、架橋・硬化させることにより形成することができる。例えば、紫外線の照射は、従来公知の紫外線照射装置を用いることができ、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ、無電極紫外線ランプ、LEDなど、種々のものを制限なく使用することができる。また、電子線の照射は、100 keV以上、300 keV以下のエネルギーで電子線を照射する高エネルギー型電子線照射装置や100 keV以下のエネルギーで電子線を照射する低エネルギー型電子線照射装置のいずれを用いてもよく、また、照射方式も、走査型やカーテン型いずれの方式の照射装置であってもよい。

【0038】

<接着層>

10

次に、本発明による転写箔が所望により備える接着層について説明する。

接着層は、転写箔の表面に位置するように設けられ、転写層と、被転写体との接着性を向上させるものである。さらに、この接着層は、熱転写によって、色材層を有する熱転写シートから熱転写法によって画像が形成される、受容層としての機能を果たすものであっても良い。そして、画像が形成された転写箔の転写層は、被転写体に転写され、その結果、印画物が形成される。

【0039】

接着層を形成するための材料としては、熱で溶融または軟化して接着する熱接着型接着剤が挙げられ、具体的には、アイオノマー樹脂、酸変性ポリオレフィン系樹脂、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ビニル系樹脂、アクリル系・メタクリル系などの(メタ)アクリル系樹脂、アクリル酸エステル系樹脂、マレイン酸樹脂、ブチラール系樹脂、アルキッド樹脂、ポリエチレンオキサイド樹脂、フェノール系樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、メラミン-アルキッド樹脂、セルロース系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリビニールエーテル樹脂、シリコーン樹脂、ゴム系樹脂などが挙げられる。これらの樹脂を単独または複数を組み合せて使用する。これらの中でも、接着力などの点で、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ブチラール系樹脂、ポリエステル系樹脂が好ましい。より好ましくは、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、エチレン-(メタ)エチルアクリレート共重合体、アクリル酸エステル共重合体である。

【0040】

20

また、接着層が、受容層としての機能を果たすものとする場合、昇華性染料または熱溶融性インキなどの熱移行性の色材を受容し易い従来公知の樹脂を使用することが好ましい。例えば、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニルもしくはポリ塩化ビニリデンなどのハロゲン化樹脂、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル系重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体もしくはポリアクリル酸エステルなどのビニル系樹脂、ポリエチレンテレフタレートもしくはポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、エチレンもしくはプロピレンなどのオレフィンと他のビニルポリマーとの共重合体系樹脂、アイオノマーもしくはセルロースジアスターなど、セラゼなどのセルロース系樹脂、ポリカーボネートなどが挙げられ、これらの中でも、塩化ビニル-酢酸ビニル系重合体、またはポリ塩化ビニル樹脂が好ましく、塩化ビニル-酢酸ビニル系重合体が特に好ましい。

40

【0041】

接着層における上記樹脂の含有量は、接着層の固形分総量に対し、30質量%以上、100質量%以下であることが好ましく、50質量%以上、100質量%以下であることがさらに好ましい。接着層における樹脂の含有量が上記数値範囲内であることにより、被転写体への転写性を向上させることができるとともに、昇華性染料または熱溶融性インキなどの熱移行性の色材に対する受容性を向上させることができる。

【0042】

また、接着層は、シリコーンを含むことが好ましい。本明細書において、シリコーンには、変性シリコーン樹脂および変性シリコーンオイルが含まれる。変性シリコーン樹脂と

50

しては、例えば、エポキシ変性シリコーン樹脂、モノアミン変性シリコーン樹脂、ジアミン変性シリコーン樹脂、メルカプト変性シリコーン樹脂などが挙げられる。変性シリコーンオイルとしては、例えば、エポキシ変性シリコーンオイル、モノアミン変性シリコーンオイル、ジアミン変性シリコーンオイル、メルカプト変性シリコーンオイルなどが挙げられる。接着層がシリコーンを含むことにより、色材層を有する熱転写シートとの離型性を向上することができる。

【0043】

接着層における上記シリコーンの含有量は、接着層の固形分総量に対し、0.1質量%以上、30質量%以下であることが好ましく、1質量%以上、20質量%以下であることがさらに好ましい。接着層におけるシリコーンの含有量が上記数値範囲内であることにより、色材層を有する熱転写シートとの離型性と被転写体へ転写性が両立できる。10

【0044】

通常、接着層の厚さは、0.1μm以上、10μm以下の範囲内であることが好ましく、0.3μm以上、3μm以下の範囲内であることがより好ましい。

【0045】

接着層は、上述の材料の中から選択された単独または複数の材料、および必要に応じて加える各種添加剤などを、水または有機溶剤などの適当な溶剤に溶解または分散させて接着層用塗工液を調製し、これをグラビア印刷法、スクリーン印刷法またはグラビア版を用いたリバースコーティング法などの手段により、塗布、乾燥して形成することができる。20

【0046】

<離型層>

次に、本発明による転写箔が所望により備える離型層について説明する。

離型層は、基材上に設けられ、離型層上に設けられる転写層を、転写箔から剥離して被転写体へ転写させるための層である。なお、転写層を転写箔から剥離する際、離型層は基材側に留まる。

【0047】

離型層に用いられる樹脂としては、例えば、メラミン系樹脂、シリコーン、フッ素系樹脂、セルロース系樹脂、尿素系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、繊維素系樹脂などが挙げられる。これらの中で、転写箔に対し、基材と転写層との適度な接着力を付与することができることから、メラミン系樹脂が好ましい。30

【0048】

通常、離型層の厚さは、0.1μm以上、5μm以下の範囲内であることが好ましく、0.5μm以上、2μm以下の範囲内であることがより好ましい。

【0049】

離型層は、上述の樹脂を溶媒へ分散または溶解して、ロールコート、グラビアコートなどの公知のコーティング方法で、塗布し乾燥して、100以上、200以下程度の温度で焼き付けることにより形成することができる。

【0050】

<中間層>

次に、本発明による転写箔が所望により備える中間層について説明する。

中間層は、保護層上に設けられる。また、中間層は、熱可塑性樹脂と、イソシアネート化合物とを含むことが好ましい。熱可塑性樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体およびポリビニルブチラール樹脂などが挙げられる。これらの中でも、ポリエステル樹脂および塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体が好ましく、ポリエステル樹脂および塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体を併用することがより好ましい。ポリエステル樹脂および塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体を併用する場合、これらの配合比（ポリエステル樹脂／塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体）は、質量基準で、1/40以上、30以下であることが好ましく、1/30以上、20以下であることがより好ましく、1/25以上、15以下であることがさらに好ましく、1/2以上、6以下であることが最も好ま4050

しい。また、中間層における熱可塑性樹脂の含有量は、中間層の固形分総量に対し、50質量%以上、90質量%以下であることが好ましく、60質量%以上、90質量%以下であることがさらに好ましい。熱可塑性樹脂の含有量が上記数値範囲内であることにより被転写体または接着層との接着性をより高めることができる。

【0051】

イソシアネート化合物としては、分子内に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物が好ましい。例えば、キシレンジイソシアネート、パラフェニレンジイソシアネート、1-クロロ-2,4-フェニルジイソシアネート、2-クロロ-1,4-フェニルジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、*trans*-シクロヘキサン、1,4-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネートおよび4,4',4'''-トリメチル-3,3',2'-トリイソシアネート-2,4,6-トリフェニルシアヌレートなどを挙げができる。中間層におけるイソシアネート化合物の含有量は、中間層の固形分総量に対し、10質量%以上、50質量%以下であることが好ましく、10質量%以上、40質量%以下であることがさらに好ましい。イソシアネート化合物の含有量が上記数値範囲内であることにより接着層または受容層との接着性をより高めることができる。10

【0052】

通常、中間層の厚さは、0.05μm以上、3μm以下の範囲内であることが好ましく、0.5μm以上、1.5μm以下の範囲内であることがより好ましい。20

【0053】

中間層は、上記熱可塑性樹脂およびイソシアネート化合物のほかに、マイクロシリカやポリエチレンワックスなどを含んでいてもよい。

【0054】

<受容層>

次に、本発明による転写箔が所望により備える受容層について説明する。

上述の通り、接着層は、その構成を調整することにより、受容層としての役割を果たすが、転写箔は、受容層を備えていてもよい。この場合、受容層は、保護層または中間層上に設けられ、この受容層上には、熱転写によって、色材層を有する熱転写シートから熱転写法によって画像が形成される。そして、画像が形成された転写箔の転写層は、被転写体に転写され、その結果、印画物が形成される。また、所望により、この受容層上に接着層が設けられる。30

【0055】

受容層を形成するための材料としては、昇華性染料または熱溶融性インキなどの熱移行性の色材を受容し易い従来公知の樹脂材料を使用することができる。例えば、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニルもしくはポリ塩化ビニリデンなどのハロゲン化樹脂、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル系重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体もしくはポリアクリル酸エステルなどのビニル系樹脂、ポリエチレンテレフタレートもしくはポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、エチレンもしくはプロピレンなどのオレフィンと他のビニルポリマーとの共重合体系樹脂、アイオノマーもしくはセルロースジアスターゼなどのセルロース系樹脂、ポリカーボネートなどが挙げられ、これらの中でも、塩化ビニル-酢酸ビニル系重合体、またはポリ塩化ビニル樹脂が好ましく、塩化ビニル-酢酸ビニル系重合体が特に好ましい。40

【0056】

通常、受容層の厚さは、0.5μm以上、10μm以下の範囲内であることが好ましく、1μm以上、3μm以下の範囲内であることがより好ましい。

【0057】

受容層は、上述の材料の中から選択された単独または複数の材料、および必要に応じて50

加える各種添加剤などを、水または有機溶剤などの適当な溶剤に溶解または分散させて受容層用塗工液を調製し、これをグラビア印刷法、スクリーン印刷法またはグラビア版を用いたリバースコーティング法などの手段により、塗布、乾燥して形成することができる。

【0058】

<転写層の転写>

本発明による転写箔を用いて、被転写体上に転写層を転写する方法としては、公知の転写法でよく、例えば、熱刻印によるホットスタンプ（箔押）、熱ロールによる全面またはストライプ転写、サーマルヘッド（感熱印画ヘッド）によるサーマルプリンタ（熱転写プリンタともいう）などの公知の方法が適用できる。好ましくは、ホットスタンプである。

【0059】

被転写体としては、耐磨耗性や耐可塑剤性などの耐久性を必要とする用途であれば特に限定されず、例えば、天燃纖維紙、コート紙、トレーシングペーパー、転写時の熱で変形しないプラスチックフィルム、ガラス、金属、セラミックス、木材、布あるいは染料受容性のある媒体などいずれのものでもよい。また、ICカードなどは、通常意匠性やセキュリティー性が要求されるため、本発明による転写箔が受容層を備えていない場合、被転写体の転写層が転写される面には、印刷層やホログラム層などが設けられるのが一般的である。

10

【実施例】

【0060】

以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明がこれら実施例に限定されるものではない。

20

【0061】

(実施例1)

厚さ12μmのポリエチレンテレフタレート(PE T)フィルムの一方面にメラミン系樹脂の離型層が塗布されたフィルムを基材として用い、その離型層上に、下記の組成からなる保護層塗工液をグラビアコーティングにより、乾燥後の厚みが6μmになるように塗布し乾燥させた後に、UV露光器(Fusion UV、F600V、LH10ランプ、Hバルブ、反射鏡はコールドタイプ)を用いて紫外線を照射し、保護層を形成した。

<保護層塗工液組成A>

・水酸基含有(メタ)アクリレート化合物 (50mg KOH/g、新中村化学工業(株)製、商品名: NKエステルA-9550)	50部	30
・不飽和結合含有アクリル共重合体 (新中村化学工業(株)製、商品名: NKエステルC24T)	5部	
・光重合開始剤 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製、商品名: イルガキュア907)	5部	
・フィラー(シリカ) (体積平均粒子径12nm、日産化学工業(株)製、商品名: M E K - A C 2 1 4 0 Z)	40部	
・トルエン	200部	
・M E K(メチルエチルケトン)	200部	40

【0062】

続いて、上記のようにして形成した保護層上に、下記組成からなる接着層塗工液をグラビアコーティングにより、乾燥後の厚みが2μmになるように塗布、乾燥して接着層を形成し、転写箔を得た。なお、本実施例における接着層は、受容層としての役割も果たす。

<接着層塗工液組成A>

・塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 (日信化学工業(株)製、商品名: ソルバインCNL)	95部	
・エポキシ変性シリコーンオイル (信越化学工業(株)製、商品名: KP-1800U)	5部	
・トルエン	200部	50

・ M E K	2 0 0 部
【 0 0 6 3 】	
(実施例 2)	
実施例 1において、保護層塗工液の組成を以下に変更した以外は、実施例 1 と同様にして転写箔を作成した。	
<保護層塗工液組成 B >	
・ 水酸基含有(メタ)アクリレート化合物	5 0 部
(9 0 m g KOH / g 、新中村化学工業(株)製、商品名: N K エステル A - 9 5 7 0 W)	
・ 不飽和結合含有アクリル共重合体	5 部 10
(新中村化学工業(株)製、商品名: N K エステル C 2 4 T)	
・ 光重合開始剤	5 部
(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製、商品名: イルガキュア 9 0 7)	
・ フィラー(シリカ)	4 0 部
(体積平均粒子径 1 2 n m 、日産化学工業(株)製、商品名: M E K - A C 2 1 4 0 Z)	
・ トルエン	2 0 0 部
・ M E K	2 0 0 部
【 0 0 6 4 】	
(実施例 3)	
実施例 1において、保護層塗工液の組成を以下に変更した以外は、実施例 1 と同様にして転写箔を作成した。 20	
<保護層塗工液組成 C >	
・ 水酸基含有(メタ)アクリレート化合物	5 0 部
(1 0 7 m g KOH / g 、新中村化学工業(株)製、商品名: N K エステル A - T M M - 3 L)	
・ 不飽和結合含有アクリル共重合体	5 部
(新中村化学工業(株)製、商品名: N K エステル C 2 4 T)	
・ 光重合開始剤	5 部
(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製、商品名: イルガキュア 9 0 7)	
・ フィラー(シリカ)	4 0 部 30
(体積平均粒子径 1 2 n m 、日産化学工業(株)製、商品名: M E K - A C 2 1 4 0 Z)	
・ トルエン	2 0 0 部
・ M E K	2 0 0 部
【 0 0 6 5 】	
(実施例 4)	
実施例 1において、保護層塗工液の組成を以下に変更した以外は、実施例 1 と同様にして転写箔を作成した。	
<保護層塗工液組成 D >	
・ 水酸基含有(メタ)アクリレート化合物	5 0 部
(1 1 3 m g KOH / g 、新中村化学工業(株)製、商品名: N K エステル A - T M M - 3 L M - N)	40
・ 不飽和結合含有アクリル共重合体	5 部
(新中村化学工業(株)製、商品名: N K エステル C 2 4 T)	
・ 光重合開始剤	5 部
(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製、商品名: イルガキュア 9 0 7)	
・ フィラー(シリカ)	4 0 部
(体積平均粒子径 1 2 n m 、日産化学工業(株)製、商品名: M E K - A C 2 1 4 0 Z)	
・ トルエン	2 0 0 部
・ M E K	2 0 0 部
【 0 0 6 6 】	
	50

(実施例 5)

実施例 1において、接着層塗工液の組成を以下に変更した以外は、実施例 1と同様にして転写箔を作成した。

<接着層塗工液組成 B >

・塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体	1 0 0 部
(日信化学工業(株)製、商品名:ソルバインC N L)	
・トルエン	2 0 0 部
・M E K	2 0 0 部

【0067】

(実施例 6)

実施例 1に示した保護層塗工液を用いて保護層を形成後、保護層上に下記組成からなる中間層塗工液をグラビアコーティングにより、乾燥後の厚みが 1 μm になるように塗布、乾燥して中間層を形成し、実施例 1に示した接着層塗工液を用いて同様の方法で中間層上に接着層を形成した以外は実施例 1と同様にして転写箔を作成した。

<中間層塗工液組成 >

・ポリエステル樹脂	3 . 3 部
(東洋紡績(株)製、商品名:バイロン200)	
・塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体	2 . 7 部
(日信化学工業(株)製、商品名:ソルバインC N L)	
・イソシアネート硬化剤	1 . 5 部
(ザ・インクテック(株)製、商品名:X E L 硬化剤)	20
・トルエン	3 . 3 部
・M E K	6 . 7 部

【0068】

(実施例 7)

実施例 4において、保護層と、接着層との間に、実施例 6と同様にしてプライマー層を設けた以外は、実施例 4と同様にして転写箔を作製した。

【0069】

(比較例 1)

実施例 1において、保護層塗工液の組成を以下に変更した以外は、実施例 1と同様にして転写箔を作成した。

<保護層塗工液組成 F >

・水酸基含有(メタ)アクリレート化合物	5 0 部
(10mg KOH / g、新中村化学工業(株)製、商品名:N K エステルA - D P H)	
・不飽和結合含有アクリル共重合体	5 部
(新中村化学工業(株)製、商品名:N K エステルC 2 4 T)	
・光重合開始剤	5 部
(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製、商品名:イルガキュア907)	
・フィラー(シリカ)	4 0 部
(体積平均粒子径 12 nm、日産化学工業(株)製、商品名:M E K - A C 2 1 4 0 Z)	40
・トルエン	2 0 0 部
・M E K	2 0 0 部

【0070】

<転写箔の評価 >

下記材料組成のカード基材を被転写体とした。

<カード基材の組成 >

・ポリ塩化ビニルコンパウンド(重合度800)	1 0 0 部
(安定化剤などの添加剤を10%含有)	
・白色顔料(酸化チタン)	1 0 部
・可塑剤(フタル酸ジオクチル)	0 . 5 部

【0071】

HDP-600プリンタ（（株）HID Global製）を用いて、上記実施例1～7および比較例1の転写シートの接着層上に、イエロー染料層、マゼンタ染料層およびシアン染料層を備えるHDP-600用インクリボンを重ね合わせ、画像情報に従い、サーマルヘッドの熱により画像を形成させ、次いで、上記カード基材上に転写層を転写して印画物1～8を形成した。

【0072】

上記カード基材上に、イエロー染料層、マゼンタ染料層およびシアン染料層を備えるHDP-600用インクリボンを重ね合わせ、画像情報に従い、サーマルヘッドの熱により画像を形成させた。次いで、ヒートローラーにより、上記カード上に転写層を転写して印画物1'～8'を形成した。10

【0073】

<転写性試験>

上記転写条件にて、連続5枚の転写を行った後、カードの外観特性を目視にて評価した。評価基準は以下の通りとした。また、評価結果は、下記表1に示される通りであった。

A：5枚の印画物の中で、転写層が転写されていない領域がない。

B：5枚の印画物の中で、転写層が転写されていない領域がある。

【0074】

<透明性試験>

上記転写条件にて、連続5枚の転写を行った後、カードの外観特性を目視にて評価した。評価基準は以下の通りとした。また、評価結果は、下記表1に示される通りであった。20

A：画像にヘイズ感がほとんど見られない。

B：画像に僅かなヘイズ感が見られた。

C：画像にヘイズ感が見られた。

【0075】

<表面強度試験>

カード表面の転写層の耐摩耗性試験（Taber試験）を、ANSI-INCITS 22-2002、5.9 Surface Abrasionに準拠して、1500サイクル実施した。250サイクル毎に表面の状態を目視にて観察し、以下の評価基準で評価試験を行った（摩耗輪：CS-10F、荷重：500gf）。また、250サイクル毎に摩耗輪を研磨した。評価結果は表1に示される通りであった。30

A：1500サイクル実施後の画像が良好であった。

B：1000サイクル実施後の画像は良好であったが、1500サイクル実施後の画像は良好ではなかった。

C：500サイクル実施後の画像が良好ではなかったが、使用上問題がないレベルであった。

D：250サイクル実施後の画像が不良であった。

【0076】

<耐溶剤性試験>

実施例および比較例の転写シートを用いて形成させた印画物1～8'において、メチルエチルケトン（MEK）に浸した綿棒で30回往復した後の画像の状態を目視で確認し、以下の評価基準に基づいて耐溶剤性の評価を行った。また、評価結果は表1に示される通りであった。40

A：画像にダメージが見られない。

B：画像に僅かなダメージが見られるが、使用上問題のないレベルである。

C：使用上問題となる画像のダメージが見られる。

【0077】

【表1】

	表1 転写性試験	透明性試験	表面強度試験	耐溶剤性試験
実施例1 (印画物1)	A	A	A	A
実施例2 (印画物2)	A	A	A	A
実施例3 (印画物3)	A	B	A	A
実施例4 (印画物4)	A	B	A	A
実施例5 (印画物5)	A	A	A	A
実施例6 (印画物6)	A	A	A	A
実施例7 (印画物7)	A	A	A	A
比較例1 (印画物8)	B	C	A	A
実施例1 (印画物1')	A	A	A	A
実施例2 (印画物2')	A	A	A	A
実施例3 (印画物3')	A	B	A	A
実施例4 (印画物4')	A	B	A	A
実施例5 (印画物5')	A	A	A	A
実施例6 (印画物6')	A	A	A	A
実施例7 (印画物7')	A	A	A	A
比較例1 (印画物8')	B	C	A	A

【符号の説明】

【0078】

- 1 転写層
- 10 基材
- 20 保護層
- 30 接着層
- 40 転写層
- 50 離型層
- 60 中間層
- 70 熔融層

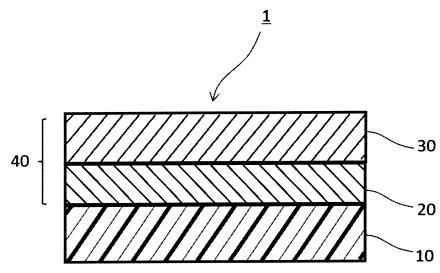
10

20

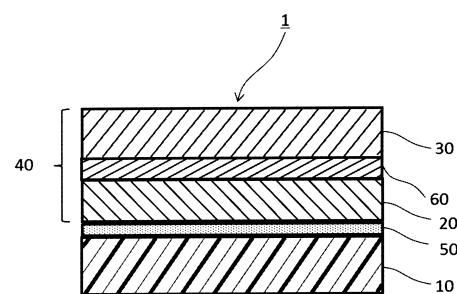
30

40

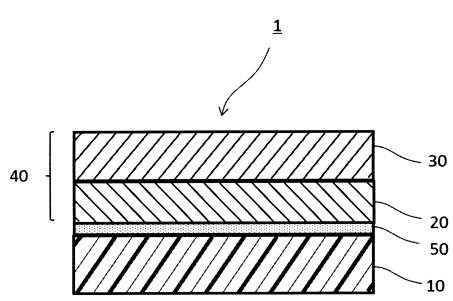
【図1】



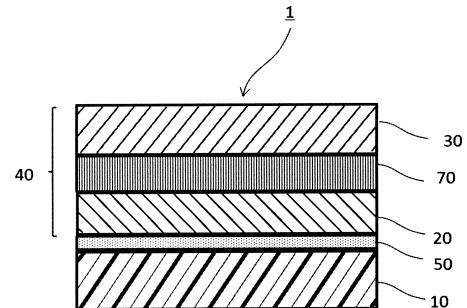
【図3】



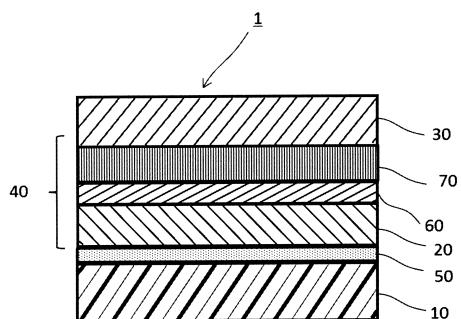
【図2】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 吉田和哉
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
(72)発明者 長谷川裕之
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
(72)発明者 今倉禄浩
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
(72)発明者 服部良司
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

審査官 廣田健介

(56)参考文献 特開2011-026561(JP,A)
特開2009-137219(JP,A)
特開2015-091633(JP,A)
特開2013-180447(JP,A)
特開平11-048695(JP,A)
特開平10-058895(JP,A)
国際公開第2014/157678(WO,A1)
特開2014-198433(JP,A)
特開2014-198435(JP,A)
特開2016-124289(JP,A)
特開2014-69520(JP,A)
特開2013-111943(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B44C 1/16 - 1/175
B41M 5/26, 5/36 - 5/52
B32B 1/00 - 43/00