

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6050123号
(P6050123)

(45) 発行日 平成28年12月21日(2016.12.21)

(24) 登録日 平成28年12月2日(2016.12.2)

(51) Int.Cl.

F 1

B 32 B 27/40 (2006.01)
 B 41 M 5/00 (2006.01)
 B 41 M 5/50 (2006.01)
 B 41 M 5/52 (2006.01)

B 32 B 27/40
 B 41 M 5/00

B

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2012-550110 (P2012-550110)
 (86) (22) 出願日 平成23年1月20日 (2011.1.20)
 (65) 公表番号 特表2013-517960 (P2013-517960A)
 (43) 公表日 平成25年5月20日 (2013.5.20)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2011/021853
 (87) 國際公開番号 WO2011/091132
 (87) 國際公開日 平成23年7月28日 (2011.7.28)
 審査請求日 平成26年1月16日 (2014.1.16)
 (31) 優先権主張番号 61/296,936
 (32) 優先日 平成22年1月21日 (2010.1.21)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国、ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敏
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100111903
 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】多層フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多層フィルムであって、
 ポリウレタンを含む熱可塑性レセプター層と、
 前記レセプター層上の酸性基又は酸無水物基を含む熱可塑性コア層と、
 前記レセプター層とは反対側の前記コア層上の、窒素含有ポリマーを含む熱可塑性プラ
 イマー層と、

前記コア層とは反対側の前記プライマー層上の接着剤層と

前記プライマー層とは反対側の前記接着剤層上の剥離層と、を含み、

前記剥離層がプラストマーを含む、前記多層フィルム。

10

【請求項 2】

前記接着剤が熱可塑性ポリマーを含む、請求項1に記載のフィルム。

【請求項 3】

前記プライマー層がポリウレタンまたはポリアミドを含む、請求項1に記載のフィルム
 。

【請求項 4】

前記接着剤が酸官能性アクリルポリマーを含む、請求項1に記載のフィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本出願は多層フィルムを目的とする。このようなフィルムは、例えば、グラフィック物品として役立つことができる。

【背景技術】

【0002】

例えば、グラフィックフィルムは、例えば画像、グラフィック、文章及び／又は情報を、窓、建物、舗道、並びに自動車、バン、バス、トラック、路面電車などの車両の上に、例えば広告又は装飾を目的とするデザインに適用するために使用される。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0003】

10

本出願は多層フィルムを目的とする。フィルムは、ポリウレタンを含む熱可塑性レセプター層と、そのレセプター層上の酸性基又は無水物基を含む熱可塑性コア層と、そのレセプター層とは反対側のコア層上の、窒素含有ポリマーを含む熱可塑性プライマー層と、を含む。

【0004】

幾つかの実施形態においては、多層フィルムは更なる層を含む。例えば、接着剤層がコア層とは反対側のプライマー層上にあってもよい。他の実施形態においては、剥離層がプライマー層とは反対側の接着剤層上にある。他の実施形態においては、ライナー層が接着剤層とは反対側の剥離層上にある。

【図面の簡単な説明】

20

【0005】

【図1】本出願の第1の実施形態の立面図。

【図2】本出願の第2の実施形態の立面図。

【発明を実施するための形態】

【0006】

本出願は、多層フィルムを目的とする。このような多層フィルムは、グラフィックフィルム、ラベル、及び他の情報伝達用フィルムとして有用である。更なる用途としては、電子的に切断されるマーキングフィルム、表面保護フィルム、グラフィック保護フィルム、及び落書き防止フィルムとして使用されるフィルムが挙げられる。

【0007】

30

図1は、本出願の第1の実施形態を示す。多層フィルム10は、レセプター層12を含む。レセプター層12はコア層14の上あり、プライマー層16はレセプター層12とは反対側のコア層14上にある。

【0008】

図2は、本出願の第2の実施形態を示す。多層フィルム20は、レセプター層22を含む。レセプター層22はコア層24上にあり、プライマー層26はレセプター層22とは反対側のコア層24上にある。多層フィルム20は、コア層24とは反対側のライナー層26上の接着剤層28を更に含む。多層フィルム20は、プライマー層26とは反対側の接着剤層28上の剥離層30を更に含む。多層フィルム20は、接着剤層28とは反対側の剥離層30上のライナー層32を更に含む。多くの実施形態においては、多層フィルムは接着剤層28と剥離層30との間の界面に沿って、分離することができる。

40

【0009】

多層フィルムはレセプター層を含む。レセプター層は、通常、画像、例えばインクジェット画像の受信に役立つ。幾つかの実施形態においては、レセプター層は溶媒系インクジェットが受容する層である。他の実施形態においては、レセプター層はUV硬化性インクジェットが受容する。更に、幾つかの実施形態においては、レセプター層はそれら両方を受容する。レセプター層は通常熱可塑性材料である。幾つかの実施形態においては、レセプター層はポリウレタンを含む。レセプター層において有用なポリウレタンとしては、例えば、Bayer A.G. から入手可能なDesmopan 2590A及びTexin DP7-3044の商標名で販売されているもの、Hunstman Intern

50

ational, LLC から入手可能な I rogran CA116-201 及び K ry stalgran PN03-217、The Lubrizol Corp. から入手可能な E stane 58277 及び E stane 58219、並びにこれらの配合物が挙げられる。

【0010】

多層フィルムは、レセプター層の上に熱可塑性コア層を含む。その熱可塑性コア層は、酸性基、無水物基又はこれらの組み合わせを含む。コア層は、グラフィックディスプレー用途には最も一般的に白色不透明であるが、透明、着色した半透明、又は着色不透明であってもよい。コア層は、意図した用途に望ましい物理特性を有する任意のポリマーを含むことができる。柔軟性又は剛性、耐久性、耐引裂き性、不均一表面への適合性、ダイカッタ性 (die cuttability)、耐候性、耐溶媒性、耐熱性、及び弾性は、この層により提供され得る特性の例である。例えば、短期間の販売促進用屋外ディスプレーに使用されるグラフィックマーキングフィルムは、典型的には、屋外条件に約3ヶ月から約1年の範囲の期間又はそれ以上耐えることができ、適用と取り外しが容易であるための耐引裂き性と耐久性とを示す。

【0011】

コア層は多層であってよい。これらの多層の実施形態においては、レセプター層及びプライマー層と接触する層は、酸性基、無水物基又はこれらの組み合わせを含む。

【0012】

コア層において有用な材料として、例えば、Dow Chemical Company から入手可能な Primacor 1410 及び Amplify GR 樹脂の商標名で販売されているもの、Arkema, Inc. から入手可能な Orevac 18722、E.I.duPont deNemours and Co. から入手可能な B yne 1 シリーズ 4000 樹脂が挙げられる。コア層は、追加の非官能性ポリマー、例えば、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、又はポリプロピレンを、配合物中に含んでよい。

【0013】

多層フィルムは、レセプター層とは反対側のコア層上の熱可塑性プライマー層を含む。そのプライマー層は、窒素含有ポリマーを含む。幾つかの実施形態においては、そのプライマー層はポリウレタンを含む。プライマー層に有用なポリウレタンとしては、例えば、Bayer A.G. から入手可能な Desmopan 2590A 及び Texin DP7-3044 の商標名として販売されているもの、Hunstman International, LLC から入手可能な I rogran CA116-201 及び K ry stalgran PN03-217、The Lubrizol Corp. から入手可能な E stane 58277 及び E stane 58219、並びにこれらの配合物が挙げられる。

【0014】

他の実施形態においては、プライマー層はポリアミドを含む。プライマー層に有用なポリアミドとしては、Arkema, Inc. から入手可能な Pebax の商標名として販売されているものが挙げられる。

【0015】

多層フィルムは、コア層とは反対側のライマー層上に接着剤層を含むことができる。その接着剤層は、通常熱可塑性アクリルポリマーを含む。幾つかの実施形態においては、接着剤は酸官能性アクリルを含む。幾つかの実施形態においては、酸官能性アクリルポリマーは、例えば、約 10 % のアクリル酸などの酸を含む。

【0016】

ある実施形態においては、接着剤は押出し成形される。接着剤は、通常、冷却後は感圧性接着剤である。更に感圧性接着剤の構成成分は、1種類の感圧性接着剤であってもよく、又は感圧性接着剤は2種類以上の感圧性接着剤の組み合わせであってもよい。

【0017】

10

20

30

40

50

感圧性接着剤は、本質的に粘着性であってよい。望ましい場合は、感圧性接着剤を形成するために、粘着付与剤を基材に加えることができる。有用な粘着付与剤としては、例えば、ロジンエステル樹脂、芳香族炭化水素樹脂、脂肪族炭化水素樹脂、及びテルペン樹脂が挙げられる。例えば、油、可塑剤、酸化防止剤、紫外線（「UV」）安定剤、顔料及び硬化剤を含む他の材料を、特殊な目的で添加することができる。

【0018】

好適な接着剤の具体的な例としては、参照により本明細書に援用する、代理人整理番号 66099US002、WO2002/081586、及び米国特許番号第6,294,249号に開示されたものなどの、アクリル酸含有感圧性接着剤が挙げられる。

【0019】

多層フィルムは、プライマー層とは反対側の接着剤層上の剥離層を含むことができる。剥離層は通常熱可塑性ポリマーを含む。剥離層は剥離剤を含む。剥離層は、剥離剤に配合された他のポリマーも含んでよい。幾つかの実施形態においては、剥離層は剥離剤としてプラスチマーを含む。

【0020】

本出願においては、プラスチマー剥離剤は、3～約10個の炭素原子を有し0.91g/cc以下の密度を有する、エチレンとアルファ-オレフィンとのコポリマーである。好適なアルファ-オレフィンとしては、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1及びこれらの組み合わせが挙げられる。エチレンとオクテン-1とのコポリマーが、アクリレート系の感圧性接着剤と共に使用されることが好ましい。コポリマーは、ブロックコポリマーでも又は非ブロックコポリマーのどちらでもよい。幾つかの実施形態においては、コポリマーは0.91g/cc以下、幾つかの例では0.89g/cc以下の密度を有する。好適なコポリマーは、Dow Chemical Company, Midland, MichiganからINFUSEの商標名、及びExxonMobil Chemical Company, Houston, TXからEXACTの商標名として市販されている。幾つかの実施形態においては、コポリマーはメタロセン触媒を使用して製造されるポリオレフィンポリマーである。

【0021】

上述したように、剥離剤に他のポリマーを更に配合して剥離層を形成してもよい。剥離剤との配合に有用なポリマーの例としては、0.91g/cc以下の密度を有する他のポリオレフィンポリマー、ポリエチレン（低密度ポリエチレンを含む）、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー、ポリプロピレン、及びE.I. du Pont de Nemours and Companyから入手可能なByne1及びNucrelの商標名として販売されているポリマー、LyondellBasell Industriesから入手可能なMoplen HL 456J、ExxonMobil Corporationから入手可能なVistamaxx、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。

【0022】

好適な剥離剤としては、例えば、代理人整理番号65043WO003（PCT出願番号US2009/068632）、及び代理人整理番号64700WO003（PCT出願番号US2009/054322）に開示され、参照により本明細書に援用されるものが挙げられる。

【0023】

多層フィルムは、接着剤層とは反対側の剥離層上のライナー層を含むことができる。ライナー層は、紙ライナー又はポリマーライナーであってもよく、多層であってもよい。剥離ライナーは通常熱可塑性ポリマーを含む。幾つかの実施形態においては、ライナー層はポリオレフィンを含む。ポリオレフィンの例として、高級密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、及びポリプロピレンが挙げられる。他の実施形態においては、ライナーはスチレンポリマー及びコポリマーを含む。

【0024】

10

20

30

40

50

多層フィルムの任意の層は添加剤を含んでよい。例えば、添加剤としては、顔料、充填剤、紫外線安定剤、滑剤、粘着防止剤、静電防止剤、及び当業者に既知の加工助剤が挙げられる。添加剤としては更に、層の特性を変性するその他のポリマー、例えば高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、及びポリプロピレンが挙げられる。

【0025】

本出願の多層フィルムは、任意の公知の方法を使用して製造することができる。

【0026】

共押出しあは公知のフィルムの製造方法である。本出願においては、共押出しあは多数の溶融流の同時溶融加工及びこのように溶融流の単一の統合された構造への結合、又は、例えば、1つの押出しダイからの共押出しフィルムを意味する。接着物品は、例えば、米国特許第5,660,922号（両面接着テープの共押出し）及び米国特許第6,777,053号に示された押出し技術により製造されてきた。剥離材料配合物を押出して剥離フィルムを形成することも公知である。例えば、米国特許出願第2004-0127121号を参照する。

10

【0027】

プロセスは、通常、原料をその融点以上の温度でダイを通過させる加工で実行され、結果として共押出しフィルムとなる。共押出しフィルムは、通常、共押出しプロセスに入れた全溶融原料のコンポジットである。結果として得られる共押出しフィルムは、通常、多層である。その層は溶融状態において互いに接触している。ある実施形態においては、層は押出しを通してずっと接触しており、例えば、これらはダイ内部において接触している。

20

【0028】

あるいは、多層フィルムは、層が積層物の上に一つずつ押し出される連続インライン押し出し、又は共押し出し及びインライン押し出しの任意の組み合わせにより、製造することができる。多層フィルムは更に、当該技術分野において既知であるように、層を互いに積層成形することにより製造することができる。更に、多層フィルムは、共押し出し、インライン押し出し、及び積層成形の任意の組み合わせにより、製造することができる。

【0029】

共押し出しフィルムは更に、例えば配向により処理されてよい。フィルムの配向の1つの例は、2軸配向である。2軸配向は、相互に直角の2方向への、通常、ダウンウェブ方向及びクロスウェブ方向への、フィルムの延伸を伴う。典型的な操作においては、新しく押出された溶融フィルムはクエンチされた非晶質フィルムを製造するために冷却ロールの上に送り込まれ、クエンチフィルムは短時間加熱されダウンウェブ方向に延伸され、次にテンダー機に導かれ穏やかに加熱されながら横方向に延伸される。ダウンウェブ方向の延伸は、2セットのニップロールの間を通して、第2セットの回転を第1セットより速くすることにより達成することができる。

30

【実施例】

【0030】

これらの実施例は単にあくまで例示を目的としたものであり、添付した特許請求の範囲を限定することを意図するものではない。特に記載のない限り、実施例及びそれ以外の明細書に記載される部、百分率、比率等は全て重量による。

40

【0031】

（実施例1）

以下の層を共押し出しすることにより、多層フィルムを調製した。

【0032】

1.0.5 mil (0.0127 mm) の低密度ポリエチレン (LDPE) (Dow Chemical Co. から LDPE 6401 の商標名として入手可能) の層と、3.5 mil (0.0889 mm) の高密度ポリエチレン (HDPE) (Dow Chemical Co. から Unival DMDH 6400 NT7 の商標名として入手可能) の層とから作られている第1ライナー層、

50

2.0.5 mil (0.0127mm) のプラストマー (Dow Chemical Co. から INFUSE Olefin Block Copolymer 9507 の商標名として入手可能で、2% の PolyOne CC10121543WE Red Pigment マスター バッチと配合されている) の第2剥離層、

3.0.45 mil (0.0114mm) の感圧性接着剤の第3接着剤層。その接着剤は2つのポリマーの溶融配合により調製し、各ポリマーはポリマー製ポーチの中で国際公開特許WO9607522に記載された方法による紫外線照射開始バルク重合により製造した。第1のポリマーは、90重量部のアクリル酸2-エチルヘキシルと10部のアクリル酸との混合物から調製した。第2のポリマーは、75部のアクリル酸2-エチルヘキシルと、15部のアクリル酸メチルと、10部のN,N-ジメチルアクリルアミドとの混合物から調製した。配合物は等量の第1ポリマーと第2ポリマーからなっていた。 10

【0033】

4.0.2 mil (0.0051mm) のポリエーテルブロックアミド含有配合物 (49% の Arkema, Inc. から Pebax 2533 の商標名として入手可能なポリマー / 49% の HDPE / 2% の PolyOne Oncolor 4900 CMB Black CC00015660DR Black Pigment Masterbatch) の第4のプライマー層、

5.2.75 mil (0.0698mm) のマレート化ポリエチレン含有ポリマーブレンド (40% HDPE / 40% の Dow Chemical Co. から Amplify (商標) GR205 の商標名として入手可能なポリマー / 20% の PolyOne 15077 White CC00038580 White Pigment Masterbatch) を含む第5のコア層、 20

6.及び、ウレタン系レセプター配合物 (36% の Huntsman International から Krystalgran PN03-217 の商標名として入手可能なポリマー / 36% の Huntsman International から Irogran CA116-201 の商標名として入手可能なポリマー / 20% Ampacet White COP MB 110847/8% の Dow Chemical Co. から Amplify (商標) GR205 の商標名として入手可能なポリマー) を含む、第6のレセプター層。 30

【0034】

フィルムは、インクジェットプリンタ (VUTEk 150 printer) を使用して印刷した。フィルムは、層2と3の間で容易に分離できた。

【0035】

(実施例2)

0.75 mil (0.0191mm) のウレタン系レセプター配合物 (34% の Huntsman International から Krystalgran PN03-217 の商標名として入手可能なポリマー / 34% の Huntsman International から Irogran CA116-201 の商標名として入手可能なポリマー / 20% Ampacet White COP MB 110847/8% の Dow Chemical Co. から Amplify (商標) GR205 の商標名として入手可能なポリマー / 4% の Huntsman International から Avalon A010127 Light Stabilizer の商標名として入手可能なポリマー) の第1の層、3.2 mil (0.0813mm) のマレート化ポリエチレン含有ポリマー配合物 (40% HDPE / 40% の Dow Chemical Co. から Amplify (商標) GR205 の商標名として入手可能なポリマー / 20% White Pigment Masterbatch PolyOne 15077 White CC00038580) からなる第2の層、及び0.3 mil (0.0076mm) のポリエーテルブロックアミド (50% の Arkema から Pebax MX1205 の商標名として入手可能なポリマー / 50% HDPE) を含む第3の層からなる、一つの多層フィルムを調製した。 40 50

【0036】

4.1 mil (0.1041 mm) の HDPE から構成される第1の層、及び 0.5 mil (0.0127 mm) の プラストマー (Dow Chemical Co. から IN FUSE Olefin Block Copolymer 9507 の商標名として入手可能) から構成される第2の層からなる、第2の多層フィルムを調製した。

【0037】

第3の接着剤 (90% アクリル酸イソオクチル / 10% アクリル酸) の押出し物を、シリコーン処理紙支持材料に 1 mil (0.0254 mm) の厚さにコーティングした。接着剤はまた架橋剤を含んでおり、更に紫外線に暴露させて硬化した。

【0038】

次いで、接着剤層を第1の3層共押出し物のポリエーテルブロックアミド側に積層成形した。次いで、シリコーン処理紙を接着剤から剥がし、第2の2層共押出し物をその位置に積層成形した。

【0039】

フィルムは、インクジェットプリンタ (Vutek 150 printer) を使用して印刷した。フィルムは、プラストマーと接着剤の間で容易に分離することができた。

【0040】

本発明の趣旨及び範囲から逸脱しない、本発明の様々な修正及び変更が、当業者には明らかとなるであろう。

本発明はまた、以下の内容を包含する。

(1)

多層フィルムであって、

ポリウレタンを含む熱可塑性レセプター層と、

前記レセプター層上の酸性基又は無水物基を含む熱可塑性コア層と、

前記レセプター層とは反対側の前記コア層上の、窒素含有ポリマーを含む熱可塑性プライマー層と、を含む、前記多層フィルム。

(2)

前記コア層とは反対側の前記プライマー層上の接着剤層を含む、項目1に記載のフィルム。

(3)

前記接着剤が熱可塑性ポリマーを含む、項目2に記載のフィルム。

(4)

前記プライマー層とは反対側の前記接着剤層上の剥離層を含む、項目2に記載のフィルム。

(5)

前記剥離材料が熱可塑性ポリマーを含む、項目4に記載のフィルム。

(6)

前記接着剤層とは反対側の前記剥離層上のライナー層を含む、項目4に記載のフィルム。

(7)

前記ライナー層が熱可塑性ポリマーを含む、項目6に記載のフィルム。

(8)

前記プライマー層がポリウレタンを含む、項目1に記載のフィルム。

(9)

前記プライマー層がポリアミドを含む、項目1に記載のフィルム。

(10)

前記接着剤が酸官能性アクリルポリマーを含む、項目2に記載のフィルム。

(11)

前記剥離層がプラストマーを含む、項目4に記載のフィルム。

(12)

10

20

30

40

50

前記ライナー層がポリオレフィンを含む、項目 6 に記載のフィルム。

(1 3)

前記ライナー層がスチレンポリマー又はコポリマーを含む、項目 6 に記載のフィルム。

【図 1】

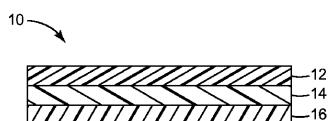


Fig. 1

【図 2】

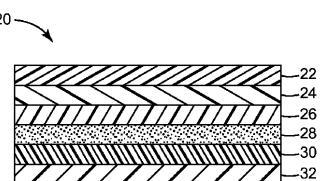


Fig. 2

フロントページの続き

(74)代理人 100146466
弁理士 高橋 正俊

(74)代理人 100160543
弁理士 河野上 正晴

(72)発明者 キャスリーン エー. デニソン
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 ブルース エー. ネラド
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 デイビッド ジェイ. ヤルソ
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 ジヨン エー. ニールセン
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427, スリーエム センター

審査官 平井 裕彰

(56)参考文献 米国特許出願公開第2003/0049415(US, A1)
特開2003-320746(JP, A)
特表2009-534219(JP, A)
特開2006-241270(JP, A)
欧州特許出願公開第00475592(EP, A1)
特開平04-234441(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B1/00 ~ 43/00
B41J2/01
2/165 ~ 2/20
2/21 ~ 2/215
B41M5/00
5/50 ~ 5/52