

(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2006-523157****(P2006-523157A)**(43) 公表日 **平成18年10月12日(2006.10.12)**

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B32B 27/36 (2006.01)</b>	B32B 27/36 102	4F100
<b>CO9D 183/04 (2006.01)</b>	CO9D 183/04	4J038
<b>CO9D 133/00 (2006.01)</b>	CO9D 133/00	4J039
<b>CO9D 5/00 (2006.01)</b>	CO9D 5/00 D	
<b>CO9D 133/12 (2006.01)</b>	CO9D 133/12	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 34 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2006-509326 (P2006-509326)	(71) 出願人	505365404 エクシアテック、エル. エル. シー、 アメリカ合衆国 48393 ミシガン、 ウィクサム、オーク クリーク ドライ ブ 31220
(86) (22) 出願日	平成16年3月25日 (2004. 3. 25)	(74) 代理人	100066692 弁理士 浅村 皓
(85) 翻訳文提出日	平成17年11月29日 (2005. 11. 29)	(74) 代理人	100072040 弁理士 浅村 肇
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/009258	(74) 代理人	100097870 弁理士 梶原 斎子
(87) 国際公開番号	W02004/092288	(74) 代理人	100102897 弁理士 池田 幸弘
(87) 国際公開日	平成16年10月28日 (2004. 10. 28)		
(31) 優先権主張番号	10/403, 361		
(32) 優先日	平成15年3月31日 (2003. 3. 31)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネート基体のためのインク

## (57) 【要約】

本発明は、一般に表面にインクが印刷されたポリカーボネート表面に関する。インクはポリカーボネートに接着し、ポリカーボネート基体に適用された硬質被覆との相容性を有する。インクは、ポリカーボネート又はポリエステル樹脂又はアクリル樹脂を含む。基体を水浸漬及びカタプラズマ試験にかけた時、インクがポリカーボネート基体に接着しているように、インク組成物も、ポリカーボネートインク又はアクリルインクと、ポリエステルインクとの混合物を含む。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基体の表面に印刷されたインクで、合成樹脂を含み、然も、その合成樹脂が、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、又はそれらの混合物であるインク；

前記インクの上面に適用された硬質被覆系；

を含み、然も、前記インクが、前記基体の表面に接着するのに適合し、前記硬質被覆系中の溶媒との相容性を持ち、前記溶媒が、グリコールエーテル、ケトン、アルコール、及びアセテートからなる群から選択されている、ポリカーボネート基体。

## 【請求項 2】

合成樹脂が、少なくとも一つのヒドロキシル又はカルボキシル官能基を含み、前記合成樹脂自身が架橋して基体の表面への接着性を維持しながら硬質被覆系との相容性を有する、請求項 1 に記載の基体。

## 【請求項 3】

ポリカーボネート樹脂が、プレル K G ノリファン H T R インクである、請求項 1 に記載の基体。

## 【請求項 4】

ポリエステル樹脂が、ナズダール社 8 4 0 0 シリーズインクである、請求項 1 に記載の基体。

## 【請求項 5】

アクリル樹脂が、ルコ 4 5 0 J K インク又はサン・ケミカル A G 型 V 3 0 0 0 インクである、請求項 1 に記載の基体。

## 【請求項 6】

硬質被覆系が、下塗り / シリコン上面被覆系、又は下塗りの無い上面被覆系である、請求項 1 に記載の基体。

## 【請求項 7】

下塗り剤が、アクリル重合体下塗り剤である、請求項 6 に記載の基体。

## 【請求項 8】

下塗り剤が、下塗り剤の約 2 重量% ~ 7 重量% の樹脂含有量を有する、請求項 6 に記載の基体。

## 【請求項 9】

樹脂がポリメチルメタクリレートである、請求項 8 に記載の基体。

## 【請求項 10】

下塗りの無い上面被覆系が、メタノール ( M )、イソプロピルアルコール ( I P A )、n - ブチルアルコール ( B )、及び水 ( W ) を、3 ( M ) : 6 ( I P A ) : 3 ( B ) : 1 ( W ) の重量比で含有する、請求項 6 に記載の基体。

## 【請求項 11】

溶媒が、ジアセトンアルコール、又は 1 - メトキシ - 2 - プロパノールである、請求項 1 に記載の基体。

## 【請求項 12】

基体の表面上に印刷されたインクで、  
 ポリエステルインクから得られたポリエステル樹脂 1 . 9 % ~ 1 3 . 2 %、  
 ポリカーボネートインク又はアクリルインクから得られたポリカーボネート樹脂又はアクリル樹脂 5 . 4 % ~ 3 4 . 2 %、  
 イソシアネート 0 . 1 % ~ 5 . 0 %、及び  
 残余の溶媒、

を含み、然も、前記ポリカーボネート又はアクリルインク対ポリエステルインクの比が 1 0 0 : 0 より小さく、5 0 : 5 0 より大きい組成を有するインク；及び

前記インクの表面上に適用された硬質被覆系で、前記インクが前記表面に接着し、前記硬質被覆系との相容性を有する、硬質被覆系；

10

20

30

40

50

を含むポリカーボネート基体。

【請求項 13】

インクが、更に、

3.6%～38.2%の着色剤顔料；

45.2%までの不透明性増加用充填剤；及び

1.5%までの分散剤；

を含む、請求項 12 に記載の基体。

【請求項 14】

分散剤が有機変性ポリシロキサンである、請求項 13 に記載の基体。

【請求項 15】

有機変性ポリシロキサンが、ポリエーテルシロキサン共重合体である、請求項 14 に記載の基体。

【請求項 16】

不透明性増加用充填剤が、約 1.0 μm に等しいか又はそれより小さな平均粒径を有する無機酸化物である、請求項 13 に記載の基体。

【請求項 17】

無機酸化物が、TiO<sub>2</sub> である、請求項 16 に記載の基体。

【請求項 18】

着色剤顔料が、カーボンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、又は二酸化チタンである、請求項 13 に記載の基体。

【請求項 19】

ポリカーボネートインクが、プレル K G ノリファン H T R インクである、請求項 12 に記載の基体。

【請求項 20】

ポリエステルインクが、ナズダール社 8400 シリーズインクである、請求項 12 に記載の基体。

【請求項 21】

アクリルインクが、ルコ 450 J K インク又はサン・ケミカル A G 型 V 3000 インクである、請求項 12 に記載の基体。

【請求項 22】

イソシアネートが、芳香族ポリイソシアネート及び脂肪族ジイソシアネートからなる群から選択されている、請求項 12 に記載の基体。

【請求項 23】

溶媒が、二塩基性エステル、芳香族炭化水素、及びケトンの混合物である、請求項 12 に記載の基体。

【請求項 24】

ポリカーボネート基体を水浸漬及びカタプラズマ試験にかけた時、インクが基体に接着している、請求項 12 に記載の基体。

【請求項 25】

ポリエステル樹脂及びポリカーボネート樹脂又はアクリル樹脂が、少なくとも一つのヒドロキシル又はカルボキシル官能基を含み、前記ポリエステル樹脂及びポリカーボネート樹脂又はアクリル樹脂が、イソシアネートと反応して、基体の表面への接着性を維持しながら、硬質被覆系との相容性を有する、請求項 12 に記載の基体。

【請求項 26】

インクが硬質被覆系中の溶媒との相容性を有し、前記溶媒が、グリコールエーテル、ケトン、アルコール、及びアセテートからなる群から選択されている、請求項 12 に記載の基体。

【請求項 27】

溶媒が、ジアセトンアルコール又は 1 - メトキシ - 2 - プロパノールである、請求項 26 に記載の基体。

10

20

30

40

50

## 【請求項 28】

硬質被覆系が、下塗り/シリコン上面被覆系、又は下塗りの無い上面被覆系である、請求項 12 に記載の基体。

## 【請求項 29】

下塗り剤がアクリル下塗り剤である、請求項 28 に記載の基体。

## 【請求項 30】

下塗り剤中の樹脂含有量が、下塗り剤の約 2 重量% ~ 7 重量% である、請求項 28 に記載の基体。

## 【請求項 31】

樹脂がポリメチルメタクリレートである、請求項 30 に記載の基体。

10

## 【請求項 32】

下塗りの無い上面被覆系が、メタノール (M)、イソプロピルアルコール (IPA)、n-ブチルアルコール (B)、及び水 (W) を、3 (M) : 6 (IPA) : 3 (B) : 1 (W) の重量比で含有する、請求項 28 に記載の基体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ポリカーボネート基体へ接着し、硬質被覆系と相容性のあるインクを有するポリカーボネート基体に関する。

20

## 【背景技術】

## 【0002】

プラスチック材料は、乗り物のスタイルを向上させるため、数多くの自動車エンジニアリングの用途で用いられている。自動車工業で用いられているそのようなプラスチックの一つはポリカーボネートである。ポリカーボネートは、優れた機械的及び熱的性質のため、B-ピラー (B-pillar)、ヘッドランプ、及びサンルーフのような数多くの部品及び構成部分を製造するのに用いられている。ポリカーボネートの現在浮上している用途は自動車の窓システムである。ポリカーボネートを自動車の窓の製造に用いた場合、そのような窓がアイデンティフィケーションマークを有することは製造上の必要条件である。窓の周辺は、設置した窓の外観と向上させるために不透明なフェードアウトして行く境界によりマークされなければならないことが屢々ある。更に、窓を傷付けにくくするため被覆することも製造上の必要条件になっている。

30

## 【0003】

そのようなポリカーボネート表面に情報及びフェードアウトする境界を付けるため、用いられるインクはポリカーボネート表面に接着するのみならず、摩耗及びUV保護のためにその表面に適用されるどのような下塗り/被覆系とも相容性を持たなければならない。ポリカーボネート窓の表面に標識 (マーク) を付けるために用いられたインクは、保護被覆系を適用する間に軟化したり、損傷を受けたり、或は除去されたりしないようにしなければならない。それらインクは、自動車工業によって製品の品質を定めるために必要な厳しい試験に耐えることもできなければならない。

40

## 【0004】

従って、ポリカーボネート表面に接着するのみならず、ポリカーボネート表面を保護するために用いられるどのような下塗り/被覆系とも両立することができるインクを配合することが工業的に必要である。

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

本発明の一つの態様として、表面にインクが印刷されたポリカーボネート基体を開示する。本発明の更に別な態様として、下塗り/被覆系と相容性のあるインク組成物を開示する。インクの相容性は、下塗り/被覆系を適用する間に流出した又は擦り取られたインク

50

の量を決定することにより試験する。

【0006】

本発明の更に別の態様として、ポリカーボネート樹脂又はアクリル樹脂と、ポリエステル樹脂との混合物を有するインクを配合する。

【0007】

本発明の更に別の態様として、イソシアネートのような添加剤を、ポリエステル樹脂及びポリカーボネート又はアクリル樹脂との架橋を助けるために添加する。インクを適用し、硬化したポリカーボネート表面をキャタプラズマ(Cataplasma)試験にかける。別の態様として、キャタプラズマ試験に耐え、下塗り/シリコン硬質被覆系と相容性のあるインクを配合する。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

好ましい態様についての次の記載は、性質上単なる例であり、本発明又はその用途又は使用を何等限定するものではない。

【0009】

本発明は、ポリカーボネート基体の表面上にインクが印刷されたポリカーボネート基体を与える。好ましくはそのポリカーボネート基体は、PBT、ABS、又はポリエチレンのような他の重合体と共重合されているか、又は混合されていると同様、ビスフェノールAポリカーボネート及び全ての他の樹脂級のもの(例えば、分岐したもの、置換されたもの等)を含むのが好ましい。ポリカーボネート基体の表面に印刷されるインクは、ポリカーボネート基体の表面にインクが付着するように合成樹脂グループを含む。そのような合成樹脂のグループは、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、又はアクリル系樹脂であるのが好ましい。ポリカーボネートの表面にスクリーン印刷によりインクを適用してもよいが、当業者に既知の他の印刷方法も許容することができ、例えば、マスク/スプレイ及びタンポン印刷(tampon printing)を使用できるが、それらに限定されるものではない。

20

【0010】

上で論じたように、そのようなインクをポリカーボネート基体に適用し、特に自動車用途に用いる場合、そのインクを有するポリカーボネート表面を、被覆系、好ましくは下塗り/硬質被覆系で被覆するのが典型的である。本発明では、その被覆系は、アクリル下塗り及びシリコン硬質被覆を含むのが好ましい。別法として、他の下塗り/被覆系を用いてもよい。従って、自動車用途で用いるように選択されたインクは、ポリカーボネート基体に接着するのみならず、被覆系で用いられた下塗りにも接着しなければならない。下塗り剤は、SHP401及びSHP470としてゼネラル・エレクトリック・シリコンズ(General Electric Silicones)から市販されている。下塗り剤をポリカーボネート基体上に被覆し、選択された下塗り剤の等級により、空気乾燥又は熱的に硬化する。その下塗り層を覆って硬質被覆を次に適用し、空気乾燥した後、120~130で少なくとも30分間硬化する。本発明で用いるのに好ましい硬質被覆も、ゼネラル・エレクトリック・シリコンズからAS4000又はAS4700として入手することができる。

30

【0011】

下塗り/硬質被覆系中に存在する溶媒の一般的種類には、グリコールエーテル、ケトン、アルコール、及びアセテートが含まれる。例えば、SHP401及びSHP470下塗り剤中に存在する溶媒には、ジアセトンアルコール(DAA、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンとも呼ばれている)及び1-メトキシ-2-プロパノール(グリコールエーテルPM、又はプロピレングリコールモノメチルエーテル、又は1-メトキシ-2-ヒドロキシプロパンとも呼ばれている)が含まれる。これらのアクリル下塗り剤中の樹脂含有量は、下塗り剤の約2~7重量%であるのが典型的である。これらの下塗り剤中のアクリル樹脂は、ポリメチルメタクリレートであるのが好ましい。他の重合体樹脂も、その下塗り剤のための溶媒系が、上に記載したものと同様である限り、下塗り剤中に用いてもよい。

40

50

## 【0012】

別法として、下塗りの無い硬質被覆を用いてもよい。そのような下塗りの無い硬質被覆の一つは、ゼネラル・エレクトリック・シリコーズからPHC587として市販されている。この硬質被覆は、典型的にはメタノール(M)、イソプロピルアルコール(IPA)、n-ブチルアルコール(B)、及び水(W)を、3(M):6(IPA):3(B):1(W)の重量比で含有する。従って、選択されたどのインクも、ポリカーボネート基体に接着するのみならず、下塗りの無い硬質被覆にも接着しなければならない。この特別な下塗りの無い硬質被覆及び他の殆どのシリコーン硬質被覆中のシリコーン樹脂は、メチルシルセクイオキサシ(methylsilsequioxane)である。この下塗りの無い硬質被覆は、下塗り剤及び上面被覆を含む硬質被覆系と同様、印刷されたインク模様を含むポリカーボネート基体に、そのポリカーボネート基体を被覆剤中に室温及び大気圧で浸漬することにより適用する。別法として、硬質被覆系は、流動被覆(フローコート)法又は噴霧(スプレイ)法により適用してもよい。

10

## 【0013】

下塗り又は無下塗り硬質被覆中に用いられる強力な溶媒にインクが耐えるためには、インク配合物中に用いられる合成樹脂が、ポリカーボネート表面に適用された後、架橋することができることが重要である。インクが下塗り剤又は硬質被覆中の溶媒に露出されてそれに耐えることができるか否かを試験するために、インクを「相容性試験」にかける。本発明では、下塗り又は無下塗り硬質被覆によってインクが化学的又は物理的に影響を受けないならば、そのインクは被覆系と両立することができると考えられ、従って、許容することができると考えられる。化学的及び物理的影響は、印刷されたポリカーボネート基体上に被覆系を適用した直後に、そのインクが流出するか、又は擦ることにより基体から容易に除去することができる点まで軟化してするか、又は適用した下塗り剤が適用中にクロール(crawl、のろのろと進む)するか否かを観察することにより定量化される。表面エネルギー/表面張力の勾配のため被覆が乾燥インク印刷表面を効果的に「濡らす」ことができない場合に、被覆はクロールするであろう。換言すれば、硬質被覆系に曝された後、インクが基体から流出するか又はこすり落とされることがないならば、或は下塗り剤が適用中にクロールしないならば、そのインクはポリカーボネート基体に対し用いることができ、下塗り/硬質被覆系を適用するために許容することができるであろう。

20

## 【0014】

本発明者は、ポリカーボネート基体及び被覆系と、インクとの相容性を試験するため多くの実験を行なった。本発明者は、ポリカーボネートに対し良好な接着性を有する単一の成分、複数の成分、及び放射線硬化性樹脂を含む殆どの合成樹脂インク(全体の約84%)が、被覆系と両立できないことを発見した。本発明者は、更に、約43%の複数成分インク、約90%の単一成分インク、及び約100%の放射線硬化性インクが、被覆系と両立することができないことを見出した。そのような単一成分インクには、アクリル樹脂インク、アクリル/ニトロセルロース樹脂インク、ニトロセルロース/ポリアミド樹脂インク、ビニル/アクリル樹脂インク、アルキド樹脂インク、ビニル/ポリエステル樹脂インク、ビニル樹脂インク、ポリカーボネート樹脂インク、及びポリエステル樹脂インクが含まれていた。複数成分インクには、エポキシ樹脂インク、アクリル樹脂インク、ポリエステル樹脂インク、及びポリウレタン樹脂インクが含まれていた。放射線硬化性インクには、アクリレート樹脂インクが含まれていた。

30

40

## 【0015】

本発明者は、相容性について単一成分インクを試験した場合、特定のカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、又はアクリル樹脂系から得られたインクだけが試験に合格することを見出した。相容性試験に合格したインク中のポリエステル樹脂は、直鎖又は分岐鎖脂肪酸又は芳香族重合体である飽和ポリエステルの混合物である。これらの重合体は、補足的反応性基を含む他の樹脂(例えば、アミノホルムアルデヒド、メラミン、ポリイソシアネート等)との縮合重合によりフィルムを形成するヒドロキシル又はカルボキシル基を含むことができる。飽和ポリエステルは、種々のアルコール(二価、三価、及び四価アルコー

50

ル)と、オルトフタル酸無水物、テレフタル酸、及びトリメリト酸無水物のような酸(又は酸無水物)との重合により製造される。最も一般的には、過剰のポリオールを用い、それにより最終樹脂中に過剰のヒドロキシル官能性を与える。2, 2, 4 - トリメチル, 1, 3 - ペンタンジオール(TMPD)、1, 4 - シクロヘキサジメタノール(CHDM)、ネオペンチルグリコール(NPG)、及びトリメチロールプロパン(TMP)のような或るポリオールは、エチレングリコール又はグリセロールが与えるよりも一層加水分解的に安定な系を与えることが知られている。原料として過剰の酸を用いると、得られる樹脂はカルボキシル化官能性を含むであろう。

#### 【0016】

本発明者は、相容性試験に合格したアクリルインクは、熱可塑性樹脂に反して熱硬化性アクリル樹脂を含むことを見出した。熱硬化性アクリル樹脂は、ヒドロキシル又はカルボキシル官能基を含み、それら官能基の上昇させた温度での自己縮合又は別の重合体の官能基との反応により架橋することができる。ヒドロキシル官能基は、ポリアクリル・ポリオールと呼ばれるヒドロキシル官能性樹脂の場合に一層多く存在する。典型的には、熱硬化アクリル樹脂を製造するのに用いられる単量体には、ポリオールのモノアリルエーテル、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、又はヒドロキシプロピルアクリレートが含まれる。最も化学的に抵抗性があり、加水分解的に安定な樹脂は、高アルキルメタクリレート(例えば、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート等)、エチル側鎖を有するアクリレート(例えば、2 - エチルヘキシルアクリレート等)、又はイタコン酸から得られる。アクリル樹脂は、ポリ塩化ビニル(PVC)のような共重合したセグメント(segment)を含んでいてもよい。

#### 【0017】

相容性試験に合格するポリカーボネートインクは、高温ポリカーボネート樹脂を含む。インクに用いられるこのポリカーボネート樹脂は、ポリカーボネート成形基体との型内(in-mold)装飾(IMD)に適している。ポリカーボネート樹脂は、重複して二置換されたジヒドロキシジフェニルシクロアルカンに基づくのが典型的である。この樹脂は、二官能性カーボネート構造単位又はヒドロキシル基を含むことがある。ポリカーボネート主鎖は、脂肪族でも芳香族でもよいのみならず、直鎖でも分岐鎖でもよい。結合剤中に存在するヒドロキシル基は、アルキレンジオール又はアルキレンエーテルジオールのようなポリオールによるジフェニルカーボネートのアルコールシスにより得ることができる。他の適当なジオール又はジフェノールには、2, 2 - ビス - (4 - (2 - ヒドロキシプロポキシ)フェニル) - プロパン及び1, 1 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサンのようなジヒドロキシジフェニルシクロアルカンが含まれる。トリメチロールプロパン、グリセリン、又はペンタエリトロールのような二つより多くのヒドロキシル基を含む他の種々のポリオールを配合してもよい。

#### 【0018】

本発明者の理論は、上述のポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、又はアクリル樹脂を含むインクは、残留ヒドロキシル官能基を有し、それがインク中の樹脂の自己縮合又は単独重合架橋を促進すると共に、ポリカーボネート表面への十分な接着性を維持すると言うことである。従って、下塗りを追加する場合、このやり方で架橋するインクは、下塗り剤中に存在する溶媒に曝されても軟化又は再溶解することはない。架橋されたインクとポリカーボネート表面との接着性は、重合体鎖の機械的相互固定及び水素結合によるものと考えられ、他の結合力、例えば、ファン・デル・ワールス力又は共有結合の形成によるのも可能である。インク中の溶媒は、それらがポリカーボネートの表面を膨潤し、ポリカーボネートの表面層中に合成樹脂又は結合剤を浸透させ、接着を確立させると言う点で、下塗り剤中の溶媒と同様な役割を果たす。

#### 【0019】

インクを「相容性試験」にかけた後、そのインクは、自動車の最初の設備製造業者(OEM)により特定化されてきた更に別の試験にも合格しなければならない。そのような試験には、上昇させた温度での水浸漬試験、カタプラズマ類似(Cataplasma-like)、又は完

全カタプラズマ(full Cataplasma)試験が含まれる。それら特定化された全ての試験にインクが合格しないと、組立られた自動車乗り物にポリカーボネート基体を用いることができない。

【0020】

水浸漬試験は、ASTM D3359-95による初期クロス・ハッチ(cross-hatch)接着(テープ引き剥がし)試験に続き、その印刷されたポリカーボネートを約65に上昇させた温度の蒸留水中に約10日間浸漬することからなっている。インクと被覆との接着性は、最大10日間までほぼ1日置きに試験される。10日目に得られるインク及び被覆の維持が95%より多い場合にのみ、インクはその試験に合格する。

【0021】

カタプラズマ類似及び完全カタプラズマ試験は、印刷及び被覆した基体を、上昇させた温度で高湿度に曝し、次に低温衝撃(即ち、湿潤木綿中にその系を70で7日間包み、次に-20で3時間包む)を行うことからなっている。室温(約23)で平衡にした後、印刷したインクを有するポリカーボネート基体を、曇り、色の变化、水疱、微細亀裂等の発生のような光学的変化又は欠陥についての目による検査のみならず、前に記載したASTMプロトコルに従って行われるクロス・ハッチ接着性試験にかける。カタプラズマ類似試験は、完全カタプラズマ試験と同様であるが、但し接着不良化機構は調べず、むしろ印刷及び被覆系の外観及び接着性を評価する点が異なる。印刷したポリカーボネート基体をこの試験に合格させるため、クロス・ハッチ接着性(テープ引き剥がし)試験後の基体へのインク及び被覆の維持が95%より大きく、光学的外観の変化がないようであればならない。

10

20

【0022】

従って、上記試験にポリカーボネート基体が合格するためには、全系、即ち、ポリカーボネート基体/インク/下塗り/硬質被覆が、種々の温度及び湿分条件で高レベルの加水分解安定性を示さなければならない。

【0023】

本発明者は、或る範囲内でポリカーボネート樹脂又はアクリル樹脂と、ポリエステル樹脂との混合物を含むインクが、水浸漬、カタプラズマ類似及び完全カタプラズマを含めた全てのOEM試験に耐えることができることを思いがけなく発見し、硬質被覆系と両立できることが見出された。ポリカーボネート又はアクリル樹脂とポリエステル樹脂との付加的架橋を促進するため、配合されたインクは、少量のイソシアネート添加剤を含まなければならない。用いるのに好ましい溶媒は、芳香族炭化水素と二塩基酸エステルとの混合物である。特にその混合インクは、1.9%~13.2%のポリエステル樹脂、5.4%~34.2%のポリカーボネート樹脂又はアクリル樹脂、及び0.1%~5.0%のイソシアネート、及び20.7%~84.3%の溶媒を特徴とする。更に、配合したインクは、3.6%~38.2%の着色剤顔料、0.0%~45.2%の不透明性増加用充填剤、及び0.0%~1.5%の分散剤を含んでいてもよい。

30

【0024】

インクは、当業者に既知の分散技術を用いて原料から調製してもよく、それら技術は、例えば、ボールミル、ロールミル、アトリッターミル(attritor mill)、及び高速ブレード混合機であるが、それらに限定されるものではない。インクは、二つのインク配合物を或る比率で一緒に混合することにより調製してもよい。それら二つのインク配合物のいずれにも存在していない付加的成分、例えば、イソシアネート添加剤、分散剤、充填剤、及び顔料は、上に記載の分散技術により配合物に添加してもよい。本発明者は、ポリカーボネートインク又はアクリルインク対ポリエステルインクの比は、100:0より小さく、50:50より大きくなければならないことを見出している。

40

【0025】

適用し、乾燥/硬化したプリント中に残留する固体に伴われる組成は、約49%~72%のポリカーボネートインク又はアクリルインク及び約12%~18%のポリエステルインクである。この混合物中に配合されるイソシアネート添加剤についての固体重量%は、

50



約6%～10%である。このインク組成物は、場合により約1.5%までの付加的表面活性剤、及び約30%までの付加的充填剤又は顔料を含んでいてもよい。

【0026】

上で言及した混合物に用いられるポリカーボネートインク〔ドイツ、プレール(Proell) K Gのノリファン(Noriphan) (登録商標名) H T R〕は、エチルベンゼン、溶媒ナフサ(軽質芳香族)、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、キシレン異性体、ジアセトンアルコール、メシチレン、n-ブチルアルコール、及び種々のエステル中に分散させたポリカーボネート樹脂と高温安定性顔料との混合物を含有する。

【0027】

ポリエステルインク〔カンザス州のナズダール社(Nazdar Inc.)の8400シリーズC V I M〕は、ポリエステル樹脂混合物(19～33%)、TiO<sub>2</sub>(0～38%)、カーボンブラック(0～11%)、(11～21%)、-ブチロールアセトン(4～10%)、石油蒸留物(14～28%)中に分散させた脂肪族二塩基酸エステル及び着色剤顔料(0～11%)、シクロヘキサノン混合物(4～8%)、及びナフタレン(<4%)を含む。

10

【0028】

ポリカーボネートインクの代わりに上記混合物中へ混合したアクリルインク〔ドイツ、ルコ・ドルックファルベン(Ruco Druckfarben)のシリーズ450 J K〕は、飽和アクリル樹脂、及びシクロヘキサノン(5～10%)中に分散した顔料、トリメチルベンゼン(1～5%)、キシレン(1～5%)、イソプロピルベンゼン(1～5%)、ベンジルアルコール(10～20%)、及びブチルグリコレートを含有する。

20

【0029】

インク中の着色剤顔料はカーボンブラックであるのが好ましいが、他の無機及び有機着色剤顔料を用いてもよい。そのような着色剤顔料には、カーボンブラック、銅フタロシアニンプルー、ジオキサジンバイオレット、キナクリドンマゼンタ、アゾジアリールライド(azo diarylide)イエロー、ルチル二酸化チタン(白)、ペリレンレッド、モリブデン酸塩オレンジ、黄色酸化鉄、緑色酸化クロム、又はカドミウムオレンジが含まれるが、それらに限定されるものではない。擬真珠顔料及び金属フレークのような特別効果の顔料を配合物に導入してもよい。

【0030】

用いられるイソシアネート添加剤は、芳香族ポリイソシアネート、例えば、NB-70触媒(カンザス州ナズダール社)であるのが好ましい。この特別なイソシアネートを、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート(40%、PMアセテートとも呼ばれている)中に分散させるが、他の溶媒を用いることができるであろう。イソシアネートは、他の芳香族又は脂肪族ジイソシアネート、例えば、就中、重合性ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、2, 6-トリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、又はキシレンジイソシアネート(XDI)にすることもできる。

30

【0031】

場合による分散剤は、イオン性又は非イオン性分散剤でもよい。そのような表面活性剤には、金属石鹸、スルホネート、燐酸エステル、脂肪酸エステル、フルオロ脂肪族重合体エステル、チタネート又はコネート又はアルミネートカップリング剤、有機変性ポリシロキサン、ポリ(アルキレンオキシド)のブロック共重合体、及び商業的専売表面活性剤、例えば、ハイパーマー(Hypermer) (登録商標名) 及びゾルスパーズ(Solsperse) (登録商標名) 超分散剤〔ICIアメリカズ社(ICI Americas, Inc.)〕が含まれるが、それらに限定されるものではない。場合により表面活性剤は、ポリエーテルシロキサン共重合体とも呼ばれている有機変性ポリシロキサン、例えば、テゴ(Tego) (登録商標名) ウエット(Wet) K L 2 4 5〔バージニア州のゴールドシュミット・ケミカル社(Goldshmidt Chemical Corp.)〕であるのが好ましい。

40

【0032】

50

場合による不透明性増加用充填剤は、無機の性質を持つものでもよく、例えば、アルミナ、シリカ、二酸化チタン、珪酸マグネシウム（タルク）、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、珪酸アルミニウム（粘土）、珪酸カルシウム（珪灰石）、珪酸アルミニウムカリウム（雲母）、金属フレーク等であるか、又は有機の性質を持つもの、例えば、就中、ファーンブラック、チャンネルブラック、及びランプブラックでもよい。二酸化チタンのような高度に屈折性の充填剤は、 $1.0\ \mu\text{m}$ 未満のそれらの小さな平均粒径により、不透明性を増加するのに好ましい。例えば、 $0.36\ \mu\text{m}$ の平均粒径を有する二酸化チタンは、Ti-ピュア（Pure）（登録商標名）R-706〔デラウェア州のデュポン・チタニウム・テクノロジーズ（DuPont Titanium Technologies）〕として入手することができる。

【0033】

10

次の特別な実施例は、本発明を例示するために与えられており、本発明の範囲を限定するものと見做すべきではない。

【0034】

#### 例1 - 相容性試験

表1は、相容性試験にかけたインクを表している。示したように、インクは、付随する樹脂系により判別する。インクは、製造業者の技術的データ書に従って混合し、調製された。インクをポリカーボネート表面へ適用するためには、当業者に知られている簡単なドロダウン(drawdown)法を用いた。夫々のインクを複数のポリカーボネート基体に適用し、幾つかのアクリル下塗り/硬質被覆系を評価した。夫々の場合について、適用したプリントとして約 $8\ \mu\text{m}$ のインク厚さを得た。次に夫々のインクを、製造業者が推奨する条件に従って乾燥又は硬化した。

20

【0035】

【表 1】

インクの種類	製造業者	樹脂官能性	推奨添加剤
1 コレックス (Correx)	アポロ・カラーズ社 (英国) (Apollo Colours Ltd.)	1Kアクリル (セルロース)	10%R126 (シンナー)
2 ダイナポール (Dynapol1)	アポロ・カラーズ社 (英国)	1Kポリエステル	10%R126 (シンナー)
3 光沢ビニル	アポロ・カラーズ社 (英国)	1Kアクリル	10%R33 (シンナー)
4 艶消しビニル	アポロ・カラーズ社 (英国)	1K酢酸塩化ビニル	10%R14 (シンナー)
5 C28	コーテス・スクリーン (イリノイ) (Coates Screen)	1Kエナメル (アクリル)	無し
6 C70	コーテス・スクリーン (イリノイ)	1Kアクリル	無し
7 C99	コーテス・スクリーン (イリノイ)	1Kアクリル	無し
8 HG-N501	コーテス・スクリーン (イリノイ)	1Kアクリル	無し
9 P0	コーテス・スクリーン (イリノイ)	1Kアクリル	無し
10 カラーグロス (Color Gloss) (Color Converging)	カラー・コンバーティング	ニトロセルロース 1Kニトロセルロース/ ポリアミド	無し
11 PLT15	コメク・イタリア srl (イタリア) (Comec Italia srl)	1Kアクリル	10%TPA (シンナー)

10

20

30

40

【 0 0 3 6 】

表 1

【表 2】

表 1 (続き)

インクの種類	製造業者	樹脂官能性	推奨添加剤
12 PLT272	コメク・イタリア srl (イタリアー)	1Kアクリル	10%TPA (シンナー)
13 DR111	エンバイアラメンタル・インクス (Environmental Inks)	1Kアクリルエマルジョン	無し
14 PAC シリーズ	インク・テクノロジー (カナダ)	1Kアクリル	15%PAC-1800(シンナー)
15 AMシリーズ	インク・テクノロジー (カナダ)	1Kビニル (変性)	15%AM-1800(シンナー)
16 TPL	マラヴェルケ有限公司 (ドイツ)	1Kアクリル	10%TPV (シンナー)
17 TPR	(Marabuwerke GmbH & Co.) マラヴェルケ有限公司 (ドイツ)	1Kアクリル	10%TPV (シンナー)
18 70000	ナズダール社 (カンザス)	1Kアクリル	10%70182 (遅延剤)
19 GV	ナズダール社 (カンザス)	1Kビニル	10%RE180
20 S2	ナズダール社 (カンザス)	1Kビニル (30%アクリル)	10%S230
21 8800シリーズ	ナズダール社 (カンザス)	1Kビニル (20%アクリル)	15%RE180
22 8400シリーズ	ナズダール社 (カンザス)	1Kポリエステル	10%RE196 (遅延剤)
23 3578/3579	ナズダール社 (カンザス)	UV硬化アクリレート	無し

【 0 0 3 7 】

【表 3】

表 1 (続き)

インクの種類	製造業者	樹脂官能性	推奨添加剤
24 3478/3479	ナズダール社 (カンザス)	UV硬化アクリレート	無し
25 MSK-1019	ノル・コート・インターナショナル社 (Nor-cote International Inc.) (インディアナ)	UV硬化アクリレート	無し
26 TF-4450	ポリメリック・イメージング社 (Polymeric Imaging Inc.) (ミズーリ)	UV硬化アクリレート	無し
27 711-8005	プリントカラー・スクリーン社 (Printcolor Screen LTD.) (スイス)	1Kアクリル	無し
28 750-8005	プリントカラー・スクリーン社 (スイス)	2Kアクリル	無し
29 752-8005	プリントカラー・スクリーン社 (スイス)	1Kアクリル	無し
30 784-8005	プリントカラー・スクリーン社 (スイス)	2Kアクリル	無し
31 型B	サン・ケミカルAG (スイス) (Sun Chemical AG)	2Kポリエステル	700001 (触媒) + 10%700010
32 型KT	サン・ケミカルAG (スイス)	1K変性アクリル	無し
33 型M	サン・ケミカルAG (スイス)	1Kアクリル	10%700010 (遅延剤)
34 型V3000	サン・ケミカルAG (スイス)	1Kアクリル	10%700010 (遅延剤)

【 0 0 3 8 】

表 1 (続き)

インクの種類	製造業者	樹脂官能性	推奨添加剤
35 種類P948	プレルKG(ドイツ)	1Kビニル/アクリル	10%VZ (遅延剤)
36 ノリファンHTR	プレルKG (ドイツ)	1Kポリカーボネート	10%097/003 (遅延剤)
37 303LE	レッドスポット・ペイント・アンド・ バーニッシュ(RedSpot Paint & Varnish) (インディアナ)	2Kポリウレタン	10%SV4380
38 180PE	ルコ・ドルックファルベン (ドイツ)	1Kビニル	10%H5214
39 450JK	ルコ・ドルックファルベン (ドイツ)	1Kアクリル	10%38472(遅延剤)
40 700ST	ルコ・ドルックファルベン (ドイツ)	2Kポリウレタン	10%H5214
41 1979	ラストオレアム社 (イリノイ) (Rustoleum Inc.)	1Kアクリルラテックス	無し
42 7779	ラストオレアム社 (イリノイ)	1Kアルキド	無し
43 071-009	セリコル社(Sericol Co.)(英国)	UV硬化アクリレート	無し
44 GL-3517	ザ・グリッデン社 (オハイオ) (The Glidden Co.)	1Kアルキド	無し
45 HD-7179	ザ・グリッデン社 (オハイオ)	1Kアクリルラテックス	無し

【表 5】

表 1 (続き)	インクの種類	製造業者	樹脂官能性	推奨添加剤
46 STB	TOSH sr1 (イタリー)	2Kエポキシ	C1 (触媒) + 10%D2 (シンナー)	
47 STE	TOSH sr1 (イタリー)	1Kビニルポリエステル	10%D2 (シンナー)	
48 V2000	ビスプロックス(Visprox)(オランダ)	1Kアクリル (セルロース)	10%81 (シンナー)	
49 型B	ウィルダーホルド・スタニテル・ テクニーク(Wiederhold Stanitaertechnik) (ドイツ)	2Kエポキシ	BH/N (触媒) + 15%VD (シンナー)	
50 型P	ウィルダーホルド・スタニテル・ テクニーク (ドイツ)	1Kアクリル	15%VD (シンナー)	

10

20

30

40

## 【0040】

上記インクで印刷したポリカーボネート基体を、次にSHP401又はSHP470アクリル下塗り剤(ゼネラル・エレクトリック・シリコンズ)を用いて流動被覆した。アクリル下塗り剤の流動被覆は、室温及び大気圧で行われた。次に、適用したプリントを検査し、適用中にインクが流出したか、又はアクリル下塗り剤が適用中に「クロールした」か否かを見た。最後に、適用したプリントの表面を木綿アプリケーションで軽くこすり、そ

50

れが容易に擦り落とすことができるようになる点まで軟化していたか否かを決定した。

【 0 0 4 1 】

下の表IIに示したように、試験したインクの16%未満(50の内8)が一つの下塗り剤系について相容性試験に合格した。その試験に合格するためには、インクは、夫々の下塗り剤/硬質被覆系についてインクの擦り、インクの流出、及び下塗りのクロールを含めた、試験の三つの従属項目全てに合格する必要があった。一種類以上の下塗り剤系について相容性試験に合格した単一成分インクは、評価した全インク数の10%未満(38の内4)に相当していた。

【 0 0 4 2 】

【表6】

10

表II 相容性試験結果

インクの種類	インク擦り		インク浸出		下塗りクロール	
	SHP401	SHP470	SHP401	SHP470	SHP401	SHP470
1 コレックス	不合格	不合格	不合格	不合格	合格	合格
2 ダイナポル	不合格	不合格	合格	合格	合格	合格
3 光沢ビニル	合格	不合格	合格	合格	不合格	合格
4 艶消しビニル	不合格	不合格	合格	合格	合格	合格
5 C28	不合格	不合格	合格	合格	合格	合格
6 C70	不合格	合格	合格	合格	不合格	合格
7 C99	不合格	不合格	合格	合格	不合格	合格
8 HG-N501	不合格	不合格	合格	合格	不合格	合格

20

30

【 0 0 4 3 】



【表 7】

表II (続き)

	インクの種類	インク擦り		インク浸出		下塗りクロール	
		SHP401	SHP470	SHP401	SHP470	SHP401	SHP470
9	P0	不合格	不合格	不合格	合格	合格	合格
10	カラーグロス	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格
11	PLT15	不合格	不合格	合格	合格	不合格	合格
12	PLT272	不合格	不合格	合格	合格	合格	合格
13	DRIII	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格
14	PAC シリーズ	不合格	不合格	合格	合格	合格	合格
15	AMシリーズ	合格	合格	合格	合格	不合格	不合格
16	TPL	不合格	不合格	合格	合格	不合格	合格
17	TPR	不合格	不合格	合格	合格	不合格	不合格
18	70000	不合格	不合格	不合格	不合格	合格	合格
19	GV	不合格	不合格	合格	合格	合格	合格
20	S2	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	合格
21	8800シリーズ	不合格	不合格	合格	合格	合格	合格
22	8400シリーズ	合格	合格	合格	合格	合格	合格
23	3578/3579	不合格	不合格	不合格	不合格	合格	合格
24	3478/3479	不合格	不合格	不合格	不合格	合格	合格
25	MSK-1019	不合格	不合格	不合格	不合格	合格	合格
26	TF-4450	不合格	不合格	不合格	不合格	合格	合格
27	711-8005	不合格	不合格	合格	合格	不合格	不合格
28	750-8005	合格	不合格	合格	合格	不合格	不合格
29	752-8005	合格	合格	合格	合格	不合格	不合格
30	784-8005	合格	合格	合格	合格	不合格	不合格
31	型B	合格	合格	合格	合格	合格	合格

10

20

30

40

【表 8】

表II (続き)

インクの種類	インク擦り		インク浸出		下塗り動き	
	SHP401	SHP470	SHP401	SHP470	SHP401	SHP470
32 型KT	不合格	不合格	合格	合格	不合格	不合格
33 型M	不合格	合格	合格	合格	不合格	不合格
34 型V3000	合格	合格	合格	合格	合格	合格
35 種類P948	不合格	不合格	合格	合格	合格	合格
36 ノリファンHTR	合格	合格	合格	合格	合格	合格
37 303LE	合格	合格	合格	合格	合格	合格
38 180PE	不合格	不合格	合格	合格	不合格	合格
39 450JK	合格	合格	合格	合格	合格	合格
40 700ST	合格	合格	合格	合格	合格	合格
41 1979	不合格	不合格	合格	合格	不合格	不合格
42 7779	不合格	不合格	合格	合格	合格	合格
43 071-009	不合格	不合格	不合格	不合格	合格	合格
44 GL-3517	不合格	不合格	合格	合格	合格	合格
45 HD-7179	不合格	不合格	合格	合格	不合格	不合格
46 STB	合格	合格	合格	合格	合格	合格
47 STE	不合格	不合格	合格	合格	不合格	不合格
48 V2000	不合格	不合格	合格	合格	不合格	合格
49 型B	不合格	不合格	合格	合格	合格	合格
50 型P	不合格	不合格	合格	合格	合格	合格

## 【0045】

上で得られた結果から分かるように、下塗り系と両立できるインクは、ポリカーボネート樹脂（インク番号36）、ポリエステル樹脂（インク番号22）、又はアクリル樹脂（インク番号34及び39）を含むインクだけであった。アクリル結合剤の場合、適用した下塗りとの相容性試験に合格したのは、試験したアクリル樹脂のわずか約10%であった。従って、アクリル下塗り剤/シリコーン硬質被覆系と両立させるためには、特定の種類のアクリル樹脂が必要である。放射線硬化性インク（インク番号23～26及び43）は、全て相容性試験に不合格であった。

## 【0046】

例2 カタプラズマ類似及び水浸漬試験

例1の相容性試験に合格したインクを用いて、複数のポリカーボネート基体にスクリー

10

20

30

40

50

ン印刷した。夫々の印刷したポリカーボネート基体を、製造業者が推奨する条件に従って乾燥又は硬化した。次に印刷したポリカーボネート基体の各々に、GEシリコーンズ社が推奨する被覆条件に従ってSHP401（アクリル下塗り剤）及びAS4000（シリコーン硬質被覆）、又はSHP470（アクリル下塗り剤）及びAS4700（シリコーン硬質被覆）を被覆した。最後に、被覆系を有する印刷したポリカーボネート基体を、水浸漬及びカタプラズマ類似試験にかけた。

【0047】

表IIIは、相容性試験に合格し、水浸漬試験にかけた8つのインク及びカタプラズマ類似試験結果を示している。下の表から分かるように、これらのインクでアクリル/シリコーン硬質被覆保護層を有する場合の水浸漬及びカタプラズマ類似試験の両方に合格するものは一つもないことが判明した。ポリカーボネートインク（インク番号36）及びアクリルインク（インク番号39）が、10日間の水浸漬試験に合格した。しかし、ポリカーボネートインクは、カタプラズマ類似試験で光学的要件（単数又は複数）に合格せず、アクリルインク（インク番号34及び39）は、カタプラズマ類似試験での接着要件に合格しなかった。同様に、エポキシインク（インク番号46）は、カタプラズマ類似試験での光学的要件（単数又は複数）に合格したが、この試験及び水浸漬試験の両方で接着性に不合格であった。

10

【0048】

【表 9】

表III

インクの種類	樹脂官能性	水浸漬（保持％）	
		AS4000	AS4700
22 8400シリーズ	1Kポリエステル	不合格	不合格
31 型B	2Kポリエステル	不合格	不合格
34 型V3000	1Kアクリル	不合格	不合格
36 ノリファンHTR	1Kポリカーボネート	合格	合格
37 303LE	2Kポリウレタン	不合格	不合格
39 450JK	1Kアクリル	合格	合格
40 700ST	2Kポリウレタン	不合格	不合格
46 STB	2Kエポキシ	不合格	不合格

10

20

SHP401/AS4000のための カタプラズマ類似試験		SHP470/AS4700のための カタプラズマ類似試験	
光学的外観	保持％	光学的外観	保持％

22 8400シリーズ	合格	不合格	合格	不合格
31 型B	不合格	不合格	不合格	不合格
34 型V3000	合格	不合格	不合格	不合格
36 ノリファンHTR	不合格	不合格	不合格	不合格
37 303LE	不合格	不合格	不合格	不合格
39 450JK	合格	不合格	合格	不合格
40 700ST	不合格	不合格	不合格	不合格
46 STB	合格	不合格	合格	不合格

30

40

## 【0049】

例3 ポリカーボネート/ポリエステル(PC/PE)

相容性試験に合格した単一成分インクは、水浸漬及びカタプラズマ類似試験に合格しなかったため、本発明者は、ポリカーボネートインクとポリエステルインクとを種々の比率で混合することにより幾つかのインク組成物を配合した。

## 【0050】

表IVは、ポリカーボネートインク(番号36)(ノリファンHTR-952、プレルKG、ドイツ)と、ポリエステルインク(番号22)(8452、ナズダール社、カンザス)とを種々の比率で、高速ブレード混合機を用いて混合することにより製造したインク組

50

成物（500g）を示している。二種類のインクを混合した後、付加的溶媒（097/003遅延剤、プレルKG及びRE196遅延剤、ナズダール社）を、イソシアネートを添加する前にイソシアネートに混合した。芳香族イソシアネート（NB-70、ナズダール社、カンザス）が、混合インクへ添加された最後の成分であった。

【0051】

【表10】

表IV

番号 PC:PE比 ポリカーボネート(g) ポリエステル(g) 10%溶媒(g) 4%イソシアネート(g)

36	100:0	430	0	50	20
A	80:20	344	86	50	20
B	50:50	215	215	50	20
C	20:80	86	344	50	20
22	0:100	0	430	50	20

10

20

【0052】

上に記載したインクの各々を、ポリカーボネート基体にスクリーン印刷により適用し、次にSHP401/AS4000又はSHP470/AS4700硬質被覆系を上被覆した。次にそれら基体を、上に記載した水浸漬及びカタプラズマ類似試験にかけた。比較の目的で、ポリカーボネートインク（番号36）及びポリエステルインク（番号22）も試験した。

【0053】

【表 1 1】

表 V

番号	PC : PE比	水浸漬 (保持%)	
		AS4000	AS4700
36	100:0	合格	合格
A	80:20	合格	合格
B	50:50	合格/不合格混在	合格/不合格混在
C	20:80	不合格	不合格
22	0:100	不合格	不合格

10

番号	PC : PE比	SHP401/AS4000のための カタプラズマ類似試験		SHP470/AS4700のための カタプラズマ類似試験	
		光学的外観	保持%	光学的外観	保持%
36	100:0	不合格	不合格	不合格	不合格
A	80:20	合格	合格	合格	合格
B	50:50	合格	合格/不合格	合格	合格/不合格
C	20:80	合格	不合格	合格	不合格
22	0:100	合格	不合格	合格	不合格

20

30

## 【0054】

表 V から分かるように、80 PC : 20 PE のポリカーボネート (PC) 対ポリエステル (PE) の混合物 (混合物 A) は、思いがけなく水浸漬及びカタプラズマ類似試験の両方についての全ての試験要件に合格した。上の表から分かるように、100 PC : 0 PE の比はカタプラズマ類似試験に不合格であった。同様に混合インク C もその試験に不合格であった。混合インク B の複数の試料は、全ての試験要件に合格するか又は不合格になる境界線の所にあることが観察された。上に記載した範囲外のインク混合物は、全て水浸漬か又はカタプラズマ類似試験のいずれかに不合格となることが判明した。

## 【0055】

例 4 アクリル及びポリエステルと、メラミン添加剤との混合物

40

本発明者は、アクリルインクの代わりにポリカーボネートインクを用い、種々の比率でアクリルインク、R (450 JK、ルコ・ドルッケンファルプ、ドイツ) 及び SC (型 V 3000、サン・ケミカル AG、スイス) と、ポリエステルインク (8452、ナズダール社、カンザス) とを高速ブレード混合機を用いて混合することにより幾つかのインク組成物 (500 g) を配合した。夫々の混合インクの組成を下の表 VI に示す。二種類のインクを混合した後、付加的溶媒 (700010、サン・ケミカル AG 及び RE 196 遅延剤、ナズダール社) を、イソシアネート又はメラミンのいずれかを添加する前にインクに混合した。芳香族イソシアネート (NB-70、ナズダール社、カンザス)、又はメラミン (C2、TOSHsr1、イタリー) が、混合インクに添加した最後の成分であった。

## 【0056】

50

【表 1 2】

表VI

番号 AC:PE比 ポリカーボ ポリエス 10%溶媒 4%イソシア 4%メラミ  
 ネット(g) テル(g) (g) ネット(g) ン(g)

39	100R:0	430	0	50	20	0
34	100SC:0	430	0	50	20	0
D	67R:33	288	142	50	20	0
E	87R:33	288	142	50	0	20
F	67SC:33	288	142	50	20	0
G	33R:67	142	288	50	0	20
H	33R:67	142	288	50	20	0
I	33SC:67	142	288	50	20	0
22	0:100	0	430	50	20	0

10

20

## 【0057】

上に記載したインクの各々を、ポリカーボネート基体にスクリーン印刷により適用し、次にSHP401/AS4000硬質被覆系で上面被覆し、水浸漬及びカタプラズマ類似試験にかけた。比較の目的で、アクリルインク(番号34及び39)及びポリエステルインク(番号22)もこの試験で用いた。各ポリカーボネート基体について測定した試験結果を、下の表VIIに記載する。

## 【0058】

30

【表 1 3】

表VII

番号 AC : PE比		水浸漬(保持%) SHP401/AS4000のためのカタプラズマ類似試験		
		AS4000	光学的外観	保持%
39	100R:0	合格	合格	不合格
34	100SC:0	不合格	合格	不合格
D	67R:33	合格	合格	合格
E	67R:33	不合格	不合格	不合格
F	67SC:33	合格	合格	合格
G	33R:67	合格	不合格	不合格
H	33R:67	合格	不合格	不合格
I	33SC:67	合格	不合格	不合格
22	0:100	不合格	合格	不合格

10

20

## 【0059】

上の試験結果から分かるように、100:0より小さく、50:50より大きなAC:PE比を含む混合インクは、水浸漬及びカタプラズマ類似試験の両方についての全ての試験要件に合格することが判明した。特定化した範囲外のインク混合物は、全て水浸漬又はカタプラズマ類似試験のいずれかに不合格となることが判明した。

## 【0060】

上の表から分かるように、特定化した範囲内の混合インク(混合組成物番号E及びG)について、イソシアネート添加剤の代わりにメラミンで置き換えると、混合インクが、水浸漬及びカタプラズマ類似試験についての要件の全てに合格するのを妨げる。従って、イソシアネートは、試験要件の全てに合格するように混合配合物を補助するのに必要な好ましい添加剤である。

30

## 【0061】

## 例4 完全カタプラズマ試験

インク組成物(744g)を、約80:20の比でポリカーボネートインク(ノリファンHTR-952、プレルKG、ドイツ)をポリエステルインク(8452、ナズダール社、カンザス)へ高速ブレード混合機を用いて混合することにより製造した。混合インクの組成を下の表VIIIに示す。このインクを混合した後、付加的溶媒(097/003遅延剤、プレルKG及びRE196遅延剤、ナズダール社)を、イソシアネートを添加する前にインクに混合した。芳香族イソシアネート(NB-70、ナズダール社、カンザス)が、混合インクに添加した最後の成分であった。

40

## 【0062】



【表 1 4】

表VIII  
組成 (J)

成分記載	合計重量 (g)	個々の固体 (重量%)	合計固体 (重量%)
ポリカーボネートインク	521	34	72
ポリエステルインク	132	34	18
付加的溶媒	65	0	0
イソシアネート	26	100	10
分散剤	0	100	0
光学的増加用充填剤	0	100	0

10

## 【0063】

上に記載したインク組成物を、複数のポリカーボネート基体（特に7つ）にスクリーン印刷により適用し、次にSHP470/AS4700硬質被覆系で上に被覆し、完全カタプラズマ試験にかけた。完全カタプラズマ試験は、印刷したインク及び被覆についてのクロスハッチ接着性及び光学的性質と同様、実験条件に関し、上に記載したカタプラズマ類似試験と同様である。しかし、完全カタプラズマ試験では、試験の最後に一つの付加的要件が満足されなければならない。この要件は、試験の開始時に、印刷及び被覆した表面に適用したウレタン接着剤系の90%凝集破壊(cohesive failure)からなっている。

20

## 【0064】

印刷/被覆ポリカーボネート基体に適用した接着剤系は、シリコーンカップリング剤〔ベータシール(Betaseal)53518、ダウエセックス(Dow Essex)、ミシガン〕、ウレタン下塗り剤（ベータシール4852A、ダウ・エセックス）、及びウレタン接着剤（ベータシール1815、ダウ・エセックス）からなっている。この接着剤系をビーズとして、印刷したインク/被覆に適用し、製造業者の推奨する条件に従い、96時間室温（約23）で硬化する。接着剤系が硬化した後、カタプラズマ試験を設定し、条件は例2に記載したように開始した。カタプラズマ試験条件が完了した時、接着剤を印刷/被覆基体から剥がす。接着剤を剥がす間、1cm毎に接着剤ビーズに対し垂直に切断する。接着剤を剥がした領域を、次に検査して接着剤系の損傷状態を決定する。夫々の基体について測定した試験結果を、下の表IXに記載する。

30

## 【0065】

【表 15】

表IX

	クロスハッチ接着性 (保持%)	光学的な外観	接着剤破壊 (凝集%)
J-実験1	100	変化無し	100
J-実験2	100	変化無し	85
J-実験3	100	変化無し	100
J-実験4	100	変化無し	100
J-実験5	100	変化無し	95
J-実験6	99	変化無し	100
J-実験7	99	変化無し	95
平均	99.7	変化無し	96.4
標準偏差	0.5	変化x	5.6

10

20

## 【0066】

この例は、約80：20のポリカーボネート対ポリエステル比を有する混合配合物が、クロスハッチ接着性及び光学的性質の要件に合格するのみならず、適用した接着剤系の凝集破壊にも合格することを実証している。平均クロスハッチ接着性は、カタプラズマ試験後、保持約100%であることが判明した。全ての試料についての光学的性質は、カタプラズマ試験中変化しないことが判明した。最後に接着剤系の平均凝集破壊は、96.4% ± 5.6%であることが判明した。

## 【0067】

## 例6

インク組成物(867g)を、約80：20のポリカーボネートインク(ノリファンHTR-952、プレルKG、ドイツ)対ポリエステルインク(8452、ナズダール社、カンザス)を、高速度ブレード混合機を用いて混合することにより製造した。混合インクの組成を、下の表Xに示す。ポリカーボネート及びポリエステルインクを混合した後、光学的増加用充填剤(二酸化チタン、Ti-ピュアーR-706、デュポン・チタニウム・テクノロジーズ、デラウエア)、分散剤〔有機変性ポリシロキサン、テゴ・ウエットKL245、ゴールドシュミット・ケミカル社、バージニア〕、及び付加的溶媒(097/003遅延剤、プレルKG及びRE196遅延剤、ナズダール社)の分散した混合物をインク混合物中へゆっくり混合した。不透明性増加用充填剤、分散剤、及び付加的溶媒を、高速ブレード混合機を用いて混合した。芳香族イソシアネート(NB-70、ナズダール社、カンザス)を最後に混合インクに添加した。

30

40

## 【0068】

【表 16】

表X

## 組成物 (K)

成分記載	合計重量 (g)	個々の固体 (重量%)	合計固体 (重量%)
ポリカーボネートインク	521	34	50
ポリエステルインク	132	34	12
遅延剤	65	0	0
イソシアネート	26	100	7
分散剤	5	100	1
光学的増加用充填剤	118	100	30

10

## 【0069】

上に記載したインクを、複数のポリカーボネート基体にスクリーン印刷により適用し、次にSHP401/AS4000硬質被覆系で上に被覆し、水浸漬及びカタプラズマ類似試験にかけた。水浸漬及びカタプラズマ類似試験の結果を、次の表XIに示す。

20

## 【0070】

## 【表 17】

表XI

	カタプラズマ類似試験		
	水浸漬(保持%)	光学的外観	クロスハッチ接着性(保持%)
K-実験1	99	変化無し	100
K-実験2	100	変化無し	97

30

## 【0071】

表XIに示したように、ポリカーボネートとポリエステル樹脂との混合インク配合物は、光学的増加用充填剤及び分散剤を添加しても適用したインクプリントの水浸漬及びカタプラズマ類似試験要件の両方に耐える能力に影響を与えることなく含有することができる。

## 【0072】

上の記述から、当業者は次の特許請求の範囲に規定する本発明の範囲から離れることなく本発明の好ましい態様に修正及び変更を加えることができることを認めるであろう。

40

## 【手続補正書】

【提出日】平成17年5月4日(2005.5.4)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基体の表面に印刷及び硬化された基体インクで、  
約 12 ~ 18 重量%のポリエステル樹脂及び約 49 ~ 72 重量%のポリカーボネート樹脂又はアクリル樹脂である合成樹脂混合物、及び

約 6 ~ 10 重量%のイソシアネート添加剤、

を含む基体インク；及び

前記基体インク上に適用された硬質被覆系で、その硬質被覆系中の溶媒が、グリコールエーテル、ケトン、アルコール、及びアセテートからなる群から選択されている硬質被覆系；

を含み、前記基体インクが前記基体の表面に接着されており、相容性、水浸漬、及びカタプラズマ試験に合格する、ポリカーボネート基体。

## 【請求項 2】

合成樹脂が、少なくとも一つのヒドロキシル又はカルボキシル官能基を含み、前記合成樹脂自身が架橋して基体の表面への接着性を維持しながら硬質被覆系との相容性を有する、請求項 1 に記載の基体。

## 【請求項 3】

ポリカーボネート樹脂が、エチルベンゼン、溶媒ナフサ、1, 2, 4 - トリメチルベンゼン、キシレン異性体、ジアセトンアルコール、メシチレン、n - ブチルアルコール、及びエステル、又はそれらの混合物中に分散したポリカーボネート樹脂と高温安定性顔料との混合物である、請求項 1 に記載の基体。

## 【請求項 4】

ポリエステル樹脂が、石油蒸留物、シクロヘキサン混合物、及びナフタレンの中に分散した、ポリエステル樹脂混合物、TiO<sub>2</sub>、カーボンブラック、 $\gamma$ -ブチロラクトン、脂肪族二塩基酸エステル、及び着色剤顔料である、請求項 1 に記載の基体。

## 【請求項 5】

アクリル樹脂が、シクロヘキサン、トリメチルベンゼン、キシレン、イソプロピルベンゼン、ベンジルアルコール、及びブチルグリコレート中に分散した、飽和アクリル樹脂及び顔料である、請求項 1 に記載の基体。

## 【請求項 6】

硬質被覆系が、下塗り/シリコーン上面被覆系、又は下塗りの無い上面被覆系である、請求項 1 に記載の基体。

## 【請求項 7】

下塗り剤が、アクリル重合体下塗り剤である、請求項 6 に記載の基体。

## 【請求項 8】

下塗り剤が、下塗り剤の約 2 重量% ~ 7 重量%の樹脂含有量を有する、請求項 6 に記載の基体。

## 【請求項 9】

樹脂がポリメチルメタクリレートである、請求項 8 に記載の基体。

## 【請求項 10】

下塗りの無い上面被覆系が、メタノール(M)、イソプロピルアルコール(IPA)、n - ブチルアルコール(B)、及び水(W)を、3(M) : 6(IPA) : 3(B) : 1(W)の重量比で含有する、請求項 6 に記載の基体。

## 【請求項 11】

溶媒が、ジアセトンアルコール、又は 1 - メトキシ - 2 - プロパノールである、請求項 1 に記載の基体。

## 【請求項 12】

基体の表面上に印刷されたインクで、

ポリエステルインクから得られたポリエステル樹脂 1.9% ~ 13.2%、

ポリカーボネートインク又はアクリルインクから得られたポリカーボネート樹脂又はア

クリル樹脂 5 . 4 % ~ 3 4 . 2 %、  
イソシアネート 0 . 1 % ~ 5 . 0 %、及び  
残余の溶媒、

を含み、然も、前記ポリカーボネート又はアクリルインク対ポリエステルインクの比が 1  
0 0 : 0 より小さく、5 0 : 5 0 より大きい組成を有するインク；及び

前記インクの表面上に適用された硬質被覆系で、前記インクが前記表面に接着し、前記  
硬質被覆系との相容性を有する、硬質被覆系；  
を含むポリカーボネート基体。

【請求項 1 3】

インクが、更に、

3 . 6 % ~ 3 8 . 2 % の着色剤顔料；

4 5 . 2 % までの不透明性増加用充填剤；及び

1 . 5 % までの分散剤；

を含む、請求項 1 2 に記載の基体。

【請求項 1 4】

分散剤が有機変性ポリシロキサンである、請求項 1 3 に記載の基体。

【請求項 1 5】

有機変性ポリシロキサンが、ポリエーテルシロキサン共重合体である、請求項 1 4 に記  
載の基体。

【請求項 1 6】

不透明性増加用充填剤が、約 1 . 0  $\mu\text{m}$  に等しいか又はそれより小さな平均粒径を有す  
る無機酸化物である、請求項 1 3 に記載の基体。

【請求項 1 7】

無機酸化物が、 $\text{TiO}_2$  である、請求項 1 6 に記載の基体。

【請求項 1 8】

着色剤顔料が、カーボンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、又は二  
酸化チタンである、請求項 1 3 に記載の基体。

【請求項 1 9】

ポリカーボネートインクが、エチルベンゼン、溶媒ナフサ、1, 2, 4 - トリメチルベ  
ンゼン、キシレン異性体、ジアセトンアルコール、メシチレン、n - ブチルアルコール、  
及びエステル、又はそれらの混合物中に分散したポリカーボネート樹脂と高温安定顔料と  
の混合物である、請求項 1 2 に記載の基体。

【請求項 2 0】

ポリエステルインクが、石油蒸留物、シクロヘキサン混合物、及びナフタレンの中に分  
散した、ポリエステル樹脂混合物、 $\text{TiO}_2$ 、カーボンブラック、 $\gamma$  - ブチロラクトン、  
脂肪族二塩基酸エステル、及び着色剤顔料である、請求項 1 2 に記載の基体。

【請求項 2 1】

アクリルインクが、シクロヘキサン、トリメチルベンゼン、キシレン、イソプロピルベ  
ンゼン、ベンジルアルコール、及びブチルグリコレート中に分散した飽和アクリル樹脂及  
び顔料である、請求項 1 2 に記載の基体。

【請求項 2 2】

イソシアネートが、芳香族ポリイソシアネート及び脂肪族ジイソシアネートからなる群  
から選択されている、請求項 1 2 に記載の基体。

【請求項 2 3】

溶媒が、二塩基性エステル、芳香族炭化水素、及びケトンの混合物である、請求項 1 2  
に記載の基体。

【請求項 2 4】

ポリカーボネート基体を水浸漬にかけた時、インクが基体に接着している、請求項 1 2  
に記載の基体。

【請求項 2 5】

ポリエステル樹脂及びポリカーボネート樹脂又はアクリル樹脂が、少なくとも一つのヒドロキシル又はカルボキシル官能基を含み、前記ポリエステル樹脂及びポリカーボネート樹脂又はアクリル樹脂が、イソシアネートと反応して、基体の表面への接着性を維持しながら、硬質被覆系との相容性を有する、請求項 1 2 に記載の基体。

【請求項 2 6】

インクが硬質被覆系中の溶媒との相容性を有し、前記溶媒が、グリコールエーテル、ケトン、アルコール、及びアセテートからなる群から選択されている、請求項 1 2 に記載の基体。

【請求項 2 7】

溶媒が、ジアセトンアルコール又は 1 - メトキシ - 2 - プロパノールである、請求項 2 6 に記載の基体。

【請求項 2 8】

硬質被覆系が、下塗り/シリコン上面被覆系、又は下塗りの無い上面被覆系である、請求項 1 2 に記載の基体。

【請求項 2 9】

下塗り剤がアクリル下塗り剤である、請求項 2 8 に記載の基体。

【請求項 3 0】

下塗り剤中の樹脂含有量が、下塗り剤の約 2 重量% ~ 7 重量%である、請求項 2 8 に記載の基体。

【請求項 3 1】

樹脂がポリメチルメタクリレートである、請求項 3 0 に記載の基体。

【請求項 3 2】

下塗りの無い上面被覆系が、メタノール ( M )、イソプロピルアルコール ( I P A )、n - ブチルアルコール ( B )、及び水 ( W ) を、3 ( M ) : 6 ( I P A ) : 3 ( B ) : 1 ( W ) の重量比で含有する、請求項 2 8 に記載の基体。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
/US2004/009258

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09D11/10 C08J7/04		
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) IPC 7 C08J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 06, 31 July 1995 (1995-07-31) & JP 7 082396 A (NIPPON EE R C KK), 28 March 1995 (1995-03-28) abstract	1-32
X	EP 1 031 596 A (POLYMATECH CO LTD) 30 August 2000 (2000-08-30) example 1	1-32
X	US 2001/046594 A1 (TAKEMOTO MASATAKA) 29 November 2001 (2001-11-29) paragraph '0016! - paragraph '0043!; example 1	1-32
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/>
	Patent family members are listed in annex.	
* Special categories of cited documents :		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		*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
*E* earlier document but published on or after the international filing date		*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
*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)		*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
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		*G* document member of the same patent family
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 30 September 2004		Date of mailing of the international search report 07/10/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Schmitz, V

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/US2004/009258

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 26, 1 July 2002 (2002-07-01) & JP 2001 262016 A (SUMITOMO METAL MINING CO LTD), 26 September 2001 (2001-09-26) abstract -----	1-32
X	US 5 766 739 A (FUNAKI MASAOKI ET AL) 16 June 1998 (1998-06-16) example 1 -----	1-32



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No.

JP/US2004/009258

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 7082396	A	28-03-1995	NONE	
EP 1031596	A	30-08-2000	JP 3034834 B2 JP 11144548 A US 6224278 B1 EP 1031596 A1 DE 69918659 D1	17-04-2000 28-05-1999 01-05-2001 30-08-2000 19-08-2004
US 2001046594	A1	29-11-2001	JP 3388437 B2 JP 2001225420 A	24-03-2003 21-08-2001
JP 2001262016	A	26-09-2001	NONE	
US 5766739	A	16-06-1998	NONE	

## フロントページの続き

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード(参考)
<b>B 3 2 B 27/00 (2006.01)</b>		B 3 2 B 27/00		E
C 0 9 D 11/10 (2006.01)		C 0 9 D 11/10		

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

(72) 発明者 ワイス、キース、ディー .  
 アメリカ合衆国、ミシガン、フェントン、 リッジビュー トレイル 1 1 2 7 0

(72) 発明者 ライジンガー、クラウス - ペーター  
 アメリカ合衆国、ミシガン、アン アーポー、 ビレッジ グリーン ブールバード 4 5 1、  
 ナンバー 1 0 2

(72) 発明者 ボードウィン、ジェーソン  
 アメリカ合衆国、ミシガン、ウェスト ブルームフィールド、 ペブルクリーク ロード 7 1 4  
 8

F ターム(参考) 4F100 AA21B AA37B AH02C AJ06C AK01B AK25B AK41B AK45A AK45B AK51B  
 AK52B AK52C AL05B AR00C BA03 BA10C CA13B CA23B EJ05B HB31B  
 JB08C JK12C JL11B JN02B YY00B  
 4J038 CG001 CH03 DL031 JA17 JA25 JA32 KA06 MA09 NA11 NA12  
 PA12 PB07 PC08  
 4J039 AD09 AE04 AE06 BC01 BC07 BC20 BC44 BC52 BE01 BE02  
 BE12 BE22 BE25 CA02 CA06 EA03 EA04 EA43 FA02 GA01  
 GA02 GA03 GA10