

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 2 月 13 日 (13.02.2003)

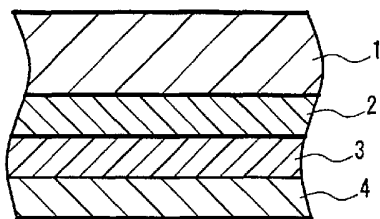
PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/011587 A1

- (51) 国際特許分類: **B32B 7/06**, B41M 5/00, 5/40
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/07375
- (22) 国際出願日: 2002 年 7 月 22 日 (22.07.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-229084 2001 年 7 月 30 日 (30.07.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 紀和化学工業株式会社 (KIWA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒640-8254 和歌山県 和歌山市 南田辺 丁 33 番地 Wakayama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 湯川 重男 (YUKAWA, Shigeo) [JP/JP]; 〒649-6261 和歌山県 和歌山市 小倉 620-5 Wakayama (JP). 須古星 二郎 (SUKO-BOSHI, Jiro) [JP/JP]; 〒596-0024 大阪府 岸和田市 春木 宮川町 1-5 Osaka (JP). 田中 雅宣 (TANAKA, Masanobu) [JP/JP]; 〒640-0421 和歌山県 那賀郡 貴志川町北 196-1 Wakayama (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒530-6026 大阪府 大阪市 北区天満橋 1 丁目 8 番 30 号 OAP タワー 26 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: TEMPORARY DISPLAY LAYER-CARRYING PRINTING LAMINATE

(54) 発明の名称: 仮表示層付印刷用積層体



(57) Abstract: A temporary display layer-carrying printing laminate formed by layering at least one peelable temporary display layer (1) capable of print-displaying and at least one substrate layer (2), wherein the side surface, not in contact with the substrate layer (2), of the temporary display layer (1) is formed of a resin composition that can absorb ink containing a sublimable dyeing agent and does not cause a blocking phenomenon when heat treated to sublimate the sublimable dyeing agent for diffusion-dyeing into the substrate layer. This laminate permits printing on the substrate layer by sublimating by heating the dyeing agent in the temporary display layer, can show a regular display when the temporary display

layer is removed, and is high in long-term durability and heat-resisting size stability.

[続葉有]



(57) 要約:

印刷表示が可能な少なくとも一層の剥離性仮表示層(1)と少なくとも一層の基体層(2)とを積層した仮表示層付印刷用積層体であって、前記仮表示層(1)の前記基体層(2)と接していない面側は、昇華性の染色剤を含有したインクの吸収性があり、かつ前記昇華性の染色剤を昇華させて基体層に拡散染色させるための加熱処理をしたときにブロッッキング現象を起こさない樹脂組成物で形成されている。この積層体は、仮表示層の染色剤を加熱により昇華させて基体層に印刷することが可能で、仮表示層を除去すれば本来の表示が現れ、長期耐久性が高く、耐熱寸法安定性も高い。

明 細 書

仮表示層付印刷用積層体

技術分野

本発明は、仮表示層付印刷用積層体に関する。さらに詳しくは、昇華転写が可能な仮表示層付印刷用積層体に関する。

5 背景技術

従来看板、表示板等において、本来目的とする新規情報の使用を開始するまでの期間、引き続いて旧来の表示が必要であったり、また建築中、工事中、改裝中等の期間のメッセージ等が必要である場合があった。そのような場合、従来は新設看板、表示板等に覆いをして、新情報を隠したり、また仮メッセージが必要な場合は再剥離型のマーキングフィルムに仮メッセージを印刷し、新設看板等の表面に貼り付け、本来の目的とする新規情報の使用を開始するまでの間、仮情報として表示するのが常であった。

しかし、覆いを被せてマスクをした場合は見栄え等が悪くなる。また再剥離タイプのフィルム等を使用して当業界の一般的な印刷方法であるスクリーン印刷にて仮情報を表示する場合は、一品一様のスクリーンを作製せねばならず、不経済であり、フィルムの切り文字で表示する場合も作業の手間がかかり、しかもフルカラー画像が得られず、その上フィルムコストも高くなるなどの問題があった。

20 また、近年は上記した再剥離型のフィルム表面にインク受容層を設けてインクジェット法によりフルカラー印刷を行い新設看板上に貼り付けて仮表示する方法が一般的になってきているが、このような場合でも、フィルムの貼り付け等の労力やフィルム、粘着剤のコストが加算され、不経済であった。

25 例えば、特開平08-76399号公報は、オーバーヘッドプロジェ

クター（ＯＨＰ）用記録シートに関する発明であり、基体上に透明な受容層が形成された記録シートで、基体の両面に透明膜を形成することにより、一方の面に形成した画像を剥離して消去した後もう一方の面に再び画像形成することが可能であり、一枚のシートで２度使用できる経済的なシートが開示されている。しかし、屋外で使用する場合には配慮されておらず、屋外での耐候性は十分ではない。

一方、特開平９－１５６２１２号公報には、サーマルヘッドによる加熱制御により画像濃度を変えて階調画像を得るために、支持体上にインク受容層を２層に形成しインクジェット記録方式のインクによって一次画像を一次インク受容層上に形成し、サーマルヘッドによる加熱制御により画像濃度を変えて２次インク受容層に階調画像を得た後、一次インク受容層を剥離除去し、良好な階調画像を得ることができることが記載されている。しかし、この方法は、カラー階調画像を得るには上記サーマルヘッドの加熱制御により画像形成プロセスを複数回数繰り返して行う必要があり、カラー画像を得るためには手間がかかり不経済であり、加えて、印刷されたインク受容層の屋外での耐候性も十分ではない。

また、特開平９－３００６０１号公報には熱転写シートでインク輸送層と裏面が加熱により粘着作用を生じるように成形された記録画像保持層を有するシート及びこれらを用いた方法が記載されているが、フィルムの表面上に粘着層を転写させる方法により印刷画像を形成するものであり、印刷後の屋外での耐候性は十分ではない。

従って、これら公知の発明では基体及び支持フィルムについて記載された樹脂を用いても屋外での耐候性は十分ではなく、ましてや屋外用フィルムとしての使用は困難かまたは不可能であった。

また、広告、看板、表示板等において実際に情報を入れ込んだ最終仕上がりイメージを確認したり、周囲との環境の調和を確認したりする作

業が求められる場合がある。この確認作業に要する作業時間や作業コストの削減も強く要望されていた。

一方、従来から屋外用として使用されているフィルムとしては塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、フッ素系樹脂等の各種合成樹脂を主成分とするフィルムが挙げられる。しかし塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン系樹脂等を主成分とするフィルムでは、比較的短期間の暴露により光沢低下、クラックの発生や、汚染され易い、といった問題があり、長期耐久性は期待できなかった。また、フッ素系樹脂フィルムに関しては、その樹脂フィルム自体の耐候性は問題なく長期使用が可能であったが、その製法上高温加熱が必要とされ、樹脂に添加された紫外線吸収剤はほとんど昇華し、製造されたフィルム内部には存在しないという事態が生じる問題があった。このためフッ素系樹脂フィルムが問題なく長期耐候性を保持しているにも関わらず、このフッ素系樹脂フィルムの下層例えば、粘着剤、印刷インク、粘着対象物の表面樹脂等の紫外線による劣化を防ぐことができず、市場で大きな問題となっていた。また、それらのフッ素系樹脂フィルムは、アクリル系樹脂フィルム等と比較して透明性が劣り、また顔料分散性に劣るため透明性に優れた着色フィルムを製造することも困難であった。その上フッ素系樹脂フィルムは、その特性上外部との相互作用が極めて小さな表面が形成されるため非粘着性を示す。それ故、任意の対象物に貼着するために粘着剤、接着剤等をフッ素系樹脂フィルムに被着させるには、このフッ素系樹脂フィルムの表面にコロナ放電等の物理的処理を施す必要があった。コロナ放電処理は電極とロールの間にフィルムを通し、高電圧を印加してコロナ放電を発生する方法であるが、適正な装置の選定に加えて電極近傍の雰囲気安定性に充分留意しなければ、安定した強固な接着を得ることが難しい等の問題点があった。さらには熱処理等の加熱を要する工程に対しては、前記フッ

素系樹脂フィルムはその製法上、フィルムに延伸がなされており、これが原因となってフィルムが収縮するといった問題があった。

- 従って、低価格で簡単な作業で仮表示ができ、また不要になれば簡単に仮表示を除去すれば本来の表示が現れ、しかも長期耐久性が期待でき
- 5 また耐熱寸法安定性にも優れた印刷用積層体の開発が望まれていた。

発明の開示

- 本発明は、前記従来の問題を解決するため、低価格で簡単な作業で仮表示ができ、仮表示層を除去すれば本来の表示が現れ、長期耐久性が期待でき、耐熱寸法安定性にも優れた仮表示層付印刷用積層体を提供する
- 10 ことを目的とする。

さらに詳しくは、仮表示層の染色剤を加熱により昇華させて基体層に印刷することが可能な仮表示層付印刷用積層体を提供することを目的とする。

- 前記目的を達成するため、本発明の仮表示層付印刷用積層体は、印刷
- 15 表示が可能な少なくとも一層の剥離性仮表示層と少なくとも一層の基体層とを積層した仮表示層付印刷用積層体であって、前記仮表示層の前記基体層と接していない面側は、昇華性の染色剤を含有したインクの吸収性があり、かつ前記昇華性の染色剤を昇華させて基体層に拡散染色させるための加熱処理をしたときにブロッキング現象を起こさない樹脂組成
- 20 物で形成され、前記仮表示層に昇華性の染色剤を含有したインクを使用して印刷し、その後加熱処理を行って前記昇華性の染色剤を昇華させて基体層に拡散染色させることが可能であることを特徴とする。

図面の簡単な説明

- 図 1 は本発明の一実施の形態における仮表示層付印刷用積層体を示す
- 25 模式的断面図である。

図 2 は本発明の実施例 1 及び比較例 2、4、5 における仮表示層付印

刷用積層体を示す略断面図である。

図 3 は本発明の実施例 1 における仮表示層の部分の模式的断面図である。

図 4 は本発明の実施例 2 ～ 7 及び比較例 3 における仮表示層付印刷用
5 積層体を示す模式的断面図である。

図 5 は本発明の他の実施例における仮表示層付印刷用積層体を示す模式的断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明は剥離可能な仮表示層からなる上層と耐候性に優れた表面層を
10 持つ基体層からなる仮表示機能付き高耐候性印刷用積層体を提供するものである。特にこのような仮表示機能付き印刷用積層体は接着剤または粘着剤を介して或いは熱ラミネート等の手段により任意の対象物に装飾効果を与えると共に前記対象物の屋外での耐候性を飛躍的に向上させることができる。

15 しかも本来の目的で使用されるまでの期間はインクジェットプリンター、熱転写プリンター、レーザープリンター等によって印刷された旧来の情報や仮情報を表示でき、仮表示の必要性がなくなった時点で前記仮表示層を剥離すれば新規に必要とされる情報を出現させることが可能となる。

20 さらに、仮表示層に本来必要とされる新規情報を昇華性の染色剤を含有したインクで印刷し、最終のでき映えを確認してから前記仮表示層を加熱することにより、仮表示層に印刷された情報を例えば基体層に昇華染色し、その後前記仮表示層を剥離すれば、高耐候性を維持しうる印刷積層体を提供することが可能となる。

25 本発明の仮表示層付印刷用積層体においては、前記剥離性仮表示層と基体層との剥離力 A が $0.008 \text{ N} / 10 \text{ mm}$ 以上 $1.18 \text{ N} / 10 \text{ mm}$ 以

下で、かつ、前記仮表示層の破断強度 B が $A < B$ の関係にあることが好ましい。

また、前記剥離性仮表示層の前記基体層と接している面側には光沢があり、 60° 光沢が 30 以上であることが好ましい。

- 5 また、前記剥離性仮表示層にはガラス球が混在されており、前記基体層と接している面側にはガラス球が露出されていないことが好ましい。

また、前記剥離性仮表示層の膜厚が $C \mu m$ であり、前記ガラス球の平均粒子径が $D \mu m$ である時 $\alpha \cdot C = D$ (ただし、 $0.2 \leq \alpha \leq 2$) の関係があり、前記ガラス球の充填率 $E\%$ (体積%) が $1 \leq E \leq 70$ の範囲

- 10 であることが好ましい。

また、前記剥離性仮表示層の前記基体層と接している面側は、前記昇華性の染色剤に非親和性の樹脂で形成されていることが好ましい。

また、前記剥離性仮表示層がインクジェットインク受容層で形成されていることが好ましい。

- 15 また、前記剥離性仮表示層には多孔質顔料が配合されており、前記基体層と接していない面側は、前記基体層と接している面側より同等以上の濃度配合されていることが好ましい。

また、前記剥離性仮表示層にはアルコール系化合物が配合されていることが好ましい。染料のにじみ出しを防止するためである。

- 20 また、前記剥離性仮表示層が 2 層以上で構成されていることが好ましい。前記剥離性仮表示層の前記基体層と接している下層は、分子量約 2000 以下の低分子量化合物は少ない方が良く、 0 重量%以上 20 重量%以下の含有率に抑えておくのが好ましい。

- 25 また、前記基体層の表面層は溶剤に可溶なフルオロオレフィン系共重合体からなるフッ素系樹脂フィルムで形成されていることが好ましい。

また、前記フッ素系樹脂フィルムは反応性官能基を有する溶剤に可溶

なフルオロオレフィン系共重合体と、前記反応性官能基と反応する硬化剤及び硬化触媒から選ばれる少なくとも一つとの反応により形成されていることが好ましい。

また、前記基体層を構成する層のうち、前記フッ素系樹脂フィルムに接する層がウレタン系樹脂で形成されていることが好ましい。

本発明の仮表示層付印刷用積層体を一実施形態に基づいて以下に詳細に説明する。図1は本発明の仮表示層付印刷用積層体の構成図である。基体層2の下に粘着層または接着層3を介して離型紙4が一体化されていてもよい。上記仮表示層1をなすフィルムは熱転写、静電印刷、インクジェット等の手段により印刷表示が可能であるが、印刷手段としてはとりわけ簡便にフルカラー印刷が可能なインクジェットプリンターを使用するのが好ましい。そのためには仮表示層1は基本的にはインクを好適に吸収して保持できるインク受容層から構成されるのが好ましい。また仮表示層1を剥離した後の基体層2の表面光沢を保持させる為に、前記の仮表示層1の裏面側すなわち基体層2の表面側に接する面の60°光沢が約30以上、好ましくは約50以上、特に好ましくは約70以上に調整されるのが好ましい。基体層2の表面側の光沢が約30未満の場合には仮表示層1を剥離した後の基体層2の表面の鮮映性が低下し、本来表示すべき情報の認識度が劣る傾向となる。また上記剥離性を有する仮表示層1の膜厚は約1 μ m～約100 μ mに調整されることが好ましく、特に好ましくは約3 μ m～約80 μ m、最も好ましくは約5 μ m～約60 μ mに調整されるのが好ましい。上記厚さが約1 μ m未満の場合にはインクの吸収量が不足し、また剥離時の作業性も劣る傾向となる。また上記厚さが約100 μ mを超えると、シートをロール状態に巻き上げた場合、仮表示層の基体層に接する側と接しない側との曲率半径の差が大きくなり、下層側には圧縮応力が、上層側には引張り応力が作用し、

再度シートを巻きだした時に仮表示層 1 が剥離して筋状に浮き上がる、
いわゆる骨入り現象が発生し易くなり、またシートに剛直性も増し、コ
ストも高くなる傾向となる。さらに上記剥離性仮表示層 1 の鉛筆硬度が
3 B 以上、好ましくは 2 B 以上、さらに好ましくは B 以上に調整される
5 のが好ましい。鉛筆硬度が 3 B に達しない場合、基材シートを長尺に巻
いたり、重ねたりした際にその巻圧や荷重によって、前記仮表示層 1 が
圧縮破壊されたり、ブロッキング現象が発生する傾向となる。鉛筆硬度
は J I S K 5 4 0 0 8. 4 に準拠して測定する。

仮表示層 1 の剥離力 A が約 $0.008 \text{ N} / 10 \text{ mm}$ 以上約 $1.18 \text{ N} /$
10 10 mm 以下、好ましくは約 $0.012 \text{ N} / 10 \text{ mm}$ 以上約 $0.98 \text{ N} / 1$
 0 mm 以下、さらに好ましくは約 $0.016 \text{ N} / 10 \text{ mm}$ 以上約 0.78 N
 $/ 10 \text{ mm}$ 以下でかつ破断強度 B との関係において $A < B$ が成立するよう
に調整されるのが好ましい。剥離力 A が約 $0.008 \text{ N} / 10 \text{ mm}$ 未満の
場合は、印刷等の作業時に仮表示層 1 が基体層 2 から剥離したり、印刷
15 時にインクを吸収して仮表示層 1 が膨潤した際にも剥離する不都合等が
発生する傾向となる。また破断強度が剥離強度以下の場合は、前記仮表
示層を剥離する際、フィルムが切れてしまい剥離作業が困難になる傾向
となる。

前記した仮表示層 1 を形成するために使用される樹脂にはポリウレタ
20 ン系樹脂、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂、未変性及び変性ポリビニル
アルコール、ポリエステル、アクリルウレタン、酢ビ系、無水マレイン
酸共重合体、アルキルエステルの Na 塩、ゼラチン、アルブミン、カゼイ
ン、デンプン、S B R ラテックス、N B R ラテックス、セルロース系樹
脂、アミド系樹脂、メラミン系樹脂、ポリアクリルアミド、ポリビニル
25 ピロリドン等が挙げられ、これらをカチオン変性したもの、また親水基
を付加したもの等を 1 種または 2 種以上使用することも可能である。

また、シリカ、クレー、タルク、珪藻土、ゼオライト、炭酸カルシウム、アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタン、等を添加してもよい。前記多孔質顔料を使用する際、前記した樹脂と混合するか、塗布した樹脂の表面に散布して使用することもできる。樹脂表面に散布した場合は、仮表示層が一層の場合でも仮表示層の基体層と接していない面側は、基体層と接している面側より多孔質顔料の濃度を高くできる。その使用量は、好ましくは樹脂固形分の約0.5%（重量比）以上、約500%以下であり、さらに約1%（重量比）以上約400%以下用いられるのが好ましく、最も好ましくは約2%以上約300%以下に調整される。0.5%未満の使用ではインク吸収量の改善効果が乏しく、500%を超えると仮表示層の塗膜が脆くなり剥離性が悪くなる傾向となる。

また、前記した多孔質顔料を樹脂固形分の約0.5%（重量比）以上使用して、前記仮表示層の表面側の60°光沢を50以下、好ましくは30以下、さらに好ましくは10以下にすれば、インクの吸収性を上げるとともに、シートのプロッキング特性を向上させることができ、さらにシートに滑り性も付与できるので好ましい。

さらに、必要に応じて前記仮表示層にはプロッキングを防止するために、ガラス球を添加する事が可能である。添加するガラス球は前記仮表示層の膜厚が $C\ \mu\text{m}$ 、ガラス球の粒径が $D\ \mu\text{m}$ である時 $\alpha \cdot C = D$ （約 $0.2 \leq \alpha \leq \text{約} 2$ の関係を満たすのが好ましく、さらに好ましくは約 $0.3 \leq \alpha \leq \text{約} 1.9$ 、最も好ましくは約 $0.4 \leq \alpha \leq \text{約} 1.8$ に調整する。）の関係にあるガラス球を使用して、充填率 $E\%$ （体積%）が約 $1 \leq E \leq \text{約} 70$ の範囲、好ましくは約 $2 \leq E \leq \text{約} 60$ の範囲、さらに好ましくは約 $3 \leq E \leq \text{約} 50$ の範囲で前記ガラス球を使用する。 α が約0.2未満であればガラス球はインク受容層の中に埋もれてしまい耐プロッキング適性が不足する傾向になる。また、 α が約2を超える場合には、シ

ートをロール状に巻き上げた場合、シートがガラス球によって押圧され、シートにガラス球の型がセットされる傾向になる。またガラス球の充填率が約 1 %未満であるとブロッキング防止効果が乏しくなる傾向になる。充填率が約 70 %を超えるとインクの吸収性が不足する傾向になる。

- 5 さらに前記仮表示層 1 が 2 層で構成される場合には、上層側にてインクの吸収性能を確保し、下層側にて基体層 2 の表面層との剥離性を確保すると共に、前記基体層 2 の表面層の光沢を保持し、さらには剥離時の引張り応力に耐える強度を付加することも可能となる。この場合インクの吸収性能を向上させるために添加する多孔質顔料の濃度は上層側の濃度
- 10 を下層側以上に設定するのが好ましい。仮表示層 1 の裏面側すなわち基体層 2 の表面側に接する面の光沢を確保して、基体層 2 の表面光沢を維持するためには、できる限り仮表示層 1 の下層側に使用される多孔質顔料は少ない方が好ましく、さらに仮表示層 1 を剥離する時の引張り応力に耐える強度を確保する為にも、下層側に使用される多孔質顔料は上層側以下であることが好ましい。また前記仮表示層 1 が 3 層以上で構成される場合には、最下層側に使用される多孔質顔料の添加量は上層側以下であることが好ましい。前記した仮表示層 1 に昇華性の染色剤を含有したインクを使用して印刷し、その後加熱処理を行って前記昇華性染色剤を昇華させて基体層に拡散染色させる時、前記仮表示層 1 には前記した諸性能に付加して、さらに効率良く前記昇華性染色剤を基体層 2 に拡散移行させる性能が要求される。これらの要求性能を充足させるために、仮表示層 1 には昇華性染色剤に非親和性の樹脂を使用するのが好適であり、とりわけ仮表示層 1 の上層側にて十分なインク吸収性能を確保し、下層側にて昇華性染色剤の拡散移行性能を確保すれば基体層 2 に効率良
- 20 く昇華性染色剤を拡散染色させることが可能となる。このためには上層側と下層側共に昇華性染色剤に非親和性の樹脂を使用すれば好適である

が、それぞれの層の役割分担を考え、下層側のみに、昇華性染色剤に非親和性であり、前記染色剤の捕捉性が低い樹脂を適用する事も可能である。この場合、仮表示層の上層側にて吸収した昇華性染色剤を加熱して基体層に効率よく拡散染色させるためには、前記非親和性の樹脂からなる下層側の膜厚を0.5～50 μm 、好ましくは1～40 μm 、更に好ましくは、2～30 μm に調整する。50 μm を超えると基体層への昇華拡散効率が悪くなる傾向になる。また0.5 μm 以下であれば、上層側に添加した多孔質顔料の影響を排除して基体層表面の光沢を高く維持するのが困難な傾向となる。昇華性染色剤に非親和性の樹脂としてはオレフィン系の樹脂、すなわちポリエチレン、ポリプロピレンなど、ビニルアルコール系の樹脂、すなわちポリビニルアルコール、ポリエチレンービニルアルコール共重合体など、フッ素系樹脂、すなわちポリビニルフルオライド、ポリビニリデンフルオライド、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、さらには溶剤可溶型のフッ素系樹脂等およびポリシリコン系の樹脂、またはこれらの樹脂の混合物等が挙げられる。

仮表示層1に昇華型インクを使用して印刷を行い、その後加熱処理を実施することにより、下地の基体層2と接触している仮表示層1が加熱され、仮表示層1に含まれている昇華性染色剤は昇華し、基体層2の表面層やそれに続く層にも浸透する。その為、得られた印刷画像は表面層の表層のみに昇華性染色剤が単に転写したものではないため、表面摩擦によって印刷が薄くなることはなく、また基体層2の表面層やそれに続く下層に含有された紫外線吸収剤により太陽光線の紫外線もカットされるので昇華性染色剤の褪色を透明樹脂のコートや貼り付けによって保護するための後工程も省略される。

基体層 2 の表面層は、加熱処理時の 150～200℃で著しく軟化したり、タックが発現したりすることのないように耐熱性のある樹脂を適用すれば良いが、このような要求特性を満足する材質として、具体的にはビニル系樹脂、アクリル系樹脂、アルキッド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、オレフィン系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂等の合成樹脂が使用可能である。これらのうち特に熱硬化性の樹脂を使用するのが好ましく、さらに昇華性染色剤に対して非親和性で、熱処理工程で染料が表面層と連続した下層にまで透過し易い性質を有する樹脂が望ましい。とりわけ架橋硬化型合成樹脂を使用すれば屋外耐候性、
10 仮表示層 1 の剥離適性が向上して好ましく、さらに好ましくは特に屋外耐候性に優れ、また仮表示層 1 との剥離性にも優れたフッ素系樹脂を主成分とする合成樹脂を使用する。フッ素系樹脂を主成分とする合成樹脂としてはポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、
15 テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンーエチレン共重合体、ポリビニリデンフルオライド、ポリビニルフルオライド等のフッ素系樹脂が挙げられる。これらのフッ素系樹脂を加工するには主として熱を加えて熔融し、所望する形状に加工してから冷却し製品化するのが一般的手法である。しかしこのような手法で製造されたフィルムは縦方向や横方向に延伸されるので、熱転写時に 150～200℃の温度まで昇温すると収縮する傾向を示し、印刷ブレや印刷模様の不鮮明化等の欠陥が発生しやす
20 くなる。この発生を防止する為に、基体層の表面層は前記した溶剤に可溶なフルオロオレフィン系共重合体からなるフッ素系樹脂を溶剤流延法

等の加工方法にて製造した未延伸のフッ素系樹脂フィルムで形成するのが好ましく、さらに好ましくは反応性官能基を有する溶剤に可溶なフルオロオレフィン系共重合体とこの反応性官能基と反応する硬化剤との反応により形成するかまたは硬化触媒を併用して反応するのが好ましい。

- 5 さらに屋外にて表示看板として使用する時、極度の温度変化を受ける場合がある。この時フィルムが伸縮するが、下層側は金属板に貼り付けられることが多く、上層側とは熱による伸縮率に差異が発生するために、表面層のフッ素系樹脂フィルムと基板に近い下層との間に伸縮率の差によって塗膜に剥離応力がかかり、層間剥離が発生しやすくなる。また、
- 10 屋外設置中には小石や砂塵等の飛来物や種々の落下物等があり、これらより受ける衝撃により表面層のへこみが発生し、表示板の外観が損なわれる等のトラブルが発生しやすい。これらの問題を解決するには剥離応力に対しては柔軟に対応でき、また表面からの圧縮等のダメージに対しても自己治癒が可能となるように基体層の表面層に続く第2層には弾力
- 15 性に富んだウレタン系樹脂を適用するのが好ましい。この時使用されるウレタン系樹脂は後述のウレタン系樹脂が好ましく、さらに好ましくは昇華性染色剤に染着性の良いポリエステル系ウレタン樹脂であり、最も好ましくはポリエステル系ポリオールとポリイソシアネートとを反応せしめることにより得られるウレタン樹脂が挙げられる。
- 20 この時使用される昇華型インク用染色剤としては、大気圧、70～260℃で昇華又は蒸発する染料が好ましい。例えば、アゾ、アントラキノン、キノフタロン、スチリル、ジ又はトリフェニルメタン、オキサジン、トリアジン、キサンテン、メチン、アゾメチン、アクリジン、ジアジン等の染料があり、これらの内、1,4-ジメチルアミノアントラキ
- 25 ノン、臭化又は塩化1,5-ジヒドロキシ-4,8-ジアミノアントラキノン、1,4-ジアミノ-2,3-ジクロロアントラキノン、1-ア

ミノー４－ヒドロキシアントラキノン、１－アミノー４－ヒドロキシ
２－（β－メトキシエトキシ）アントラキノン、１－アミノー４－ヒド
ロキシ－２－フェノキシアントラキノン、１，４－ジアミノアントラキ
5 1，４－ジアミノー２－メトキシアントラキノン、１－アミノー４－ア
ニリノアントラキノン、１－アミノー２－シアノー４－アニリノ（また
はシクロヘキシルアミノ）アントラキノン、１－ヒドロキシ－２（p－
アセトアミノフェニルアゾ）－４－メチルベンゼン、３－メチル－４－
（ニトロフェニルアゾ）ピラゾロン、３－ヒドロキシキノフタロン等が
10 ある。また、塩基性染料としてマラカイトグリーン、メチルバイオレッ
ト等を用いることができ、酢酸ナトリウム、ナトリウムエタレート、ナ
トリウムメチラート等で変性した染料等を用いるのが好適である。

これらの染料を使用した昇華型インクを仮表示層１に電子写真法、静
電記録法、インクジェット法、感熱転写法等によって印刷加工を施し、
15 その後１５０～２００℃に加熱することにより、昇華性染色剤が昇華し、
印刷画像が基体層２の内部に拡散染色される。その中でもとりわけイン
クジェット法による印刷方法が好適である。なお、上記した１５０～２
００℃の加熱を開始するまでの間に、インクを印刷した仮表示層１の表
面にガイドロール等が接触したときに印刷されたインクが転写したり、
20 また摩擦により擦れたりした時に印刷表面にダメージを与えないために
上記加熱前に印刷表面を乾燥させる必要がある。この予備乾燥時に印刷
画像のエッジ部ににじみ出しが発生したり、また、上記した１５０～２
００℃の加熱時に昇華性染色剤が昇華して印刷画像が基体層の内部に拡
散染色される時に、画像のエッジ部より染料がにじみ出し状態になり、
25 画像の輪郭がぼやけたり、白抜き文字の白場部分がにじみ出した染料に
よって汚染され、文字や画像の鮮明さを落とす場合があった。この問題

を解決する為に本発明者らは鋭意検討した結果、仮表示層 1 にアルコール系化合物を含有させることにより、前記した予備乾燥及び加熱時の染料のにじみ出しを防止できることを見出した。アルコール系化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、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、ポリプロピレングリコール、チオジグリコール、グリセリン等の多価アルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類、高級アルコール類が挙げられる。上記アルコール系化合物のうち、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールが好ましく、とりわけ分子量 300 以上、さらに好ましくは 1000 以上、最も好ましくは 2000 以上のポリエチレングリコールが好ましい。分子量 300 未満のポリエチレングリコールを使用すれば加熱時に基体層 2 に移行し、該ポリエチレングリコールが経時的に基体層の表面にブリードアウトを起こす傾向がある。これらアルコール系化合物は、仮表示層 1 に対して 3～60 重量%、好ましくは 4～50 重量%、さらに好ましくは 5～40 重量%含有させる。3 重量%未満の添加では染料のにじみ出し防止改善効果が希薄になり、60 重量%を超えると加熱時に仮表示層から基体層への染料の昇華移行効率が極端に低下する傾向となる。

なお、仮表示層 1 は 1 層でも多層でも良いが、2 層以上で構成されているときには、基体層 2 と接している下層には分子量約 2000 以下の低分子量化合物はできる限り少ない方が良く、約 20 重量%以下が好ましく、さらに好ましくは約 15 重量%以下、とくに好ましくは約 10 重

量%以下である。前記した低分子量化合物とは分子量約2000以下の有機化合物である。可塑剤、熱安定剤等の各種添加剤、当該仮表示層に使用されている樹脂のオリゴマー等の低分子量化合物が約20重量%を超えて含有されていると、加熱昇華染色時に画像のエッジ部に染料のに
5 じみ出しが発生する傾向になる。

基体層2の表面層に使用されるフィルムとして好ましいものは、フルオロオレフィン類をフッ素モノマー成分として得られるフッ素系樹脂を主成分とするものであり、このようなフッ素系樹脂の具体的なものとしては、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチ
10 レン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体のようなフルオロオレフィン類の単独重合体あるいはフルオロオレフィン類の共重合体に加えて、各種フルオロオレフィン類とフルオロオレフィン以外の単量体類との共重合体が挙げられる。

これらのうち、汎用溶剤に対する溶解性が良くフィルムを製造する上
15 での作業上の点からすれば、フルオロオレフィン類の共重合体あるいはフルオロオレフィン類とフルオロオレフィン以外の単量体との共重合体が特に好ましい（以下、これらをフルオロオレフィン系共重合体とも称する）。このような、フルオロオレフィン系共重合体を調整するに際して使用されるフルオロオレフィンの具体的なものとしては、フッ化ビニ
20 ル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンおよび炭素数C1~C18なる（パー）フルオロアルキルトリフルオロビニルエーテル等が挙げられる。これらのフルオロオレフィンを2種以上共重合することによりフルオロオレフィン類のみを単量体成分とする共重合体が
25 得られる。また、前記フルオロオレフィン類とこれらと共重合可能な単量体類との共重合により溶剤に可溶なフルオロオレフィン系共重合体を調

整することができる。このフルオロオレフィン類と共重合可能なビニル系単量体の具体的なものとしては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、シクロペンチルビニルエーテル等のアルキル若しくはシクロアルキルビニルエーテル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、5 ピバリン酸ビニル、パーサイフク酸ビニル、安息香酸ビニル、*p*-*t*-ブチル安息香酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、酢酸イソプロペニル等のカルボン酸ビニルエステル類、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシ10 ブチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の水酸基を有する単量体類、アクリル酸、メタアクリル酸の如きカルボキシル基を含有する単量体類、*N*，*N*-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、*N*，*N*-ジメチルアミノエチルビニルエーテルの如きアミノ基を有する単量体類、グリ15 シジルビニルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレートの如きエポキシ基を有する単量体類、トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、2-トリメトキシエチルビニルエーテル、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの如き加水分解性シリル基を有する単量体類、2-トリメチルシリルオキシエチルビニルエーテル、4-トリメ20 チルシリルオキシブチルビニルエーテルの如きシリルオキシ基を有するビニル系単量体類、トリメチルシリル（メタ）アクリレート、ビニル5-トリメチルシリルオキシカルボニルペンタノエートの如きシリルオキシカルボニル基を有する単量体類、更にエチレン、プロピレン、塩化ビニル、各種アルキル（メタ）アクリレート等が挙げられる。このよう25 な単量体のうち、共重合性、塗膜性能等の点から、官能基を有しないビニルエステルやビニルエーテル類を必須成分として使用することが特に

好ましく、更に、必要に応じて前記した如き反応性官能基を有する単量体を共重合すれば良い。

本発明を実施するに当たって用いられるフルオロオレフィンとフルオロオレフィン以外の単量体との共重合体として好適なものとしては、フルオロオレフィン約 15～70 重量%、反応性官能基を含有するビニル系単量体約 0～30 重量%及び、これらと共重合可能な他の単量体類約 5～85 重量%を共重合してなるものである。より好適な共重合体としては、フルオロオレフィン約 20～65 重量%、反応性官能基を含有するビニル系単量体約 5～25 重量%、及びこれらと共重合可能な他の単量体類約 10～75 重量%を共重合してなるものである。フルオロオレフィンの使用量が約 15 重量%未満では耐久性と防汚効果及び昇華性染料の透過性が不十分であり、約 70 重量%を越えると汎用溶剤への溶解性が低下して作業性が悪くなる傾向となる。また使用される共重合体の重量平均分子量としては、作業性とフィルムの耐久性の点から、約 5000～40000、更には、約 7000～30000 の範囲内にあることが好ましい。

このようなフルオロオレフィン系共重合体の具体的なもの、あるいは調整方法の具体例は、特開昭 53-96088 号公報、特開昭 57-34107 号公報、特開昭 59-102962 号公報、特開昭 61-113607 号公報、特開昭 61-57609 号公報、特開昭 61-141713 号公報、特開昭 62-84137 号公報、特開昭 62-185740 号公報、特開昭 64-29450 号公報等に記載されている通りである。また、本発明で使用するフルオロオレフィン系共重合体の調整方法として、予め調整したフルオロオレフィンとカルボン酸ビニルエステルを必須成分とする共重合体を加水分解して水酸基を有する重合体に変換したり、水酸基を有するフルオロオレフィン系共重合体に 2 塩基酸

無水物を付加することによりカルボキシ基を有する重合体に変換したりする方法も採用できる。

前記のフルオロオレフィン系共重合体のうち反応性官能基として水酸基を含有する共重合体の市販品の代表的なものには、大日本インキ化学工業社製（商品名）フルオネートK-700、K-701、K-702、
5 K-703、K-704、旭硝子社製（商品名）ルミフロンLF-100、LF-200、LF-300、LF-400、LF-500、LF-600、セントラル硝子社製（商品名）セラルコートA-101B、A-201TB、A-100TMBなどがある。

10 本発明の仮表示層付印刷用積層体を構成する基体層2の表面層として好ましいフッ素系樹脂フィルムは、前記の通りフルオロオレフィン系共重合体とアクリル系重合体から調整することもできる。ここにいうアクリル系重合体とは、アクリル酸エステル若しくはメタアクリル酸エステルを必須成分とする単独重合体または共重合体であり、前記した如き反
15 応性官能基を有するもの及び有しないもののいずれもが使用可能である。このアクリル系重合体としては公知の各種のものが使用できるが、耐久性及び作業性の点から、重量平均分子量として約5000～40000さらには約7000～300000を有するものが特に好ましい。表面層用の樹脂として前記した通りフルオロオレフィン系共重合体とアク
20 リル系重合体を併用する場合には、前者と後者の比率は重量比で、約30：70～約98：2、更に好ましくは約40：60～約95：5の範囲内である。アクリル系重合体の使用量が約2%未満では付与したいアクリル系重合体の特性が発揮されにくく、約70重量%を越えると耐久
性と防汚効果及び昇華性染料の透過性が不十分となる傾向になる。

25 本発明の仮表示層付印刷用積層体の基体層2を形成するに際して、フルオロオレフィン系共重合体及びアクリル系重合体は有機溶剤に溶解し

た形で使用される。フルオロオレフィン系共重合体もしくはブレンドされるアクリル系重合体が前記した如き反応性官能基を有する場合には、硬化剤として前記反応性官能基と反応する官能基を有するものを配合することもできる。反応性官能基として加水分解性シリル基を有する場合には、酸類、塩基あるいは各種有機錫化合物の硬化触媒を配合できる。

5 また、前記の通り、硬化剤を配合させる場合にも、硬化反応を促進するに適した触媒を添加することもできる。フルオロオレフィン系共重合体の反応性官能基が水酸基若しくはシリルオキシ基の場合には、ポリイソシアネート、ブロックポリイソシアネート、アミノ樹脂、金属アルコキシド若しくは金属キレート化合物等を、また反応性官能基がエポキシ基の場合には、ポリカルボキシ化合物、ポリシリルオキシカルボニル化合物、ポリアミン化合物等を、更に反応性官能基がカルボキシル基若しくはシリルオキシカルボニル基の場合には、ポリエポキシ化合物、エポキシシラン化合物、金属キレート化合物等を、また更に反応性官能基がアミノ基の場合には、ポリエポキシ化合物もしくはエポキシシラン化合物を、硬化剤として配合できる。フルオロオレフィン系共重合体或いはフルオロオレフィン系共重合体とアクリル系重合体のブレンド物に硬化剤としてアミノ樹脂を配合する場合には、前記ベース樹脂成分約 100 重量部に対してアミノ樹脂を約 5 ～ 100 重量部好ましくは約 10 ～ 60

10 部配合すれば良い。

また、アミノ樹脂以外の硬化剤を配合する場合には、フルオロオレフィン系共重合体あるいはフルオロオレフィン系共重合体とアクリル系重合体ブレンド物中の反応性官能基 1 当量に対して硬化剤中の官能基が約 0.2 ～ 2.5 当量、更に好ましくは約 0.5 ～ 1.5 当量の範囲内となる様に硬化剤を配合すれば良い。

25

前記した基体層の表面層を形成するために使用される組成物には、紫

外線吸収剤または酸化防止剤或いはこれら双方を添加して、表面層にこれらを含ませることにより長期耐久性をいっそう向上させることができる。このような紫外線吸収剤としては公知のものを使用でき、代表的なものとしてはヒドロキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、シュウ酸アニリド系化合物、
5 不飽和ニトリル系化合物等が挙げられる。酸化防止剤の代表的なものとしては、ヒンダードアミン系化合物、ヒンダードフェノール系化合物、ホスファイト系化合物等があり、これらの使用が好ましい。

また、有機溶剤としては従来から知られているものが使用可能であり、
10 具体的には、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセロソルブアセテート等のエステル系、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素系、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂肪族もしくは脂環族系炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール等のアルコール系、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンの如きケトン系溶剤類等が挙げられる。これらのうち、硬化剤にポリイソシアネート化合物を使用する場合には、アルコール系溶剤の使用は避けなければならない。

図1に示すように、本発明の仮表示層付印刷用積層体の基体層2において、表面層に続く下層を構成する樹脂フィルムとしては、例えばポリウレタン系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、塩化ビニル-プロピオン酸ビニル系共重合体、ポリビニルブチラール系樹脂、繊維素系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノキシ系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、アミノ樹脂等が好ましい。特にポリウ
25 レタン系樹脂で形成すれば好適である。ポリウレタン系樹脂としてはポリオールとポリイソシアネートとを反応させることにより得られるポリ

ウレタン樹脂からなる樹脂組成物であれば良い。更に、イソシアネート基と反応する基を2個以上有する低分子の化合物を鎖伸長剤として使用すれば、より好適である。本発明に使用されるポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールの単独或いはこれらの混合物が適当である。また特に好適なポリオールとしては、高分子量ジオールが掲げられる。高分子量ジオールとして用いられるものとしては、ポリエステル系ジオール、ポリエーテル系ジオールの単独あるいはこれらの混合物が使用できる。

使用に適したポリエステル系ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、2, 2'-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサングリコール、3, 3'-ジメチル-1, 5-ペンタングリコール、1, 8-オクタングリコール、ジエチレングリコール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール等の1種または2種以上のジオールと、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等のジカルボン酸の1種または2種との縮合物などである。

前記ジオールを開始剤とする γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等の開環重合物も挙げられる。更にまたポリ(ヘキサメチレンカーボネート)ジオール等のポリ炭酸エステルジオールも挙げられる。ポリエーテル系ジオールとしては、ポリエステル系ジオールの項で前記したジオールを開始剤とするエチレンオキシドの単独あるいは2種以上の開環重合物などである。またテトラヒドロフランの開環重合物も、使用可能なものとして挙げられる。特に上記したジオールのうち数平均分子量

が約 6 0 0 ~ 5 0 0 0 の高分子量ジオールが好適である。一方において、数平均分子量が約 6 0 0 未満であると塗膜が硬くなりすぎ、またウレタン樹脂を重合する上で必要とするジオールのモル数が増加し、それにと
5 ともなってイソシアネート量も増加するので、結晶性が上がり塗膜が失透
すると共に溶剤への溶解性も低下し、フィルム加工上の作業性も悪くなる。また、数平均分子量が約 5 0 0 0 を越えると塗膜の強度が低下し、
積層フィルムの加工適性が悪くなる傾向となる。さらに上記した数平均
分子量約 6 0 0 ~ 5 0 0 0 の高分子量ジオールの中で耐光性、耐加水分
解性が優れる点でポリ（アルキレンカーボネート）ジオールを用いれば
10 好適である。

イソシアネート基と反応する基を 2 個以上有する低分子の化合物として
はポリオールやポリアミンの 1 種または 2 種以上の混合物が使用でき
る。とりわけ鎖伸長剤において、好適な低分子量の化合物としては、ジ
オールやジアミン類が挙げられる。このジオールとして適当なものは、
15 例えば、エチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 6-
ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、
シクロヘキサ-1, 4-ジメタノール等である。またこのジアミン類
として適当なものは、エチレンジアミン、1, 2-プロピレンジアミン、
1, 3-プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヒドラジン、
20 ピペラジン、N, N'-ジアミノピペラジン、2-メチルピペラジン、
4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、イソホロンジアミン等が
挙げられ、これらの 1 種または 2 種以上を併用できる。前記の鎖伸長剤
のなかでも、とりわけ数平均分子量が約 2 0 0 以下の低分子量ジアミン
が好適である。数平均分子量が約 2 0 0 を越えるとウレタン樹脂の凝集
25 力が低下し、ウレタン樹脂の特長である強伸度が出なくなる傾向となる。

ポリイソシアネートとしては例えば、トリレンジイソシアネート、キ

シリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートやヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の脂肪族、或いは脂環族ジイソシアネートやトリフェニルメタントリイソシアネート、ポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート、カルボジイミド基を含むポリイソシアネート、アルファネート基を含むポリイソシアネート、イソシアヌレート基を含むポリイソシアネートなどが好ましい。さらに前記のポリイソシアネートの
5 中でも、耐候性等が優れる点で脂肪族或いは脂環族ジイソシアネートがより好適である。上記したポリウレタン系樹脂は、有機溶剤中で溶液重合することにより得られる。

有機溶剤としては、ジメチルフォルムアミド、セロソルブアセテート、酢酸エチル、メチルエチルケトン、トルエン、テトラヒドロフラン、イソプロパノール、シクロヘキサノン等の有機溶剤を使用することができる。溶液反応は、通常有機溶剤中で、必要に応じて触媒の存在下、約50～120℃の反応温度で、5～10時間行われる。上記反応において高分子量ジオールとイソシアネートと鎖伸長剤の反応順序も特に制限されないが、通常高分子量ジオールとジイソシアネートとをイソシアネート基過剰の条件で反応させて、末端イソシアネート基のウレタンプレポリマーを得、これと鎖伸長剤を反応させる方法が採用できる。ジオールとジイソシアネート、必要に応じて用いられる鎖伸長剤の反応割合は特に制限されないが、通常ジオールと鎖伸長剤の合計活性水素原子量を1.00当量としたとき、約0.95～1.10当量となる重量割合である。
15 20 25 ポリウレタン系樹脂を製造するに際し、必要ならば触媒及び安定剤を使用することができる。触媒としては例えばトリエチルアミン、トリエ

チレンジアミン、モルホリン等の含窒素化合物、酢酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、オクチル酸錫等の金属塩、ジブチル錫ジラウレートの如き有機金属化合物が挙げられる。安定剤としては、置換ベンゾトリアゾール類などの紫外線に対する安定剤、フェノール誘導体などの熱酸化に対する安定剤などを加えることができる。これらの触媒や安定剤は、ポリウレタン系樹脂を製造する際に任意の段階で加えることができる。

本発明に、使用可能なポリウレタン系樹脂には、紫外線吸収剤または酸化防止剤或いはこの双方を添加して長期耐久性をいっそう向上させることができる。このような紫外線吸収剤としては、従来から知られているものが使用でき、代表的なものとしてはヒドロキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、シュウ酸アニリド系化合物、不飽和ニトリル系化合物等が挙げられる。酸化防止剤の代表的なものとしてはヒンダードアミン系化合物、ヒンダードフェノール系化合物、ホスファイト系化合物等がある。更に本発明に使用可能なポリウレタン系樹脂には、必要に応じて加水分解防止剤、顔料、染料、増粘剤、消泡剤、界面活性剤、帯電防止剤、難燃剤、消臭剤、分散剤、粘着付与剤樹脂、充填剤、架橋剤等を添加することができる。尚、本発明では上記ポリウレタン系樹脂と共に、必要ならば通常用いられているその他の樹脂、例えばポリウレタン系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、塩化ビニル-プロピオン酸ビニル系共重合体、ポリビニルブチラール系樹脂、繊維素系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂及びフェノキシ系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、アミノ樹脂等を併用することもできる。また、上記ポリウレタン系樹脂の数平均分子量は、通常約5000～100000、中でも約2000～50000であることが好ましい。

図1に示される基体層2の製造は、第1工程にて、ポリエチレンテレ

フタレートフィルムや工程紙の如き支持フィルム上に乾燥膜厚が約 0.5 ~ 300 μm 、好ましくは約 2 ~ 200 μm 、更に好ましくは約 3 ~ 100 μm になるように、前記基体層の表面層用の塗料を塗布し、未乾燥の状態で第 2 工程に移行するか、あるいは常温もしくは加熱により乾燥する。次に第 2 工程において、前記表面層フィルムに続く下層フィルム用の塗料を乾燥膜厚約 1 ~ 500 μm 好ましくは約 2 ~ 400 μm になるように塗布し、常温もしくは加熱により乾燥する。この第 1 及び第 2 工程によって、基体層を製造する。その後、支持フィルムを剥離除去することにより、本発明の基体層が製造される。なお本工程は第 1 工程に前記下層フィルム用の塗料を第 2 工程に前記表面層用の塗料を塗布して製造することも可能である。この場合には、支持フィルムを剥離せずに残存させて、基体層に組み入れることもできる。また、上記第 1 及び第 2 工程における塗料塗布後の乾燥条件は、塗料原料として使用されるベース樹脂の種類、ベース樹脂中の反応性官能基の種類、硬化剤の種類、および溶剤の種類に応じて適宜決定される。上記各工程における塗料の塗布は、スプレー塗装によっても良いし、ナイフコーター、コンマコーター、ロールコーター、リバースロールコーター、フローコーター等の通常用いられる塗装装置を使用して行うこともできる。

また本発明における仮表示層付印刷用積層体の基体層 2 の各層を形成するために使用される塗料として顔料を含まないクリアー塗料を使用することにより着色のない積層樹脂フィルムが得られるが、表面層及びそれに続く下層を形成する塗料として顔料を含む着色塗料を使用することにより、着色した基体層を得ることもできる。このような着色塗料を得る際に使用される顔料としては、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、キナクリドンレッドもしくはハンザイエローのような有機系顔料や酸化鉄レッド、酸化鉄イエロー、チタンホワイト、コバルトブ

ルーの如き無機系顔料等が適している。

上記工程を経て得られる本発明に係る仮表示層付印刷用積層体の基体層は、前記の通り下層のウレタン系樹脂フィルムが形成された後、このウレタン系樹脂フィルムにさらなる層を積層することも可能であるし、

- 5 また前記ウレタン系樹脂フィルムに重ねて粘着剤層または接着剤層を形成し、更に、必要に応じてこの粘着剤層または接着剤層等に剥離紙を貼合わせて、基体層の完成品とすることもできる。

- 続いて前記で作製した基体層の表面層側に仮表示層を積層して、本発明の仮表示層付印刷用積層体が完成する。この時の仮表示層の製造は仮表示層用の樹脂を前記した塗装装置を使用して乾燥膜厚が約 $1\ \mu\text{m}$ ～約 $100\ \mu\text{m}$ 、好ましくは約 $3\ \mu\text{m}$ ～約 $80\ \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは約 $5\ \mu\text{m}$ ～約 $60\ \mu\text{m}$ になるように調整すればよい。さらに必要に応じて前記仮表示層を2層以上の積層フィルムにして作製することも可能であり、その時は下層より順次上層を積層することにより製造される。

15 実施例

以下実施例を用いて更に具体的に説明する。以下の実施例において「部」は重量部を示す。また「%」は重量%を意味する。

(実施例1)

- 両面易接着処理を行ったポリエステルの支持フィルム上にポリカーボネート系無黄変型ウレタン樹脂NY-331（大日本インキ化学工業社製、不揮発分約25%、溶剤DMF、100%モジュラス約55kg）を用い、乾燥膜厚が約 $30\ \mu\text{m}$ になるように塗布し、約 140°C で約10分間加熱乾燥を行い、基体層の第2層を形成した。続いて上記第2層の表面に下記配合のフッ素系樹脂塗料を乾燥膜厚が約 $20\ \mu\text{m}$ になるように塗布し、
- 25 約 140°C で約10分間加熱乾燥を行い、基体層の表面層を形成した。
- (1)フルオネートK-703（大日本インキ化学工業社製、商品名）100部

(2)バーノックDN-950（大日本インキ化学工業社製、商品名） 25部

(3)紫外線吸収剤チヌビン900（チバガイギー社製、商品名） 1部

(4)紫外線吸収剤チヌビン292（チバガイギー社製、商品名） 1部

このようにして得られた積層樹脂フィルムの支持フィルムの裏面に図
5 2に示す通りアクリル系粘着剤ファインタックSPS-1016（大日本インキ化学工業社製、商品名）約100部と架橋剤ファインタックTA-101-K（同）約2部の混合溶液を塗布し、乾燥して約35 μ mの粘着剤層3を形成し、さらにこの粘着剤層の塗布面にシリコンコートしたポリエステルフィルム4を貼り合わせて基体層を作製した。

10 上記で作製した基体層上に水性樹脂組成物として水性ポリウレタン樹脂及びエピクロルヒドリンポリアミド樹脂等からなる水性樹脂組成物である大日本インキ化学工業社製（商品名）パテラコールK-510P（固形分約15.5%）を使用して下記の配合の混合溶液を乾燥膜厚が
15 約20 μ mになるように塗布し、約120℃で約5分間乾燥を行い仮表示層を作製した。

(1)パテラコールK-510P 100部

(2)ユニオン硝子社製ガラスビーズ（中心粒径13 μ m） 3部

（仮表示層に占める体積%：約5.2%）

このようにして作製した仮表示層付印刷用積層体の仮表示層にインク
20 ジェット方式の一種であるピエゾ方式のプリンター（武藤工業社製RJ-6000）により画像を印刷した。この時使用した昇華型インクジェット用インクは昇華性染料を含有する紀和化学工業社製インクジェット用インク（シアン、マゼンタ、イエロー、ブラック、ライトシアン、ライトマゼンタの6色セット）を使用した。このようにして作製した画像
25 表示付積層フィルムを下記の2通りの方法によって加熱処理を実施した。

（A）熱風乾燥機（ヤマト科学社製、Fine Oven DF62）を約170℃に

設定し約7分間加熱処理を実施して昇華性染料を昇華させて、基体層側に転写印刷し、その後、仮表示層を剥離した。

- (B) ヒートバキュームアプリーケーター (HUNT EUROPE社製 Vacu Seal4468) を使用して真空度30mmHg、設定温度約170℃で約7分間
- 5 加熱圧着処理を実施した。このとき、仮表示層の表面に保護紙を当てて加熱圧着処理を行った後、前記方法(A)と同様に仮表示層を剥離した。

以上のようにして得られた実施例1における仮表示層付印刷用積層体の模式的断面図を図2に示す。図2において、仮表示層1は単層であり、基体層は表面層21と第2層22と第3層23からなり、その下に粘着

10 層または接着層3を介して離型紙4が積層されている。仮表示層1の部分のみを取り出すと図3のようになる。図3において、仮表示層30は、樹脂層31の中にガラスビーズ32が配合され、基体層に接しない面A側にはガラスビーズ32が露出し、基体層に接する面B側にはガラスビーズ32は露出していない。

15 (実施例2)

仮表示層に使用する水性樹脂組成物及び構造を下記のように変更する以外は、構造、寸法及び製造方法等は実施例1の場合と同様である。

基体層上に水性樹脂組成物として大日本インキ化学工業社製(商品名)パテラコールIJ-70(固形分約15.0%)を乾燥膜厚が約1

20 0μmになるように塗付し、加熱乾燥を行った。続いて該乾燥膜上に前記パテラコールIJ-70と大日本インキ化学工業社製(商品名)パテラコールIJ-150(固形分約21.0%、固形分中の多孔質顔料含有率:約70.0%)からなる下記の配合水性樹脂組成物を同じく乾燥膜厚が約10μmになるように塗布して加熱乾燥を実施した。

- 25 (1)パテラコールIJ-70 70部
(2)パテラコールIJ-150 30部

(上記配合組成物の固形分中の多孔質顔料含有率：約 25%)

このようにして作製した仮表示層付印刷用積層体の仮表示層に、実施例 1 と同様の方法にて画像を印刷した。その後、実施例 1 に記載した (A) 及び (B) の方法にて加熱転写を行った。

- 5 以上のようにして得られた実施例 2 における仮表示層付印刷用積層体の模式的断面図を図 4 に示す。図 4 において、仮表示層は上層 11 と下層 13 とで構成され、基体層は表面層 21 と第 2 層 22 と第 3 層 23 からなり、その下に粘着層または接着層 3 を介して離型紙 4 が積層されている。

10 (実施例 3)

仮表示層に使用する水性樹脂組成物及び構造を下記のように変更する以外は、構造、寸法及び製造方法等は実施例 1 の場合と同様である。

- 15 基体層上に大日本インキ化学工業社製 (商品名) フルオネート FEM 600 (固形分約 45.0%) を使用して乾燥膜厚が約 15 μm になるように塗布し、加熱乾燥を実施した。続いて該乾燥膜上に乾燥膜厚が約 30 μm になるように高松油脂社製 (商品名) MZ-100 (固形分約 15%、固形分中の多孔質顔料含有率：約 56%) を塗布して加熱乾燥を実施した。

- 20 このようにして作製した仮表示層付印刷用積層体の仮表示層に、実施例 1 と同様の方法にて画像を印刷した。その後、実施例 1 に記載した工程 (A) 及び (B) の方法にて加熱転写を行った。

(実施例 4)

- 25 基体層の表面層 21 用の樹脂組成物の混合液を下記のように変更する以外は、構造、寸法及び製造方法等は実施例 3 の場合と同様である。詳述すると、表面層 21 用樹脂組成物の配合例は、重量平均分子量約 30000 のテトラフルオロエチレン／ピバリン酸ビニル／エチルビニルエ

一テル／トリメトキシシリルエチルビニルエーテル＝４０／２５／１５／２０（重量比）共重合体の溶液（溶剤：トルエン／ｎ－ブタノール＝７０／３０重量比の混合溶剤、不揮発分：約５０％）が約１００部、そして、ジブチル錫ジアセテートが約０．５部、シーソープ１０２（白石カルシウム社製）が約１部である。

このようにして作製した仮表示層付印刷用積層体の仮表示層に、実施例１と同様の方法にて画像を印刷した。その後、実施例１に記載した（Ａ）及び（Ｂ）の方法にて加熱転写を行った。

（実施例５）

- 10 基体層の表面層２１用の樹脂組成物の混合液を下記のように変更する以外は、構造、寸法、及び製造方法等は、実施例３の場合と同様である。詳述すると、表面層２１用樹脂組成物の配合例は、フルオネートＫ－７００が約１００部、重量平均分子量２０，０００のイソブチルメタアクリレート／ｎ－ブチルアクリレート／β－ヒドロキシエチルメタアクリレート＝６５／２０／１５（重量比）共重合体の溶液（溶剤はトルエン／酢酸ブチル＝７０／３０重量比の混合溶剤、不揮発分約５０％）が約３０部、バーノックＤＮ－９８０（大日本インキ化学工業社製、商品名）、ポリイソシアネート樹脂、不揮発分約７５％、イソシアネート含有率約１５．０％）が約２６．４部、チヌビン９００が約１部、チヌビン２９２が約１部である。

このようにして作製した仮表示層付印刷用積層体の仮表示層に、実施例１と同様の方法にて画像を印刷した。その後、実施例１に記載した（Ａ）及び（Ｂ）の方法にて加熱転写を行った。

（実施例６）

- 25 基体層の第２層２２用の樹脂組成物を下記のように変更する以外は、構造、寸法及び製造方法等は実施例３の場合と同様である。詳述すると、

第2層22用樹脂組成物の配合例は、バーノックD6-439（大日本インキ化学工業社製アルキッド樹脂、固形分水酸基価140、不揮発分80%）が約100部、硬化剤としてバーノックDN-980（大日本インキ化学工業社製ポリイソシアネート、不揮発分75%）を約82部5 である。

このようにして作製した仮表示層付印刷用積層体の仮表示層に、実施例1と同様の方法にて画像を印刷した。その後、実施例1に記載した工程（A）及び（B）の方法にて加熱転写を行った。このように、基体層の第2層に、ポリオール成分とポリイソシアネートを使用した2液硬化10 型のウレタン樹脂を使用すれば、加熱乾燥後に得られた3次元硬化塗膜は未硬化のウレタン樹脂よりも遙かに弾力性に富み、屋外使用時の表面からの圧縮等のダメージに対する自己治癒性は格段に高くなり、また分子量が無限大にまで高められ、フリーの状態で存在する低分子化合物も減少するので得られた画像の保持性がより向上した。また、加熱乾燥後15 も一部未反応で残存している第2層のポリイソシアネートは、基体層の表面層用のフッ素系樹脂塗料を塗布し加熱乾燥を行う次工程の際に、当該フッ素系樹脂の官能基と反応し、基体層の表面層と第2層の界面においても硬化反応が進行して層間強度が高められ、屋外使用時の耐久性がより向上した。

20 （実施例7）

仮表示層の上層に使用する水性樹脂組成物を下記のように変更する以外は、構造、寸法及び製造方法等は実施例3の場合と同様である。すなわち、仮表示層の上層用樹脂組成物の配合例は、高松油脂社製（商品名）MZ-100（固形分約15%、固形分中の多孔質顔料含有率：約25 56%）100部、分子量約3000の50%水溶液であるポリエチレングリコールが約15部である。

このようにして作製した仮表示層付印刷用積層体の仮表示層に、実施例 1 と同様の方法にて画像を印刷した。その後、実施例 1 に記載した (A) 及び (B) の方法にて加熱転写を行った。加熱前の予備乾燥時に印刷画像のエッジ部にインクのにじみ出しの発生もなく、また、加熱後
5 に得られた画像は非常に鮮明で染料のにじみ出し現象は見られなかった。
(実施例 8)

実施例 2 ～ 5 で作製した仮表示層付印刷用積層体の仮表示層に実施例 1 と同様の方法により、エプソン社製顔料タイプインクジェット用インクを用いて旧来の表示を印刷した後、加熱処理を施さずに本来目的とする新規情報を表示した表示板の表面に貼り付け、当該表示板の使用を開始するまでの期間仮情報として表示した。仮表示期間経過後、仮表示層
10 を剥がすと、本来目的とする表示が現れ、高耐候性の透明樹脂フィルムで表面を保護された表示物が得られた。

(比較例 1)

15 仮表示層に使用する水性樹脂組成物及び構造を下記のように変更する以外は、構造、寸法及び製造方法等は実施例 1 の場合と同様である。

基体層上に大日本インキ化学工業社製 (商品名) パテラコール I J - 1 5 0 (固形分約 2 1 . 0 %、固形分中の多孔質顔料含有率：約 7 0 . 0 %) を乾燥膜厚が 2 0 μ m になるように塗付し、約 1 2 0 $^{\circ}$ C で約 5 分
20 間の加熱乾燥を行った。

このようにして作製した仮表示層付印刷用積層体の仮表示層に、実施例 1 と同様の方法にて画像を印刷した。その後、実施例 1 に記載した (A) 及び (B) の方法にて加熱転写を行った。

(比較例 2)

25 仮表示層に使用する水性樹脂組成物及び構造を下記のように変更する以外は、構造、寸法及び製造方法等は比較例 1 の場合と同様である。

(1)パテラコールK-51OP 50部

(2)パテラコールIJ-150 50部

(上記配合組成物の固形分中の多孔質顔料含有率：約40%)

このようにして作製した仮表示層付印刷用積層体の仮表示層に、実施
5 例1と同様の方法にて画像を印刷した。その後、実施例1に記載した
(A)及び(B)の方法にて加熱転写を行った。

(比較例3)

両面易接着処理を行ったポリエステルの支持フィルム上にポリウレ
タン系樹脂溶液バーノックL7-920 (大日本インキ化学工業社製
10 (商品名)、不揮発分 $25 \pm 1\%$ 、溶剤トルエン、sec-ブタノール)を
乾燥膜厚が約 $30 \mu\text{m}$ になるように塗布し、約 140°C で約10分間加
熱処理を行い、基体層の第2層を形成した。続いて上記第2層の表面に
下記配合の塩化ビニル系樹脂塗料を乾燥膜厚が約 $20 \mu\text{m}$ になるように
塗布し、約 140°C で約10分間加熱乾燥を行い、基体層の表面層を形
15 成した。

(1)塩化ビニル樹脂 100部

(2)エチレン/ビニルエステル樹脂 25部

(3)ポリエステル可塑剤 10部

なお上記塩化ビニル樹脂としては、ニカビニルSG-1100N (日
20 本カーバイド工業社製、商品名)をエチレン/ビニルエステル樹脂とし
てはエルバロイ (三井・デュポンポリケミカル社製、商品名)をそれぞ
れ用い、またポリエステル可塑剤としてはプロピレングリコール、ブタ
ンジオール、及びヘキサンジオールからなる混合二価アルコールとアジ
ピン酸とから合成された数平均分子量(Mn)が約3000のものを
25 用いた。

続いて、実施例1と同様の方法にて基体層を作製した。このようにし

て得られた基体層上に、実施例 3 と同様の方法により仮表示層を作製した。

このようにして作製した仮表示層付印刷用積層体の仮表示層に、実施例 1 と同様の方法にて画像を印刷した。その後、実施例 1 に記載した

5 (A) 及び (B) の方法にて加熱転写を行った。

(比較例 4)

仮表示層に使用する水性樹脂組成物として大日本インキ化学工業社製 (商品名) パテラコール K-51OP (固形分約 15.5%) を使用する以外は、構造、寸法及び製造方法等は比較例 1 の場合と同様である。

10 このようにして作製した仮表示層付印刷用積層体の仮表示層に、実施例 1 と同様の方法にて画像を印刷した。その後、実施例 1 に記載した (A) 及び (B) の方法にて加熱転写を行った。

(比較例 5)

仮表示層に使用する水性樹脂組成物として大日本インキ化学工業社製
15 (商品名) パテラコール IJ-50 (固形分約 15.0%) を使用する
以外は、構造、寸法及び製造方法等は比較例 1 の場合と同様である。

このようにして作製した仮表示層付印刷用積層体の仮表示層に、実施例 1 と同様の方法にて画像を印刷した。その後、実施例 1 に記載した (A) 及び (B) の方法にて加熱転写を行った。

20 以上の実施例、比較例の評価結果をまとめて次の表 1 ～ 4 に示す。

(表 1)

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
仮表示層の剥離性★1	○	○	○	○	○
仮表示層の剥離力★2	0.09	0.11	0.03	0.03	0.04
仮表示層の表面側光沢★3	23	5	2	2	2
仮表示層の裏面側光沢★3	80	85	86	84	85
仮表示層の破断強度★4	1.5	2.5	2.7	2.7	2.7
インクの乾燥性★5	○～△	○	○	○	○
仮表示層と保護紙との剥離性★6	△	○	○	○	○
転写画像の鮮映性、加熱処理方法(A)★7	○	△	○	○	○
転写画像の鮮映性、加熱処理方法(B)★8	△	△	○	○	○

(表 2)

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
仮表示層の剥離性★1	×	△	○	○	○
仮表示層の剥離力★2	破断のため剥離不可	0.02	0.29	0.10	0.08
仮表示層の表面側光沢★3	3	4	2	95	96
仮表示層の裏面側光沢★3	—	5	81	117	117
仮表示層の破断強度★4	測定不能	1.6	2.7	4.39	6.1
インクの乾燥性★5	○	○	○	×	×
仮表示層と保護紙との剥離性★6	○	○	○	×	×
転写画像の鮮映性、加熱処理方法(A)★7	×	×	○	○	○
転写画像の鮮映性、加熱処理方法(B)★8	×	×	○	△	△

(表 3)

促進耐候性試験★9			実 施 例 3				比 較 例 3			
			ｼｱﾝ	ﾏﾚﾝﾀ	ｲﾚｰ	ﾌﾞﾗｯｸ	ｼｱﾝ	ﾏﾚﾝﾀ	ｲﾚｰ	ﾌﾞﾗｯｸ
			ｼｱﾝ	ﾏﾚﾝﾀ	ｲﾚｰ	ﾌﾞﾗｯｸ	ｼｱﾝ	ﾏﾚﾝﾀ	ｲﾚｰ	ﾌﾞﾗｯｸ
試験前	Y		8.32	10.13	65.97	0.74	8.83	10.81	68.61	0.74
	x		0.1382	0.4845	0.4310	0.2346	0.1421	0.5013	0.4340	0.2481
	y		0.1409	0.2256	0.4953	0.2846	0.1347	0.2358	0.4924	0.2782
試験後	ΔE		3.45	4.81	5.19	2.90	19.35	11.34	16.06	11.57
	外観		異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	画像の周囲ににじみ発生	画像の周囲ににじみ発生	画像の周囲ににじみ発生	画像の周囲ににじみ発生

(表 4)

屋外耐候性試験★10			実 施 例 3				比 較 例 3			
			ｼｱﾝ	ﾏﾚﾝﾀ	ｲﾚｰ	ﾌﾞﾗｯｸ	ｼｱﾝ	ﾏﾚﾝﾀ	ｲﾚｰ	ﾌﾞﾗｯｸ
			ｼｱﾝ	ﾏﾚﾝﾀ	ｲﾚｰ	ﾌﾞﾗｯｸ	ｼｱﾝ	ﾏﾚﾝﾀ	ｲﾚｰ	ﾌﾞﾗｯｸ
試験前	Y		9.21	9.23	65.79	0.76	8.79	10.74	75.64	0.78
	x		0.1352	0.5238	0.4316	0.2343	0.1383	0.5359	0.4410	0.2428
	y		0.1350	0.2429	0.4869	0.2508	0.1284	0.2526	0.4861	0.2717
試験後	ΔE		5.87	9.81	3.21	7.86	40.20	22.89	17.96	21.75
	外観		異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	画像の周囲ににじみ発生	画像の周囲ににじみ発生	画像の周囲ににじみ発生	画像の周囲ににじみ発生

(備考)

★1 手による剥離 ○（スムーズに剥がれる）＞△＞×（仮表示層が破れて剥離ができない）

★2 JIS Z 0237 90度引き剥がし法 N/10mm

★3 JIS Z 8741 60度鏡面光沢

★4 JIS Z 0237 引張り強さ及び伸びに準拠 N/10mm

- ★5 紀和化学工業社製昇華型インクジェット用インクを用いて武藤工業社製RJ-6000にてJIS X 9204:2000準拠高精細カラーデジタル標準画像のカラーチャートを720 dpiで印刷を行い、印刷後、10分後に印刷面に上質紙を乗せてアルミニウム板に挟み、50 g/cm²の荷重を1分間かけた後、上質紙に転写されるインク写りの有無を判定する。
- ：インクの写りなし。
- △：部分的にインクの写りあり。
- ×：全面的にインクの写りあり。
- ★6 ○（スムーズに剥がれる）＞△＞×（保護紙が仮表示層と付着して剥離ができない）
- ★7 ○（60度鏡面光沢が90以上で転写印刷濃度が高）＞△（60度鏡面光沢が90以上で転写印刷濃度が中または60度鏡面光沢が90未満70以上で転写印刷濃度が大）＞×（60度鏡面光沢が90以上で転写印刷濃度が低または60度鏡面光沢が90未満70以上で転写印刷濃度が中以下または60度鏡面光沢が70未満）加熱処理方法は実施例1に準拠
- ★8 ○（60度鏡面光沢が90以上で転写印刷濃度が高）＞△（60度鏡面光沢が90以上で転写印刷濃度が中または60度鏡面光沢が90未満70以上で転写印刷濃度が大）＞×（60度鏡面光沢が90以上で転写印刷濃度が低または60度鏡面光沢が70未満）加熱処理方法は実施例1に準拠
- ★9 JIS Z 9117に記載のサンシャインカーボン式促進耐候性試験の条件に準拠、試験時間は1000時間、色差ΔEはJIS Z 8722に規定する刺激値直読方式によって測定し、「JIS Z 8730色差表示方法6」に規定する色差式を用いて求めた。
- ★10 南面45°屋外暴露試験（試験場所：和歌山県）試験期間は1

年。

以上の表 1～4 のとおり、仮表示層が一層の場合について、比較例 1
～2 では多孔質顔料の含有率が高い程、インクの吸収性と保護紙の剥離
性は良くなるが、破断強度が低くなり剥離性が悪かった。また、剥離後
5 の光沢も低くなるため転写画像の鮮映性も悪かった。比較例 4～5 のよ
うに多孔質顔料を含まない場合は、インクの乾燥性および仮表示層と保
護紙との剥離性に問題が生じ、ブロッキング性が悪かった。実施例 1 は、
多孔質顔料の代わりに、ガラスビーズを使用した例であるが、上記欠点
10 がかなり改善されている。一方、加熱処理方法（B）で、画像の鮮映性
がやや低下しているが、これは、加熱時の圧により上面からガラスビー
ズが押されて基体層の表面層の光沢を低下させたことによるものであり、
非接触加熱処理方法（A）では、良好な結果が得られた。

仮表示層が 2 層の場合には、実施例 2～5 のように、仮表示層の下層
で破断強度を上げ剥離性を改良することができ、光沢も高くすることが
15 できた。また、上層に多孔質顔料を十分に含有させることができるので、
インクの乾燥性、保護紙との剥離性についても良好な結果が得られた。
また、実施例 3～5 の下層には、昇華性染料に非親和性のより高い樹脂
を使用しているため昇華性染料の透過度が高くなるので、基体層の第 2
層に印刷される画像の濃度も高くなり鮮映性も良好であった。また、比
20 較例 3 では、仮表示層は実施例 3 と同様であるが、基体層の表面層に塩
化ビニル樹脂を使用しているため耐候性試験による耐久性が十分でなく、
画像の変退色が大きく、画像の周囲ににじみが発生しぼやけていた。一
方、実施例 3 では、基体層の表面層に昇華性染料に非親和性である溶剤
可溶型のフッ素系樹脂を使用しているため、十分な量の紫外線吸収剤を
25 均一に分散添加でき、被膜化された当該フィルムは昇華性染料の透過性
が良好であり、かつ紫外線カット率が十分であるため、耐候性試験にお

いても、第2層に印刷された画像の変退色を防止でき、画像周囲のにじみ等異常は認められなかった。

5 以上のとおり、本発明の仮表示層付印刷用積層体は、低価格で簡単な作業で仮表示ができる。また不要になった場合は、簡単に仮表示層を除去すれば本来の表示が現れる。しかも長期耐久性が期待でき、また耐熱寸法安定性も高い仮表示層付印刷用積層体を実現できた。また、昇華性染色剤を仮表示層に印刷した後、加熱処理を行い、基体層内部に拡散染色させた後、仮表示層を剥離除去することにより、高耐候性で画像の印刷された樹脂フィルムが得られた。

10 なお、本発明においては、図5に示すように仮表示層を上層または最上層11と、中間層12と、下層または最下層13とに積層して形成してもよい。

産業上の利用可能性

15 以上説明したとおり、本発明によれば、低価格で簡単な作業で仮表示ができ、不要になった場合は簡単に仮表示層を除去すれば本来の表示が現れ、しかも長期耐久性が期待でき、耐熱寸法安定性も高い仮表示層付印刷用積層体を提供できる。さらに、仮表示層の染色剤を加熱により昇華させて基体層に印刷することが可能な仮表示層付印刷用積層体を提供できる。

請求の範囲

1. 印刷表示が可能な少なくとも一層の剥離性仮表示層と少なくとも一層の基体層とを積層した仮表示層付印刷用積層体であって、

前記仮表示層の前記基体層と接していない面側は、昇華性の染色剤を
5 含有したインクの吸収性があり、かつ前記昇華性の染色剤を昇華させて基体層に拡散染色させるための加熱処理をしたときにブロッキング現象を起こさない樹脂組成物で形成され、

前記仮表示層に昇華性の染色剤を含有したインクを使用して印刷し、その後加熱処理を行って前記昇華性の染色剤を昇華させて基体層に拡散
10 染色させることが可能であることを特徴とする仮表示層付印刷用積層体。

2. 前記剥離性仮表示層と基体層との剥離力Aが $0.008\text{ N}/10\text{ mm}$ 以上 $1.18\text{ N}/10\text{ mm}$ 以下で、かつ、前記仮表示層の破断強度Bが $A < B$ の関係にある請求項1に記載の仮表示層付印刷用積層体。

3. 前記剥離性仮表示層の前記基体層と接している面側には光沢があり、
15 60° 光沢が30以上である請求項1に記載の仮表示層付印刷用積層体。

4. 前記剥離性仮表示層にはガラス球が混在されており、前記基体層と接している面側にはガラス球が露出されていない請求項1に記載の仮表示層付印刷用積層体。

5. 前記剥離性仮表示層の膜厚が $C\text{ }\mu\text{ m}$ であり、前記ガラス球の平均粒子径が $D\text{ }\mu\text{ m}$ である時 $\alpha \cdot C = D$ （ただし、 $0.2 \leq \alpha \leq 2$ ）の関係があり、前記ガラス球の充填率E%（体積%）が $1 \leq E \leq 70$ の範囲である請求項4に記載の仮表示層付印刷用積層体。
20

6. 前記剥離性仮表示層の前記基体層と接している面側は、前記昇華性の染色剤に非親和性の樹脂で形成されている請求項1に記載の仮表示層
25 付印刷用積層体。

7. 前記剥離性仮表示層がインクジェットインク受容層で形成されている

る請求項 1 に記載の仮表示層付印刷用積層体。

8. 前記剥離性仮表示層には多孔質顔料が配合されており、前記基体層と接していない面側は、前記基体層と接している面側より同等以上の濃度配合されている請求項 1 に記載の仮表示層付印刷用積層体。

5 9. 前記剥離性仮表示層にはアルコール系化合物が配合されている請求項 1 に記載の仮表示層付印刷用積層体。

10 10. 前記剥離性仮表示層が 2 層以上で構成されている請求項 1 に記載の仮表示層付印刷用積層体。

11. 前記剥離性仮表示層の前記基体層と接している下層には、分子量約 2000 以下の低分子量化合物が 0 重量%以上 20 重量%以下含有されている請求項 10 に記載の仮表示層付印刷用積層体。

12. 前記基体層の表面層は溶剤に可溶なフルオロオレフィン系共重合体からなるフッ素系樹脂フィルムで形成されている請求項 1 に記載の仮表示層付印刷用積層体。

15 13. 前記フッ素系樹脂フィルムは反応性官能基を有する溶剤に可溶なフルオロオレフィン系共重合体と、前記反応性官能基と反応する硬化剤及び硬化触媒から選ばれる少なくとも一つとの反応により形成されている請求項 12 に記載の仮表示層付印刷用積層体。

20 14. 前記基体層を構成する層のうち、前記フッ素系樹脂フィルムに接する層がウレタン系樹脂で形成されている請求項 12 に記載の仮表示層付印刷用積層体。

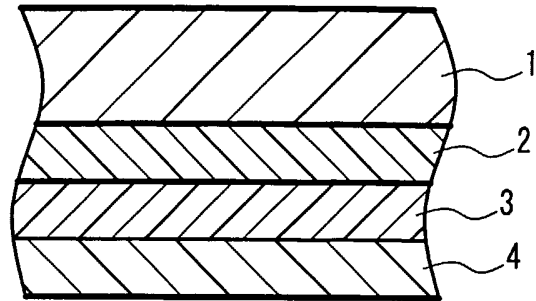


FIG. 1

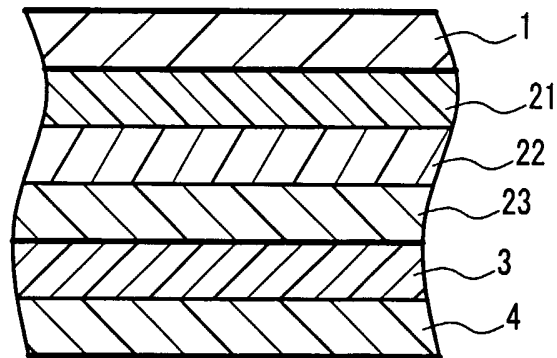


FIG. 2

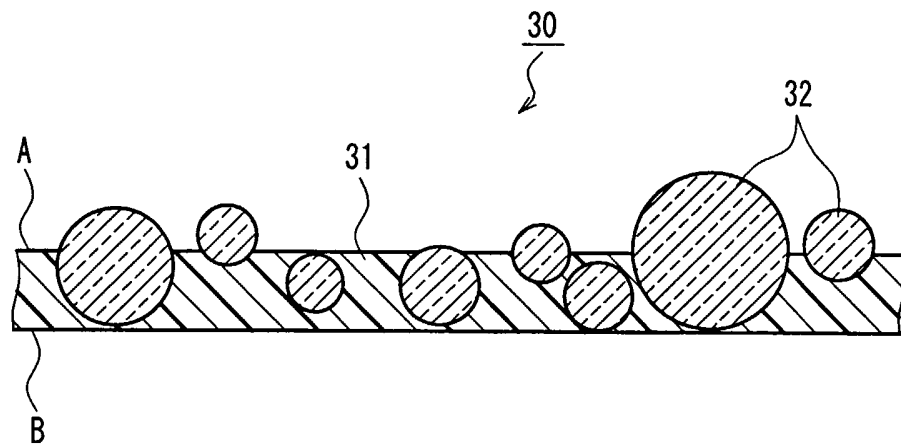


FIG. 3

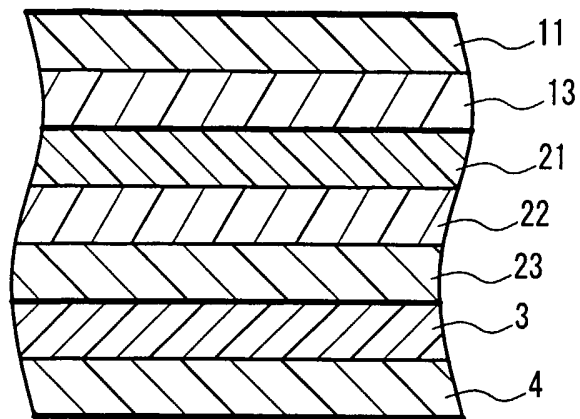


FIG. 4

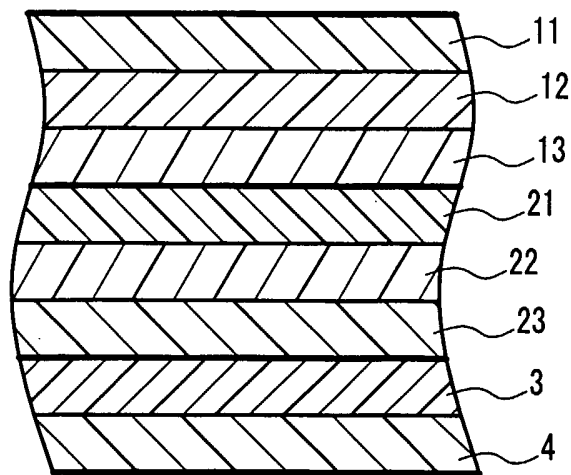


FIG. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07375

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B32B7/06, B41M5/00, 5/40

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)
Int.Cl⁷ B32B1/00-35/00, B41M5/00-5/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-211240 A (Canon Inc.), 02 August, 2000 (02.08.00), Full text (Family: none)	1-14
A	JP 8-258407 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 08 October, 1996 (08.10.96), Full text & DE 19538675 A1	1-14
A	JP 8-76399 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 22 March, 1996 (22.03.96), Full text (Family: none)	1-14

☒ 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 document 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 "&" document member of the same patent family
--	---

Date of the actual completion of the international search
21 October, 2002 (21.10.02)

Date of mailing of the international search report
05 November, 2002 (05.11.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07375

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-156212 A (Konica Corp.), 17 June, 1997 (17.06.97), Full text (Family: none)	1-14
A	JP 9-300601 A (Seiko Epson Corp.), 25 November, 1997 (25.11.97), Full text (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl⁷ B32B 7/06, B41M 5/00, 5/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ B32B 1/00-35/00, B41M 5/00-5/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-211240 A (キャノン株式会社), 2000.08.02, 全文献 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 8-258407 A (三菱化学株式会社), 1996.10.08, 全文献 &DE 19538675 A1	1-14
引A	JP 8-76399 A (日立マクセル株式会社), 1996.03.22, 全文献 (ファミリーなし)	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.10.02

国際調査報告の発送日

05.11.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中 田 とし子



4S

8017

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 9-156212 A (コニカ株式会社) , 1997. 06. 17, 全文献 (ファミリーなし)	1-14
A	J P 9-300601 A (セイコーエプソン株式会社) , 1997. 11. 25, 全文献 (ファミリーなし)	1-14