

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.⁷
B32B 7/06

(45) 공고일자 2005년09월05일
(11) 등록번호 10-0511575
(24) 등록일자 2005년08월24일

(21) 출원번호	10-2003-7004592	(65) 공개번호	10-2003-0036868
(22) 출원일자	2003년03월29일	(43) 공개일자	2003년05월09일
번역문 제출일자	2003년03월29일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2002/007375	(87) 국제공개번호	WO 2003/011587
국제출원일자	2002년07월22일	국제공개일자	2003년02월13일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 케냐, 키르기즈스탄, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리제, 모잠비크, 에쿠아도르, 필리핀, 베트남, 짐바브웨, 세르비아 앤 몬테네그로, 시에라리온, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 콜롬비아, 잠비아, 오만, 튀니지,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 탄자니아, 모잠비크, 잠비아,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터키, 불가리아, 체코, 에스토니아, 슬로바키아,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우, 적도 기니,

(30) 우선권주장 JP-P-2001-00229084 2001년07월30일 일본(JP)

(73) 특허권자 기와 가가쿠 고교 가부시기가이샤
일본국 와카야마켄 와카야마시 미나미타나베초 33

(72) 발명자 유카와 시게오
일본국 와카야마켄 와카야마시 오구라 620-5

스코보시 지로
일본국 오사카후 기시와다시 하루키 미야가와초 1-5

다나카 마사노부
일본국 와카야마켄 나가군 기시가와쵸 기타 196-1

(74) 대리인 한양특허법인

심사관 : 최차희

(54) 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체 및 이것을 이용한 인쇄 방법

요약

인쇄 표시가 가능한 적어도 1층의 박리성 임시 표시층(1)과 적어도 1층의 기체층(2)을 적층한 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체이며, 상기 임시 표시층(1)의 상기 기체층(2)과 접하고 있지 않은 면측은 승화성 염색제를 함유한 잉크에 대한 흡수성이 있고, 또한 상기 승화성 염색제를 승화시켜서 기체층으로 확산 염색시키기 위한 가열 처리를 했을 때에 블로킹 현상을 일으키지 않는 수지 조성물로 형성되어 있다. 이 적층체는 임시 표시층의 염색제를 가열에 의해 승화시켜서 기체층으로 인쇄하는 것이 가능으로, 임시 표시층을 제거하면 본래의 표시가 나타나고, 장기 내구성이 높고, 내열 치수 안정성도 높다.

대표도

도 1

명세서

기술분야

본 발명은 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체에 관한 것이다. 보다 자세하게는, 승화 전사가 가능한 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체에 관한 것이다.

배경기술

종래 간판, 표시판 등에 있어서, 본래 목적으로 하는 신규 정보의 사용을 개시하기까지의 기간, 이어서 종래의 표시가 필요하거나, 또 건축 중, 공사 중, 개장 중 등의 기간의 메시지 등이 필요한 경우가 있었다. 그러한 경우, 종래는 신설 간판, 표시판 등에 덮개를 하여, 새정보를 숨기거나, 또 임시 메시지가 필요한 경우는 재박리형 마킹 필름에 임시 메시지를 인쇄하고, 신설 간판 등의 표면에 부착하여, 본래의 목적으로 하는 신규 정보의 사용을 개시하기까지의 동안, 임시 정보로서 표시하는 것이 통상이었다.

그러나, 덮개를 씌워서 마스크를 한 경우는 볼품 등이 나빠진다. 또 재박리 타입의 필름 등을 사용하여 당업계의 일반적인 인쇄 방법인 스크린 인쇄로 임시 정보를 표시하는 경우는, 개별 발주 제작의 스크린을 제작하지 않으면 안 되어, 비경제적이고, 필름의 커팅 글자로 표시하는 경우도 작업의 수고가 들고, 게다가 풀 컬러 화상이 얻어지지 않고, 게다가 필름 비용도 높아지는 등의 문제가 있었다.

또, 최근에는 상기한 재박리형 필름 표면에 잉크 수용층을 형성해서 잉크젯법에 의해 풀 컬러 인쇄를 행해 신설 간판 상에 부착해서 임시 표시하는 방법이 일반화되어 있지만, 이러한 경우라도, 필름의 부착 등의 노력이나 필름, 점착제의 비용이 가산되어, 비경제적이다.

예를 들면, 일본국 특개평 08-76399호 공보는 오버헤드 프로젝터(OHP)용 기록 시트에 관한 발명이며, 기체 상에 투명한 수용층이 형성된 기록 시트로, 기체의 양면에 투명막을 형성함으로써, 한 쪽 면에 형성한 화상을 박리해서 소거한 후 다른 한 쪽 면에 다시 화상 형성하는 것이 가능하여, 1매의 시트로 두 번 사용할 수 있는 경제적인 시트가 개시되어 있다. 그러나, 옥외에서 사용하는 것에는 배려되어 있지 않아, 옥외에서의 내후성은 충분하지 않다.

한편, 일본국 특개평 9-156212호 공보에는 서멀 헤드에 의한 가열 제어에 의해 화상 농도를 바꾸어 계조 화상을 얻기 위해서, 지지체 상에 잉크 수용층을 2층으로 형성해 잉크젯 기록 방식의 잉크에 의해 1차 화상을 1차 잉크 수용층 상에 형성하고, 서멀 헤드에 의한 가열 제어에 의해 화상 농도를 바꾸어 2차 잉크 수용층에 계조 화상을 얻은 후, 1차 잉크 수용층을 박리 제거하여, 양호한 계조 화상을 얻을 수 있는 것이 기재되어 있다. 그러나, 이 방법은 컬러 계조 화상을 얻는데는 상기 서멀 헤드의 가열 제어에 의해 화상 형성 프로세스를 다수회 반복해서 행할 필요가 있고, 컬러 화상을 얻기 위해서는 수고가 들어 비경제적이고, 덧붙여, 인쇄된 잉크 수용층의 옥외에서의 내후성도 충분하지 않다.

또, 일본국 특개평 9-300601호 공보에는 열전사 시트로 잉크 수용층과 이면이 가열에 의해 점착 작용을 발생하도록 성형된 기록 화상 유지층을 갖는 시트 및 이들을 이용한 방법이 기재되어 있지만, 필름의 표면 상에 점착층을 전사시키는 방법으로 인쇄 화상을 형성하는 것으로, 인쇄 후의 옥외에서의 내후성은 충분하지 않다.

따라서, 이들 공지의 발명에서는 기체 및 지지 필름에 대해서 기재된 수지를 이용해도 옥외에서의 내후성은 충분하지 않고, 더구나 옥외용 필름으로서의 사용은 곤란하던가 또는 불가능했다.

또, 광고, 간판, 표시판 등에 있어서 실제로 정보를 입력한 최종 마무리 이미지를 확인하거나, 주위와의 환경의 조화를 확인하거나 하는 작업이 요구되는 경우가 있다. 이 확인 작업에 요하는 작업 시간이나 작업 비용의 삭감도 강하게 요망되고 있었다.

한편, 종래부터 옥외용으로서 사용되고 있는 필름으로서의 염화비닐계 수지, 폴리우레탄계 수지, 불소계 수지 등의 각종 합성 수지를 주성분으로 하는 필름을 들 수 있다. 그러나 염화비닐계 수지, 폴리우레탄계 수지 등을 주성분으로 하는 필름에서는 비교적 단기간의 노출에 의해 광택 저하, 균열 발생이나, 오염되기 쉽다는 문제가 있어, 장기 내구성은 기대할 수 없었다. 또, 불소계 수지 필름에 관해서는, 그 수지 필름 자체의 내후성은 문제없이 장기 사용이 가능했지만, 그 제법상 고온 가열이 필요해지고, 수지에 첨가된 자외선 흡수제는 거의 승화하여, 제조된 필름 내부에는 존재하지 않는다는 사태가 발생하는 문제가 있었다. 이 때문에 불소계 수지 필름이 문제없이 장기 내후성을 유지하고 있음에도 불구하고, 이 불소계 수지 필름의 하층 예를 들면, 점착제, 인쇄 잉크, 점착 대상물의 표면 수지 등의 자외선에 의한 열화를 방지할 수 없어, 시장에서 큰 문제로 되고 있었다. 또, 그들 불소계 수지 필름은 아크릴계 수지 필름 등과 비교해서 투명성이 뒤떨어지고, 또 안료 분산성이 뒤떨어지기 때문에 투명성이 뛰어난 착색 필름을 제조하는 것도 곤란했다. 게다가 불소계 수지 필름은 그 특성상 외부와의 상호 작용이 지극히 작은 표면이 형성되기 때문에 비점착성을 나타낸다. 그 때문에, 임의의 대상물에 점착하기 위해서 점착제, 점착제 등을 불소계 수지 필름에 피착시키는 데는, 이 불소계 수지 필름의 표면에 코로나 방전 등의 물리적 처리를 실시할 필요가 있었다. 코로나 방전 처리는 전극과 물 사이에 필름을 통과시켜, 고전압을 인가해서 코로나 방전을 발생하는 방법이지만, 적정한 장치의 선정에 덧붙여 전극 근방의 분위기 안정성에 충분히 유의하지 않으면, 안정하고 강고한 점착을 얻는 것이 어려운 등의 문제점이 있었다. 또한 열처리 등의 가열을 요하는 공정에 대하여는, 상기 불소계 수지 필름은 그 제법상, 필름에 연신이 행하여져 있어, 이것이 원인이 되어서 필름이 수축하는 등의 문제가 있었다.

따라서, 저가격이며 간단한 작업으로 임시 표시할 수 있고, 또 불필요해지면 간단히 임시 표시를 제거하면 본래의 표시가 나타나고, 게다가 장기 내구성을 기대할 수 있고 또 내열 치수 안정성도 뛰어난 인쇄용 적층체의 개발이 기대되고 있었다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 상기 종래의 문제를 해결하기 위해서, 저가격이며 간단한 작업으로 임시 표시할 수 있고, 임시 표시층을 제거하면 본래의 표시가 나타나고, 장기 내구성을 기대할 수 있고, 내열 치수 안정성도 뛰어난 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

보다 자세하게는, 임시 표시층의 염색제를 가열에 의해 승화시켜서 기체층에 인쇄하는 것이 가능한 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명의 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체는 인쇄 표시가 가능한 적어도 1층의 박리성 임시 표시층과 적어도 1층의 기체층을 적층한 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체이며, 상기 임시 표시층의 상기 기체층과 접하고 있지 않은 면측은 승화성 염색제를 함유한 잉크에 대한 흡수성이 있고, 또한 상기 승화성 염색제를 승화시켜서 기체층으로 확산 염색시키기 위한 가열 처리를 했을 때에 블로킹 현상을 일으키지 않는 수지 조성물로 형성되고, 상기 임시 표시층에 승화성 염색제를 함유한 잉크를 사용하여 인쇄하고, 그 후 가열 처리를 행해서 상기 승화성 염색제를 승화시켜서 기체층으로 확산 염색시키는 것이 가능한 것을 특징으로 한다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체를 나타내는 모식적 단면도이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 2, 4, 5에 있어서의 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체를 나타내는 개략 단면도이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1에 있어서의 임시 표시층 부분의 모식적 단면도이다.

도 4는 본 발명의 실시예 2~7 및 비교예 3에 있어서의 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체를 나타내는 모식적 단면도이다.

도 5는 본 발명의 다른 실시예에 있어서의 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체를 나타내는 모식적 단면도이다.

실시예

본 발명은 박리 가능한 임시 표시층으로 이루어지는 상층과 내후성이 뛰어난 표면층을 갖는 기체층으로 이루어지는 임시 표시 기능을 가진 고내후성 인쇄용 적층체를 제공하는 것이다. 특히 이러한 임시 표시 기능을 가진 인쇄용 적층체는 접착제 또는 점착제를 통해서 혹은 열 라미네이트 등의 수단에 의해 임의의 대상물에 장식 효과를 부여함과 더불어 상기 대상물의 옥외에서의 내후성을 비약적으로 향상시킬 수 있다.

게다가 본래의 목적으로 사용되기까지의 기간은 잉크젯 프린터, 열전사 프린터, 레이저 프린터 등에 의해 인쇄된 종래의 정보나 임시 정보를 표시할 수 있고, 임시 표시의 필요성이 없어진 시점에서 상기 임시 표시층을 박리하면 새롭게 필요해지는 정보를 출현시키는 것이 가능해진다.

또한, 임시 표시층에 본래 필요해지는 신규 정보를 승화성 염색제를 함유한 잉크로 인쇄하고, 최종의 완성된 모양새를 확인한 후 상기 임시 표시층을 가열함으로써, 임시 표시층에 인쇄된 정보를 예를 들면 기체층으로 승화 염색하고, 그 후 상기 임시 표시층을 박리하면, 고내후성을 유지할 수 있는 인쇄 적층체를 제공하는 것이 가능해진다.

본 발명의 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체에 있어서는, 상기 박리성 임시 표시층과 기체층의 박리력 A 가 $0.008\text{N}/10\text{mm}$ 이상 $1.18\text{N}/10\text{mm}$ 이하이며, 또한, 상기 임시 표시층의 파단 강도 B 가 $A < B$ 인 관계에 있는 것이 바람직하다.

또, 상기 박리성 임시 표시층의 상기 기체층과 접하고 있는 면측에는 광택이 있고, 60° 광택이 30 이상인 것이 바람직하다.

또, 상기 박리성 임시 표시층에는 유리구가 혼재되어 있고, 상기 기체층과 접하고 있는 면측에는 유리구가 노출되어 있지 않은 것이 바람직하다.

또, 상기 박리성 임시 표시층의 막 두께가 $C\mu\text{m}$ 이며, 상기 유리구의 평균 입자 직경이 $D\mu\text{m}$ 일 때 $\alpha \cdot C = D$ (단, $0.2 \leq \alpha \leq 2$)의 관계가 있고, 상기 유리구의 충전율 $E\%$ (체적%)가 $1 \leq E \leq 70$ 의 범위인 것이 바람직하다.

또, 상기 박리성 임시 표시층의 상기 기체층과 접하고 있는 면측은 상기 승화성 염색제에 비친화성 수지로 형성되어 있는 것이 바람직하다.

또, 상기 박리성 임시 표시층이 잉크젯 잉크 수용층으로 형성되어 있는 것이 바람직하다.

또, 상기 박리성 임시 표시층에는 다공질 안료가 배합되어 있고, 상기 기체층과 접하고 있지 않은 면측은 상기 기체층과 접하고 있는 면측보다 동등 이상의 농도 배합되어 있는 것이 바람직하다.

또, 상기 박리성 임시 표시층에는 알코올계 화합물이 배합되어 있는 것이 바람직하다. 염료의 스며나움을 방지하기 위해서이다.

또, 상기 박리성 임시 표시층이 2층 이상으로 구성되어 있는 것이 바람직하다. 상기 박리성 임시 표시층의 상기 기체층과 접하고 있는 하층은 분자량 약 2000 이하의 저분자량 화합물은 적은 편이 좋고, 0중량% 이상 20중량% 이하의 함유율로 억제해 두는 것이 바람직하다.

또, 상기 기체층의 표면층은 용제에 가용인 플루오로올레핀계 공중합체로 이루어지는 불소계 수지 필름으로 형성되어 있는 것이 바람직하다.

또, 상기 불소계 수지 필름은 반응성 관능기를 갖는 용제에 가용인 플루오로올레핀계 공중합체와, 상기 반응성 관능기와 반응하는 경화제 및 경화 촉매 중에서 선택되는 적어도 1개와의 반응에 의해 형성되어 있는 것이 바람직하다.

또, 상기 기체층을 구성하는 층 중, 상기 불소계 수지 필름에 접하는 층이 우레탄계 수지로 형성되어 있는 것이 바람직하다.

본 발명의 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체를 일 실시 형태에 기초해서 이하에 상세하게 설명한다. 도 1은 본 발명의 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체의 구성도이다. 기체층(2) 상에 점착층 또는 접착층(3)을 개재하여 이형지(4)가 일체화되어 있어도 된다. 상기 임시 표시층(1)을 이루는 필름은 열전사, 정전 인쇄, 잉크젯 등의 수단에 의해 인쇄 표시가 가능하지만, 인쇄 수단으로서는 특히 간단하게 풀 컬러 인쇄가 가능한 잉크젯 프린터를 사용하는 것이 바람직하다. 그 때문에 임시 표시층(1)은 기본적으로는 잉크를 바람직하게 흡수해서 유지할 수 있는 잉크 수용층으로 구성되는 것이 바람직하다. 또 임시 표시층(1)을 박리한 후의 기체층(2)의 표면 광택을 유지시키기 위해서, 상기 임시 표시층(1)의 이면측 즉 기체층(2)의 표면측에 접하는 면의 60°광택이 약 30 이상, 바람직하게는 약 50 이상, 특히 바람직하게는 약 70 이상으로 조정되는 것이 바람직하다. 기체층(2)의 표면측의 광택이 약 30 미만인 경우에는 임시 표시층(1)을 박리한 후의 기체층(2)의 표면의 선명성(鮮映性)이 저하하여, 본래 표시해야 할 정보의 인식도가 떨어지는 경향으로 된다. 또 상기 박리성을 갖는 임시 표시층(1)의 막 두께는 약 1 μ m~약 100 μ m로 조정되는 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 약 3 μ m~약 80 μ m, 가장 바람직하게는 약 5 μ m~약 60 μ m로 조정되는 것이 바람직하다. 상기 두께가 약 1 μ m 미만인 경우는 잉크 흡수량이 부족하고, 또 박리시의 작업성도 떨어지는 경향으로 된다. 또 상기 두께가 약 100 μ m를 초과하면, 시트를 롤 상태로 감은 경우, 임시 표시층의 기체층에 접하는 측과 접하지 않는 측의 곡률 반경의 차가 커져, 하층측에는 압축 응력이, 상층측에는 인장 응력이 작용하고, 다시 시트를 되풀이할 때에 임시 표시층(1)이 박리해서 줄무늬 형상으로 부상하는 소위 골입(骨入) 현상이 발생하기 쉬워지고, 또 시트에 강직성도 늘어나, 비용도 높아지는 경향으로 된다. 또한 상기 박리성 임시 표시층(1)의 연필 경도가 3B 이상, 바람직하게는 2B 이상, 보다 바람직하게는 B 이상으로 조정되는 것이 바람직하다. 연필 경도가 3B에 도달하지 않은 경우, 기재 시트를 길게 감거나, 포개거나 했을 때에 그 권취압이나 하중에 의해, 상기 임시 표시층(1)이 압축 파괴되거나, 블로킹 현상이 발생하는 경향으로 된다. 연필 경도는 JIS K5400 8.4에 준거해서 측정한다.

임시 표시층(1)의 박리력 A가 약 0.008N/10mm 이상 약 1.18N/10mm 이하, 바람직하게는 약 0.012N/10mm 이상 약 0.98N/10mm 이하, 보다 바람직하게는 약 0.016N/10mm 이상 약 0.78N/10mm 이하로 또한 파단 강도 B와의 관계에 있어서 $A < B$ 가 성립하도록 조정되는 것이 바람직하다. 박리력 A가 약 0.008N/10mm 미만인 경우는, 인쇄 등의 작업시에 임시 표시층(1)이 기체층(2)으로부터 박리하거나, 인쇄시에 잉크를 흡수해서 임시 표시층(1)이 팽윤했을 때에도 박리하는 문제점 등이 발생하는 경향으로 된다. 또 파단 강도가 박리 강도 이하인 경우는, 상기 임시 표시층을 박리할 때, 필름이 끊어져버려 박리 작업이 곤란해지는 경향으로 된다.

상기한 임시 표시층(1)을 형성하기 위해서 사용되는 수지에는 폴리우레탄계 수지, 아크릴계 수지, 불소계 수지, 미변성 및 변성 폴리비닐알코올, 폴리에스테르, 아크릴우레탄, 아세트산비닐계, 무수 말레인산 공중합체, 알킬에스테르의 Na염, 젤라틴, 알부민, 카제인, 전분, SBR라텍스, NBR라텍스, 셀룰로오스계 수지, 아미드계 수지, 멜라민계 수지, 폴리아크릴아미드, 폴리비닐피롤리돈 등을 들 수 있고, 이들을 양이온 변성한 것, 또 친수기를 부가한 것 등을 1종 또는 2종 이상 사용하는 것도 가능하다.

또, 실리카, 클레이, 탤크, 규조토, 제올라이트, 탄산칼슘, 알루미늄, 산화아연, 산화티타늄, 등을 첨가해도 된다. 상기 다공질 안료를 사용할 때, 상기한 수지와 혼합하던가, 도포한 수지의 표면에 살포해서 사용할 수도 있다. 수지 표면에 살포한 경우는, 임시 표시층이 1층인 경우라도 임시 표시층이 기체층과 접하고 있지 않은 면측은 기체층과 접하고 있는 면측보다 다공질 안료의 농도를 높게 할 수 있다. 그 사용량은 바람직하게는 수지 고형분의 약 0.5%(중량비) 이상, 약 500% 이하이며, 또한 약 1%(중량비) 이상 약 400% 이하 이용되는 것이 바람직하고, 가장 바람직하게는 약 2% 이상 약 300% 이하로 조정된다. 0.5% 미만의 사용에서는 잉크 흡수량의 개선 효과가 부족하고, 500%를 초과하면 임시 표시층의 도막이 취약해져 박리성이 나빠지는 경향으로 된다.

또, 상기한 다공질 안료를 수지 고형분의 약 0.5%(중량비) 이상 사용하여, 상기 임시 표시층의 표면층의 60°광택을 50 이하, 바람직하게는 30 이하, 보다 바람직하게는 10 이하로 하면, 잉크에 대한 흡수성을 향상시킴과 더불어, 시트의 블로킹 특성을 향상시킬 수 있고, 또한 시트에 미끄러짐성도 부여할 수 있으므로 바람직하다.

또한, 필요에 따라서 상기 임시 표시층에는 블로킹을 방지하기 위해서, 유리구를 첨가하는 것이 가능하다. 첨가하는 유리구는 상기 임시 표시층의 막 두께가 $C_{\mu m}$, 유리구의 입자 직경이 $D_{\mu m}$ 일 때 $\alpha \cdot C = D$ (약 $0.2 \leq \alpha \leq 2$ 의 관계를 충족시키는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 약 $0.3 \leq \alpha \leq 1.9$, 가장 바람직하게는 약 $0.4 \leq \alpha \leq 1.8$ 로 조정한다)의 관계에 있는 유리구를 사용하여, 충전율 $E\%$ (체적%)가 약 $1 \leq E \leq 70$ 인 범위, 바람직하게는 약 $2 \leq E \leq 60$ 인 범위, 보다 바람직하게는 약 $3 \leq E \leq 50$ 인 범위에서 상기 유리구를 사용한다. α 가 약 0.2 미만이면 유리구는 잉크 수용층 중에 파손될 우려 내블로킹성이 부족한 경향으로 된다. 또, α 가 약 2를 초과하는 경우에는, 시트를 롤 형상으로 감은 경우, 시트가 유리구에 의해 눌러, 시트에 유리구의 형태가 세트되는 경향으로 된다. 또 유리구의 충전율이 약 1% 미만이면 블로킹 방지 효과가 부족해지는 경향으로 된다. 충전율이 약 70%를 초과하면 잉크에 대한 흡수성이 부족한 경향으로 된다.

또한 상기 임시 표시층(1)이 2층으로 구성되는 경우에는, 상층층에서 잉크의 흡수 성능을 확보하고, 하층층에서 기체층(2)의 표면층과의 박리성을 확보함과 더불어, 상기 기체층(2)의 표면층의 광택을 유지하고, 또한 박리시의 인장 응력에 견디는 강도를 부가하는 것도 가능해진다. 이 경우 잉크의 흡수 성능을 향상시키기 위해서 첨가하는 다공질 안료의 농도는 상층층의 농도를 하층층 이상으로 설정하는 것이 바람직하다. 임시 표시층(1)의 이면층 즉 기체층(2)의 표면층에 접하는 면의 광택을 확보하여, 기체층(2)의 표면 광택을 유지하기 위해서는, 할 수 있는 한 임시 표시층(1)의 하층층에 사용되는 다공질 안료는 적은 편이 바람직하고, 또한 임시 표시층(1)을 박리할 때의 인장 응력에 견디는 강도를 확보하기 위해서도, 하층층에 사용되는 다공질 안료는 상층층 이하인 것이 바람직하다. 또 상기 임시 표시층(1)이 3층 이상으로 구성되는 경우에는, 최하층층에 사용되는 다공질 안료의 첨가량은 상층층 이하인 것이 바람직하다. 상기한 임시 표시층(1)에 승화성 염색제를 함유한 잉크를 사용하여 인쇄하고, 그 후 가열 처리를 행해서 상기 승화성 염색제를 승화시켜서 기체층으로 확산 염색시킬 때, 상기 임시 표시층(1)에는 상기한 제 성능에 부가하여, 더욱 효율적으로 상기 승화성 염색제를 기체층(2)으로 확산 이행시키는 성능이 요구된다. 이들 요구 성능을 충족시키기 위해서, 임시 표시층(1)에는 승화성 염색제에 비친화성 수지를 사용하는 것이 바람직하고, 특히 임시 표시층(1)의 상층층에서 충분한 잉크 흡수 성능을 확보하고, 하층층에서 승화성 염색제의 확산 이행 성능을 확보하면 기체층(2)으로 효율적으로 승화성 염색제를 확산 염색시키는 것이 가능해진다. 이를 위해서는 상층층과 하층층 모두 승화성 염색제에 비친화성 수지를 사용하면 바람직하지만, 각각의 층의 역할 분담을 고려해, 하층층만에 승화성 염색제에 비친화성이며, 상기 염색제의 포착성이 낮은 수지를 적용하는 것도 가능하다. 이 경우, 임시 표시층의 상층층에서 흡수한 승화성 염색제를 가열해서 기체층에 효율적으로 확산 염색시키기 위해서는, 상기 비친화성 수지로 이루어지는 하층층의 막 두께를 $0.5 \sim 50 \mu m$, 바람직하게는 $1 \sim 40 \mu m$, 더욱 바람직하게는 $2 \sim 30 \mu m$ 로 조정한다. $50 \mu m$ 를 초과하면 기체층에 대한 승화 확산 효율이 나빠지는 경향으로 된다. 또 $0.5 \mu m$ 이하이면, 상층층에 첨가한 다공질 안료의 영향을 배제해서 기체층 표면의 광택을 높게 유지하는 것이 곤란한 경향으로 된다. 승화성 염색제에 비친화성 수지로서는 올레핀계 수지, 즉 폴리올레핀, 폴리프로필렌 등, 비닐알코올계 수지, 즉 폴리비닐알코올, 폴리테트라플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-에틸렌 공중합체, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 또한 용제 가용형 불소계 수지 등 및 폴리실리콘계 수지, 또는 이들 수지의 혼합물 등을 들 수 있다.

임시 표시층(1)에 승화형 잉크를 사용하여 인쇄를 행하고, 그 후 가열 처리를 실시함으로써, 하지(substrate)의 기체층(2)과 접촉하고 있는 임시 표시층(1)이 가열되어, 임시 표시층(1)에 포함되어 있는 승화성 염색제는 승화하여, 기체층(2)의 표면층이나 그것에 이어지는 층에도 침투한다. 이 때문에, 얻어진 인쇄 화상은 표면층의 표층만에 승화성 염색제가 단지 전사된 것이 아니기 때문에, 표면 마찰에 의해 인쇄가 닳아지는 일 없이, 또 기체층(2)의 표면층이나 그것에 이어지는 하층에 함유된 자외선 흡수제에 의해 태양광선의 자외선도 차단되므로 승화성 염색제의 퇴색을 투명 수지의 코트나 부착에 의해 보호하기 위한 후공정도 생략된다.

기체층(2)의 표면층은 가열 처리시의 $150 \sim 200^\circ C$ 에서 현저하게 연화되거나, 탭크(tack)가 발현하거나 하는 일이 없도록 내열성 있는 수지를 적용하면 좋지만, 이러한 요구 특성을 만족하는 재질로서, 구체적으로는 비닐계 수지, 아크릴계 수지, 알키드계 수지, 폴리에스테르계 수지, 우레탄계 수지, 올레핀계 수지, 실리콘계 수지, 불소계 수지 등의 합성 수지가 사용 가능하다. 이들 중 특히 열경화성 수지를 사용하는 것이 바람직하고, 또한 승화성 염색제에 대하여 비친화성으로, 열처리 공정에서 염료가 표면층과 연속한 하층까지 투과하기 쉬운 성질을 갖는 수지가 바람직하다. 특히 가교 경화형 합성 수지를 사용하면 옥외 내후성, 임시 표시층(1)의 박리성이 향상해서 바람직하고, 보다 바람직하게는 특히 옥외 내후성이 뛰어나고, 또 임시 표시층(1)과의 박리성도 뛰어난 불소계 수지를 주성분으로 하는 합성 수지를 사용한다. 불소계 수지를 주성분으로 하는 합성 수지로서는 폴리테트라플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌-퍼플루오로알킬비

닐에테르 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-에틸렌 공중합체, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌-에틸렌 공중합체, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐플루오라이드 등의 불소계 수지를 들 수 있다. 이들 불소계 수지를 가공하기 위해서는 주로 열을 가해서 용융하여, 소망하는 형상으로 가공한 후 냉각해 제품화하는 것이 일반적 수법이다. 그러나 이러한 수법으로 제조된 필름은 세로 방향이나 가로 방향으로 연신되므로, 열전사시에 150~200℃의 온도까지 승온하면 수축하는 경향을 나타내고, 인쇄 호림이나 인쇄 모양의 불선명화 등의 결함이 발생하기 쉬워진다. 이 발생을 방지하기 위해서, 기체층의 표면층은 상기한 용제에 가용인 플루오로올레핀계 공중합체로 이루어지는 불소계 수지를 용제 유연(flow casting)법 등의 가공 방법으로 제조한 미연신의 불소계 수지 필름으로 형성하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 반응성 관능기를 갖는 용제에 가용인 플루오로올레핀계 공중합체와 이 반응성 관능기와 반응하는 경화제의 반응에 의해 형성하던가 또는 경화 촉매를 병용해서 반응하는 것이 바람직하다. 또한 옥외에서 표시 간판으로서 사용할 때, 극도의 온도 변화를 받는 경우가 있다. 이때 필름이 신축하지만, 하층층은 금속판에 부착되는 일이 많아, 상층층과는 열에 의한 신축률에 차이가 발생하기 때문에, 표면층의 불소계 수지 필름과 기판에 가까운 하층 사이에 신축률 차에 의해 도막에 박리 응력이 걸려, 층간 박리가 발생하기 쉬워진다. 또, 옥외 설치 중에는 자갈이나 모래 먼지 등의 비산물이나 여러 가지 낙하물 등이 있어, 이들에 의해 받은 충격에 의해 표면층의 들어감이 발생하여, 표시판의 외관이 손상되는 등의 트러블이 발생하기 쉽다. 이들 문제를 해결하는 데는 박리 응력에 대하여는 유연하게 대응할 수 있고, 또 표면으로부터의 압축 등의 손상에 대하여도 자기 치유가 가능해지도록 기체층의 표면층에 이어지는 제2 층에는 탄력성이 풍부한 우레탄계 수지를 적용하는 것이 바람직하다.

이때 사용되는 우레탄계 수지는 후술의 우레탄계 수지가 바람직하고, 보다 바람직하게는 승화성 염색제에 염착성이 좋은 폴리에스테르계 우레탄 수지이며, 가장 바람직하게는 폴리에스테르계 폴리올과 폴리이소시아네이트를 반응시킴으로써 얻어지는 우레탄 수지를 들 수 있다.

이때 사용되는 승화형 잉크용 염색제로서는, 대기압, 70~260℃에서 승화 또는 증발하는 염료가 바람직하다. 예를 들면, 아조, 안트라퀴논, 퀴노프탈론, 스티릴, 디 또는 트리페닐메탄, 옥사진, 트리아진, 크산텐, 메틴, 아조메틴, 아크리딘, 디아진 등의 염료가 있고, 이들 중, 1,4-디메틸아미노안트라퀴논, 브롬화 또는 염화 1,5-디히드록시-4,8-디아미노안트라퀴논, 1,4-디아미노-2,3-디클로로안트라퀴논, 1-아미노-4-히드록시아트라퀴논, 1-아미노-4-히드록시-2-(β-메톡시에톡시)안트라퀴논, 1-아미노-4-히드록시-2-페녹시아트라퀴논, 1,4-디아미노안트라퀴논-2-카르복실산의 메틸, 에틸, 프로필, 부틸에스테르, 1,4-디아미노-2-메톡시아트라퀴논, 1-아미노-4-아닐리노안트라퀴논, 1-아미노-2-시아노-4-아닐리노(또는 시클로헥실아미노)안트라퀴논, 1-히드록시-2(p-아세트아미노페닐아조)-4-메틸벤젠, 3-메틸-4-(니트로페닐아조)피라졸론, 3-히드록시퀴노프탈론 등이 있다. 또, 염기성 염료로서 말라카이트 그린, 메틸 바이올렛 등을 이용할 수 있고, 아세트산나트륨, 나트륨에틸레이트, 나트륨메틸레이트 등으로 변성한 염료 등을 이용하는 것이 바람직하다.

이들 염료를 사용한 승화형 잉크를 임시 표시층(1)에 전자 사진법, 정전 기록법, 잉크젯법, 감열 전사법 등에 의해 인쇄 가공을 실시하고, 그 후 150~200℃로 가열함으로써, 승화성 염색제가 승화해 인쇄 화상이 기체층(2)의 내부로 확산 염색된다. 그 중에서도 특히 잉크젯법에 의한 인쇄 방법이 바람직하다. 한편, 상기한 150~200℃의 가열을 개시하기까지의 동안에, 잉크를 인쇄한 임시 표시층(1)의 표면에 가이드 롤 등이 접촉했을 때에 인쇄된 잉크가 전사하거나, 또 마찰에 의해 스치거나 했을 때에 인쇄 표면에 손상을 입히지 않기 위해서 상기 가열 전에 인쇄 표면을 건조시킬 필요가 있다. 이 예비 건조시에 인쇄 화상의 테두리부로 스며나옴이 발생하거나, 또, 상기한 150~200℃의 가열시에 승화성 염색제가 승화해서 인쇄 화상이 기체층의 내부로 확산 염색될 때에, 화상의 테두리부로부터 염료가 스며나옴 상태로 되어, 화상의 윤곽이 희미해지거나, 역상모양 글자(outline characters on a colored background)의 흰색 부분이 스며나온 염료에 의해 오염되어, 문자나 화상의 선명함을 저하시키는 경우가 있었다. 이 문제를 해결하기 위해서 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 임시 표시층(1)에 알코올계 화합물을 함유시킴으로써, 상기한 예비 건조 및 가열시의 염료의 스며나옴을 방지할 수 있는 것을 밝혀냈다. 알코올계 화합물로서는, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 티오디글리콜, 글리세린 등의 다가 알코올류, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 글리콜에테르류, 고급 알코올류를 들 수 있다. 상기 알코올계 화합물 중, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜이 바람직하고, 특히 분자량 300 이상, 보다 바람직하게는 1000 이상, 가장 바람직하게는 2000 이상의 폴리에틸렌글리콜이 바람직하다. 분자량 300 미만의 폴리에틸렌글리콜을 사용하면 가열시에 기체층(2)으로 이행하여, 이 폴리에틸렌글리콜이 경시적으로 기체층의 표면에 블리드 아웃(bleed out)을 일으키는 경향이 있다. 이들 알코올계 화합물은 임시 표시층(1)에 대하여 3~60중량%, 바람직하게는 4~50중량%, 보다 바람직하게는 5~40중량% 함유시킨다. 3중량% 미만의 첨가에서는 염료의 스며나옴 방지 개선 효과가 희박해지고, 60중량%를 초과하면 가열시에 임시 표시층으로부터 기체층으로의 염료의 승화 이행 효율이 극단적으로 저하하는 경향으로 된다.

한편, 임시 표시층(1)은 1층이어도 다층이어도 되지만, 2층 이상으로 구성되어 있을 때에는, 기체층(2)과 접하고 있는 하층에는 분자량 약 2000 이하의 저분자량 화합물은 될 수 있는 한 적은 편이 좋고, 약 20중량% 이하가 바람직하고, 보다 바

람직하게는 약 15중량% 이하, 특히 바람직하게는 약 10중량% 이하이다. 상기한 저분자량 화합물이란 분자량 약 2000 이하의 유기 화합물이다. 가소제, 열 안정제 등의 각종 첨가제, 이 임시 표시층에 사용되고 있는 수지의 올리고머 등의 저분자량 화합물이 약 20중량%를 초과하여 함유되어 있으면, 가열 승화 염색시에 화상의 테두리부에 염료의 스며나옴이 발생하는 경향으로 된다.

기체층(2)의 표면층에 사용되는 필름으로서 바람직한 것은, 플루오로올레핀류를 불소 모노머 성분으로서 얻어지는 불소계 수지를 주성분으로 하는 것이며, 이러한 불소계 수지의 구체적인 것으로서는, 폴리불화비닐리덴, 불화비닐리덴-테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체와 같은 플루오로올레핀류의 단독중합체 혹은 플루오로올레핀류의 공중합체에 덧붙여, 각종 플루오로올레핀류와 플루오로올레핀 이외의 단량체류와의 공중합체를 들 수 있다.

이들 중, 범용 용제에 대한 용해성이 좋고 필름을 제조하는데 있어서의 작업상의 점에서 보면, 플루오로올레핀류의 공중합체 혹은 플루오로올레핀류와 플루오로올레핀 이외의 단량체와의 공중합체가 특히 바람직하다(이하, 이들을 플루오로올레핀계 공중합체라고도 칭한다). 이러한, 플루오로올레핀계 공중합체를 조정함에 있어서 사용되는 플루오로올레핀의 구체적인 것으로서는, 불화비닐, 불화비닐리덴, 트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌 및 탄소수 C1~C18인 (퍼)플루오로알킬트리플루오로비닐에테르 등을 들 수 있다. 이들 플루오로올레핀을 2종 이상 공중합함으로써 플루오로올레핀류만을 단량체 성분으로 하는 공중합체가 얻어진다. 또, 상기 플루오로올레핀류와 이들과 공중합 가능한 단량체류와의 공중합에 의해 용제에 가용인 플루오로올레핀계 공중합체를 조정할 수 있다. 이 플루오로올레핀류와 공중합 가능한 비닐계 단량체의 구체적인 것으로서는, 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, n-부틸비닐에테르, 시클로헥실비닐에테르, 시클로펜틸비닐에테르 등의 알킬 혹은 시클로알킬비닐에테르류, 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 부티르산비닐, 피발산비닐(vinyl pivalate), 버사트산 비닐(vinyl versatate), 벤조산비닐, p-t-부틸벤조산비닐, 시클로헥산카르복실산비닐, 아세트산이소프로페닐 등의 카르복실산비닐에스테르류, 2-히드록시에틸비닐에테르, 3-히드록시프로필비닐에테르, 4-히드록시부틸비닐에테르, 2-히드록시에틸알릴에테르, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트 등의 수산기를 갖는 단량체류, 아크릴산, 메타아크릴산과 같은 카르복시기를 함유하는 단량체류, N,N-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸비닐에테르와 같은 아미노기를 갖는 단량체류, 글리시딜비닐에테르, 글리시딜(메타)아크릴레이트와 같은 에폭시기를 갖는 단량체류, 트리메톡시비닐실란, 트리에톡시비닐실란, 2-트리메톡시에틸비닐에테르, γ-메타크릴록시프로필트리메톡시실란과 같은 가수분해성 실릴기를 갖는 단량체류, 2-트리메틸실릴옥시에틸비닐에테르, 4-트리메틸실릴옥시부틸비닐에테르와 같은 실릴옥시기를 갖는 비닐계 단량체류, 트리메틸실릴(메타)아크릴레이트, 비닐-5-트리메틸실릴옥시카르보닐펜타노에이트와 같은 실릴옥시카르보닐기를 갖는 단량체류, 또한 에틸렌, 프로필렌, 염화비닐, 각종 알킬(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이러한 단량체 중, 공중합성, 도막 성능 등의 점에서, 관능기를 갖지 않는 비닐에스테르나 비닐에테르류를 필수 성분으로서 사용하는 것이 특히 바람직하고, 또한, 필요에 따라서 상기한 바와 같은 반응성 관능기를 갖는 단량체를 공중합하면 된다.

본 발명을 실시함에 있어서 이용되는 플루오로올레핀과 플루오로올레핀 이외의 단량체와의 공중합체로서 바람직한 것으로서는, 플루오로올레핀 약 15~70중량%, 반응성 관능기를 함유하는 비닐계 단량체 약 0~30중량% 및, 이들과 공중합 가능한 다른 단량체류 약 5~85중량%를 공중합해서 이루어지는 것이다. 보다 바람직한 공중합체로서는, 플루오로올레핀 약 20~65중량%, 반응성 관능기를 함유하는 비닐계 단량체 약 5~25중량%, 및 이들과 공중합 가능한 다른 단량체류 약 10~75중량%를 공중합해서 이루어지는 것이다. 플루오로올레핀의 사용량이 약 15중량% 미만에서는 내구성과 방오 효과 및 승화성 염료의 투과성이 불충분하고, 약 70중량%를 초과하면 범용 용제에 대한 용해성이 저하해서 작업성이 나빠지는 경향으로 된다. 또 사용되는 공중합체의 중량 평균 분자량으로서는, 작업성과 필름의 내구성 점에서, 약 5000~400000, 보다 바람직하게는 약 7000~300000의 범위 내이다.

이러한 플루오로올레핀계 공중합체의 구체적인 것, 혹은 조정 방법의 구체예는, 일본국 특개소 53-96088호 공보, 일본국 특개소 57-34107호 공보, 일본국 특개소 59-102962호 공보, 일본국 특개소 61-113607호 공보, 일본국 특개소 61-57609호 공보, 일본국 특개소 61-141713호 공보, 일본국 특개소 62-84137호 공보, 일본국 특개소 62-185740호 공보, 일본국 특개소 64-29450호 공보 등에 기재되어 있는 바와 같다. 또, 본 발명에서 사용되는 플루오로올레핀계 공중합체의 조정 방법으로서, 미리 조정한 플루오로올레핀과 카르복실산비닐에스테르를 필수 성분으로 하는 공중합체를 가수분해해서 수산기를 갖는 중합체로 변환하거나, 수산기를 갖는 플루오로올레핀계 공중합체에 2염기산 무수물을 부가함으로써 카르복시기를 갖는 중합체로 변환하거나 하는 방법도 채용할 수 있다.

상기 플루오로올레핀계 공중합체 중 반응성 관능기로서 수산기를 함유하는 공중합체의 시판품의 대표적인 것에는, 다이니폰인크화학공업사제(상품명) 플루오네이트 K-700, K-701, K-702, K-703, K-704, 아사히가라스사제(상품명) 루미후론 LF-100, LF-200, LF-300, LF-400, LF-500, LF-600, 센토라루가라스사제(상품명) 세후라루코토 A-101B, A-201TB, A-100TMB 등이 있다.

본 발명의 실시 표시층을 가진 인쇄용 적층체를 구성하는 기체층(2)의 표면층으로서 바람직한 불소계 수지 필름은 상기한 바와 같이 플루오로올레핀계 공중합체와 아크릴계 중합체로부터 조절할 수도 있다. 여기서 말하는 아크릴계 중합체란 아크릴산에스테르 혹은 메타아크릴산에스테르를 필수 성분으로 하는 단독중합체 또는 공중합체이며, 상기한 바와 같은 반응성 관능기를 갖는 것 및 갖지 않는 것의 어느 것이나 사용 가능하다. 이 아크릴계 중합체로서는 공지의 각종 것을 사용할 수 있지만, 내구성 및 작업성의 점에서, 중량 평균 분자량으로서 약 5000~400000, 보다 바람직하게는 약 7000~300000을 갖는 것이다. 표면층용 수지로서 상기한 바와 같이 플루오로올레핀계 공중합체와 아크릴계 중합체를 병용하는 경우에는, 전자와 후자의 비율은 중량비로, 약 30:70~약 98:2, 더욱 바람직하게는 약 40:60~약 95:5의 범위 내이다. 아크릴계 중합체의 사용량이 약 2% 미만에서는 부여하고 싶은 아크릴계 중합체의 특성이 발휘되기 어렵고, 약 70중량%를 초과하면 내구성과 방오 효과 및 승화성 염료의 투과성이 불충분해지는 경향으로 된다.

본 발명의 실시 표시층을 가진 인쇄용 적층체의 기체층(2)을 형성함에 있어서, 플루오로올레핀계 공중합체 및 아크릴계 중합체는 유기 용제에 용해한 형태로 사용된다. 플루오로올레핀계 공중합체 혹은 블렌드되는 아크릴계 중합체가 상기한 바와 같은 반응성 관능기를 갖는 경우에는, 경화제로서 상기 반응성 관능기와 반응하는 관능기를 갖는 것을 배합할 수도 있다. 반응성 관능기로서 가수분해성 실릴기를 갖는 경우에는, 산류, 염기 혹은 각종 유기 주석 화합물의 경화 촉매를 배합할 수 있다. 또, 상기한 바와 같이, 경화제를 배합시키는 경우에도, 경화 반응을 촉진하는데 적합한 촉매를 첨가할 수도 있다. 플루오로올레핀계 공중합체의 반응성 관능기가 수산기 혹은 실릴옥시기인 경우에는, 폴리이소시아네이트, 블록 폴리이소시아네이트, 아미노 수지, 금속 알콕시드 혹은 금속 킬레이트 화합물 등을, 또 반응성 관능기가 에폭시기인 경우에는, 폴리카르복시 화합물, 폴리실릴옥시카르보닐 화합물, 폴리아민 화합물 등을, 또한 반응성 관능기가 카르복시기 혹은 실릴옥시카르보닐기인 경우에는, 폴리에폭시 화합물, 에폭시실란 화합물, 금속 킬레이트 화합물 등을, 또한 반응성 관능기가 아미노기인 경우에는, 폴리에폭시 화합물 혹은 에폭시실란 화합물을 경화제로서 배합할 수 있다. 플루오로올레핀계 공중합체 혹은 플루오로올레핀계 공중합체와 아크릴계 중합체의 블렌드물에 경화제로서 아미노 수지를 배합하는 경우에는, 상기 베이스 수지 성분 약 100중량부에 대하여 아미노 수지를 약 5~100중량부 바람직하게는 약 10~60중량부 배합하면 된다.

또, 아미노 수지 이외의 경화제를 배합하는 경우에는, 플루오로올레핀계 공중합체 혹은 플루오로올레핀계 공중합체와 아크릴계 중합체 블렌드물 중의 반응성 관능기 1당량에 대하여 경화제 중의 관능기가 약 0.2~2.5당량, 더욱 바람직하게는 약 0.5~1.5당량의 범위 내로 되도록 경화제를 배합하면 된다.

상기한 기체층의 표면층을 형성하기 위해서 사용되는 조성물에는 자외선 흡수제 또는 산화 방지제 혹은 이들 양쪽을 첨가하여, 표면층에 이들을 함유시킴으로써 장기 내구성을 한층 향상시킬 수 있다. 이러한 자외선 흡수제로서는 공지의 것을 사용할 수 있고, 대표적인 것으로서는 히드록시벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 살리실산에스테르계 화합물, 옥살산아닐리드계 화합물, 불포화 니트릴계 화합물 등을 들 수 있다. 산화 방지제의 대표적인 것으로서는, 힌더드 아민계 화합물, 힌더드 페놀계 화합물, 포스파이트계 화합물 등이 있고, 이들의 사용이 바람직하다.

또, 유기 용제로서는 종래부터 알려져 있는 것이 사용 가능하고, 구체적으로는, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 에틸셀로솔브, 아세테이트 등의 에스테르계, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠 등의 방향족 탄화수소계, 헥산, 헵탄, 옥탄, 시클로헥산, 에틸시클로헥산 등의 지방족 혹은 지환족계 탄화수소, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올 등의 알코올계, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논과 같은 케톤계 용제류 등을 들 수 있다. 이들 중, 경화제에 폴리이소시아네이트 화합물을 사용하는 경우에는, 알코올계 용제의 사용은 피하지 않으면 안 된다.

도 1에 도시하는 바와 같이, 본 발명의 실시 표시층을 가진 인쇄용 적층체의 기체층(2)에 있어서, 표면층에 이어지는 하층을 구성하는 수지 필름으로서, 예를 들면 폴리우레탄계 수지, 염화비닐-아세트산비닐계 공중합체, 염화비닐-프로피온산비닐계 공중합체, 폴리비닐부티랄계 수지, 섬유소계 수지, 폴리에스테르계 수지, 에폭시계 수지, 페녹시계 수지, 폴리아미드계 수지, 아크릴계 수지, 아미노 수지 등이 바람직하다. 특히 폴리우레탄계 수지로 형성하면 바람직하다. 폴리우레탄계 수지로서는 폴리올과 폴리이소시아네이트를 반응시킴으로써 얻어지는 폴리우레탄 수지로 이루어지는 수지 조성물이면 좋다. 또한, 이소시아네이트기와 반응하는 기를 2개 이상 갖는 저분자 화합물을 체인 신장제로서 사용하면, 보다 바람직하다. 본 발명에 사용되는 폴리올로서는, 폴리에스테르폴리올, 폴리에테르폴리올의 단독 혹은 이들 혼합물이 적당하다. 또 특히 바람직한 폴리올로서는, 고분자량 디올을 들 수 있다. 고분자량 디올로서 이용되는 것으로서는, 폴리에스테르계 디올, 폴리에테르계 디올의 단독 혹은 이들 혼합물을 사용할 수 있다.

사용에 적합한 폴리에스테르계 디올로서는, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜, 1,4-부틸렌글리콜, 2,2'-디메틸-1,3-프로판디올, 1,6-헥산디올, 3,3'-디메틸-1,5-펜탄디올, 1,8-옥탄디

올, 디에틸렌글리콜, 시클로헥산-1,4-디올, 시클로헥산-1,4-디메탄올 등의 1종 또는 2종 이상의 디올과, 숙신산, 말레인산, 아디프산, 글루타르산, 피멜산(pimelic acid), 수베르산(suberic acid), 아젤라산(azelaic acid), 세바크산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 헥사히드로이소프탈산 등의 디카르복실산의 1종 또는 2종의 축합물 등이다.

상기 디올을 개시제로 하는 γ -부티로락톤, ϵ -카프로락톤 등의 개환 중합물도 들 수 있다. 또한 폴리(헥사메틸렌카보네이트)디올 등의 폴리티탄산 에스테르디올도 들 수 있다. 폴리에테르계 디올로서는, 폴리에스테르계 디올의 항에서 상기한 디올을 개시제로 하는 에틸렌옥사이드의 단독 혹은 2종 이상의 개환 중합물 등이다. 또 테트라히드로푸란의 개환 중합물도 사용 가능한 것으로서 들 수 있다. 특히 상기한 디올 중 수 평균 분자량이 약 600~5000인 고분자량 디올이 바람직하다. 한편으로, 수 평균 분자량이 약 600 미만이면 도막이 지나치게 단단해지고, 또 우레탄 수지를 중합하는데 있어서 필요로 하는 디올의 몰수가 증가하여, 그에 따라 이소시아네이트량도 증가하므로, 결정성이 증가해 도막이 불투명해짐과 더불어 용제에 대한 용해성도 저하하여, 필름 가공상의 작업성도 나빠진다. 또, 수 평균 분자량이 약 5000을 초과하면 도막의 강도가 저하하여, 적층 필름의 가공성이 나빠지는 경향으로 된다. 또한 상기한 수 평균 분자량 약 600~5000의 고분자량 디올 중에서 내광성, 내가수분해성이 뛰어난 점에서 폴리(알킬렌카보네이트)디올을 이용하면 바람직하다.

이소시아네이트기와 반응하는 기를 2개 이상 갖는 저분자 화합물로서는 폴리올이나 폴리아민의 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 특히 체인 신장제에 있어서, 바람직한 저분자량의 화합물로서는, 디올이나 디아민류를 들 수 있다. 이 디올로서 적당한 것은, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 1,4-부틸렌글리콜, 1,6-헥산디올, 네오펜틸글리콜, 디에틸렌글리콜, 시클로헥산-1,4-디메탄올 등이다. 또 이 디아민류로서 적당한 것은 에틸렌디아민, 1,2-프로필렌디아민, 1,3-프로필렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 히드라진, 피페라진, N,N'-디아미노피페라진, 2-메틸피페라진, 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 이소포론디아민 등을 들 수 있고, 이들 1종 또는 2종 이상을 병용할 수 있다. 상기 체인 신장제 중에서도, 특히 수 평균 분자량이 약 200 이하의 저분자량 디아민이 바람직하다. 수 평균 분자량이 약 200을 초과하면 우레탄 수지의 응집력이 저하하여, 우레탄 수지의 특징인 강신도가 나타나지 않는 경향으로 된다.

폴리이소시아네이트로서는 예를 들면, 톨릴렌다이소시아네이트, 크실릴렌다이소시아네이트, 테트라메틸크실릴렌다이소시아네이트, 디페닐메탄다이소시아네이트 등의 방향족 다이소시아네이트나 헥사메틸렌다이소시아네이트, 리신다이소시아네이트, 시클로헥산다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트, 디시클로헥실메탄다이소시아네이트 등의 지방족, 혹은 지환족 다이소시아네이트나 트리페닐메탄트리이소시아네이트, 폴리페닐폴리메틸렌폴리이소시아네이트, 카르보디이미드기를 함유하는 폴리이소시아네이트, 알로파네이트(allophanate)기를 함유하는 폴리이소시아네이트, 이소시아누레이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트 등이 바람직하다. 또한 상기 폴리이소시아네이트 중에서도, 내후성 등이 뛰어난 점에서 지방족 혹은 지환족 다이소시아네이트가 보다 바람직하다. 상기한 폴리우레탄계 수지는 유기 용제 중에서 용액 중합함으로써 얻어진다.

유기 용제로서는, 디메틸포름아미드, 셀로솔브아세테이트, 아세트산에틸, 메틸에틸케톤, 톨루엔, 테트라히드로푸란, 이소프로판올, 시클로헥산 등의 유기 용제를 사용할 수 있다. 용액 반응은 통상 유기 용제 중에서, 필요에 따라서 촉매의 존재 하, 약 50~120℃의 반응 온도에서, 5~10시간 행하여진다. 상기 반응에 있어서 고분자량 디올과 이소시아네이트와 체인 신장제의 반응 순서도 특별히 제한되지 않지만, 통상 고분자량 디올과 다이소시아네이트를 이소시아네이트기 과잉의 조건으로 반응시켜서, 말단 이소시아네이트기의 우레탄 프리폴리머를 얻고, 이것과 체인 신장제를 반응시키는 방법을 채용할 수 있다. 디올과 다이소시아네이트, 필요에 따라서 이용되는 체인 신장제의 반응 비율은 특별히 제한되지 않지만, 통상 디올과 체인 신장제의 합계 활성 수소 원자량을 1.00당량으로 했을 때, 약 0.95~1.10당량인 중량 비율이다.

폴리우레탄계 수지를 제조하는데 있어서, 필요하면 촉매 및 안정제를 사용할 수 있다. 촉매로서는 예를 들면 트리에틸아민, 트리에틸렌디아민, 모폴린 등의 함질소 화합물, 아세트산칼륨, 스테아린산아연, 옥틸산주석 등의 금속염, 디부틸주석 라우레이트와 같은 유기 금속 화합물을 들 수 있다. 안정제로서는, 치환 벤조트리아졸류 등의 자외선에 대한 안정제, 페놀 유도체 등의 열산화에 대한 안정제 등을 가할 수 있다. 이들 촉매나 안정제는 폴리우레탄계 수지를 제조할 때에 임의 단계에서 첨가할 수 있다.

본 발명에 사용 가능한 폴리우레탄계 수지에는 자외선 흡수제 또는 산화 방지제 혹은 이 양쪽을 첨가해서 장기 내구성을 한층 향상시킬 수 있다. 이러한 자외선 흡수제로서는, 종래부터 알려져 있는 것을 사용할 수 있고, 대표적인 것으로서는 히드록시벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 살리실산에스테르계 화합물, 옥살산아닐리드계 화합물, 불포화 니트릴계 화합물 등을 들 수 있다. 산화 방지제의 대표적인 것으로서는 힌더드 아민계 화합물, 힌더드 페놀계 화합물, 포스파이트계 화합물 등이 있다. 또한 본 발명에 사용 가능한 폴리우레탄계 수지에는 필요에 따라서 가수분해 방지제, 안료, 염료, 증점제, 소포제, 계면활성제, 대전 방지제, 난연제, 소취제, 분산제, 점착 부여제 수지, 충전제, 가교제 등을 첨가할 수 있다. 한편, 본 발명에서는 상기 폴리우레탄계 수지와 함께, 필요하면 통상 이용되고 있는 그 밖의 수지, 예를 들면 폴리우레탄계 수지, 염화비닐-아세트산비닐계 공중합체, 염화비닐-프로피온산비닐계 공중합체, 폴리비닐부티랄계 수지, 섬유소계 수

지, 폴리에스테르계 수지, 에폭시계 수지 및 페녹시계 수지, 폴리아미드계 수지, 아크릴계 수지, 아미노 수지 등을 병용할 수도 있다. 또, 상기 폴리에탄계 수지의 수 평균 분자량은 통상 약 5000~100000, 그 중에서도 약 2000~50000인 것이 바람직하다.

도 1에 도시되는 기체층(2)의 제조는 제1 공정에서, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름이나 공정지와 같은 지지 필름 상에 건조막 두께가 약 0.5~300 μ m, 바람직하게는 약 2~200 μ m, 더욱 바람직하게는 약 3~100 μ m로 되도록, 상기 기체층의 표면층용 도료를 도포하여, 미건조 상태로 제2 공정으로 이행하던가, 혹은 상온 혹은 가열에 의해 건조한다. 다음에 제2 공정에 있어서, 상기 표면층 필름에 이어지는 하층 필름용 도료를 건조막 두께 약 1~500 μ m 바람직하게는 약 2~400 μ m로 되도록 도포하여, 상온 혹은 가열에 의해 건조한다. 이 제1 및 제2 공정에 의해, 기체층을 제조한다. 그 후, 지지 필름을 박리 제거함으로써, 본 발명의 기체층이 제조된다. 한편 본 공정은 제1 공정에서 상기 하층 필름용 도료를, 제2 공정에서 상기 표면층용 도료를 도포해서 제조하는 것도 가능하다. 이 경우에는, 지지 필름을 박리하지 않고 잔존시켜서, 기체층에 내장시킬 수도 있다. 또, 상기 제1 및 제2 공정에 있어서의 도료 도포 후의 건조 조건은 도료 원료로서 사용되는 베이스 수지의 종류, 베이스 수지 중의 반응성 관능기의 종류, 경화제의 종류, 및 용제의 종류에 따라서 적당히 결정된다. 상기 각 공정에 있어서의 도료의 도포는 스프레이 도장에 의해서도 되고, 나이프 코터, 콤파 코터, 롤 코터, 리버스 롤 코터, 플로우 코터 등의 통상 이용되는 도장 장치를 사용하여 행할 수도 있다.

또 본 발명에 있어서의 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체의 기체층(2)의 각 층을 형성하기 위해서 사용되는 도료로서 안료를 함유하지 않은 클리어 도료를 사용함으로써 착색이 없는 적층 수지 필름이 얻어지지만, 표면층 및 그것에 이어지는 하층을 형성하는 도료로서 안료를 함유하는 착색 도료를 사용함으로써, 착색한 기체층을 얻을 수도 있다. 이러한 착색 도료를 얻을 때에 사용되는 안료로서는, 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 그린, 퀴나크리돈 레드 혹은 한자 옐로(hansa yellow)와 같은 유기계 안료나 산화철 레드, 산화철 옐로, 티타늄 화이트, 코발트 블루와 같은 무기계 안료 등이 적합하다.

상기 공정을 경유해서 얻어지는 본 발명에 관한 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체의 기체층은 상기한 바와 같이 하층의 우레탄계 수지 필름이 형성된 후, 이 우레탄계 수지 필름에 새로운 층을 적층하는 것도 가능하고, 또 상기 우레탄계 수지 필름에 포개서 점착제층 또는 점착제층을 형성하고, 또한, 필요에 따라서 이 점착제층 또는 점착제층 등에 박리지를 접합해서, 기체층의 완성품으로 할 수도 있다.

이어서 상기에서 제작한 기체층의 표면층층에 임시 표시층을 적층하여, 본 발명의 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체가 완성한다. 이때의 임시 표시층의 제조는 임시 표시층용 수지를 상기한 도장 장치를 사용하여 건조막 두께가 약 1 μ m~약 100 μ m, 바람직하게는 약 3 μ m~약 80 μ m, 보다 바람직하게는 약 5 μ m~약 60 μ m로 되도록 조정하면 된다. 또한 필요에 따라서 상기 임시 표시층을 2층 이상의 적층 필름으로 해서 제작하는 것도 가능하고, 그 때는 하층으로부터 순차로 상층을 적층함으로써 제조된다.

(실시예)

이하 실시예를 이용해서 더욱 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 있어서 「부」는 중량부를 나타낸다. 또 「%」은 중량%를 의미한다.

(실시예 1)

양면 이접착 처리를 행한 폴리에스테르의 지지 필름 상에 폴리카보네이트계 무황변형 우레탄 수지 NY-331(다이니폰인크화학공업사제, 불휘발분 약 25%, 용제 DMF, 100% 모듈러스 약 55kg)을 이용하여, 건조막 두께가 약 30 μ m로 되도록 도포하여, 약 140℃에서 약 10분간 가열 건조를 행하여, 기체층의 제2 층을 형성했다. 이어서 상기 제2 층의 표면에 하기 배합의 불소계 수지 도료를 건조막 두께가 약 20 μ m로 되도록 도포하여, 약 140℃에서 약 10분간 가열 건조를 행하여, 기체층의 표면층을 형성했다.

(1) 플루오네이트 K-703(다이니폰인크화학공업사제, 상품명) 100부

(2) 바녹 DN-950(다이니폰인크화학공업사제, 상품명) 25부

(3) 자외선 흡수제 치누빈 900(치바가이기사제, 상품명) 1부

(4) 자외선 흡수제 치누빈 292(치바가이기사제, 상품명) 1부

이렇게 하여 얻어진 적층 수지 필름의 지지 필름의 이면에 도 2에 도시하는 바와 같이 아크릴계 점착제 화인타쿠 SPS-1016(다이니폰잉크화학공업사제, 상품명) 약 100부와 가교제 화인타쿠 TA-101-K(다이니폰잉크화학공업사제, 상품명) 약 2부의 혼합 용액을 도포하여, 건조해서 약 35 μ m의 점착제층(3)을 형성하고, 또한 이 점착제층의 도포면에 실리콘 도포한 폴리에스테르 필름(4)을 접합해서 기체층을 제작했다.

상기에서 제작한 기체층 상에 수성 수지 조성물로서 수성 폴리우레탄 수지 및 에피클로로히드린폴리아미드 수지 등으로 이루어지는 수성 수지 조성물인 다이니폰잉크화학공업사제(상품명) 파테라코루 K-51OP(고형분 약 15.5%)를 사용하여 하기 배합의 혼합 용액을 건조막 두께가 약 20 μ m로 되도록 도포하여, 약 120℃에서 약 5분간 건조를 행해 임시 표시층을 제작했다.

(1) 파테라코루 K-51OP 100부

(2) 유니온가라스사제 유리 비즈(중심 입자 직경 13 μ m) 3부

(임시 표시층에 차지하는 체적%: 약 5.2%)

이렇게 하여 제작한 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체의 임시 표시층에 잉크젯 방식의 일종인 피에조 방식의 프린터(무토공업사제 RJ-6000)에 의해 화상을 인쇄했다. 이때 사용한 승화형 잉크젯용 잉크는 승화성 염료를 함유하는 기와공업사제 잉크젯용 잉크(시안, 마젠타, 옐로, 블랙, 라이트 시안, 라이트 마젠타의 6색 세트)를 사용했다. 이렇게 하여 제작한 화상 표시를 가진 적층 필름을 하기의 2가지 방법으로 가열 처리를 실시했다.

(A) 열풍 건조기(야마토과학사제, Fine Oven DF62)를 약 170℃로 설정해 약 7분간 가열 처리를 실시해서 승화성 염료를 승화시켜서, 기체층측으로 전사 인쇄하고, 그 후, 임시 표시층을 박리했다.

(B) 히트 버큘 어플리케이터(HUNT EUROPE사제 Vacu Seal 4468)를 사용하여 진공도 30mmHg, 설정 온도 약 170℃에서 약 7분간 가열 압착 처리를 실시했다. 이때, 임시 표시층의 표면에 보호지를 대서 가열 압착 처리를 행한 후, 상기 방법(A)와 마찬가지로 임시 표시층을 박리했다.

이상과 같이 해서 얻어진 실시예 1에 있어서의 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체의 모식적 단면도를 도 2에 도시한다. 도 2에 있어서, 임시 표시층(1)은 단층이며, 기체층은 표면층(21)과 제2 층(22)과 제3 층(23)으로 이루어지고, 그 아래에 점착층 또는 접착층(3)을 개재해서 이형지(4)가 적층되어 있다. 임시 표시층(1)의 부분만을 보면 도 3과 같다. 도 3에 있어서, 임시 표시층(30)은 수지층(31) 중에 유리 비즈(32)가 배합되어, 기체층에 접하지 않는 면 A측에는 유리 비즈(32)가 노출되고, 기체층에 접하는 면 B측에는 유리 비즈(32)는 노출되어 있지 않다.

(실시예 2)

임시 표시층에 사용하는 수성 수지 조성물 및 구조를 하기와 같이 변경하는 이외는, 구조, 치수 및 제조 방법 등은 실시예 1의 경우와 마찬가지로이다.

기체층 상에 수성 수지 조성물로서 다이니폰잉크화학공업사제(상품명) 파테라코루 IJ-70(고형분 약 15.0%)을 건조막 두께가 약 10 μ m로 되도록 도포하여, 가열 건조를 행했다. 이어서 이 건조막 상에 상기 파테라코루 IJ-70과 다이니폰잉크화학공업사제(상품명) 파테라코루 IJ-150(고형분 약 21.0%, 고형분 중의 다공질 안료 함유율: 약 70.0%)으로 이루어지는 하기 배합 수성 수지 조성물을 마찬가지로 건조막 두께가 약 10 μ m로 되도록 도포해서 가열 건조를 실시했다.

(1) 파테라코루 IJ-70 70부

(2) 파테라코루 IJ-150 30부

(상기 배합 조성물의 고형분 중의 다공질 안료 함유율: 약 25%)

이렇게 하여 제작한 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체의 임시 표시층에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 화상을 인쇄했다. 그 후, 실시예 1에 기재한 공정 (A) 및 (B)의 방법으로 가열 전사를 행했다.

이상과 같이 해서 얻어진 실시예 2에 있어서의 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체의 모식적 단면도를 도 4에 도시한다. 도 4에 있어서, 임시 표시층은 상층(11)과 하층(13)으로 구성되며, 기체층은 표면층(21)과 제2 층(22)과 제3 층(23)으로 이루어지고, 그 아래에 점착층 또는 접착층(3)을 개재하여 이형지(4)가 적층되어 있다.

(실시예 3)

임시 표시층에 사용하는 수성 수지 조성물 및 구조를 하기와 같이 변경하는 이외는, 구조, 치수 및 제조 방법 등은 실시예 1의 경우와 마찬가지로이다.

기체층 상에 다이니폰잉크화학공업사제(상품명) 플루오네이트 FEM600(고형분 약 45.0%)을 사용하여 건조막 두께가 약 15 μ m로 되도록 도포하여, 가열 건조를 실시했다. 이어서 이 건조막 상에 건조막 두께가 약 30 μ m로 되도록 다카마츠유지사제(상품명) MZ-100(고형분 약 15%, 고형분 중의 다공질 안료 함유율: 약 56%)을 도포해서 가열 건조를 실시했다.

이렇게 하여 제작한 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체의 임시 표시층에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 화상을 인쇄했다. 그 후, 실시예 1에 기재한 공정 (A) 및 (B)의 방법으로 가열 전사를 행했다.

(실시예 4)

기체층의 표면층(21)용 수지 조성물의 혼합액을 하기와 같이 변경하는 이외는, 구조, 치수 및 제조 방법 등은 실시예 3의 경우와 마찬가지로이다. 상술하면, 표면층(21)용 수지 조성물의 배합에는 중량 평균 분자량 약 30000의 테트라플루오로에틸렌/피발산비닐/에틸비닐에테르/트리메톡시실릴에틸비닐에테르=40/25/15/20(중량비)공중합체의 용액(용제: 톨루엔/n-부탄올=70/30중량비의 혼합 용제, 불휘발분: 약 50%)이 약 100부, 그리고, 디부틸주석디아세테이트가 약 0.5부, 시소부 102(시라이시칼슘사제)가 약 1부이다.

이렇게 하여 제작한 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체의 임시 표시층에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 화상을 인쇄했다. 그 후, 실시예 1에 기재한 공정 (A) 및 (B)의 방법으로 가열 전사를 행했다.

(실시예 5)

기체층의 표면층(21)용 수지 조성물의 혼합액을 하기와 같이 변경하는 이외는, 구조, 치수, 및 제조 방법 등은 실시예 3의 경우와 마찬가지로이다. 상술하면, 표면층(21)용 수지 조성물의 배합에는 플루오네이트 K-700이 약 100부, 중량 평균 분자량 20000의 이소부틸메타아크릴레이트/n-부틸아크릴레이트/ β -히드록시에틸메타아크릴레이트=65/20/15(중량비) 공중합체의 용액(용제는 톨루엔/아세트산부틸=70/30중량비의 혼합 용제, 불휘발분 약 50%)이 약 30부, 바녹크 DN-980(다이니폰잉크화학공업사제, 상품명), 폴리이소시아네이트 수지, 불휘발분 약 75%, 이소시아네이트 함유율 약 15.0%)이 약 26.4부, 치누빈 900이 약 1부, 치누빈 292가 약 1부이다.

이렇게 하여 제작한 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체의 임시 표시층에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 화상을 인쇄했다. 그 후, 실시예 1에 기재한 공정 (A) 및 (B)의 방법으로 가열 전사를 행했다.

(실시예 6)

기체층의 제2 층(22)용 수지 조성물을 하기와 같이 변경하는 이외는 구조, 치수 및 제조 방법 등은 실시예 3의 경우와 마찬가지로이다. 상술하면 제2 층(22)용 수지 조성물의 배합에는 바녹크 D6-439(다이니폰잉크화학공업사제 알키드 수지, 고형분 수산기가 140, 불휘발분 80%)가 약 100부, 경화제로서 바녹크 DN-980(다이니폰잉크화학공업사제 폴리이소시아네이트, 불휘발분 75%)을 약 82부이다.

이렇게 하여 제작한 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체의 임시 표시층에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 화상을 인쇄했다. 그 후, 실시예 1에 기재한 공정 (A) 및 (B)의 방법으로 가열 전사를 행했다. 이와 같이, 기체층의 제2 층에 폴리오 올 성분과 폴리이소시아네이트를 사용한 2액 경화형 우레탄 수지를 사용하면, 가열 건조 후에 얻어진 3차원 경화 도막은 미경화의 우레탄 수지보다도 훨씬 탄력성이 풍부하여, 옥외 사용시의 표면으로부터의 압축 등의 손상에 대한 자기 치유성은 현저히 높아지고, 또 분자량이 무한대까지 높여지고, 자유 상태로 존재하는 저분자 화합물도 감소하므로 얻어진 화상의 유지성

이 보다 향상했다. 또, 가열 건조 후도 일부 미반응으로 잔존하고 있는 제2 층의 폴리이소시아네이트는 기체층의 표면층용 불소계 수지 도료를 도포해 가열 건조를 행하는 차기 공정시에 이 불소계 수지의 관능기와 반응하여, 기체층의 표면층과 제2 층의 계면에 있어서도 경화 반응이 진행해서 층간 강도가 높여져, 옥외 사용시의 내구성이 보다 향상했다.

(실시예 7)

임시 표시층의 상층에 사용하는 수성 수지 조성물을 하기와 같이 변경하는 이외는, 구조, 치수 및 제조 방법 등은 실시예 3의 경우와 마찬가지로이다. 다시 말해, 임시 표시층의 상층용 수지 조성물의 배합에는 다카마츠유지사제(상품명) MZ-100(고형분 약 15%, 고형분 중의 다공질 안료 함유율: 약 56%) 100부, 분자량 약 3000의 50% 수용액인 폴리에틸렌글리콜이 약 15부이다.

이렇게 하여 제작한 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체의 임시 표시층에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 화상을 인쇄했다. 그 후, 실시예 1에 기재한 공정 (A) 및 (B)의 방법으로 가열 전사를 행했다. 가열 전의 예비 건조시에 인쇄 화상의 테두리부로 잉크의 스며나옴 발생도 없고, 또, 가열 후에 얻어진 화상은 매우 선명해서 염료의 스며나옴 현상은 보이지 않았다.

(실시예 8)

실시예 2~5에서 제작한 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체의 임시 표시층에 실시예 1과 마찬가지로의 방법에 의해, 엡손 사제 안료 타입 잉크젯용 잉크를 이용해서 종래의 표시를 인쇄한 후, 가열 처리를 실시하지 않고 본래 목적으로 하는 신규 정보를 표시한 표시판의 표면에 부착하고, 이 표시판의 사용을 개시하기까지의 기간 임시 정보로서 표시했다. 임시 표시 기간 경과 후, 임시 표시층을 벗기면, 본래 목적으로 하는 표시가 나타나, 고내후성의 투명 수지 필름으로 표면이 보호된 표시물이 얻어졌다.

(비교예 1)

임시 표시층에 사용하는 수성 수지 조성물 및 구조를 하기와 같이 변경하는 이외는, 구조, 치수 및 제조 방법 등은 실시예 1의 경우와 마찬가지로이다.

기체층 상에 다이니폰잉크화학공업사제(상품명) 파테라코루 IJ-150(고형분 약 21.0%, 고형분 중의 다공질 안료 함유율: 약 70.0%)을 건조막 두께가 20 μ m로 되도록 도포해, 약 120℃에서 약 5분간의 가열 건조를 행했다.

이렇게 하여 제작한 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체의 임시 표시층에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 화상을 인쇄했다. 그 후, 실시예 1에 기재한 공정 (A) 및 (B)의 방법으로 가열 전사를 행했다.

(비교예 2)

임시 표시층에 사용하는 수성 수지 조성물 및 구조를 하기와 같이 변경하는 이외는, 구조, 치수 및 제조 방법 등은 비교예 1의 경우와 마찬가지로이다.

(1) 파테라코루 K-510P 50부

(2) 파테라코루 IJ-150 50부

(상기 배합 조성물의 고형분 중의 다공질 안료 함유율: 약 40%)

이렇게 하여 제작한 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체의 임시 표시층에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 화상을 인쇄했다. 그 후, 실시예 1에 기재한 공정 (A) 및 (B)의 방법으로 가열 전사를 행했다.

(비교예 3)

양면 이접착 처리를 행한 폴리에스테르의 지지 필름 상에 폴리우레탄계 수지 용액 바녹크 L7-920(다이니폰잉크화학공업사제(상품명), 불휘발분 25 \pm 1%, 용제 톨루엔, sec-부탄올)을 건조막 두께가 약 30 μ m로 되도록 도포해, 약 140℃에서

약 10분간 가열 처리를 행하여, 기체층의 제2 층을 형성했다. 이어서 상기 제2 층의 표면에 하기 배합의 염화비닐계 수지 도료를 건조막 두께가 약 20 μ m로 되도록 도포해, 약 140℃에서 약 10분간 가열 건조를 행하여, 기체층의 표면층을 형성했다.

- (1) 염화비닐 수지 100부
- (2) 에틸렌/비닐에스테르 수지 25부
- (3) 폴리에스테르 가소제 10부

한편 상기 염화비닐 수지로서는, 니카비니루 SG-1100N(일본카바이드공업사제, 상품명)을 에틸렌/비닐에스테르 수지로서는 에루바로이(미츠이·듀폰 폴리케미컬사제, 상품명)를 각각 이용하고, 또 폴리에스테르 가소제로서는 프로필렌글리콜, 부탄디올, 및 헥산디올로 이루어지는 혼합 2가 알코올과 아디프산으로 합성된 수 평균 분자량(Mn)이 약 3000인 것을 이용했다.

이어서, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 기체층을 제작했다. 이렇게 하여 얻어진 기체층 상에 실시예 3과 마찬가지로의 방법에 의해 임시 표시층을 제작했다.

이렇게 하여 제작한 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체의 임시 표시층에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 화상을 인쇄했다. 그 후, 실시예 1에 기재한 공정 (A) 및 (B)의 방법으로 가열 전사를 행했다.

(비교예 4)

임시 표시층에 사용하는 수성 수지 조성물로서 다이니폰잉크화학공업사제(상품명) 파테라코루 K-510P(고형분 약 15.5%)를 사용하는 이외는, 구조, 치수 및 제조 방법 등은 비교예 1의 경우와 마찬가지이다.

이렇게 하여 제작한 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체의 임시 표시층에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 화상을 인쇄했다. 그 후, 실시예 1에 기재한 공정 (A) 및 (B)의 방법으로 가열 전사를 행했다.

(비교예 5)

임시 표시층에 사용하는 수성 수지 조성물로서 다이니폰잉크화학공업사제(상품명) 파테라코루 IJ-50(고형분 약 15.0%)을 사용하는 이외는, 구조, 치수 및 제조 방법 등은 비교예 1의 경우와 마찬가지이다.

이렇게 하여 제작한 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체의 임시 표시층에 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 화상을 인쇄했다. 그 후, 실시예 1에 기재한 공정 (A) 및 (B)의 방법으로 가열 전사를 행했다.

이상의 실시예, 비교예의 평가 결과를 정리해서 다음 표 1~4에 나타낸다.

(표 1)

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
임시 표시층의 박리성 *1	○	○	○	○	○
임시 표시층의 박리력 *2	0.09	0.11	0.03	0.03	0.04
임시 표시층의 표면층 광택 *3	23	5	2	2	2
임시 표시층의 이면층 광택 *3	80	85	86	84	85
임시 표시층의 파단 강도 *4	1.5	2.5	2.7	2.7	2.7
잉크 건조성 *5	○~△	○	○	○	○
임시 표시층과 보호지와의 박리성 *6	△	○	○	○	○
전사 화상의 선명성, 가열 처리 방법 (A) *7	○	△	○	○	○
전사 화상의 선명성, 가열 처리 방법 (B) *8	△	△	○	○	○

(표 2)

	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
임시 표시층의 박리성 *1	x	△	○	○	○
임시 표시층의 박리력 *2	파단 때문에 박리 불가	0.02	0.29	0.10	0.08
임시 표시층의 표면층 광택 *3	3	4	2	95	96
임시 표시층의 이면층 광택 *3	-	5	81	117	117
임시 표시층의 파단 강도 *4	측정 불능	1.6	2.7	4.39	6.1
잉크 건조성 *5	○	○	○	x	x
임시 표시층과 보호지와의 박리성 *6	○	○	○	x	x
전사 화상의 선명성, 가열 처리 방법 (A) *7	x	x	○	○	○
전사 화상의 선명성, 가열 처리 방법 (B) *8	x	x	○	△	△

(표 3)

측 진 내 후 성 시 험 * 9			실시예 3				비교예 3			
			시안	마젠타	옐로	블랙	시안	마젠타	옐로	블랙
시 험 전	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
	Δ E		3.45	4.81	5.19	2.90	19.35	11.34	16.06	11.57
시 험 후	시 험 외 관		이상 없음	이상 없음	이상 없음	이상 없음	영상의 주위에 번짐 발생	영상의 주위에 번짐 발생	영상의 주위에 번짐 발생	영상의 주위에 번짐 발생

(표 4)

측 진 내 후 성 시 험 * 10			실시예 3				비교예 3			
			시안	마젠타	옐로	블랙	시안	마젠타	옐로	블랙
시 험 전	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
	Δ E		5.87	9.81	3.21	7.86	40.20	22.89	17.96	21.75
시 험 후	시 험 외 관		이상 없음	이상 없음	이상 없음	이상 없음	영상의 주위에 번짐 발생	영상의 주위에 번짐 발생	영상의 주위에 번짐 발생	영상의 주위에 번짐 발생

(비고)

*1 손에 의한 박리 ○(매끄럽게 벗겨진다)>△>×(임시 표시층이 파괴되어 박리를 할 수 없다)

*2 JIS Z 0237 90도 필링 시험법 N/10mm

*3 JIS Z 8741 60도 경면 광택

*4 JIS Z 0237 인장 강도 및 신장에 준거 N/10mm

*5 기와공업사제 승화형 잉크젯용 잉크를 이용해서 무토공업사제 RJ-6000으로 JIS X 9204 : 2000 준거 고정밀 컬러 디지털 표준 화상의 컬러 차트를 720dpi로 인쇄를 행하고, 인쇄 후, 10분 후에 인쇄면에 상질지를 놓아 알루미늄판으로 개재하여, 50g/cm²의 하중을 1분간 인가한 후, 상질지에 전사되는 잉크 전사의 유무를 판정한다.

○ : 잉크의 전사 없음.

△ : 부분적으로 잉크의 전사 있음.

× : 전면적으로 잉크의 전사 있음.

*6 ○(매끄럽게 벗겨진다)>△>×(보호지가 임시 표시층과 부착해서 박리를 할 수 없다)

*7 ○(60도 경면 광택이 90 이상이고 전사 인쇄 농도가 고)>△(60도 경면 광택이 90 이상이고 전사 인쇄 농도가 중 또는 60도 경면 광택이 90 미만 70 이상이고 전사 인쇄 농도가 대)>×(60도 경면 광택이 90 이상이고 전사 인쇄 농도가 저 또는 60도 경면 광택이 90 미만 70 이상이고 전사 인쇄 농도가 중 이하 또는 60도 경면 광택이 70 미만) 가열 처리 방법은 실시예 1에 준거

*8 ○(60도 경면 광택이 90 이상이고 전사 인쇄 농도가 고)>△(60도 경면 광택이 90 이상이고 전사 인쇄 농도가 중 또는 60도 경면 광택이 90 미만 70 이상이고 전사 인쇄 농도가 대)>×(60도 경면 광택이 90 이상이고 전사 인쇄 농도가 저 또는 60도 경면 광택이 70 미만) 가열 처리 방법은 실시예 1에 준거

*9 JIS Z 9117 기재의 선샤인 카본식 촉진 내후성 시험의 조건에 준거, 시험 시간은 1000 시간, 색차 ΔE는 JIS Z 8722에 규정하는 자극치 직독 방법에 의해 측정하고, 「JIS Z 8730 색차 표시 방법 6」에 규정하는 색차식을 이용해서 구했다.

*10 남향 45°옥외 노출 시험(시험 장소: 와카야마현) 시험 기간은 1년.

이상의 표 1~4와 같이, 임시 표시층이 1층인 경우에 대해서, 비교예 1~2에서는 다공질 안료의 함유율이 높을수록, 잉크에 대한 흡수성과 보호지의 박리성은 좋아지지만, 파단 강도가 낮아지고 박리성이 나빠졌다. 또, 박리 후의 광택도 낮아지기 때문에 전사 화상의 선명성도 나빠졌다. 비교예 4~5와 같이 다공질 안료를 함유하지 않은 경우는, 잉크 건조성 및 임시 표시층과 보호지와의 박리성에 문제가 발생하고, 블로킹성이 나빠졌다. 실시예 1은 다공질 안료 대신에, 유리 비즈를 사용한 예이지만, 상기 결점이 상당히 개선되어 있다. 한편, 가열 처리 방법 (B)에서 화상의 선명성이 다소 저하하고 있지만, 이것은 가압시의 압력에 의해 상면으로부터 유리 비즈가 눌러서 기체층의 표면층의 광택을 저하시킨 것에 의한 것이며, 비접촉 가열 처리 방법 (A)에서는 양호한 결과가 얻어졌다.

임시 표시층이 2층인 경우에는, 실시예 2~5와 같이, 임시 표시층의 하층에서 파단 강도를 높여 박리성을 개량할 수 있고, 광택도 높게 할 수 있었다. 또, 상층에 다공질 안료를 충분히 함유시킬 수 있으므로, 잉크 건조성, 보호지와의 박리성에 대해서도 양호한 결과가 얻어졌다. 또, 실시예 3~5의 하층에는 승화성 염료에 비친화성이 보다 높은 수지를 사용하고 있기 때문에 승화성 염료의 투과도가 높아지므로, 기체층의 제2 층에 인쇄되는 화상의 농도도 높아져 선명성도 양호했다. 또, 비교예 3에서는 임시 표시층은 실시예 3과 마찬가지로이지만, 기체층의 표면층에 염화비닐 수지를 사용하고 있기 때문에 내후성 시험에 의한 내구성이 충분하지 않고, 화상의 변퇴색이 크고, 화상 주위에 번짐이 발생해 흐려 있었다. 한편, 실시예 3에서는 기체층의 표면층에 승화성 염료에 비친화성인 용제 가용형 불소계 수지를 사용하고 있기 때문에, 충분한 양의 자외선 흡수제를 균일하게 분산 첨가할 수 있고, 피막화된 이 필름은 승화성 염료의 투과성이 양호하며, 또한 자외선 차단율이 충분하기 때문에, 내후성 시험에 있어서도, 제2 층에 인쇄된 화상의 변퇴색을 방지할 수 있고, 화상 주위의 번짐 등의 이상은 인정되지 않았다.

이상과 같이, 본 발명의 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체는 저가격이며 간단한 작업으로 임시 표시를 할 수 있다. 또 불필요해진 경우는, 간단히 임시 표시층을 제거하면 본래의 표시가 나타난다. 게다가 장기 내구성을 기대할 수 있고, 또 내열 치수 안정성도 높은 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체를 실현 할 수 있었다. 또, 승화성 염색제를 임시 표시층에 인쇄한 후, 가열 처리를 행하여, 기체층 내부로 확산 염색시킨 후, 임시 표시층을 박리 제거함으로써, 고내후성으로 화상이 인쇄된 수지 필름이 얻어졌다.

한편, 본 발명에 있어서는, 도 5에 도시하는 바와 같이 임시 표시층을 상층 또는 최상층(11)과, 중간층(12)과, 하층 또는 최하층(13)으로 적층해서 형성해도 된다.

산업상 이용 가능성

이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 따르면, 저가격이며 간단한 작업으로 임시 표시할 수 있고, 불필요해진 경우는 간단히 임시 표시층을 제거하면 본래의 표시가 드러나고, 게다가 장기 내구성을 기대할 수 있고, 내열 치수 안정성도 높은 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체를 제공할 수 있다. 또한, 임시 표시층의 염색제를 가열에 의해 승화시켜서 기체층에 인쇄하는 것이 가능한 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체를 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

인쇄 표시가 가능한 1층이상의 박리성 임시 표시층과 1층이상의 기체층을 적층한 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체에 있어서,

상기 임시 표시층의 상기 기체층과 접하고 있지 않은 면측은 승화성 염색제를 함유한 잉크에 대한 흡수성이 있고, 또한 상기 승화성 염색제를 승화시켜서 기체층으로 확산 염색시키기 위한 가열 처리를 했을 때에 블로킹 현상을 일으키지 않는 수지 조성물로 형성되고,

상기 임시 표시층에 승화성 염색제를 함유한 잉크를 사용하여 인쇄하고, 그 후 가열 처리를 행해서 상기 승화성 염색제를 승화시켜서 기체층으로 확산 염색시키는 것이 가능한 것을 특징으로 하는 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 박리성 임시 표시층과 기체층의 박리력 A 가 $0.008\text{N}/10\text{mm}$ 이상 $1.18\text{N}/10\text{mm}$ 이하이며, 또한, 상기 임시 표시층의 파단 강도 B 가 $A < B$ 인 관계에 있는 것을 특징으로 하는 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 박리성 임시 표시층의 상기 기체층과 접하고 있는 면측에는 광택이 있고, 60° 광택이 30 이상인 것을 특징으로 하는 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 박리성 임시 표시층에는 유리구가 혼재되어 있고, 상기 기체층과 접하고 있는 면측에는 유리구가 노출되어 있지 않은 것을 특징으로 하는 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체.

청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 박리성 임시 표시층의 막 두께가 $C\mu\text{m}$ 이며, 상기 유리구의 평균 입자 직경이 $D\mu\text{m}$ 일 때 $\alpha \cdot C = D$ (단, $0.2 \leq \alpha \leq 2$)의 관계가 있고, 상기 유리구의 충전율 $E\%$ (체적%)가 $1 \leq E \leq 70$ 의 범위인 것을 특징으로 하는 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 박리성 임시 표시층의 상기 기체층과 접하고 있는 면측은 상기 승화성 염색제에 비친화성 수지로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 박리성 임시 표시층이 잉크젯 잉크 수용층으로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체.

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 박리성 임시 표시층에는 다공질 안료가 배합되어 있고, 상기 기체층과 접하고 있지 않은 면측은 상기 기체층과 접하고 있는 면측보다 동등 이상의 농도 배합되어 있는 것을 특징으로 하는 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체.

청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 박리성 임시 표시층에는 알코올계 화합물이 배합되어 있는 것을 특징으로 하는 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체.

청구항 10.

제1항에 있어서, 상기 박리성 임시 표시층이 2층 이상으로 구성되어 있는 것을 특징으로 하는 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체.

청구항 11.

제10항에 있어서, 상기 박리성 임시 표시층의 상기 기체층과 접하고 있는 하층에는 분자량 약 2000 이하의 저분자량 화합물이 0중량% 이상 20중량% 이하 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체.

청구항 12.

제1항에 있어서, 상기 기체층의 표면층은 용제에 가용인 플루오로올레핀계 공중합체로 이루어지는 불소계 수지 필름으로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체.

청구항 13.

제12항에 있어서, 상기 불소계 수지 필름은 반응성 관능기를 갖는 용제에 가용인 플루오로올레핀계 공중합체와, 상기 반응성 관능기와 반응하는 경화제 및 경화 촉매 중에서 선택되는 적어도 1개와의 반응에 의해 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체.

청구항 14.

제12항에 있어서, 상기 기체층을 구성하는 층 중, 상기 불소계 수지 필름에 접하는 층이 우레탄계 수지로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 임시 표시층을 가진 인쇄용 적층체.

청구항 15.

제1항의 인쇄용 적층체를 이용한 인쇄 방법으로써,

상기 임시 표시층의 상기 기체층과 접하고 있지 않은 면측은 승화성 염색제를 함유한 잉크에 대한 흡수성이 있고, 또한 상기 승화성 염색제를 승화시켜서 기체층으로 확산 염색시키기 위한 가열 처리를 했을 때에 블로킹 현상을 일으키지 않는 수지 조성물로 형성하고,

상기 임시 표시층에 승화성 염색제를 함유한 잉크를 사용하여 인쇄하고, 그 후 가열 처리를 행해서 상기 승화성 염색제를 승화시켜서 기체층으로 확산 염색시키는 것을 특징으로 인쇄 방법.

청구항 16.

제15항에 있어서, 상기 인쇄가 잉크젯법에 의한 인쇄인 것을 특징으로 하는 인쇄 방법.

청구항 17.

제15항에 있어서, 상기 가열 처리 온도가 150~200℃의 범위인 것을 특징으로 하는 인쇄 방법.

청구항 18.

제15항에 있어서, 상기 인쇄와 상기 가열 처리 사이에 추가로 인쇄 잉크를 건조하는 것을 특징으로 하는 인쇄 방법.

청구항 19.

제15항에 있어서, 상기 박리성 임시 표시층과 기체층의 박리력 A가 0.008N/10mm 이상 1.18N/10mm 이하이며, 또한, 상기 임시 표시층의 파단 강도 B가 $A < B$ 인 관계에 있는 것을 특징으로 하는 인쇄 방법.

청구항 20.

제15항에 있어서, 상기 박리성 임시 표시층의 상기 기체층과 접하고 있는 면측에는 광택이 있고, 60° 광택이 30 이상인 것을 특징으로 하는 인쇄 방법.

청구항 21.

제15항에 있어서, 상기 박리성 임시 표시층에는 유리구가 혼재되어 있고, 상기 기체층과 접하고 있는 면측에는 유리구가 노출되어 있지 않은 것을 특징으로 하는 인쇄 방법.

청구항 22.

제21항에 있어서, 상기 박리성 임시 표시층의 막 두께가 $C\mu\text{m}$ 이며, 상기 유리구의 평균 입자 직경이 $D\mu\text{m}$ 일 때 $\alpha \cdot C = D$ (단, $0.2 \leq \alpha \leq 2$)의 관계가 있고, 상기 유리구의 충전율 E%(체적%)가 $1 \leq E \leq 70$ 의 범위인 것을 특징으로 하는 인쇄 방법.

청구항 23.

제15항에 있어서, 상기 박리성 임시 표시층의 상기 기체층과 접하고 있는 면측은 상기 승화성 염색제에 비친화성 수지로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 인쇄 방법.

청구항 24.

제15항에 있어서, 상기 박리성 임시 표시층에는 다공질 안료가 배합되어 있고, 상기 기체층과 접하고 있지 않은 면측은 상기 기체층과 접하고 있는 면측보다 동등 이상의 농도 배합되어 있는 것을 특징으로 하는 인쇄 방법.

청구항 25.

제15항에 있어서, 상기 박리성 임시 표시층에는 알코올계 화합물이 배합되어 있는 것을 특징으로 하는 인쇄 방법.

청구항 26.

제15항에 있어서, 상기 박리성 임시 표시층이 2층 이상으로 구성되어 있는 것을 특징으로 하는 인쇄 방법.

청구항 27.

제26항에 있어서, 상기 박리성 임시 표시층의 상기 기체층과 접하고 있는 하층에는 분자량 약 2000 이하의 저분자량 화합물이 0중량% 이상 20중량% 이하 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 인쇄 방법.

청구항 28.

제15항에 있어서, 상기 기체층의 표면층은 용제에 가용인 플루오로올레핀계 공중합체로 이루어지는 불소계 수지 필름으로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 인쇄 방법.

청구항 29.

제28항에 있어서, 상기 불소계 수지 필름은 반응성 관능기를 갖는 용제에 가용인 플루오로올레핀계 공중합체와, 상기 반응성 관능기와 반응하는 경화제 및 경화 촉매 중에서 선택되는 적어도 1개와의 반응에 의해 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 인쇄 방법.

청구항 30.

제28항에 있어서, 상기 기체층을 구성하는 층 중, 상기 불소계 수지 필름에 접하는 층이 우레탄계 수지로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 인쇄 방법.

청구항 31.

제1항의 인쇄용 적층체를 이용한 인쇄 방법으로써,

상기 임시 표시층의 상기 기체층과 접하고 있지 않은 면측은 승화성 염색제를 함유한 잉크에 대한 흡수성이 있고, 또한 상기 승화성 염색제를 승화시켜서 기체층으로 확산 염색시키기 위한 가열 처리를 했을 때에 블로킹 현상을 일으키지 않는 수지 조성물로 형성하고,

상기 임시 표시층에 승화성 염색제를 함유한 잉크를 사용하여 인쇄하는 것을 특징으로 하는 인쇄 방법.

청구항 32.

제1항의 인쇄용 적층체를 이용한 인쇄 방법으로써,

상기 임시 표시층의 상기 기체층과 접하고 있지 않은 면측은 승화성 염색제를 함유한 잉크에 대한 흡수성이 있고, 또한 상기 승화성 염색제를 승화시켜서 기체층으로 확산 염색시키기 위한 가열 처리를 했을 때에 블로킹 현상을 일으키지 않는 수지 조성물로 형성하고,

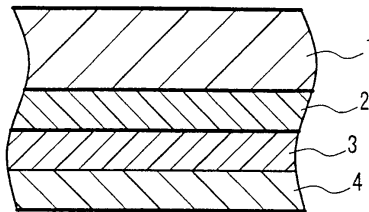
상기 임시 표시층에 승화성의 염색제를 함유한 잉크를 사용하여 인쇄하고,

상기 임시 표시층의 상기 기체층과 접하지 않고 있는 면측은, 승화성의 염색제를 함유한 잉크를 포함하는 층이고,

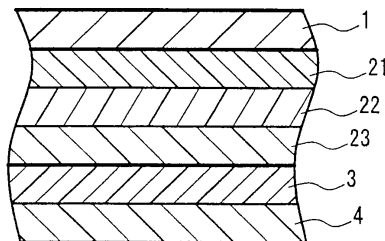
그후 가열 처리에 의해, 상기 승화성 염색제를 승화시켜서 기체층으로 확산 염색시키는 것을 특징으로 인쇄 방법.

도면

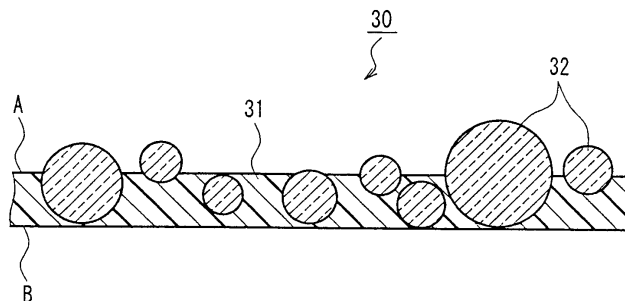
도면1



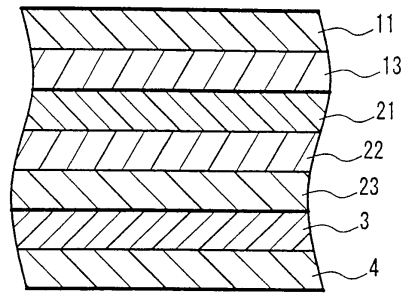
도면2



도면3



도면4



도면5

