

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4175895号  
(P4175895)

(45) 発行日 平成20年11月5日(2008.11.5)

(24) 登録日 平成20年8月29日(2008.8.29)

(51) Int.Cl.

**B32B 7/02 (2006.01)**

F 1

B 3 2 B 7/02 1 O 1

請求項の数 3 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2002-569419 (P2002-569419)  
 (86) (22) 出願日 平成14年2月15日 (2002.2.15)  
 (65) 公表番号 特表2004-525792 (P2004-525792A)  
 (43) 公表日 平成16年8月26日 (2004.8.26)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2002/004710  
 (87) 國際公開番号 WO2002/070272  
 (87) 國際公開日 平成14年9月12日 (2002.9.12)  
 審査請求日 平成17年1月17日 (2005.1.17)  
 (31) 優先権主張番号 60/272,912  
 (32) 優先日 平成13年3月2日 (2001.3.2)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)  
 (31) 優先権主張番号 09/899,686  
 (32) 優先日 平成13年7月5日 (2001.7.5)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 599056437  
 スリーエム イノベイティブ プロパティ  
 ズ カンパニー  
 アメリカ合衆国 55133-3427  
 ミネソタ州、セントポール、スリーエム  
 センター ポスト オフィス ボックス  
 33427  
 (74) 代理人 100062144  
 弁理士 青山 葉  
 (74) 代理人 100088801  
 弁理士 山本 宗雄  
 (74) 代理人 100122297  
 弁理士 西下 正石

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐汚染性を示す印刷可能なフィルムおよびコーティング組成物

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

150%までの伸びを有する第一ポリマーと、  
 架橋後に200%~600%の範囲の伸びを有する第二ポリマーと、  
 架橋剤と、  
 の反応生成物を含む層を有する物品において、  
 該層は可撓性、印刷可能、および耐汚染性であり、  
 該第一ポリマーは第一ポリウレタンポリマー、アクリルポリマー、ポリマーポリオール  
 、またはこれらの混合物を含み、  
 該第一ポリマーは官能性を有し、そして  
 該第二ポリマーは官能性を有する第二ポリウレタンポリマー、ポリマーポリオール、ま  
 たはこれらの混合物を含む、  
 物品。

## 【請求項 2】

150%までの伸びを有する第一ポリマーと、  
 200%~600%の範囲の伸びを有する第二ポリマーと、  
 を含む組成物を含む層を有する物品において、  
 該層は可撓性、印刷可能、および耐汚染性であり、  
 該第一ポリマーは第一ポリウレタンポリマー、アクリルポリマー、またはこれらの混合  
 物を含み、

10

20

該第二ポリマーは第二ポリウレタンポリマーを含む、  
物品。

【請求項 3】

前記層が、該層の上にインクを更に有する請求項 1 又は 2 記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、印刷された面を有し、印刷可能でありさらに耐汚染性も示す可撓性コーティングおよびフィルム組成物も有する物品に関する。本発明の組成物は、伸びが約 150% 未満である硬質成分と、伸びが 200% を超える軟質成分と、好ましくは架橋剤とを含む。硬質成分は好ましくは、ヒドロキシ官能性熱可塑性ポリウレタン、ヒドロキシ官能性アクリルポリマー、ポリマー・ポリオール、またはそれらの混合物を含む。軟質成分は好ましくは、ヒドロキシ官能性熱可塑性ウレタン、非反応性ウレタン、ポリマー・ポリオール、またはそれらの混合物を含み、好ましくは架橋剤はイソシアネートである。10

【背景技術】

【0002】

標識や保護服などの種々の再帰反射性物品の製造中、再帰反射性シーティング構造体の表面には、インクを使用する印刷が可能なインク受容性コーティングがコーティングされることが多い。マサチューセッツ州ウィルミントンの I C I レジンズ ( I C I Resins ) ( またはゼネカ・レジンズ ( Zeneca Resins ) ) ( Wilmingt on, MA ) より市販される、アジリジン架橋剤と併用される商品名「ネオレズ R - 960 ( Neorez R - 960 ) 」( 同じく I C I レジンズより商品名「 CX - 100 」で市販される ) の水性ウレタンは代表的なインク受容性コーティングである。このインク受容性コーティングは、黄色蛍光染料を含む高可塑化ポリ塩化ビニルと接触する場合には耐汚染性とならない。20

【0003】

一般に、印刷された物品の耐久性および耐汚染性を向上させるために、インク画像上に保護カバーフィルムまたはトップコートが適用されることが多い。所望の性質を付与するため、一般に保護カバーフィルムまたはトップコートは高架橋ポリマーを含む。代表的なトップコートは、ヒドロキシ官能性アクリルポリマー、ポリエステルポリオール、脂肪族ポリイソシアネート、および触媒、の反応生成物であるポリウレタン組成物である。このトップコートは可撓性かつ耐汚染性を有するが、印刷受容性ではない。30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

当産業は、印刷可能かつ耐汚染性を有するフィルムおよびコーティングに好適な可撓性組成物において、インク受容性コーティングと保護トップコートまたはカバーフィルムとの併用が不要であるという利点を見出した。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、可撓性、印刷適正、および耐汚染性の組み合わせの相乗効果を示す組成物に関する。この組成物は、基材上へのコーティングとして、または厚さが約 5 μm ~ 約 12.5 μm の範囲の自立フィルムとしての使用に好適である。好ましい実施態様では、組成物は良好な表面滑りを示し、および / または透明である。40

【0006】

実施態様の 1 つでは、本発明は、コーティングまたはフィルムなどの層を含む物品であり、この層は、伸びが最大約 150% である硬質成分と、架橋後の伸びが約 200% ~ 約 800% の範囲である軟質成分と、架橋剤との反応生成物を含む。この層は、前記層上にインクをさらに含んでもよい。硬質成分のショア硬度は、好ましくは少なくとも約 40 D であり、より好ましくは少なくとも約 70 D である。硬質成分は官能性を有し、好ましく50

は第1のポリウレタンポリマー、アクリルポリマー、ポリマーポリオール、またはそれらの混合物を含む。軟質成分は官能性を有し、好ましくは第2のポリウレタンポリマー、ポリマーポリオール、またはそれらの混合物を含む。軟質成分と硬質成分のポリマーポリオールは、好ましくはポリエステルポリオールを含む。

#### 【0007】

別の実施態様では、本発明は、コーティングまたはフィルムなどの層を含む物品であり、この層は、伸びが最大約150%である少なくとも1種類の第1のポリマーと、伸びが約200%～約600%の範囲である少なくとも1種類の第2のポリマーとを含む組成物を含む。この層は、前記層上にインクをさらに含んでもよい。第1のポリマーは好ましくは、第1のポリウレタンポリマー、アクリルポリマー、またはそれらの混合物を含む。第2のポリマーは第2のポリウレタンポリマーを含む。この組成物は架橋剤を実質的に含まず、従って非反応性である。

#### 【0008】

別の実施態様では、本発明は、印刷可能なポリマー層を含む物品に関し、前記ポリマー層は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、酢酸エチル、プロピレングリコールメチルエーテル、およびそれらの混合物を含む少なくとも1種類の溶剤に対して可溶性であり、前記ポリマー層は可撓性かつ耐汚染性を有する。印刷可能なポリマー層は、エタノール、イソプロパノール、トルエン、キシレン、ケロシン、ガソリン、およびミネラルスピリットを含む少なくとも1種類の溶剤に対して不溶性である。

#### 【0009】

特に100%固体系の場合、硬質成分および軟質成分は好ましくは熱可塑性である。さらに、前述の物品は基材をさらに含んでもよい。この物品は少なくとも1つの接合層をさらに含んでもよい。通常、接合層は、印刷された層と基材の間に配置されている。別の実施態様では、前述の物品は、基材中、本発明のコーティング中、接合層中、および／または独立した色層として着色剤をさらに含んでもよい。

#### 【0010】

本発明のフィルムおよびコーティング組成物は、種々の物品への使用に好適であり、特に再帰反射性シーティングの表面層としての使用に好適である。

#### 【0011】

別の実施態様では、本発明は、第1の熱可塑性ポリウレタンポリマー、アクリルポリマー、ポリマーポリオール、またはそれらの混合物を含む硬質成分であって、官能性を有し、伸びが最大約150%である硬質成分と、第2の熱可塑性ポリウレタンポリマーを含み、任意に官能性を有し、架橋後の伸びが約200%～約600%の範囲である軟質成分と、少なくとも1種類のイソシアネートと、を含み、硬質成分と軟質成分の比が約2：3～1：9の範囲である組成物である。硬質成分のショアD硬度は少なくとも約40であり、好ましくは少なくとも約70である。硬質成分と軟質成分の重量比は約1：2～1：6の範囲である。硬質成分は好ましくは伸びが50%未満である。軟質成分は好ましくは伸びが約300%を超える。硬質成分は好ましくは、数平均分子量が1000～10,000g/molの範囲であるポリエステルポリオールである。この組成物は、ヒドロキシ官能性シリコーンなどの一官能性滑剤をさらに含んでもよい。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0012】

「物品」とは、自立フィルム、またはコーティングされた基材を含む積層体を意味する。

#### 【0013】

「硬質成分」とは、ASTM D-412に準拠した、伸びが約150%未満、好ましくは伸びが約100%未満であるポリマーを意味する。

#### 【0014】

「軟質成分」とは、ASTM D-412に準拠した、伸びが約200%を超え、好ましくは伸びが約300%を超えるポリマーを意味する。

10

20

30

40

50

しくは伸びが約300%を超えるポリマーを意味する。さらに、軟質成分の伸びは一般に約800%未満である。反応性組成物の場合、軟質成分は非フィルム形成性液体であってよく、したがって架橋後に目標の伸びを示してもよい。このような場合、軟質成分の伸びの測定は、適切な量の架橋剤を軟質成分と混合し、軟質成分を硬化させて、硬化した軟質成分の伸びをASTM D-412に準拠して測定することによって実施することができる。

#### 【0015】

「ポリマー」および「ポリマー性」とは、10個以上の反復単位を含む材料を意味する。通常、ポリマーの数平均分子量( $M_n$ )は、ポリマー・ポリオール(例えばポリエステルポリオール、アクリルポリオール)の場合には少なくとも1000g/molであり、熱可塑性ポリウレタンおよびアクリルポリマーの場合には少なくとも5000~6000g/molである。10

#### 【0016】

伸び以外に、硬質成分、ならびに硬質成分と軟質成分の混合物の特性決定は、好ましくは、ショアD硬度スケールを基準にした測定および報告が可能な硬度によって実施することができる。ショアD硬度は好ましくは少なくとも約30であり、より好ましくは少なくとも約50であり、最も好ましくは約70を超える。

#### 【0017】

「熱可塑性」とは、熱によって軟化し、冷却によって可逆的な物理的過程が起こりうる材料を意味する。20

#### 【0018】

「ポリウレタン」とは、ポリイソシアネートと、多官能性ヒドロキシル基を含む化合物との反応によって生成するポリマーを意味する。

#### 【0019】

「インク」とは、溶液またはポリマーバインダー中に分散させた微粉碎した着色剤(例えば顔料および/または染料)の分散液を意味する。

#### 【0020】

「可溶性」とは、本発明のバリア組成物を厚さ1ミル(25μm)でコーティングした基材(例えばPVC)のコーティング面を、指定の溶剤で飽和させた綿棒で60秒間こすった後で表面に擦傷が生じることを意味する。30

#### 【0021】

「不溶性」とは、このような擦傷が生じないことを意味する。

#### 【0022】

「耐汚染性」とは、実施例に記載の試験方法に従って作製した物品について、圧力200psi(14bar)で48時間後のxyシフトが75°F(24°C)で0.05未満となる物理的性質を意味する。好ましい組成物は、xyシフトが0.03未満となる。より好ましい組成物は最高約40°Cまでの範囲の高温で耐汚染性を示し、最も好ましい組成物は60°Cで耐汚染性を示す。

#### 【0023】

「印刷可能」および「インク受容性」とは、実施例に記載の試験方法に従って作製した物品が、「3Mスコッチカル・スクリーン・プリントイング・インク・シリーズ4400(3M Scotchcal Screen Printing Ink Series 4400)」(ブラック4400-05)を使用したインク付着試験に合格するという物理的性質を意味する。「合格」とは、テープ上にインクの50%未満が存在し、インク画像が読み取り可能となることを意味する。好ましくは、インクの10%未満がテープ上に存在し、より好ましくはテープに実質的にインクが存在しないことを意味する。40

#### 【0024】

「向上した表面滑り」とは、実施例に記載の試験方法に従って作製した物品のコーティング面が、自身の上に4インチ(10cm)重ね、その上に4ポンド(1800g)のおもりを乗せた場合に、容易に滑らせて引き離すことができる物理的性質を意味する。50

## 【0025】

「可撓性」とは、厚さが $50\text{ }\mu\text{m}$ の硬化させたコーティングまたはフィルムを、25で折り曲げても亀裂が全く見られないという物理的性質を意味する。好ましい組成物は、厚さが $125\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは厚さが $250\text{ }\mu\text{m}$ の硬化させたコーティングまたはフィルムを25で折り曲げても亀裂が全く見られないような十分な可撓性を有する。より好ましい組成物は、

1. - 20 在におけるISO 4675、

2. 7500サイクル後にわずかな(タイプ1)表面の亀裂(タイプA)を示す、ISO 7854、

3. 50回の60洗浄サイクルと50乾燥を実施した後で、破壊されずに50%を超える透過率を示す、ISO 6330、

の任意の1つまたはこれらの組み合わせを含むより厳しい可撓性試験にも合格する。

## 【0026】

好ましい実施態様では、本発明の組成物は、硬質成分と、軟質成分と、架橋剤との反応生成物である。架橋性であることが好ましいが、硬化した組成物が所望の可撓性、印刷適正、および耐汚染性を示すのであれば、不活性ポリマーを使用することもできる。したがって、本発明の別の組成物は、硬質成分と軟質成分の未反応混合物を含む。さらに、本発明の組成物は、未反応の軟質成分と混合された架橋硬化性分を含んでもよい。

## 【0027】

硬質成分の数平均分子量( $M_n$ )は、特に熱可塑性ポリウレタンおよびアクリルポリマーの場合、通常約 $5000\sim 100,000\text{ g/mol}$ の範囲であり、好ましくは約 $10,000\sim 50,000\text{ g/mol}$ の範囲である。未反応混合物の場合、軟質成分も好ましくはポリマーであり、同様に上記範囲の分子量を有する。しかし、ポリマー・ポリオールの場合のような、反応性組成物の硬質成分および軟質成分の分子量はより低くなりうる。本発明に使用されるポリマー・ポリオールの分子量は通常約 $1000\sim 20,000\text{ g/mol}$ の範囲である。好ましくは、分子量は約 $10,000\text{ g/mol}$ 未満であり、より好ましくは約 $5,000\text{ g/mol}$ 未満である。

## 【0028】

したがって、硬質成分と軟質成分の種々の組み合わせを使用することができる。本発明者らが特に有用であると見いだした組み合わせとしては、

a) 硬質成分としての熱可塑性ポリウレタンとヒドロキシ官能性アクリルポリマーの混合物と、熱可塑性ポリウレタン軟質成分との組み合わせ、

b) 硬質成分としてのヒドロキシ官能性アクリルポリマーと湿気硬化性ポリウレタンの混合物と、軟質成分としての熱可塑性ポリウレタンとの組み合わせ、

c) 単独の硬質成分としてのヒドロキシ官能性アクリルポリマーと、熱可塑性ポリウレタン軟質成分との組み合わせ、

d) 硬質成分としてのポリエステルポリオールと、熱可塑性ポリウレタン軟質成分と、任意に、ポリエステルポリオールおよび/またはまたは第2の熱可塑性ポリウレタンなどの追加の軟質成分とをさらに含む組み合わせ、

e) 軟質成分としての熱可塑性ポリウレタンとポリマー・ポリオールの混合物と、硬質成分としてのヒドロキシ官能性アクリルポリマーとの組み合わせ、

f) 軟質成分としての熱可塑性ポリウレタンとポリマー・ポリオールの混合物と、硬質成分としてのヒドロキシ官能性アクリルポリマーと熱可塑性ポリウレタンの混合物との組み合わせ、

g) 硬質成分としての湿気硬化性ポリウレタンと、軟質成分としての熱可塑性ポリウレタンとの組み合わせ、および

h) 硬質成分と軟質成分の両方が熱可塑性ポリウレタンである組み合わせ、が挙げられる。

## 【0029】

好ましい実施態様では、硬質成分および/または軟質成分は好ましくは、成分が反応し

10

20

30

40

50

て架橋網目構造を形成できるような末端官能基または官能性側鎖を有する。末端官能基を有する硬質成分および軟質成分が好ましいと思われる。一官能性成分を使用することもできるが、好ましくは、硬質成分、軟質成分、および架橋剤は少なくとも2つの官能基を有する。したがって、硬質成分、軟質成分、および架橋剤は二官能性または多官能性であり、軟質成分の場合には二官能性成分が通常好ましく、硬質成分の場合には多官能性が好ましい。さらに、特に100%固体系の場合、硬質成分、軟質成分、および任意の架橋剤の混合物は反応押出前に熱可塑性であることが好ましい。耐候性を向上させるためには、コーティングのすべての成分が実質的に脂肪族であることが好ましい。

## 【0030】

好ましくは硬質成分は、少なくとも1種類のヒドロキシ官能性熱可塑性ポリウレタン、アクリルポリマー、ポリマーポリオール、またはそれらの混合物を含む。好ましくは軟質成分は、少なくとも1種類のヒドロキシ官能性熱可塑性ポリウレタン、非反応性ポリウレタン、ポリマーポリオール、またはそれらの混合物を含む。好ましくは任意の架橋剤は、少なくとも2つの-NCO基を有する少なくとも1種類のイソシアネートを含む。あるいは、-NCO末端軟質成分および-NCO末端硬質成分を、ジオール架橋剤と組み合わせて使用することもできる。しかし、不活性系の場合、軟質成分と硬質成分はどちらもポリマーポリオールでないか、あるいは組成物は架橋剤を実質的に含有しない。

10

## 【0031】

好ましい組成物は、種類以上の硬質成分の反応生成物であり、ここで硬質成分全体の濃度は、少なくとも約10重量%であり、好ましくは少なくとも約20重量%である。他に明記しない限り、重量%は、すべての溶剤を蒸発させた後の固体分のパーセント値を意味する硬質成分全体の濃度は、通常約45重量%未満であり、好ましくは約40重量%未満であり、より好ましくは約30重量%未満である。硬質成分以外に、本発明の組成物は、1種類以上の軟質成分を含み、ここで軟質成分全体の濃度は約45～約80重量%の範囲である。さらに、架橋剤は通常約5重量%～約35重量%の量で存在する。好ましくは、架橋剤の濃度は約10重量%～約25重量%の範囲である。イソシアネート架橋剤濃度が35重量%を超えると、組成物は印刷不適正となる傾向にある。

20

## 【0032】

不活性の硬質成分および軟質成分が代わりに使用される実施態様では、硬質成分と軟質成分の濃度は、上記とほぼ同じであるが、但し、硬質成分全体は通常少なくとも約15重量%であり、軟質成分の最大量は通常約85重量%である。当業者であれば理解できるように、架橋剤（例えばポリイソシアネート）を使用しないと組成物は不活性になる。

30

## 【0033】

ポリウレタンは、1種類以上のポリオールと1種類以上のイソシアネートを反応させる公知の技術によって合成することができる。代表的ポリオールとしては、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリエステルアミド、ポリカプロラクトンポリオールが挙げられる。種々のポリオキシアルキレングリコールなどのポリエーテルポリオールは、構造中に活性水素を有する好適な開始剤を使用してアルキレンオキシドを重合させることによって調製される。一般に、ポリエステルポリオールは、1種類以上のジカルボン酸（ダイマー酸とも呼ばれる）を1種類以上のジオールまたはトリオールと反応させることによって調製される。一般的な酸としては、アジピン酸、グルタル酸、セバシン酸、スペリン酸、アゼライン酸、コハク酸、シクロヘキサンジカルボン酸、フタル酸、ならびにこれらの対応する無水物が挙げられる。ポリエステルポリオールの調製に一般的に使用されるグリコールとしては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブチランジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、およびネオペンチルグリコールが挙げられる。ポリウレタンの調製に使用されるポリイソシアネートとしては、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)、トルエンジイソシアネート(TDI)、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、1,12-ドデ

40

50

カンジイソシアネート、シクロブタン-1,3-ジイソシアネート、1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン、ビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン、4,4'-メチレン-ジクロヘキシルジイソシアネート、1,6-ジイソシアナト-2,2,4,4-テトラメチルヘキサン、1,6-ジイソシアナト-2,4,4-トリメチルヘキサン、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネートなどが挙げられる。

#### 【0034】

ポリマー・ポリオールが硬質成分および/または軟質成分として使用される実施態様では、ポリマー・ポリオールは好ましくはポリエステルポリオールである。硬質成分として使用すると好適である代表的な飽和ポリエステルポリオールは、ペンシルバニア州ピッツバーグのバイエル・コーポレーション(Bayer Corporation(Pittsburgh, PA))より商品名「デスマーフェン651A-65」(Desmophen 651 A-65)で市販されている。軟質成分としての使用に好適なポリマー・ポリオールもバイエル・コーポレーションより商品名「デスマーフェン670A-80」(Desmophen 670 A-80)および「デスマーフェンR221-75」(Desmophen R221-75)で入手可能である。

#### 【0035】

あるいは、硬質成分および軟質成分のヒドロキシ官能性熱可塑性ポリウレタンは、種々の供給元から入手可能である。本発明での使用に好適な代表的ヒドロキシ官能性熱可塑性ポリウレタンの供給元により報告されている物理的性質を以下の表I~IIIに示す。

#### 【0036】

#### 【表1】

表I-エスタン(Estane(登録商標)) 热可塑性ポリウレタン

製品番号	ポリオールの種類	比重 (ASTM D-792)	ショア 硬度 (ASTM D2240)	100% 時応力 (ASTM D-638) (psi/MPa)	破断時 引張強さ (ASTM D-638) (psi/MPa)	破断時 伸び (ASTM D-638)	ガラス転移 温度Tg DSC/ 第2の熱 (°F/°C)
5707	エステル	1.22	45 D	1400/9.7	7300/50.3	380	27/-3
5715	エステル	1.21	54 D	1450/10.0	6700/46.2	350	79/26
5706	エステル	1.20	83 D	6400/44.1	7000/48.3	105	153/67
5778	エステル	1.21	78 D	2600/17.9	5000/34.5	250	88/31
5799	エステル	1.22	86 D	-	7600/52.4	10	153/67

オハイオ州クリーブランドのB.F.グッドリッヂ(B.F.Goodrich, Cleveland, OH)より市販される。

#### 【0037】

10

20

30

## 【表2】

表II-モルタン (M o r t h a n e (登録商標)) ポリウレタンポリマー

製品番号	100% 弾性率 psi (kg/cm <sup>2</sup> )	降伏応力 psi (kg/cm <sup>2</sup> )	破断時 引張強さ psi (kg/cm <sup>2</sup> )	破断時 伸び (%)	ガラス 転移 温度 (T <sub>g</sub> )°C	流動 点 (°C)	硬度 (ショア A/D)
CA-118	5750 (404)	7250 (510)	9700 (682)	255	58	114	75D
CA-139	3900 (274)	6000 (422)	8200 (576)	290	43	102	74D
CA-237	1240 (87)	-	8500 (598)	400	26	94	72D
CA-239	3800 (267)	5800 (408)	7500 (527)	235	42	110	79D
CA-271	6100 (429)	7200 (506)	8000 (563)	225	53	130	77D
CA-328	2455 (173)	2650 (186)	7420 (522)	340	34	90	70D
CA-371	6100 (429)	7500 (527)	8200 (576)	225	56	130	77D
CA-965	1600 (112)	-	7400 (520)	480	-10	163	40D
CA-133	380 (27)	-	8300 (584)	485	22	90	64D
CA-2300	2800 (183)	2600 (183)	7200 (506)	260	35	85	79D
CA-2237	500 (35)	4000 (281)	7000 (492)	450	19	90	72D
CA-2239	1500 (105)	1400 (98)	6800 (478)	300	26	80	72D
CA-151HT	記載なし	6800 (478)	6000 (422)	35	77	106	82D
CA-152	4300 (302)	6600 (464)	7200 (506)	280	47	100	82D

イリノイ州リングウッドのハンツマン・ポリウレタンズ (H u n t s m a n P o l y u r e t h a n e s (R i n g w o o d , I L ) ) より市販される。

## 【0038】

## 【表3】

表III-「MC 75」ポリウレタンポリマー

技術情報	ASTM試験方法
%固形分	40 ± 1 D-2369
粘度(25°C)	60-125 cp D-2196
% NCO	2.5 - 3.1
重量/ガロン	8.01ポンド ± 0.10 D-1475
代表的な物理的性質	
伸び	85% D-412 (インストロン試験機 (Instron tester)で2インチ/分)
硬度(スオード(Sward))	38 D-2134
引張強さ	5000 psi D-412 (インストロン試験機 (Instron tester)で2インチ/分)

ニューハンプシャー州シーブルック SIA アドヒーシブズ (S I A A d h e s i v e s I n c . (Seabrook , NH ) ) より市販される。

## 【0039】

硬質成分としての使用に好適なアクリルポリマーとしては、種々の(メタ)アクリレートモノマーから調製されたアクリル樹脂が挙げられ、例えばポリメタクリル酸メチル (P MMA)、メタクリル酸メチル (MMA)、アクリル酸エチル (EA)などを単独または互いを組み合わせて使用したものが挙げられる。本発明に使用されるアクリルポリマーは合成可能であり、例えば、ペンシルバニア州フィラデルフィアのローム・アンド・ハース・カンパニー (R o h m a n d H a a s C o m p a n y (P h i l a d e l p h i a , P A ) より商品名「パラロイドAU608S」(Paraloid AU608S)、「パラロイドAU1164」(Paraloid AU1164)、および「アクリロイドA-11」(Acryloid A-11)、ペンシルバニア州アンブラーのヘンケルのコグニス・ディビジョン (C o g n i s d i v i s i o n o f H e n k e l (A m b l e r , P A ) より商品名「G-キュア867PX60」(G-Cure 867 PX60)、ならびにテネシー州コルドバのイネオス・アクリリックス (I n e o s A 40

10

20

30

40

50

c r y l i c s ( C o r d o v a , T N ) より商品名「エルバサイト 2021」( E l v a c i t e 2021 ) および「エルバサイト 2041」( E l v a c i t e 2041 ) で市販されている。

#### 【 0 0 4 0 】

一般に、市販の種類のヒドロキシ官能性アクリルポリマーは、市販の硬質成分熱可塑性ポリウレタンよりも硬質（低い伸びおよび／または同程度以上のショアD硬度）になる傾向がある。ヒドロキシ官能性アクリルポリマーが唯一の硬質成分である実施態様では、ヒドロキシ官能性アクリルポリマーと軟質成分の重量比は約 1 : 3 ~ 1 : 9 の範囲である。ヒドロキシ官能性アクリルポリマーは、通常約 30 重量%未満の濃度で使用され、好ましくは約 15 重量% ~ 約 10 重量% の範囲の濃度で使用される。組成物全体の強度を上げるためにヒドロキシ官能性アクリルポリマーを硬質ポリウレタンと併用することもできる。このような実施態様では、ヒドロキシ官能性アクリルポリマーと硬質成分ポリウレタンの重量比は約 3 : 1 ~ 約 1 : 3 の範囲である。10

#### 【 0 0 4 1 】

硬質成分と軟質成分の比率を調整する、任意のアクリルポリマーの濃度を変動させる、および／または架橋剤濃度を変えることによって、組成物の可撓性の調整が可能である。したがって、好ましい伸び、ショア硬度、および各成分の濃度は、目標とする最終的な性質に依存する。一般に、より高い伸びおよび／またはより低いショアD硬度の硬質成分ポリマーと比較すると、より低い伸びおよび／またはより高いショアD硬度の硬質成分ポリマーはより低濃度で使用されうる。20

#### 【 0 0 4 2 】

硬質成分と軟質成分の重量比は、通常約 2 : 3 ~ 約 1 : 9 の範囲であり、好ましくは 1 : 2 ~ 1 : 6 の範囲である。したがって、硬質成分は、軟質成分と比較して同程度以下の濃度で存在することが多い。折り曲げてもコーティングに亀裂が生じないような高い可撓性を有するコーティング組成物の場合、好ましい組成物は少量の硬質成分と多量の軟質成分とを含む。例えば、伸びが約 400 % でショアD硬度が約 70 の軟質成分を、伸びが約 35 % でショアD硬度が約 80 の硬質成分と併用する場合、硬質成分と軟質成分の重量比は好ましくは約 1 : 3 ~ 約 1 : 5 の範囲である。同様の可撓性および耐汚染性は、伸びが約 350 % でショアD硬度が約 54 の軟質成分 4 を、伸びが約 85 % でスオード硬度 ( S w a r d H a r d n e s s ) ( A S T M D - 2 1 3 4 ) が約 40 の硬質成分と併用する場合にも実現可能である。しかしこの場合、硬質成分と軟質成分の重量比は好ましくは約 1 : 5 ~ 約 1 : 7 の範囲である。30

#### 【 0 0 4 3 】

硬質成分と軟質成分は、少なくとも 1 種類の架橋剤と混合して反応させることが好ましい。硬質成分と軟質成分がヒドロキシ官能性である実施態様では、架橋剤はジイソシアネートまたはポリイソシアネートが一般的である。溶剤系の場合、湿気硬化後の未反応イソシアネートは可撓性を低下させる傾向にあるため、一般に過剰のイソシアネートは不都合となる。前述したような多種多様のイソシアネート架橋剤を使用することができる。

#### 【 0 0 4 4 】

さらに表面滑り性を向上させたり、あるいはライナーからの剥離性を向上させたりするために、本発明の組成物は、コネチカット州ウォーリングフォードの B Y K C h e m i e U S A ( B Y K C h e m i e U S A ( W a l l i n g f o r d , C T ) ) より商品名「 B Y K 370 」で市販されるヒドロキシ官能性シリコーンなどの一官能性滑剤を含むことが好ましい。40

#### 【 0 0 4 5 】

コーティング均一性、誘目性、審美性、剥離性、または屋外耐候性などの性質を付与するために、本発明の組成物は 1 種類以上の多様な添加剤をさらに含んでよい。一般的に使用されている添加剤としては、界面活性剤、流動調整剤、潤滑剤、着色剤（例えば、顔料および染料）、紫外線 ( U V ) 安定剤、ヒンダードアミン光安定剤 ( H A L S ) が挙げられる。耐候性を改良させるためには（特に芳香族成分が使用される場合）、本発明の組成50

物および任意の接合層は、UV安定剤および/またはHALSを含むのが一般的である。

#### 【0046】

本発明の組成物は、溶剤溶液から適用することができる。成分が水分散性である実施態様の場合、水性送出を使用することもできる。意図する適用方法に組成物が適するよう % 固形分が調整される。一般に、% 固形分が約 20 ~ 約 35 の範囲であると、粘度が約 900 ~ 約 2000 cP (mPa·s) の範囲となる。一般に溶剤が必要である架橋度の高い耐汚染性コーティングと比較すると、本発明の多くの実施態様は好都合なことに 100 % 固体として溶融状態で適用可能である。

#### 【0047】

このような汎用性の高さから、本発明の組成物は、直接コーティング法、転写積層法、および同時押出法などの種々のコーティング法によって適用可能である。

10

#### 【0048】

全体的にみてバリア組成物の厚さは約 5 μm ~ 約 125 μm の範囲である。本発明のコーティングの厚さは通常約 5 μm から約 10 ~ 15 μm までの範囲である。接合層を使用せずにコーティングが適用される実施態様では、好ましい厚さは一般により厚くなり約 10 ~ 15 μm の範囲である。さらに、好ましい実施態様は、約 50 μm ~ 125 μm のより厚いフィルムの厚さで可撓性を有する。

#### 【0049】

本発明のコーティング組成物は、多種多様な基材に適用可能である。本発明の使用は、ポリ塩化ビニル、コポリエステル、およびその他のポリウレタンなどの可撓性の高いフィルム基材上にフィルム層をコーティングまたは形成するために特に好適である。適切な接合層が提供されるのであれば、ポリオレフィンなどのその他の材料にもコーティング可能である。あるいは、本発明の組成物を、剥離コーティングされたベルトまたはライナー上にキャスティングや押出成形を行い、続いて剥がすことによって、フィルム基材を形成することができる。

20

#### 【0050】

コーティングされる基材の可撓性を損なうことなく表面特性を顕著に向上させるために、PVC、コポリエステル、およびその他の材料上の 1 つ以上の層として本発明の組成物をコーティングまたは同時押出することができる。未処理の PVC などの他のより性能の低い材料に、耐汚染性、表面滑り、およびインク受容性を付与することができる。

30

#### 【0051】

基材の厚さの約 10 % の比例した厚さで、本発明の組成物を使用して高性能の外部スキンおよび/または下にある保護層を形成することによって、単独では所望の印刷適正および/または耐汚染性を示さないフィルムまたは基材のコストを下げることができる。ポリウレタンフィルム基材、およびフルオロポリマー単独または他の材料との混合物を含むフィルム基材などのより高価な材料を同程度の厚さで使用する場合と比べると、本発明の物品は有意にコストが削減される。

#### 【0052】

本発明の物品は、本発明のバリア層組成物の表面上に少なくとも 1 つの接合層をさらに含んでもよい。コーティングの溶剤送出の場合、および押出成形されたフィルム基材の形成の場合には任意であるが、100 % 固体系を接合に接合層を使用して、本発明のバリア層を基材に接着させることが通常は好ましい。本発明の組成物の可撓性、印刷適正、および耐汚染性は低下しないように接合層が選択され、さらにバリア層と、バリア組成物が適用される基材との間の接着を接合層が向上させるように十分に相溶性となるように接合層が選択される。PVC などの感熱性基材を接合させる場合には、300 °F (149 °C) よりも低温、好ましくは約 250 °F (121 °C) で接合層を熱積層できるようにするために、接合層の流動点は少なくとも 100 °C であることが好ましい。ASTM D-412 に準拠して測定した伸びが約 200 % ~ 400 % である熱可塑性ポリウレタンが好ましい接合層である。あるいは、特に、汚染または可塑剤の移行が接合層よりも外部バリア面で発生する可能性が高い場合には、アクリル、ポリエステル、およびゴムなどの材料によ

40

50

る感圧接着剤を接合層として使用することができる。

【0053】

本発明のバリア層組成物の場合と同様に、接合層も添加剤をさらに含んでよい。さらに、接合層および／またはバリア層は、着色剤（例えば顔料または染料）を含むことができ、これによっていずれかの層を物品の単独の色層として使用することができる。このような特徴によって、色が個別に調整される基材、特に再帰反射性シーティングの製造における製造効率を向上させることができる。あるいは、ポリマーマトリックスを有する着色剤を含む独立した色層を、バリア層と基材の間に配置してもよい。このような色層は、接合層と本発明のバリア層の間にあることが好ましい。

【0054】

独立した層として接合層を提供するのではなく、接合層組成物またはその主成分をバリア層組成物と混合することによって、接合層をバリア層に組み込むことができる。この目的では、非反応性軟質成分が特に好ましい。非反応性軟質成分は熱積層中に軟化することによって接着剤として機能し、架橋した成分（例えば架橋した硬質成分）は材料の完全性を維持すると考えられる。

10

【0055】

本発明の物品を作製する場合、接合層を必要とせずに、同時押出またはその他のフィルム形成方法によって、コーティングまたは100%固体のバリア層をフィルム上に直接コーティングすることができる。あるいは、取り扱いを容易にするために、バリア層および接合層をライナー上にあらかじめコーティング（溶液または100%固体で）した後に、保管したり、種々の基材に積層したりすることもできる。このような実施態様では、ライナーの剥離を妨害するほどバリア層がライナーに接着することがないほうが好ましい。さらに、巻き出しを妨害するような接合層のライナーバッキングへの接着が起こらないことが好ましい。コネチカット州ウォリングフォードのB Y K ケミー U S A ( B Y K C h e m i e U S A ( W a l l i n g f o r d , C T ) より商品名「B Y K 3 0 0」または「B Y K 3 7 0」で市販されるようなシリコーン添加剤を約0.1%の量でバリア層に加えることで、インク付着性を妨害することなくライナー剥離性を向上させることができる。同様に、このようなシリコーン添加剤を接合層に加えることで、受容性基材への積層を妨害することなく巻き出しやすさを向上させることができる。

20

【0056】

最も単純な構成では、本発明の物品は、本発明のバリア組成物を含む自立フィルムである。本発明のバリア層組成物は、基材上に直接配置されるコーティングとして存在してもよい。熱積層によってコーティングを転写する場合、基材と本発明のバリア層の間に接合層が配置されるのが一般的である。他の実施態様では本発明の物品は、色層やプライマーなどの1つ以上の別のコーティングまたは層を含んでよい。このような実施態様では、バリア層は基材と直接接触しなくてもよいが、本発明のバリア層は基材と、汚染から保護される物品の表面との間に配置される。同様に、接合層は基材およびバリア層のいずれとも直接接触しなくてもよいが、基材とバリア層の間に配置される。例えば、基材はプライマー層を有し、接合層がプライマーに適用されてもよい。あるいは、またはこれに加えて、色層を、接合層上に配置することができるし、接合層とバリア層の間、または接合層と基材の間に配置することができる。

30

【0057】

本発明のバリア組成物および任意の接合層を含む硬化コーティング層またはフィルムは透明であり、そのため、着色していないコーティングまたはフィルムはフィルムに入射する可視光の少なくとも50%を透過することができる。より好ましくはコーティング層またはフィルムのこれらの波長における光透過率は約70%を超える。さらにより好ましくは約80%を超え、最も好ましくは約90%を超える。透過率、すなわち保持される明るさは、A S T M E - 8 1 0 に準拠して測定することができる。逆に、A S T M D 1 0 0 3 に準拠して測定されるコーティング層またはフィルムのヘイズ値は50%未満であり、好ましくは約30%未満であり、より好ましくは約20%未満であり、さらにより好まし

40

50

くは約10%未満であり、最も好ましくは約5%未満である。

#### 【0058】

本発明の硬化組成物は、前述したように可撓性、印刷適正、および耐汚染性を相乗作用的に併せ持つ。可撓性のさらなる指標として、本発明の硬化組成物は、ASTM D-412に準拠した伸びが通常少なくとも150%であり、好ましくは伸びが少なくとも200%である。

#### 【0059】

ある実施態様では、驚くべきことに本発明の組成物はある種の可塑剤、染料、溶剤、および汚染作用に対して抵抗性となる選択的な化学溶解性を示し、同時に他の溶剤は表面を透過しインク系が付着可能である。本出願人はこの溶解性によって、印刷適正と耐汚染性を相乗作用的に併せ持つかどうかを予測できると推測している。反応性の系の場合、選択的溶解性は、本発明の組成物が部分的に架橋しているために生じると考えられる。未架橋混合物の場合には、硬質成分が高分子量であり不溶性であることが選択的溶解性に寄与していると考えられる。10

#### 【0060】

このような実施態様では、本発明の組成物は、アセトンおよび/またはメチルエチルケトン(MEK)および/またはメチルイソブチルケトン(MIBK)および/またはシクロヘキサンおよび/またはプロピレングリコールメチルエーテル(PM)、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート(PMA)および/または酢酸エチル、ならびにそれらの混合物の少なくとも1種類に対して可溶性(前述の定義の通り)である。コーティングされた表面に後に印刷可能となるインクの自由度を高めるために、本発明の組成物は、好ましくはこれらの溶剤の少なくとも2種類に対して可溶性であり、より好ましくは少なくとも3種類に対して可溶性であり、さらにより好ましくは少なくとも4種類に対して可溶性であり、以下同様に続くが、これらの溶剤の7種類すべてに対して可溶性であると最も好ましい。しかし、別の実施態様では、これらの特定の溶剤に対して組成物が必ずしも可溶性ではないが、本発明の組成物は印刷可能である。20

#### 【0061】

本発明の組成物は印刷可能であるが、耐汚染性をも有する。特に本発明の組成物は、エタノール、イソプロパノール、トルエン、キシレン、ケロシン、ガソリン、およびミネラルスピリットを含む少なくとも1種類の溶剤に対して不溶性である。本発明の組成物は、好ましくはこれらの溶剤の少なくとも2種類に対して不溶性であり、より好ましくは少なくとも3種類に対して不溶性であり、さらにより好ましくは少なくとも4種類に対して不溶性であり、以下同様に続くが、これらの溶剤の7種類すべてに対して不溶性であると最も好ましい。さらに、本発明の組成物は、蛍光イエローで着色した可塑化PVC(例えば、ニュージャージー州バスキング・リッジのクラリアント(Clariant(Basking Ridge, NJ))より商品名「ホスタゾル・イエロー3G」(Hostasol Yellow 3Gで市販される黄色蛍光染料が0.1重量%)に対して実質的に改良された耐汚染性を示し、さらに、洗浄中に色落ちする赤色織物と接触させた場合に改良された耐汚染性を示す。30

#### 【0062】

本発明のコーティングは、不活性液体可塑剤を含有するPVCおよび他のフィルムのバリア層として特に有用であることが分かった。液体可塑剤、および可塑剤に可溶性である着色剤は、フィルムと接触する層または基材の間の界面で平衡濃度に到達するために、時間が経過すると移動する傾向にある。内部移動または汚染は、露出面に油または汚れが存在することから分かる。内部移動または汚染は、露出面と接触する紙などの吸収性材料に生じる汚染によっても検出可能である。その他の外部の汚染は、色層、着色基材、および洗濯した織物に見られる織物着色剤に含まれる他の可溶性染料と可塑化PVCが接触した場合に発生する。一般に、内部汚染および外部汚染の両方は、温度が上昇すると悪化する蛍光にある。本発明のコーティングおよびフィルムは、周囲温度における汚染に対して抵抗性である。好ましいコーティングおよびフィルムは、最高約40までの範囲の高温で4050

外部および内部の汚染に対しても抵抗性であり、最も好ましい実施態様では 60 で抵抗性である。本発明のコーティングおよびフィルムは、周囲温度 25 ~ 60 の範囲の温度で、着色（例えば蛍光イエロー）PVC 基材および織物染料のにじみ出しによって生じる汚染に対して抵抗性であることが分かった。

#### 【0063】

可塑化ポリ塩化ビニル（PVC）フィルムとは異なり、本発明の可撓性フィルムおよびコーティングは好都合には改良された表面滑りを示し、このためロール製品の巻き取りおよび巻き出し中の抵抗が防止され、変形が最小限になる。改良された表面滑りは、フィルム、特に衣類用途の再帰反射体の縫いつけのためのミシンのシューの自由な動きも促進する。

10

#### 【0064】

本発明のコーティングおよびフィルムは、種々の印刷方法に対してインク受容性である。このような方法に関するより詳細な情報は、標準的な印刷された教科書から得ることができる。本発明の組成物はスクリーン印刷に好適であるが、使用可能な他の印刷方法としては、静電印刷、電子写真印刷（レーザー印刷およびゼログラフィーを含む）、イオン蒸着印刷（電子ビーム画像形成（EBI）とも呼ばれる）、磁気記録、インクヘッド印刷、および熱物質移動印刷が挙げられる。

#### 【0065】

本発明のコーティング、フィルム、およびコーティングされた物品は種々の物品に有用であり、床のグラフィック、乗り物の広告、標識画像、天幕のグラフィック、ならびに印刷されたテープ、ステッカー、旗、および垂れ幕などの商業的グラフィック用途へのコーティングとして特に有用である。

20

#### 【0066】

本発明のコーティング、フィルム、およびコーティングされた物品は、再帰反射性物品に対してさらに有用であり、特に再帰反射性シーティングの再帰反射性観察面上のコーティングとして特に有用であることが分かった。使用に好適な再帰反射性シーティングの最も一般的な 2 つの種類は、微小球型シートとキューブコーナー型シートである。微小球シート（「ビーズ型シート」と呼ばれることがある）は当技術分野で公知であり、通常は少なくとも部分的にバインダー層に埋め込まれた正反射または拡散反射材料（金属蒸着またはスパッタコーティング、金属フレーク、あるいは顔料粒子など）と関連する多数の微小球を含む。「封入レンズ」型シートは、ビーズが反射体に対して間隔を開けて配置されるが全体が樹脂と接触する再帰反射性シーティングである。「カプセルレンズ」再帰反射性シーティングは、反射体が直接ビーズと接触しているが、ビーズの反対側は気体との界面にあるように設計される。微小球型シートの代表例は、米国特許第 4,025,159 号（マクグラス（McGrath））、同第 4,983,436 号（ベイリー（Bailey））、同第 5,064,272 号（ベイリー）、同第 5,066,098 号（クルト（Kult））、同第 5,069,964 号（トリバー（Toliver））、および同第 5,262,225 号（ウィルソン（Wilson））に開示されている。

30

#### 【0067】

通常、キューブコーナーシート（プリズムシート、マイクロプリズムシート、トリプルミラーシート、または全反射シートと呼ばれることがある）は、入射光を再帰反射させる多数のキューブコーナー要素を含む。通常、キューブコーナー再帰反射材は、略平面の前面と、裏面から突出するキューブコーナーの配列とを有するシートを含む。キューブコーナー反射要素は、1 つのコーナー（キューブコーナー）に集まる互いにほぼ直交する側面を有する略三面体構造を有する。使用する場合、この反射材は、意図する観察者と光源とが来る位置に前面をおおむね向かうように配置される。前面に入射する光は、シートに到達し、シート本体を透過して、要素の 3 つの面のそれぞれで反射され、光源と実質的に同じ方向で前面から出て行く。全反射の場合、空気界面は汚れ、水、および接着剤が存在しない状態に維持される必要があり、そのためシールフィルムで封入される。通常、光線は、全反射のために側面で反射されるか、側面の裏面上の反射コーティング（前述した）に

40

50

よって反射される。キューブコーナーシートに好ましいポリマーとしては、ポリ(カーボネート)、ポリ(メタクリル酸メチル)、ポリ(エチレンテレフタレート)、脂肪族ポリウレタン、およびエチレンコポリマー、ならびにそれらのアイオノマーが挙げられる。キューブコーナーシートは、米国特許第5,691,846号(ベンソン・ジュニア(Benson, Jr.))(この記載内容を本明細書に援用する)に記載されるように、フィルム上に直接キャスティングすることによって作製することができる。放射線硬化させたキューブコーナーに好ましいポリマーとしては、多官能性アクリレートなどの架橋したアクリレート、またはエポキシ、およびアクリル化ウレタンを一官能性および多官能性モノマーと混合したものが挙げられる。さらに、前述のようなキューブコーナーは、可塑化ポリ塩化ビニルフィルム上にキャスティングして、より可撓性の高いキャストキューブコーナーシートを製造することができる。これらのポリマーは、熱安定性、環境安定性、透明性、工具または型からの優れた剥離性、および反射性コーティングの受容能力などの1つ以上の理由のために好ましい。

## 【0068】

シートが湿気に曝露される可能性のある実施態様では、キューブコーナー再帰反射性要素は、シールフィルムで封入することが好ましい。キューブコーナーシートが再帰反射性層として使用される場合では、物品の不透明化、引っかき抵抗性および穿孔抵抗性の向上、および/またはシールフィルムのブロッキング傾向の解消の目的でバッキング層を使用することができる。キューブコーナー型再帰反射性シートの代表例は、米国特許第5,138,488号(シェチェク(Szczeczak))、同第5,387,458号(パベルカ(Pavelka))、同第5,450,235号(スミス(Smith))、同第5,605,761号(バーンズ(Burns))、同第5,614,286号(ベーコン・ジュニア(Bacon Jr.))、同および第5,691,846号(ベンソン・ジュニア)に開示されている。

## 【0069】

再帰反射性層の再帰反射係数は、完成物品の所望の性質に依存して変動する。しかし、一般に、着色再帰反射性層の場合、ASTM E-810の再帰反射性シーティングの再帰反射係数の試験方法に準拠して測定した、観察角0.2°および照射角-4°における再帰反射性層の再帰反射係数は、通常約5カンデラ/ルクス/m<sup>2</sup>~約1500カンデラ/ルクス/m<sup>2</sup>である。キューブコーナーシートの場合、好ましくは再帰反射係数は、蛍光オレンジの場合少なくとも約200カンデラ/ルクス/m<sup>2</sup>であり、白色の場合少なくとも約550カンデラ/ルクス/m<sup>2</sup>である。

## 【0070】

ラップ製品、テープ、シール、ライセンスプレートシート、バリケードシート、バレルラップ、および標識シートの場合、物品をバレル、コーン、ポスト、道路、ライセンスプレート、バリケード、または標識の表面に固定するために、物品の反対側の面に感圧接着剤などが通常は適用される。他の用途では、衣服、靴、および個人用浮標用具に物品を接着したり、縫いつけたり、または溶接したり(例えば熱、高周波、超音波)することができる。

## 【0071】

可撓性物品は、巻き取り標識、旗、垂れ幕、および同様の可撓性が必要なその他の再帰反射性物品、例えば巻き取りシート、コーン巻き付けシート、ポスト巻き付けシート、バレル巻き付けシート、ライセンスプレートシート、バリケードシート、および標識シートなどの他の交通警告物品、乗り物用標示および乗り物用分割標示、舗道標示テープおよびシート、ならびに再帰反射性テープおよびシールへの使用に好適である。本発明の物品は、衣服、靴、建設作業区域用ベスト、救命胴衣、雨着、ロゴ、パッチ、販売促進用品、旅行鞄、ブリーフケース、ブックバッグ、バックパック、いかだ、ステッキ、かさ、動物の首輪、トラックの標示、トレーラーのカバー、およびカーテンを含む物品の種々の再帰反射性安全装置に有用である。

## 【実施例】

10

20

30

40

50

## 【0072】

実施例で使用される成分および材料の商品名、供給元、および供給元の所在地を、以下の表Ⅳに示す。

## 【0073】

## 【表4】

表Ⅳ

一般的説明

商品名

供給元（所在地）

硬質成分

脂防族湿気硬化性ポリウレタン 約2.8% NCO キシレン中固体分40%	「MC 75」 CA151HT	SIAポリマーズ（ニューハン プシャー州シーブルック）	10
線状ヒドロキシ末端ポリエステ ルポリウレタン	「モルタン（M o r t h a n） CA151HT」	ハンツマン・ポリウレタンズ (イリノイ州リングウッド)	
熱可塑性ポリウレタン	「エスタン（E s t a n e） 5706」	B Fグッドリッチ (オハイオ州クリーブランド)	
溶剤中のアクリルポリオール プロピレングリコールメチルエ ーテルアセテート、トルエン 中固体分60%	「パラロイド (P a r a l o i d) AU 6 0 8 S」	ローム・アンド・ハース・カン パニー (ペンシルバニア州フィ ラデルフィア)	20
100%固体分 アクリルポリオール	「パラロイド AU 1 1 6 4」 (Paraloid AU1164)	ローム・アンド・ハース・カン パニー (ペンシルバニア州フィ ラデルフィア)	
溶剤中のアクリルポリオール キシレン、プロピレングリコー ルメチルエーテルアセテート 中固体分60%	「G-キュア 867 PX 60」 (G-Cure 867PX60)	コグニス・コーポレーション (ペンシルバニア州アンプラー )	30
溶剤中の飽和ポリエステル 固体分65% プロピレングリコールモノメチ ルエーテルアセテート、キシレ ン	「デスマフェン (D e s m o p h e n) 651A-65」	バイエル・コーポレーション (ペンシルバニア州 ピッツバーグ)	

## 【0074】

## 【表5】

軟質成分

熱可塑性ポリウレタン	「エスタン5715」 および 「エスタン5778」	B F グッドリッチ (オハイオ州クリープランド)	
線状ヒドロキシ末端 ポリエステルポリウレタン	「モルタンCA118」 「モルタンCA237」 「モルタンCA328」 「モルタンCA139」	ハンツマン・ポリウレタンハン ツマン・ポリウレタンズ (イリノイ州リングウッド)	10
溶剤中の飽和 ポリエステルポリオール 酢酸n-ブチル中 固形分 80%	「デスマフェン670- 80」	バイエル・コーポレーション (ペンシルバニア州 ピッツバーグ)	
溶剤中の飽和 ポリエステルポリオール プロピレングリコールモノメチ ルエーテルアセテート 中 固形分 75%	「デスマフェンR221- 75」	バイエル・コーポレーション (ペンシルバニア州 ピッツバーグ)	20
溶剤中の熱可塑性脂肪族 ポリウレタン イソプロパノール、トルエン、 プロピレングリコールメチル エーテルアセテート 中 固形分 25%	「デスマラック (Desmolac) 4125」	バイエル・コーポレーション (ペンシルバニア州 ピッツバーグ)	
溶剤中の熱可塑性脂肪族 ポリウレタン キシレン、イソブタノール 中 固形分 40%	「デスマラック4340」	バイエル・コーポレーション (ペンシルバニア州 ピッツバーグ)	
溶剤中の脂肪族ポリウレタン イソプロパノール、トルエン 中 固形分 25%	「SU-26-248」	シュタールU S A (マサチュ セッソ州ピーボディー) (Stahl USA(Peabody, MA))	30
溶剤中の脂肪族ポリウレタン プロピレングリコールモノメチ ルエーテル中 固形分 27%	「QC4820」	S I A アドヒーシブズニューハ ンプシャー州シーブルック(SIA Adhesives, Inc.(Seabrook, NH))	

【0075】

【表6】  
架橋剤

脂肪族ポリイソシアネート 酢酸n-ブチル、キシレン 中固体分75%	「デスマジュール (Desmodur) N 75 BA/X」	バイエル・コーポレーション (ペンシルバニア州 ピッツバーグ)	
固体分100%脂肪族 ポリイソシアネート	「デスマジュールN 100」	バイエル・コーポレーション (ペンシルバニア州 ピッツバーグ)	
<u>その他の成分</u>			10
ポリエステル改質ヒドロキシ 官能性ポリジメチルシロキサン キシレン、ナフサ、シクロヘキ サノン、2-フェノキシエタノ ール中固体分25%	「BYK 370」	BYKケミーU.S.A. (コネチカット州 ウォーリングフォード)	
ポリジメチルシロキサン キシレン、イソブタノール 中固体分25% 紫外線吸収剤	「BYK 300」  「チヌビン (Tinuvin) 928」	BYKケミーU.S.A. (コネチカット州 ウォーリングフォード) チバ・ガイギー (ニューヨーク 州ホーソン) (Giba Geigy(Hawthorne, NY))	20
ヒンダードアミン光安定剤	「チヌビン 292」	チバ・ガイギー (ニューヨーク州ホーソン)	
ジブチルスズジラウレート触媒	「ダブコ (Dabco) T-12」	エア・プロダクツ・アンド・ ケミカルズ (ペンシルバニア州 アレンタウン) (Air Products and Chemicals, Inc. (Allentown, PA))	
PVCフィルム*	「KGC 193」	アキレスU.S.A. (ワシントン州 エベレット) (Achilles USA, Inc.(Everett, WA))	30
透明カレンダーPVCフィルム			
蛍光イエローカレンダー PVCフィルム	「KGT 193」	アキレスU.S.A. (ワシントン州 エベレット)	

【0076】

## 【表7】

インク

溶剤中の酢酸ビニルービニル アルコールー塩化ビニル ポリマーおよび顔料	「スコッチライト・プロセス ・カラー・シリーズ (S c o t c h l i t e P r o c e s s C o l o r S e r i e s ) 9 9 0 」	ミネソタ・マイニング・アンド ・マニュファクチャリング (「3M」) (ミネソタ州 セントポール) (Minnesota Mining and Manufacturing(St. Paul, MN))	10
溶剤中の塩化ビニルー酢酸 ビニルポリマーおよび顔料	「スコッチカル・スクリーン ・プリントイング・インク・ シリーズ (S c o t c h S c r e e n P r i n t i n g I n k S e r i e s ) 4 4 0 0 」	3M (ミネソタ州セントポール)	

\* 「K G C 193」PVCフィルムは、31重量%のフタル酸ジイソノニル(D I N P)可塑剤およびアジピン酸ジオクチル(D O A)可塑剤を可塑剤比5:1で含有する。「K G T 193」は、「K G C 193」同じ可塑剤と同じ比率で含有し、黄色蛍光染料も含有する。どちらのフィルムも厚さは10ミル(254μm)である。 20

## 【0077】

## 試験方法

## 積層体の作製

表V IおよびV I Iの実施例1~9および11の本発明のバリア層と、表V IおよびV I Iの実施例1B~9Bおよび11Bの対応する接合層を、ミネソタ・マイニング・アンド・マニュファクチャリング(「3M」)より商品名「スコッチパーP 0 8 6 0 1 9 7」(S c o t c h p a r P 0 8 6 0 1 9 7)で市販される未処理の厚さ0.00197インチ(50μm)のポリエステルフィルムの上に連続してコーティングした。各積層について、本発明のバリア組成物と接合層組成物の両方は、未乾燥時厚さ0.004インチ(102μm)でコーティングした。バリア組成物は、180°F(82)で2分間乾燥させた後、200°F(93)で2分間乾燥させ、その後で接合層を適用した。接合層組成物は200°F(93)で5分間乾燥させた。実施例12は、接合層は使用せずに同じ方法でコーティングした。室温(25)で7日間コンディショニングした後、接合層表面を「K G C 193」(透明PVC)(積層体1の場合)または蛍光イエロー(積層体2の場合)と接触させ、最高275°F(121)で90ポンド/線インチ(16kg/cm)の圧力を加えて熱積層した。ポリエステルライナーを剥離して、バリア側を露出させた。ライナーを取り外した積層体は、試験前に室温で2日間コンディショニングを行った。 30

## 【0078】

## 1. 耐汚染性試験

2枚の2インチ×4インチ(5cm×10cm)の「K G T 193」蛍光イエローPVCを、4インチ×6インチ(10cm×15cm)積層体1のバリア層側の上に置いた。この組立体は、トップダウンまたは外部耐汚染性を調べることを意図している。ボトムアップまたは内部耐汚染性を測定することを意図した積層体2の場合には、2枚の2インチ×4インチ(5cm×10cm)の「K G C 193」透明PVCを、4インチ×6インチ(10cm×15cm)の積層体2のバリア層上に置いた。 40

## 【0079】

これらの試料を、75°F(24)および圧力200psi(14bar)で48時間、ならびに140°F(60)で圧力は加えずに48時間の2組の条件で試験した。コンディショニング後、透明ビニルフィルムを有する組立体部分について、蛍光イエローが透明ビニルフィルムに移行することによって生じる汚染を調べた。各場合で、未処理透明PVCをコーティングしていない蛍光イエローPVCと接触させた対照試料についても試験した。両方の実験用積層体、および対照試料について、各組の条件後に透明ビニルフィルムの外観を記録することによって主観的に評価を行った。また、積層体および対照試料は、テネシー州メンフィスのインターナショナル・ペーパー(International Paper(Memphis, TN))より商品名「コピープラス」(Copy Plus)で市販される標準的な白色20/50ポンド(9/22kg)コピー用紙上に透明ビニル部分の端部をテープで留め、バージニア州レストンのハンター・アソシエート・ラボラトリ(Hunter Associate Laboratory Inc.(Reston, VA)より商品名「ハンターラボ・ラボスキャンII」(Hunter lab Labscan II)で市販される測色計で色の変化を測定した。「ハンターラボ・ラボスキャンII」(Hunter lab Labscan II)の操作条件は、D65照射および観測角2°であり、CIE Y、xおよびyの座標で記録した。CIE 1931色度図(Chromaticity Diagram)は、色空間における色を規定するデカルト座標を使用する(CIE=国際照明委員会(Commission Internationale d'Eclairage, the International Commission on Illumination))。CIE 1931色度図(Chromaticity Diagram)によると、x座標およびy座標には、彩度および色相がプロットされる。色の変化は、試験前と試験後の試料(前述のように蛍光イエローPVCと接触させ、コンディショニングを行った)の座標間距離を計算することによって求めた。

#### 【0080】

##### 2. インク付着性

3Mより商品名「スコッチライト・プロセス・カラー・シリーズ990」(Scotchlite Process Color Series 990)(レッド990-12およびブラック990-5)および「スコッチカル・スクリーン・プリンティング・インク・シリーズ4400」(Scotchcal Screen Printing Ink Series 4400)(レッド4400-12およびブラック4400-05)で市販されるインクを、硬化した本発明のバリアコーティングを有する積層体1の表面上に厚さ3ミル(75μm)でコーティングした。これらのインクは、室温(75°F/25)で少なくとも48時間乾燥させた。次に、インクがコーティングされた面に、鋭いカミソリの刃で網目状に刻み目を付けた。平行方向および垂直方向の刻み目の間隔は約1/8インチ(3mm)であった。3Mより商品名「3Mフィラメント・テープ898」(3M Filament Tape 898)で市販されるテープの1インチ×6インチ(2.5cm×15cm)を、刻み目を付けたインクコーティング面に繰り返し接触させ、5~10秒ごとに1回の割合で1平方インチ(2.54cm<sup>2</sup>)部分を素早く接着させた後に素早く引きはがした。「合格」は、インク画像が読み取り可能な状態でテープ上に50%未満が存在未満のインクが存在することを意味する。しかし好ましくは、10%未満のインクがテープ上に存在する。

#### 【0081】

##### 3. 表面滑り

2枚の積層体1を、バリアコーティングされた面が互いに接触するようにして4インチ(10cm)の部分を重ねた。4ポンド(1.8kg)の重りを重なり部分に載せた。次に、重なり部分と平行に末端部を引っ張って、これらを引き離した。「合格」は、コーティングされた試料を容易にすべらせて引き離すことができ、フィルムは平坦であり歪みがない状態に維持される性質を意味する。

#### 【0082】

10

20

30

40

50

#### 4. 可撓性

積層体1を25°で折り曲げた。「可撓性」は、組成物に亀裂が確認できることを意味する。

##### 【0083】

一部の実施例については、-20°CにおけるISO 4675、7500サイクル後にわずかな(タイプ1)表面亀裂(Type A)を示すISO 7854、50回の60°C洗浄サイクルと50°C乾燥を実施した後で、破壊されずに50%を超える透過率を示すISO 6330についても試験した。

##### 【0084】

バリア組成物および接合組成物の調製

10

一般に、バリア層および接合層の組成物の調製に使用したすべての成分は溶剤溶液に調製した。いくつかの成分は、表IVに示されるようにあらかじめ溶剤に溶解させたものを供給元より入手した。他の成分は最初に、表Vの第2列に示される成分の所定量を、それぞれ第4列および第5列に示される量のMEKおよびトルエンに溶解させて溶液を調製した。固体成分の量は、溶液中の%固形分に対応している。

##### 【0085】

##### 【表8】

表V - 出発溶液

溶液番号	名称	固形分重量%	MEK重量%	トルエン重量%
1	モルタンCA237	18.0%	65.6%	16.4%
2	モルタンCA328	21.0%	63.2%	15.8%
3	エスタン5715 (Estane 5715)	33.0%	53.6%	13.4%
4	モルタンCA151	26.0%	59.2%	14.8%
5	エスタン5706	20.0%	64.0%	16.0%
6	チヌビン928	16.0%	67.2%	16.8%
7	チヌビン292	16.0%	67.2%	16.8%
8	モルタンCA118	19.0%	64.8%	16.2%
9	モルタンCA139	19.0%	64.8%	16.2%
10	エスタン5778	30.0%	56.0%	14.0%

20

30

##### 【0086】

40

本発明のバリア組成物の実施例1～実施例12、ならびに対応する接合層組成物1B～9Bおよび11Bを、表IVの成分と表Vの溶液を以下の表VIに示すように混合して調製した。実施例1～2および4は、硬質成分としての熱可塑性ポリウレタンとヒドロキシ官能性アクリルポリマーの混合物と、熱可塑性ポリウレタン軟質成分の組み合わせを示している。実施例3は、硬質成分としてのヒドロキシ官能性アクリルポリマーと湿気硬化性ポリウレタンの混合物と、軟質成分としての熱可塑性ポリウレタンとを使用している。実施例5は、単独の硬質成分としてのヒドロキシ官能性アクリルポリマーと、熱可塑性ポリウレタン軟質成分の組み合わせを示している。実施例6は、硬質成分としてのポリエステルポリオールと熱可塑性ポリウレタン軟質成分の組み合わせを使用している。実施例6は、ポリエステルポリオールおよび熱可塑性ポリウレタンの2種類の別の軟質成分も含んで

50

いる。実施例 7 は、軟質成分としての熱可塑性ポリウレタンとポリマー・ポリオールの混合物と、硬質成分としてのヒドロキシ官能性アクリルポリマーの組み合わせを使用している。実施例 8 でも、軟質成分として熱可塑性ポリウレタンとポリマー・ポリオールの混合物を使用している。しかし実施例 8 では、ヒドロキシ官能性アクリルポリマーと熱可塑性ポリウレタンの混合物を硬質成分として使用している。実施例 9 では、湿気硬化性ポリウレタンを硬質成分として使用し、熱可塑性ポリウレタンを軟質成分として使用している。実施例 10 および 11 は非反応性組成物を示している。実施例 10 および 11 の硬質成分と軟質成分の両方は、イソシアネート架橋剤を含有しない熱可塑性ポリウレタンである。実施例 10 は、任意の接合層組成物と併用することができる。実施例 12 は、ポリエステルポリオールを硬質成分として使用し、非反応性熱可塑性ポリウレタン混合物を軟質成分として使用している。実施例 12 は、接合層を使用せずにフィルム（例えばビニルフィルム）に熱積層した熱可塑性バリア層である。10

【 0 0 8 7 】

【表9】

成分	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
「モルタノCA237」(S1)	74.15	74.14					55.17	50.31			77.2	
「モルタノCA328」(S2)			84.19									
「エスタン5715」(S3)		77.14		84.51	20.58				79.51	60.00		
「デスマフエン651A-65」					12.54	12.41	11.32				15.00	
「デスマフエンR221-75」					7.24							
「モルタノCA151」(S4)	20.36	20.36	9.52				15.55			22.8		
「SU-26248」					41.50						67.24	
「エスタン5706」(S5)												
「MC75」		14.34										
「パラロイドAU608S」	2.86	2.86	5.13	13.11			14.78	6.74				
「G-キュア867PX60」			6.15									
「デスマジュールN75BA/X」	1.68	1.68	2.37	1.16	2.38	1.18	14.59	13.30			20.32	
「BYK370」	0.13	0.13%					0.42	0.38				
「チヌビン928」(S6)	0.55	0.55				1.98	1.32	1.20			1.97	

【0088】

【表10】

接合層組成物		1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	8B	9B	10B	11B	12B
成分		99.92											
「モルタノCA1118」(S8)		99.92											
「モルタノCA139」(S9)		99.92											
「エスタン5778」(S10)		99.88											
「デスマラック4125」													
「デスマラック4340」													
「SU-26248」													
「デスマジュールN75BA/X」													
「BYK370」		0.08	0.08	0.12									
「チヌビニン9281」(S6)													
「チヌビニン2921」(S7)													

(括弧内は表Vの溶渡番号)

【0089】

【表 1 1】

成分	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
「モルタンCA237」	61.29	61.28					24.71	24.71			70.00	
「モルタンCA328」			73.36									
「エスタン5715」		69.44		74.29	16.32				76.20	60.00		
「デスマフェン651A-65」					19.59	24.71	24.71					11.85
「デスマフェンR221-75」						13.05						
「モルタンCA151」	24.31	24.31		10.27				11.03			30.00	
「SU-26-248」					23.94							53.12
「エスタン5706」										40.00		
「MC75」		15.65								23.80		
「バラロイドAU608S」	7.88	7.87		12.76	20.95		22.06	11.03				
「G-キュア867PX60」			10.06									
「デスマジュールN75BA/X」	5.77	5.78	4.85	3.61	4.76	25.57	27.22	27.22				16.05
「BYK370」	0.15	0.15					0.26	0.26				
「チヌビン928」	0.40	0.41					.76	0.53	0.53			1.56
「チヌビン292」	0.20	0.20					.76	0.53	0.53			1.56
「デスマラック4340」												15.87

表V.II-%固形分

【表 1 2】

接合層組成物	成分	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	8B	9B	10B	11B	12B
「モルタンCA118」	99.90				100.00								
「モルタンCA139」(Morthane CA139)	99.90												
「エスタン5778」		99.90			100.00					100.0			
「デスマラック4125」										0			
「デスマラック4340」										100.00			
「SU-26248」										18.35			
「デスマジュールN75BA/X」										73.39			
「BYK370」	0.10	0.10	0.10							6.88			
「チヌビン928」										0.75			
「チヌビン292」										0.75			

【0091】

10

20

30

40

50

前述の耐汚染性試験に従って実施例 1 の試験を行った。コーティングしていない PVC を使用した対照試料と比較して、実施例 1 の改良された耐汚染性を以下の表 V I I I に示す。

### 【0092】

#### 【表 13】

表 V I I I - 耐汚染性

試験条件	積層体番号	x y シフト	透明 PVC 上の汚染の外観
75° F、200psi、48時間	対照試料	0.0843	黄色
75° F、200psi、48時間	積層体 1	0.0000	検出されず
140° F、接触、48時間	対照試料	0.1697	黄色
140° F、接触、48時間	積層体 1	0.0295	非常に薄い黄色
140° F、接触、48時間	対照試料	0.1514	黄色
140° F、接触、48時間	積層体 2	0.0136	非常に薄い黄色

### 【0093】

実施例 2 ~ 9 および 11 について同様の方法で試験すると、外観を基準にして対照試料と比較した場合に実質的に改良された耐汚染性を示すことが分かった。実施例 10 は、75° F における耐汚染性試験に合格すると思われる (< 0.05 の x y シフト)。実施例 12 について 75° F における耐汚染性試験を実施すると、この試験に合格したことが分かった (< 0.05 の x y シフト)。

### 【0094】

#### インク付着試験結果

実施例 1 ~ 6、11、および 12 について、前述のインク付着試験に従って試験を行った。それぞれの場合で、テープ上にインクは残留しなかった。実施例 7 ~ 8 についてもブラックの「3Mスコッチカル・スクリーン・プリンティング・インク・シリーズ 4400」とブラックの「スコッチライト・プロセス・カラー・シリーズ 990」を使用して、前述のインク付着性を試験した。これらのブラックインクのそれぞれについて、10%未満のインクがテープ上に見られた。実施例 10 はインク付着試験に合格すると思われる。比較例 A および比較例 B についても、実施例 7 ~ 8 と同じ方法で試験を行った。比較例 A は、可塑化 PVC 基材とポリウレタンコーティングとを有する市販の物品である。比較例 A のコーティング組成物は、ヒドロキシ官能性アクリルポリマーと、ポリエステルポリオールと、脂肪族ポリイソシアネートと、触媒との反応生成物である。比較例 B は、フーリエ変換赤外 (FTIR) 分析によると競合する市販製品であり、可塑化 PVC 基材とウレタン・アクリルコーティングとを有する物品である。比較例 A と比較例 B はどちらも、ブラックの「スコッチライト・プロセス・カラー・シリーズ 990」を使用した場合に 10%を超えるインクがテープ上に残留し、ブラックの「3Mスコッチカル・スクリーン・プリンティング・インク・シリーズ 4400」を使用した場合に 50%を超えるインクがテープ上に残留した。本発明の組成物が印刷適性と耐汚染性を兼ね備えるという独特の性質は、これらの組成物の選択的溶解性に起因すると考えられる。以下の表 IX は、前述の定義の溶解性に関して、本発明のコーティングを前述の比較例と比較している。実施例 1 および 3 は積層体 1 を使用しており、対照試料はコーティングしていない「KGC-193」透明ビニルフィルムである。比較例 A は異なる可塑化 PVC 基材を使用しており、比較例 B は未確認の可塑化 PVC ビニル基材を使用しているが、表面のコーティングの溶解性に関しては基材の違いに有意差はないと考えられる。表 IX は、本発明の実施態様の組成物がアセトン、MEK、MIBK、シクロヘキサン、PMA、酢酸エチル、および PM に対して可溶性であり、一方比較例 A および B はこれらの溶剤に対して不溶性であることを示している。比較例のインク付着性が低いのは、これらの溶剤に対して不溶性であるこ

10

20

30

40

50

とから明らかなように組成物の架橋度が高いことに起因すると思われる。

### 【0095】

#### 【表14】

表IX-硬化したコーティングの溶解性

	対照試料	実施例1	実施例3	比較例A	比較例B
アセトン	○	○	○	×	×
MEK	○	○	○	×	×
MIBK	○	○	○	×	×
シクロヘキサン	○	○	○	×	×
THF	○	○	○	○	○
PMA	○	○	○	×	×
酢酸エチル	○	○	○	×	×
PM	×	○	○	×	×
エタノール	×	×	×	×	×
イソプロパノール	×	×	×	×	×
トルエン	△	×	×	×	×
キシレン	△	×	×	×	×
ケロシン	×	×	×	×	×
ガソリン	×	×	×	×	×
ミネラルスピリット	×	×	×	×	×

10

○ = 可溶性

× = 不溶性

= 膨潤するが傷は生じない

### 【0096】

#### 表面滑り試験結果

実施例10を除く本発明のすべての試料について、前述の表面滑り試験に従って試験を行うと、合格であることが分かった。これとは対照的に、コーティングしていないPVCフィルムはこれと同じ方法で試験を行うと、引き延ばされて変形することが分かった。わずかに異なる方法で評価を行ったが、実施例10も良好な表面滑りを示した。

### 【0097】

30

#### 可撓性試験結果

実施例10を除く本発明のすべての試料について、前述の可塑性試験に従って試験を行うと、合格であることが分かった。実施例1~3および6については、-20におけるISO 4675、7500サイクル後にわずかな(タイプA)表面亀裂(Type A)を示すISO 7854、50回の60洗浄サイクルと50乾燥を実施した後で、破壊されずに50%を超える透過率を示すISO 6330も試験すると、これらに合格することが分かった。わずかに異なる方法で評価を行ったが、実施例10も良好な可撓性を示した。

### 【0098】

#### 自立フィルムの実施例

40

実施例12を使用して、本発明のバリア組成物をポリエステルライナー上にコーティングし、組成物を硬化させ、続いて硬化組成物をライナーから剥離することによって、自立フィルムを作製した。実施例1~9および11も同様の方法で自立フィルムにすることが可能であった。実施例1~9および11からは、前述の対応する接合層1B~9Bおよび11Bをさらに含む自立フィルムを作製した。硬化したフィルム組成物は、ライナーから剥離した後の接合層を含まない全体の厚さが約10μmであり、ライナーから剥離した後の接合層を含む全体の厚さは0.75ミル(19μm)であった。

### 【0099】

実施例1~3および6~7の0.75ミル(19μm)のフィルムについて、ASTM D-412に準拠して試験を行った。それぞれの場合で、本発明のフィルムは伸びが約

50

200%であり引張強さが約4000psi(28MPa)となった。

【0100】

バリア層と接合層の両方を有する本発明のフィルムの透明性も試験した。実施例1~6および8のそれぞれを再帰反射体上に置き、ASTM E-810に準拠して残留輝度を測定した。各フィルムは透過率が約90%であることが分かった。

【0101】

接合層を使用しない直接コーティング

実施例6~7(バリアコーティングのみ)を、前述のポリエステルライナーで支持したKGC-193ビニルフィルム上に未乾燥時コーティング厚さ4ミル(100μm)で直接コーティングした。これらの実施例は、コーティング方法によっては接合層の使用が必須でないことを示している。

---

フロントページの続き

(72)発明者 チェスター・エイ・ベーコン・ジュニア

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3  
3 4 2 7

審査官 加藤 浩

(56)参考文献 特開平 11-309941 (JP, A)

特開 2000-301827 (JP, A)

特開昭 61-019618 (JP, A)

特開昭 61-174219 (JP, A)

特開平 10-044587 (JP, A)

特開 2000-095832 (JP, A)

特開 2000-202975 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00-43/00