

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5792012号

(P5792012)

(45) 発行日 平成27年10月7日 (2015. 10. 7)

(24) 登録日 平成27年8月14日 (2015. 8. 14)

(51) Int. Cl.

F I

B 3 2 B 27/30 (2006. 01)

B 3 2 B 27/30 1 O 1

B 3 2 B 27/22 (2006. 01)

B 3 2 B 27/22

A 4 1 D 27/08 (2006. 01)

A 4 1 D 27/08 C

B 4 1 M 5/00 (2006. 01)

B 4 1 M 5/00 B

B 4 1 M 5/50 (2006. 01)

C O 9 J 7/02 Z

請求項の数 5 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-209652 (P2011-209652)

(22) 出願日 平成23年9月26日 (2011. 9. 26)

(65) 公開番号 特開2013-71257 (P2013-71257A)

(43) 公開日 平成25年4月22日 (2013. 4. 22)

審査請求日 平成26年5月27日 (2014. 5. 27)

(73) 特許権者 000005061

バンドー化学株式会社

兵庫県神戸市中央区港島南町4丁目6番6号

(74) 代理人 110000914

特許業務法人 安富国際特許事務所

(72) 発明者 星野 真理子

神戸市中央区港島南町4丁目6番6号 バンドー化学株式会社内

(72) 発明者 谷口 仁

神戸市中央区港島南町4丁目6番6号 バンドー化学株式会社内

審査官 山本 昌広

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マーキングフィルム用積層体、及び、衣料用マーキングフィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

塩化ビニル系樹脂組成物からなる基材と前記基材の片側に積層された接着剤層とを備えたマーキングフィルム用積層体であって、

前記塩化ビニル系樹脂組成物は、平均重合度 1 0 0 0 ~ 1 5 0 0 のポリ塩化ビニル樹脂と、分子量 1 0 0 0 ~ 3 0 0 0 のポリエステル系可塑剤とを含み、

前記ポリエステル系可塑剤の配合量は、前記ポリ塩化ビニル樹脂 1 0 0 重量部に対して、3 0 ~ 6 0 重量部であり、

前記接着剤層は、軟化温度が 1 0 0 ~ 1 6 0 のホットメルト接着剤からなり、

溶剤系顔料インクを用いて印刷される衣料用マーキングフィルムに用いられることを特徴とするマーキングフィルム用積層体。

【請求項 2】

前記塩化ビニル系樹脂組成物は、粉末状の熱安定剤を含有し、前記熱安定剤の配合量は、前記ポリ塩化ビニル樹脂 1 0 0 重量部に対して、0 . 5 ~ 5 重量部であることを特徴とする請求項 1 に記載のマーキングフィルム用積層体。

【請求項 3】

前記接着剤層の基材側と反対側に積層されたセパレータ層を備えた請求項 1 又は 2 に記載のマーキングフィルム用積層体。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のマーキングフィルム用積層体の基材の接着剤層側と反対

側の面に、溶剤系顔料インクを用いて印刷された印刷層が形成されたことを特徴とする衣料用マーキングフィルム。

【請求項 5】

前記印刷がインクジェット印刷である請求項 4 に記載の衣料用マーキングフィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、マーキングフィルム用積層体、及び、このマーキングフィルム用積層体に印刷層を形成した衣料用マーキングフィルムに関する。

【背景技術】

10

【0002】

T シャツやトレーナーなどの衣料品では、所定の文字やデザインを表示し、装飾することが一般的に行われている。

このように衣料品を装飾する方法としては、単色のマーキングフィルムをカッティングした後、衣料品に貼り付け、マーキングフィルム自体の色により文字やデザインを表示する方法や、予めインクジェットプリンター等で文字や図柄をマーキングフィルムに印刷しておき、この印刷されたマーキングフィルムをカッティングした後、衣料品に貼り付ける方法が行われている。

特に最近では、多色表示を簡単に行うことができる点から後者の方法への要望が高く、印刷可能な衣料用マーキングフィルムが求められている。

20

【0003】

一方、一般にマーキングフィルムと称される製品（衣料用に限定されない）を構成する基材としては、塩化ビニル樹脂からなるものが知られている（例えば、特許文献 1、2 参照）。しかしながら、塩化ビニル樹脂からなる基材を有するマーキングフィルムに印刷により文字や図柄を付与しようとした場合、インクの吸収力が悪く、印刷時の印刷性（発色性）が悪かった。また、洗濯時やドライクリーニング時に色落ちが発生したり、マーキングフィルムの剥がれや破損が発生したりすることがあった。更に、衣料用のマーキングフィルムでは、人体の動きによって使用時に引き伸ばされることがあるが、その際の復元性も従来は十分に確保されていなかった。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開平 6 - 3 2 2 2 0 5 号公報

【特許文献 2】特開平 7 - 1 2 6 4 6 5 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

このように、従来の塩化ビニル樹脂からなる基材を備えたマーキングフィルムは、衣料用マーキングフィルムとして使用した場合には、印刷性、耐洗濯性や耐ドライクリーニング性、洗濯時やドライクリーニング時の色落ち性、更に伸縮復元性の点で十分に満足できるものではなかった。

40

【0006】

そこで、本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ね、その結果、塩化ビニル系樹脂組成物からなる基材と上記基材の片側に積層された接着剤層とを備えたマーキングフィルム用積層体において、塩化ビニル系樹脂組成物として、特定のポリ塩化ビニル樹脂と特定の可塑剤とを所定量で含有する塩化ビニル系樹脂組成物を用いることにより、印刷性及び伸縮復元性に優れるとともに、洗濯時やドライクリーニング時に色落ちや風合いの劣化が発生しないマーキングフィルム用積層体となることを見出し、本発明を完成した。

【課題を解決するための手段】

【0007】

50

本発明のマーキングフィルム用積層体は、塩化ビニル系樹脂組成物からなる基材と上記基材の片側に積層された接着剤層とを備えたマーキングフィルム用積層体であって、上記塩化ビニル系樹脂組成物は、平均重合度1000～1500のポリ塩化ビニル樹脂と、分子量1000～3000のポリエステル系可塑剤とを含み、上記ポリエステル系可塑剤の配合量は、上記ポリ塩化ビニル樹脂100重量部に対して、30～60重量部であり、溶剤系顔料インクを用いて印刷される衣料用マーキングフィルムに用いられることを特徴とする。

【0008】

本発明のマーキングフィルム用積層体において、上記接着剤層は、軟化温度100～160のホットメルト接着剤からなることが好ましい。 10

【0009】

本発明のマーキングフィルム用積層体は、上記接着剤層の基材側と反対側に積層されたセパレータ層を備えることが好ましい。

【0010】

本発明の衣料用マーキングフィルムは、本発明のマーキングフィルム用積層体の基材の接着剤層側と反対側の面に、溶剤系顔料インクを用いて印刷された印刷層が形成されたことを特徴とする。

【0011】

本発明の衣料用マーキングフィルムは、上記印刷がインクジェット印刷であることが好ましい。 20

【発明の効果】

【0012】

本発明のマーキングフィルム用積層体は、特定の組成の塩化ビニル系樹脂組成物からなる基材を備えているため、伸縮復元性及び印刷性に優れ、溶剤系顔料インクを用いて印刷層を形成した際に、洗濯時及びドライクリーニング時に色落ちがないとともに、フィルムの剥がれや破損がなく風合いが劣化しない（耐洗濯性及び耐ドライクリーニング性に優れる）マーキングフィルムを提供することができるため、衣料品に貼付して使用する衣料用マーキングフィルムに極めて好適なマーキングフィルム用積層体である。

また、本発明の衣料用マーキングフィルムは、本発明のマーキングフィルム用積層体に溶剤系顔料インクを用いて印刷された印刷層が形成されているため、衣料品に貼付して使用するマーキングフィルムとして極めて好適である。 30

なお、本発明において、洗濯とは、水（又はお湯）を溶剤に用いて行う衣類の洗浄をいい、ドライクリーニングとは、石油系溶剤又は塩素系溶剤を溶剤に用いて行う衣類の洗浄をいう。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】図1は、本発明のマーキングフィルム用積層体の一例を模式的に示す断面図である。

【図2】図2は、本発明の衣料用マーキングフィルムの一例を模式的に示す断面図である。 40

【図3】図3は、洗濯時及びドライクリーニング時の色落ちの度合いを評価するための色見本である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、まずは、本発明のマーキングフィルム用積層体について図面を参照しながら説明する。

本発明のマーキングフィルム用積層体は、塩化ビニル系樹脂組成物からなる基材と上記基材の片側に積層された接着剤層とを備えたマーキングフィルム用積層体であって、上記塩化ビニル系樹脂組成物は、平均重合度1000～1500のポリ塩化ビニル樹脂と 50

、分子量 1 0 0 0 ~ 3 0 0 0 のポリエステル系可塑剤とを含み、
上記ポリエステル系可塑剤の配合量は、上記ポリ塩化ビニル樹脂 1 0 0 重量部に対して、
3 0 ~ 6 0 重量部であり、
溶剤系顔料インクを用いて印刷される衣料用マーキングフィルムに用いられる
ことを特徴とする。

【 0 0 1 5 】

図 1 は、本発明のマーキングフィルム用積層体の一例を模式的に示す断面図である。
図 1 に示す例のように、マーキングフィルム用積層体 1 0 は、塩化ビニル系樹脂組成物からなる基材 1 1 の片側に、接着剤層 1 2 が積層され、さらに、接着剤層 1 2 の基材 1 1 と反対側にはセパレータ層 1 3 が積層されている。

10

ここで、基材 1 1 を構成する塩化ビニル系樹脂組成物は、少なくともポリ塩化ビニル樹脂と、ポリエステル系可塑剤とを含むものである。

【 0 0 1 6 】

上記ポリ塩化ビニル樹脂は、その平均重合度が 1 0 0 0 ~ 1 5 0 0 である。
ポリ塩化ビニル樹脂の平均重合度が 1 0 0 0 未満では、マーキングフィルム用積層体の伸縮復元性が不十分となる。一方、本発明のマーキングフィルム用積層体は、通常、印刷層を形成した後、裁断（カッティング）を行い衣料用マーキングフィルムとするが、ポリ塩化ビニル樹脂の平均重合度が 1 5 0 0 を超えると、このカッティング性が大きく低下することとなる。

【 0 0 1 7 】

20

本明細書において、ポリ塩化ビニル樹脂の平均重合度は、J I S K 6 7 2 1 「塩化ビニル樹脂試験方法」に準拠して測定した平均重合度を意味する。

上記ポリ塩化ビニル樹脂としては、例えば、塩化ビニルの単独重合体、塩化ビニルとこれと共重合可能な他の単量体との共重合体等が挙げられる。

上記共重合可能な他の単量体としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル、エチレン、プロピレン、スチレン等のオレフィン、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル等の（メタ）アクリル酸エステル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジエチル等のマレイン酸ジエステル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジエチル等のフマル酸ジエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

30

上記共重合可能な他の単量体の共重合体における含有量は、通常、5 0 重量 % 以下であり、好ましくは 1 0 重量 % 以下である。

【 0 0 1 8 】

上記ポリエステル系可塑剤は、その分子量が 1 0 0 0 ~ 3 0 0 0 である。
ポリエステル系可塑剤の分子量が 1 0 0 0 未満では、一旦伸ばした際に復元しにくいいため伸縮復元性に乏しく、洗濯時及びドライクリーニング時に、衣料用マーキングフィルムの剥がれや破損が生じたり、色落ちが生じたりすることとなる。また、ドライクリーニング時に、ポリエステル系可塑剤が溶出し、衣料用マーキングフィルムの柔軟性が低下することがある。

40

一方、ポリエステル系可塑剤の分子量が 3 0 0 0 を超えると、そもそも伸びにくいいため伸縮復元性に乏しく、また、可塑化効率が低いため柔軟性、流動性に劣り、加工性が悪くなる。また、印刷時の印刷性も低下することとなる。

【 0 0 1 9 】

本明細書において、ポリエステル系可塑剤の分子量は数平均分子量であり、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフ）測定によるポリスチレン換算の測定値である。

上記 GPC 測定方法は定法に従って行われる。測定対象となるポリエステル系可塑剤の希薄テトラヒドロフラン溶液を調製し、流量条件 0 . 6 m l / m i n で東ソー社製 GPC 測定装置「HLC - 8 2 2 0 GPC」を用いて測定する。カラムには、昭和電工社製「KF

50

606M」と「KF603」を使用した。

【0020】

上記ポリエステル系可塑剤としては、上記ポリ塩化ビニル樹脂と相溶性を有するものであれば特に限定されず、例えば、フタル酸のポリエチレングリコールジエステル、ポリプロピレングリコールジエステル、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールジエステル等のポリアルキレングリコールジエステル、アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族二塩基酸のポリエチレングリコールジエステル、ポリプロピレングリコールジエステル、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールジエステル等のポリアルキレングリコールジエステル等が挙げられる。

なかでも、優れた印刷適性、接着物性、寸法安定性が得られる点から、脂肪族二塩基酸のポリアルキレングリコールジエステルを使用することが好ましく、アジピン酸のポリアルキレングリコールジエステルを使用することが特に好ましい。これらのポリエステル系可塑剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

【0021】

上記ポリエステル系可塑剤の配合量は、上記ポリ塩化ビニル樹脂100重量部に対して、30～60重量部である。

上記配合量が30重量部未満では、マーキングフィルム用積層体の収縮復元性が低下するとともに、印刷時の印刷性が低下することとなる。また、柔軟性にも劣ることとなる。一方、上記配合量が60重量部を超えると、洗濯時に衣料用マーキングフィルムの剥がれや破損が生じたり、洗濯時及びドライクリーニング時に色落ちが生じたりする傾向にある。また、印刷時の印刷性に劣ることとなる。さらに、一旦伸ばした際に復元しにくくなるため伸縮復元性にも劣ることとなる。

20

【0022】

上記塩化ビニル系樹脂組成物は、更に安定剤を含有することが好ましい。

上記安定剤としては、例えば、脂肪酸カルシウム、脂肪酸亜鉛、脂肪酸バリウム等の金属石ケン、ハイドロタルサイト、 β -ジケトン化合物、グリシジルメタクリレートとメタクリル酸メチルの共重合体（例えば、日本油脂社製：ファルパック50MP）等を挙げることができる。上記金属石ケンの脂肪酸成分としては、例えば、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、リシノール酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛、リシノール酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ラウリン酸バリウム、ステアリン酸バリウム、リシノール酸バリウム等を挙げることができる。また、上記安定剤としては、エポキシ系安定剤、バリウム系安定剤、カルシウム系安定剤、スズ系安定剤、亜鉛系安定剤、カルシウム-亜鉛系（Ca-Zn系）やバリウム-亜鉛系（Ba-Zn系）等の複合安定剤等も使用することができる。

30

これらの安定剤は、単独で用いても良いし、2種以上併用しても良い。

上記安定剤は、液状の安定剤よりも粉末状の安定剤のほうが好ましい。洗濯時やドライクリーニング時に溶出しにくいからである。また、液状の安定剤は、ブリードして印刷時の印刷性を阻害するおそれがある。

【0023】

また、上記安定剤の配合量は、ポリ塩化ビニル樹脂100重量部に対して、0.5～5重量部が好ましい。

40

0.5重量部未満では、熱安定剤としての効果を充分に享受することができないことがあり、5重量部を超えると、加工時にプレートアウトすることがあるからである。

【0024】

上記塩化ビニル系樹脂組成物は、必要に応じて、ポリ塩化ビニル樹脂に一般的に使用される着色剤を配合してもよい。

上記着色剤としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、カーボンブラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルロオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンプール、デュポンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、これらの混合物等が挙げられる。

50

上記配合することで、着色されたマーキングフィルム用積層体となる。

【0025】

上記塩化ビニル系樹脂組成物には、必要に応じて、ポリ塩化ビニル樹脂に一般的に使用される滑剤、改質剤、充填剤、希釈剤、発泡剤等の添加剤を配合してもよい。

【0026】

上記基材の厚さは特に限定されないが、50～100 μmが好ましい。

基材の厚さが50 μm未満では、基材にコシがなく作業性が悪くなることがある。また、インクの吸収性が低く、印刷時の印刷性に劣ることがある。

一方、基材の厚さが100 μmを超えると、基材の柔軟性が不足し、衣料品に貼り付けたときにマーキングフィルムにごわつきが生じることがある。

10

【0027】

接着剤層12を構成する接着剤は特に限定されず、従来、マーキングフィルムの分野で使用されている接着剤を使用することができ、溶剤型であっても、エマルジョン型やホットメルト型等の無溶剤型であっても良いがホットメルト接着剤が好ましい。

本発明のマーキングフィルム用積層体は、後述するように、基材上に印刷層を形成した後、カッティング、熱圧着との工程を経て衣料品に貼り付けられることとなるが、これらの工程、特に、カッティング工程を行うのにホットメルト接着剤が好適だからである。

【0028】

上記ホットメルト接着剤としては、衣料品に接着することができるものであれば特に限定されず、例えば、熱可塑性ポリウレタン、スチレン/イソプレンプロック共重合体、スチレン/ブタジエンプロック共重合体、スチレン/エチレン/ブチレンプロック共重合体、エチレン/酢酸ビニル熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

20

上記ホットメルト接着剤は、その軟化温度が100～160 であることが好ましい。

上記ホットメルト接着剤の軟化温度が100 未満では、使用時に剥がれやベタつきが生じる可能性があり、一方、160 を超えると、熱圧着の温度を160 以上とする必要があり、その場合、基材や印刷層が熱劣化するおそれがあるからである。

また、上記接着剤は、通常接着剤に配合される各種添加剤（安定剤、可塑剤、軟化剤、染料、顔料等）を含有するものであってもよい。

【0029】

上記接着剤層の厚さは特に限定されないが、20～60 μmが好ましい。

30

接着剤層の厚さが20 μm未満では、接着力が不足する場合がある。一方、60 μmを超えると衣料用マーキングフィルムを衣料品に貼付した際にごわつきが生じることがあり、また、経済的にも不利である。

【0030】

上記セパレータ層13としては、特に限定されず、従来公知のものを使用することができ、環境面から、シリコン樹脂で処理したポリプロピレン等のフィルム等を好適に用いることができる。

なお、上記セパレータ層は、本発明のマーキングフィルム用積層体においては必ずしも積層されていなくてもよい。

【0031】

40

上記マーキングフィルム用積層体は、ヘキサン浸漬時の重量減少率が10重量%以下であることが好ましい。上記重量現象率が10重量%以下であると、上記マーキングフィルム用積層体を用いた衣料用マーキングフィルムにおいて、洗濯時及びドライクリーニング時の色落ちを回避することができる。また、上記受領減少率が10重量%以下であると、印刷時の印刷性にも優れるのに対し、10重量%を超えると、経時的に印刷性が劣化し、長期間保管した後の印刷性に劣ることがある。

本発明のマーキングフィルム用積層体において、ヘキサン浸漬時の重量減少率は、下記の方法を用いて測定した値である。

即ち、予め重量を測定しておいたマーキングフィルム用積層体をヘキサン中に浸漬し、40 で12時間放置した後取り出し、60 で12時間乾燥させ、その後、マーキングフ

50

フィルム用積層体の重量を測定し、浸漬前の重量に対する減少重量の比率を百分率で算出した値である。

【0032】

上記マーキングフィルム用積層体は、50%モジュラスが10N/10mm以上であることが好ましい。

50%モジュラスが上記範囲にある場合、マーキングフィルム用積層体の伸縮復元性がより優れる傾向にあるからである。上記50%モジュラスは、JIS K 6732に準拠して測定する。

なお、上記ヘキサン浸漬時の重量減少率及び上記50%モジュラスは、上記マーキングフィルム用積層体がセパレータ層を備える場合、上記セパレータ層を剥離した状態で測定する。

10

【0033】

次に、本発明のマーキングフィルム用積層体の製造方法について説明する。

(1)まず、基材を作製する。具体的には、ポリ塩化ビニル樹脂及びポリエステル系可塑剤を含む基材の構成成分を各所定量、連続混練機、バンバリーミキサー、ニーダー、押出機等を用いて熔融混練して塩化ビニル系樹脂組成物とした後、この塩化ビニル系樹脂組成物をカレンダー成形、押出成形、射出成形等によって製膜することで製造する。

ここでは、カレンダー成形によって製膜することが好ましい。基材の厚さを均一にし易く、塩化ビニル系樹脂組成物の組成を問わず製膜することができ、更に大きいサイズ等種々のサイズの基材を製膜するのにも適しており、加えて小ロットへの対応も容易だからである。

20

上記カレンダー成形に用いられるカレンダー形式としては、例えば、逆L型、Z型、直立2本型、L型、傾斜3本型等が挙げられる。

また、カレンダー成形時のロール温度は、塩化ビニル系樹脂組成物の組成に応じて適宜選択すれば良いが、通常、140～190であり、好ましくは160～180である。

【0034】

(2)次に、上記基材の片面に接着剤層を形成する。

上記接着剤層の形成は、従来公知の方法により形成すれば良く、基材に直接バーコーター等を用いて塗布し、乾燥させて形成しても良いし、別途用意した支持体に一旦塗布し、乾燥させた後、転写して形成して良い。また、上記支持体として離型紙を用いれば、接着剤層を形成すると同時にセパレータ層も形成することができる。

30

このような方法により、本発明のマーキングフィルム用積層体を製造することができる。

【0035】

このような構成からなる本発明のマーキングフィルム用積層体は、溶剤系顔料インクを用いた印刷により印刷層を付与することで、衣料品に貼付して使用するのに極めて好適な衣料用マーキングフィルムとすることができる。

【0036】

次に、本発明の衣料用マーキングフィルムについて図面を参照しながら説明する。

本発明の衣料用マーキングフィルムは、本発明のマーキングフィルム用積層体の基材の接着剤層側と反対側の面に、溶剤系顔料インクを用いて印刷された印刷層が形成されたことを特徴とする。

40

【0037】

図2は、本発明の衣料用マーキングフィルムの一例を模式的に示す断面図である。

図2に示す例のように、衣料用マーキングフィルム20は、基材11、接着剤層12及びセパレータ層13がこの順で積層された本発明のマーキングフィルム用積層体の基材11の接着剤層側12と反対側の面に、溶剤系顔料インクを用いて印刷された印刷層14が形成されている。

【0038】

本発明の衣料用マーキングフィルムにおいては、印刷層14が溶剤系顔料インクを用いて形成されていることが極めて重要である。

50

上述した特定の組成の塩化ビニル系樹脂組成物からなる上記基材は、溶剤系顔料インクとの密着性、特に、溶剤系顔料インクのビヒクルとの密着性に優れるため、洗濯時及びドライクリーニング時に色落ちが発生しないからである。

【0039】

上記溶剤系顔料インクとしては、主に溶剤、顔料、ビヒクル、及び、更に必要に応じて配合される補助剤からなる従来公知の溶剤系顔料インクを使用することができ、中でもビヒクルとして、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合系樹脂、アクリル-酢酸ビニル共重合系樹脂等のビニル系樹脂、アクリル系樹脂を含有する溶剤系顔料インクが、上記マーキングフィルム用積層体を構成する基材との密着性に優れる点で好ましい。

【0040】

上記溶剤としては、例えば、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤、 γ -ブチロラクトン等のラクトン系溶剤、低沸点芳香族ナフサ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が挙げられる。

上記顔料としては、カーボンブラック（ブラック）、銅フタロシアニン（シアン）、ジメチルキナクリドン（マゼンタ）、ピグメント・イエロー（イエロー）、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、ニッケル化合物等が挙げられるが、既に、種々の顔料が知られており、上記に限定されるものではない。

【0041】

このような溶剤系顔料インク的具体例としては、例えば、SS21インク、ES3インク（共にMimaki社製）、EcoSol MAX（Roland社製）等が挙げられる。

【0042】

本発明の衣料用マーキングフィルムは、本発明のマーキングフィルム用積層体に上記印刷層を形成することで製造することができる。

上記印刷層は、上記溶剤系顔料インクを用いた従来公知の印刷方法、例えば、インクジェット印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷、グラビア印刷等を用いて形成することができる。これらの印刷方法のなかでは、インクジェット印刷が好ましい。多品種、小ロット生産への対応が容易だからである。

上記インクジェット印刷で使用するインクジェット装置は特に限定されないが、例えば、CJV-30、TPC-1000（共にMimaki社製）、XC-540、SP-300（共にRoland社製）等が挙げられる。

【0043】

以下、本発明について実施例を掲げてさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0044】

（実施例1）

（1）ポリ塩化ビニル樹脂（カネカ社製、S-1003H：平均重合度1300）100重量部に対し、ポリエステル系可塑剤（分子量2300、アデカ社製、PN-7535）51重量部、合成ハイドロタルサイト系熱安定剤（協和化学工業社製、アルカマイザー#1）0.3重量部、ラウリン酸亜鉛系熱安定剤（堺化学社製、Z-12）0.5重量部配合し、パンバリーミキサーで熔融混練後、逆L型カレンダー装置の各ロール（ロール温度、160～180）を通して厚さ70 μ mの基材を作製した。

【0045】

（2）次に、ポリエステル系ホットメルト接着剤（大日精化社製、HS320：軟化温度100～120）を乾燥後厚み40 μ mになるように離型紙上に塗工し、これを上記基材に転写させ、基材、接着剤層及びセパレータ層がこの順で積層されたマーキングフィルム用積層体を製造した。

【0046】

（実施例2）

ポリエステル系可塑剤として、分子量 1 2 0 0 のもの（アデカ社製、P N - 7 2 3 0 ）を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてマーキングフィルム用積層体を得た。

【 0 0 4 7 】

（実施例 3）

ポリエステル系可塑剤として、分子量 1 0 0 0 のもの（アデカ社製、P N - 2 3 0 ）を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてマーキングフィルム用積層体を得た。

【 0 0 4 8 】

（実施例 4）

ポリエステル系可塑剤として、分子量 1 8 0 0 のもの（アデカ社製、P N - 1 0 2 0 ）を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてマーキングフィルム用積層体を得た。

10

【 0 0 4 9 】

（実施例 5）

ポリエステル系可塑剤として、分子量 3 0 0 0 のもの（アデカ社製、P N - 7 6 5 0 ）を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてマーキングフィルム用積層体を得た。

【 0 0 5 0 】

（実施例 6）

ポリ塩化ビニル樹脂として、平均重合度 1 0 0 0 のポリ塩化ビニル樹脂（カネカ社製、カネカビニール S 1 0 0 1 N ）を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてマーキングフィルム用積層体を得た。

【 0 0 5 1 】

20

（実施例 7）

ポリ塩化ビニル樹脂として、平均重合度 1 5 0 0 のポリ塩化ビニル樹脂（カネカ社製、カネカビニール S 1 0 0 4 ）を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてマーキングフィルム用積層体を得た。

【 0 0 5 2 】

（実施例 8）

ポリエステル系可塑剤の配合量を 3 0 重量部にしたこと以外は、実施例 1 と同様にしてマーキングフィルム用積層体を得た。

【 0 0 5 3 】

（実施例 9）

30

ポリエステル系可塑剤の配合量を 6 0 重量部にしたこと以外は、実施例 1 と同様にしてマーキングフィルム用積層体を得た。

【 0 0 5 4 】

（比較例 1）

ポリエステル系可塑剤に代えて、分子量 3 9 0 の可塑剤（ジェイプラス社製、D O P ）を使用したこと以外は実施例 1 と同様にしてマーキングフィルム用積層体を得た。

【 0 0 5 5 】

（比較例 2）

ポリエステル系可塑剤として、分子量 9 0 0 のもの（アデカ社製、P N - 1 7 0 ）を使用したこと以外は実施例 1 と同様にしてマーキングフィルム用積層体を得た。

40

【 0 0 5 6 】

（比較例 3）

ポリエステル系可塑剤として、分子量 3 5 0 0 のもの（アデカ社製、P N - 4 0 0 ）を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてマーキングフィルム用積層体を得た。

【 0 0 5 7 】

（比較例 4）

ポリエステル系可塑剤の配合量を 2 0 重量部にしたこと以外は、実施例 1 と同様にしてマーキングフィルム用積層体を得た。

【 0 0 5 8 】

（比較例 5）

50

ポリエステル系可塑剤の配合量を70重量部にしたこと以外は、実施例1と同様にしてマーキングフィルム用積層体を得た。

【0059】

(評価)

実施例1～9及び比較例1～5のそれぞれで製造したマーキングフィルム用積層体について、下記の基準で評価した。結果を表1、2に示した。

【0060】

(1) 50%モジュラス

JIS K 6732に準拠して測定した。

サンプル形状を10mm巾のダンベル状として、チャック標線間を50mm、引張速度を200mm/分として荷重を測定した。

10

【0061】

(2) 伸縮復元性

衣料用マーキングを綿生地にはりつけ、手で引っ張った後、手を離したときの状態を目視観察し、下記の基準で評価した。

×：手で引っ張ってもフィルムが伸びにくい、又は、フィルムが伸びきってしまい、元にもどらない。

○：一旦伸びたフィルムが元の形状にもどる。

【0062】

(3) 耐洗濯性及び耐洗濯色落ち性

20

マーキングフィルム用積層体に、ミマキエンジニアリング製インクジェットプリンターCJV-30、ES3インクを用いて、CMY(シアン/マゼンタ/イエロー)各100%、CM(シアン/マゼンタ)各100%、MY(マゼンタ/イエロー)各100%及びCY(シアン/イエロー)各100%のそれぞれでベタ印刷を行った後、カッティングし、衣料用マーキングフィルムとした。次に、この衣料用マーキングフィルムを綿生地に張り付けた。

次に、衣料用マーキングフィルムを張り付けた綿生地を下記の条件により、家庭用洗濯機で10回洗濯した。

(洗濯条件)

洗濯工程：洗い10分、すすぎ10分×2、脱水10分

30

洗剤：P&G社製、アリエール イオンパワージェルプラス

【0063】

洗濯後の衣料用マーキングフィルムを目視観察し、耐洗濯性及び耐洗濯色落ち性をそれぞれ下記の基準で評価した。

(耐洗濯性)

×：洗濯後に衣料用マーキングフィルムの剥がれ及び/又は裂けがみられる。

○：洗濯前後で衣料用マーキングフィルムに形状の変化がみられない。

(耐洗濯色落ち性)

5点：色落ちがほとんど認められない。

3点：一部で色落ちが認められた。

40

1点：全体的に著しく色落ちが認められた。

ここで、色落ちの評価結果は、図3に示した色見本と対比して判断した。

【0064】

(4) 耐ドライクリーニング性及び耐ドライクリーニング色落ち性

マーキングフィルム用積層体に、ミマキエンジニアリング製インクジェットプリンターCJV-30、ES3インクを用いて、CMY各100%、CM各100%、MY各100%及びCY各100%のそれぞれでベタ印刷を行った後、カッティングし、衣料用マーキングフィルムとした。次に、この衣料用マーキングフィルムを綿生地に張り付けた。

次に、衣料用マーキングフィルムを張り付けた綿生地を下記の条件により、ドライクリーニングした。

50

(ドライクリーニング条件)

J I S L 0 8 6 0「ドライクリーニングに対する染色堅ろう度試験方法」のB - 2法に準拠してドライクリーニングを行った。

【0065】

ドライクリーニング後の衣料用マーキングフィルムを目視観察し、耐ドライクリーニング性及び耐ドライクリーニング色落ち性をそれぞれ下記の基準で評価した。

(耐ドライクリーニング性)

×：ドライクリーニング後に衣料用マーキングフィルムの剥がれ及び／又は裂けがみられる。

○：ドライクリーニング前後で、衣料用マーキングフィルムに形状の変化がみられない。 10

(耐ドライクリーニング色落ち性)

5点：色落ちがほとんど認められない。

3点：一部で色落ちが認められた。

1点：全体的に著しく色落ちが認められた。

ここで、色落ちの評価結果は、図3に示した色落ち見本と対比して判断した。

【0066】

(5)印刷性

マーキングフィルム用積層体に、ミマキエンジニアリング製インクジェットプリンターCJV - 30、ES3インクを用いて、CMY各100%、CM各100%、MY各100%及びCY各100%のそれぞれでベタ印刷を行った後、印刷状態を目視で観察し、下記の基準で評価した。 20

×：印刷のかすれ、及び／又は、印刷部外縁のにじみがみられる。

○：印刷のかすれ、及び、印刷部外縁のにじみがみられない。

【0067】

(6)ヘキサン抽出量

予め重量を測定しておいたマーキングフィルム用積層体をヘキサン中に浸漬し、40で12時間放置した後取り出し、60で12時間乾燥させ、その後、マーキングフィルム用積層体の重量を測定し、ヘキサン抽出量を算出した。

ヘキサン抽出量は、浸漬前のマーキングフィルム用積層体の重量に対する、浸漬前後のマーキングフィルム用積層体の重量差を重量%として算出した。 30

【0068】

【 表 1 】

	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
PVC重合度	1300	1300	1300	1300	1300	1000	1500	1300	1300
可塑剤の分子量	2300	1200	1000	1800	3000	2300	2300	2300	2300
可塑剤添加量	51	51	51	51	51	51	51	30	60
安定剤の形状	粉状	粉状	粉状	粉状	粉状	粉状	粉状	粉状	粉状
50%モジュラス(N/10mm)	13	12	11	17	19	12	15	20	9
伸縮復元性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐洗濯性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐洗濯色落ち性	5点	5点	5点	5点	5点	5点	5点	5点	5点
耐ドライクリーニング性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐ドライクリーニング色落ち性	5点	5点	5点	5点	5点	5点	5点	5点	5点
印刷性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ヘキサン抽出量(重量%)	5.9	7.7	8.1	6.2	4.4	5.6	5.7	3.5	6.6

【 0 0 6 9 】

10

20

30

40

【表 2】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
PVC重合度	1300	1300	1300	1300	1300
可塑剤の分子量	390	900	3500	2300	2300
可塑剤添加量	51	51	51	20	70
安定剤の形状	粉状	粉状	粉状	粉状	粉状
50%モジュラス(N/10mm)	5	9.5	20	25	5
伸縮復元性	×	×	×	×	×
耐洗濯性	×	×	○	○	×
耐洗濯色落ち性	1点	3点	5点	5点	3点
耐ドライクリーニング性	×	×	○	○	○
耐ドライクリーニング色落ち性	1	3点	5点	5点	3点
印刷性	○	○	×	×	×
ヘキサン抽出量(重量%)	22.6	16	4.3	3.2	6.7

10

【0070】

実施例及び比較例の結果より、本発明のマーキングフィルム用積層体は、平均重合度1000～1500のポリ塩化ビニル樹脂と、分子量1000～3000のポリエステル系可塑剤とを含み、上記ポリエステル系可塑剤の配合量が、上記ポリ塩化ビニル樹脂100重量部に対して、30～60重量部である上記塩化ビニル系樹脂組成物からなる基材を備えるため、溶剤系顔料インクを用いて印刷された衣料用マーキングフィルムに極めて好適に用いられることが明らかとなった。

20

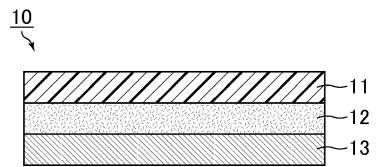
【符号の説明】

【0071】

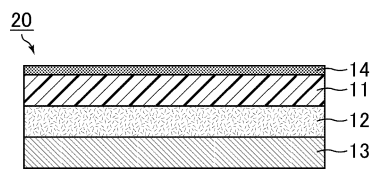
- 10 マーキングフィルム用積層体
- 11 基材
- 12 接着剤層
- 13 セパレータ層
- 14 印刷層
- 20 衣料用マーキングフィルム

30

【図 1】

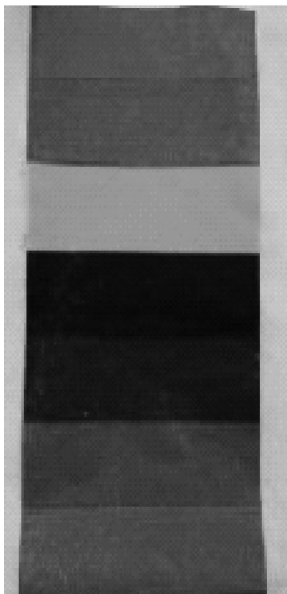


【図 2】

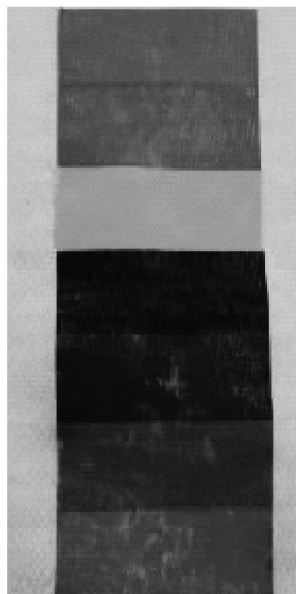


【図 3】

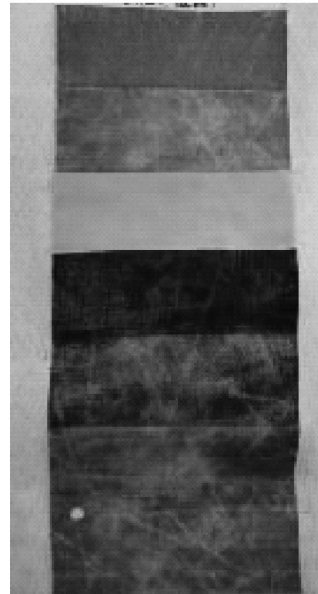
5点



3点



1点



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

B 4 1 M 5/52 (2006.01)

C 0 9 J 7/02 (2006.01)

(56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 1 0 3 1 1 2 (J P , A)

特開 2 0 1 1 - 3 7 9 7 7 (J P , A)

特開 2 0 0 4 - 3 3 1 8 0 6 (J P , A)

特開平 7 - 1 2 6 4 6 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0

A 4 1 D 2 7 / 0 0 - 2 7 / 2 8

B 4 1 M 5 / 0 0 - 5 / 5 2

C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0