

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4452618号
(P4452618)

(45) 発行日 平成22年4月21日 (2010. 4. 21)

(24) 登録日 平成22年2月5日 (2010. 2. 5)

(51) Int. Cl.

F I

B 3 2 B 27/30 (2006. 01)
B 4 1 J 2/01 (2006. 01)
B 4 1 M 5/00 (2006. 01)
B 4 1 M 5/50 (2006. 01)
B 4 1 M 5/52 (2006. 01)

B 3 2 B 27/30 1 O 2
 B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y
 B 4 1 J 3/04 1 O 1 Z
 B 4 1 M 5/00 A
 B 4 1 M 5/00 B

請求項の数 5 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-529779 (P2004-529779)
 (86) (22) 出願日 平成15年8月20日 (2003. 8. 20)
 (65) 公表番号 特表2005-536375 (P2005-536375A)
 (43) 公表日 平成17年12月2日 (2005. 12. 2)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/026193
 (87) 国際公開番号 W02004/018197
 (87) 国際公開日 平成16年3月4日 (2004. 3. 4)
 審査請求日 平成18年8月18日 (2006. 8. 18)
 (31) 優先権主張番号 60/404, 700
 (32) 優先日 平成14年8月20日 (2002. 8. 20)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100077481
 弁理士 谷 義一
 (74) 代理人 100088915
 弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 装飾用積層安全ガラス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも $1000 \text{ psi (} 6895 \text{ kPa)}$ の積層体接着強度を有する画像担持積層体を得る方法であって、顔料インクを使用して熱可塑性ポリマー中間層の少なくとも1つの表面上にデジタル画像を「インクジェット」印刷して画像担持中間層を得る工程と、前記画像担持中間層を透明材料のシート間に積層して画像担持積層体を得る工程とを含み、前記熱可塑性中間層が、ポリビニルブチラル (PVB)、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびポリエステル、EVAから選択されるポリマーであり、前記顔料が、PY 120、PY 155、PY 128、PY 180、PY 95、PY 93、PV19 / PR 202、PR 122、PB 15 : 4、PB 15 : 3、および PBI 7 よりなる群から選択される少なくとも1種の顔料を含むことを特徴とする方法。

【請求項 2】

少なくとも1つの中間層材料のシートを含み、前記中間層シートの少なくとも1つの表面上に画像を担持する、少なくとも $1000 \text{ psi (} 6895 \text{ kPa)}$ の接着強度を有する装飾用積層体であって、前記画像が、水性または溶剤ベースのいずれかの顔料インクを粗面化された中間層表面上に噴射する工程を含むインクジェット印刷プロセスを使用して印刷され、前記表面が $30 \mu\text{m} \sim 60 \mu\text{m}$ の粗さ (R_z) および 0.9 サイクル/mm を超える頻度を有し、前記顔料が、PY 120、PY 155、PY 128、PY 180、PY 95、PY 93、PV19 / PR 202、PR 122、PB 15 :

10

20

4、PB 15:3、およびPBI 7よりなる群から選択される少なくとも1種の顔料を含み、前記インクが、印刷ヘッドを加熱することなくインクジェット印刷ヘッドを介して前記インクを噴射することが可能となる、25 で測定される際0.001~0.03 Pa・Sの粘度を有し、前記インクが分散剤を含むことを特徴とする装飾用積層体。

【請求項3】

前記インクが、バインダーを含むことを特徴とする請求項2に記載の装飾用積層体。

【請求項4】

少なくとも1つの表面上に画像を担持する熱可塑性中間層シートであって、前記画像が、水性または溶剤ベースのいずれかの顔料インクを粗面化された中間層表面上に噴射する工程を含む方法によって前記シート上に印刷され、前記表面が30 μm~60 μmの粗さ(R_z)および0.9サイクル/mmを超える頻度を有し、前記顔料が、PY 120、PY 155、PY 128、PY 180、PY 95、PY 93、PV19/PR 202、PR 122、PB 15:4、PB 15:3、およびPBI 7よりなる群から選択される少なくとも1種の顔料を含み、前記インクが、印刷ヘッドを加熱することなくインクジェット印刷ヘッドを介して前記インクを噴射することが可能となる、25 で測定される際0.001~0.03 Pa・Sの粘度を有し、前記インクが分散剤を含むことを特徴とする熱可塑性中間層シート。

【請求項5】

前記インクが、バインダーを含むことを特徴とする請求項4に記載の熱可塑性中間層シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インクジェット印刷プロセスによって中間層上に印刷された画像担持装飾用積層体に関する。本発明は特に、ポリビニルブチラル（PVB）を含む中間層上に画像が印刷されている装飾用積層体に関する。本発明は、本発明の積層体の製造に有用なインク配合物にも関する。

【0002】

（関連出願の相互参照）

本願は、特許法119条に基づいて、2002年8月20日に提出された米国特許仮出願第60/404,700号明細書、および2003年6月26日に提出された米国特許仮出願第60/483,515号明細書に対して優先権を主張する。

【背景技術】

【0003】

装飾用積層体は公知であり、種々の方法によって得ることができる。（特許文献1）、米国特許公報（特許文献2）、米国特許公報（特許文献3）、（特許文献4）、および（特許文献5）は、スクリーン印刷方法による装飾用合わせガラスの製造を開示している。画像の中間層上へのシルクスクリーン印刷は、装飾用積層安全ガラスの製造の場合には、非常に時間を消費し費用のかかる方法である。装飾用合わせガラスの製造方法は米国特許公報（特許文献6）にも開示されている。この特許には、紙の上に印刷された画像が熱可塑性フィルムに転写され、転写された画像を担持するそのフィルムがガラスシートの間に積層される転写積層方法が記載されている。

【0004】

染料系インクを使用してPVBおよびポリウレタンの上に印刷するための「インクジェット」技術の積層安全ガラスへの使用が（特許文献7）に開示されている。インクジェット印刷は公知であり、印刷ヘッドを介してインク液滴が印刷される基材に向けて高速で送り出される従来の印刷プロセスである。あらゆるデジタル画像を基材上に印刷することができるため、インクジェット技術は非常に自由度が高い。

【0005】

しかし、インクジェット印刷プロセスを使用してPVB上に直接印刷することの欠点は

、PVB中間層が粗面パターン（Rzが30～60μm）を有するため、印刷された画像の画質が低くなりうることである。この粗面パターンは、気泡や、積層工程中に取り込まれた空気存在によって生じるその他の欠陥が存在しない積層体を得るために、PVB積層工程において必要となる。しかし、PVB上にインクジェット印刷する場合、この粗面パターンは、斑点および解像度に関して画質に影響しうる。

【0006】

インクジェット印刷のための従来方法が有する他の問題は、従来のインクジェットプロセスで使用されるインクのために発生する。インクジェットプリンターのプリントヘッド中で発生する高い圧力の軽減、および引き続くヘッドの損傷、および/または印刷された画像の低品質の改善のために、従来のインクジェット印刷プロセスでは低粘度のインクが必要である。インクジェット印刷は、従来、(a)圧電印刷またはサーマルインクジェット印刷プロセスなどのドロップオンデマンド(DOD)プロセス、または(b)コンティニュアスドロップインクジェット印刷のいずれかによって実施されている。インクジェット印刷プロセスにおいて低粘度インクが必要となり好ましくなる他の要因も存在する。しかし、インクジェット印刷に適した従来のインクを使用すると、熱可塑性中間層上で低画質となることがある。低画質は、積層のために形成されているPVB表面などの粗面上に低粘度インクが噴霧される場合に発生しうるが、これは、中間層表面上の高い点から低い点にインクが流れるためである。

【0007】

別の基材上に積層する前の中間層上への画像の印刷において可能性のある別の問題は、中間層の表面上の着色剤が、基材と中間層との間の「有効な」結合表面領域を減少させるため、中間層と基材との間の接着結合が大幅に弱まる可能性があることである。「有効結合表面」とは、中間層と基材とが、着色剤層が介在せずに互いに直接接触する表面領域を表す。積層体の接着力が低下すると、安全ガラスとして、または意図される用途において低い性能を有する積層体を得られる場合がある。

【0008】

【特許文献1】DE 29706880号明細書

【特許文献2】米国特許第4,968,553号明細書

【特許文献3】米国特許第5,914,178号明細書

【特許文献4】EP 1129844A1号明細書

【特許文献5】DE 20100717号明細書

【特許文献6】米国特許第4,173,672号明細書

【特許文献7】国際公開第0218154号パンフレット

【特許文献8】米国仮特許出願第60/483516号

【特許文献9】国際公開第01/94476号パンフレット

【特許文献10】米国特許第5,085,698号明細書

【特許文献11】EP-A-0556649明細書

【特許文献12】米国特許第5,231,131号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本願特許出願人は、基材に積層した場合に、その積層体が破壊に対する強度および弾力性を維持しながら、同時に中間層の印刷用基材上にある品質の画像を形成する方法で、熱可塑性中間層上にインクジェット印刷するシステムを開発した。

【課題を解決するための手段】

【0010】

一態様において、本発明は、少なくとも約1000psi(6895kPa)の積層体接着強度を有する装飾用積層体を得る方法であって、熱可塑性中間層の少なくとも1つの表面上にデジタル画像をインクジェット印刷する工程と、好適な積層基材の2つの透明シート間に画像を担持する前記中間層を積層する工程とを含む方法に関する。

【 0 0 1 1 】

別の態様において、本発明は、熱可塑性中間層上にデジタル画像をインクジェット印刷する方法であって、水性または溶剤ベースのいずれかの顔料インクを粗面化された前記中間層表面上に噴射する工程を含み、前記表面が約 $30\ \mu\text{m}$ ~ 約 $60\ \mu\text{m}$ の R_z および約 0.9 サイクル/mm を超える頻度を有し、前記インクが、周囲温度より高温に印刷ヘッドを加熱することなくインクジェット印刷ヘッドを介して前記インクを噴射することが可能となる十分低い粘度を有する、方法に関する。

【 0 0 1 2 】

別の態様において、本発明は、中間層材料の少なくとも1つのシートを含み、前記中間層シートの少なくとも1つの表面上に画像を有する装飾用積層体であって、前記画像が、水性または溶剤ベースのいずれかの顔料インクを粗面化された中間層表面上に噴射する工程を含むインクジェット印刷プロセスを使用して印刷され、前記表面が約 $30\ \mu\text{m}$ ~ 約 $60\ \mu\text{m}$ の R_z および 0.9 サイクル/mm を超える頻度を有し、前記インクが、周囲温度より高温に印刷ヘッドを加熱することなくインクジェット印刷ヘッドを介して前記インクを噴射することが可能となる十分低い粘度を有する、装飾用積層体に関する。

【 0 0 1 3 】

別の態様において、本発明は、少なくとも1つの表面上に画像を有する熱可塑性中間層シートであって、前記画像が、水性または溶剤ベースのいずれかの顔料インクを粗面化された中間層表面上に噴射する工程を含む方法によって前記シート上に印刷され、前記表面が約 $30\ \mu\text{m}$ ~ 約 $60\ \mu\text{m}$ の R_z および 0.9 サイクル/mm を超える頻度を有し、前記インクが、周囲温度より高温に印刷ヘッドを加熱することなくインクジェット印刷ヘッドを介して前記インクを噴射することが可能となる十分低い粘度を有する、熱可塑性中間層シートに関する。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 4 】

一実施態様において、本発明は、インクジェット印刷プロセスによって熱可塑性中間層材料上に画像を印刷する方法に関する。本発明の目的に好適な熱可塑性中間層材料は、十分可撓性ではあるがインクジェットプリンターを通過するために十分剛性である任意の従来の公知のまたは市販の熱可塑性材料であってよい。本発明の中間層は、インクジェットプリンターに適合することができる任意の厚さを有することができるが、典型的な中間層の厚さは約 30 ミル ~ 約 60 ミルの範囲である。好適な熱可塑性材料としては、ポリウレタン (P U R)、ポリエチレンテレフタレート (P E T) などのポリエステル、エチレン/酢酸ビニルコポリマー (E V A)、ポリ塩化ビニル (P V C)、およびポリビニルブチラール (P V B)、ポリエチレンおよび/またはポリプロピレンなどのポリオレフィンなどが挙げられる。本発明の目的に好ましいものは P V B である。P V B は、たとえば本願特許出願人より商品名ブタサイト (B u t a c i t e) (登録商標) で市販されている。

【 0 0 1 5 】

本発明の中間層材料上へのインクジェット印刷は、好ましくは顔料インクを使用して実施される。本願において、顔料インクは、染料を使用するよりも優れた画質を得ることができる。顔料インクは、耐変色性、熱安定性、エッジ解像力、および印刷された基材上での低い拡散性のため好ましい。従来どおり実施される場合、顔料は、従来「ビヒクル」と呼ばれている液体媒体中に懸濁される。本発明の実施に使用すると好適な顔料は、水性または非水性のいずれかのビヒクル中に分散させることができる。本発明での使用に適した「非水性」ビヒクルは、特定の有機溶媒が使用される場合には、ある少ない比率 (16 重量%以下) で水を含むことができる。場合によっては、インクの噴射性を改善するために、1種以上の溶媒が水性ビヒクル中に含まれることが好ましいこともありうる。種々の従来の溶媒が公知であり、これらを使用することができる。有用であるがあまり好ましくない溶媒としては、たとえば、メチルイソブチルケトン (M I B K)、メチルエチルケトン (M E K)、ブチロラクトン、およびシクロヘキサノンが挙げられる。好適な溶媒としては、プロピレングリコールエーテル、プロピレングリコールエーテルアセテート、および

エチレングリコールブチルエーテルが挙げられる。好ましい実施態様においては、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（D P M A）が顔料インクを分散させるために使用される主要な溶媒である。D P M Aとグリコールエーテルとの混合物も好ましい。

【0016】

非水性、水性、または水性および非水性の混合物のいずれのビヒクルであっても、本発明のインクは、インクの粘度を低下させるためにプリンタヘッドを加熱する必要なしに、インクジェットプリンターの印刷ヘッドを介したインクの噴射が可能となる十分低い粘度を有する。本発明を実施するにおいて、25 で測定される際、インク粘度は約30センチポアズ（c p s）未満である。好ましくは、インク粘度は25 で約20 c p s 未満である。25 において、より好ましくはインク粘度は約15 c p s 未満であり、最も好ましくは約12 c p s 未満である。

10

【0017】

理論に固執しようとするものではないが、本願特許出願人らは、インクジェット印刷システムを使用した画質の問題は、ジェット印刷に使用されるインクシステムが、たとえばシルクスクリーン印刷プロセスで使用されるインクよりもはるかに低粘度であることが原因となりうると考えている。低粘度インクは、粗面化されたP V B表面の谷に重力によって「流れこむ」場合がある。したがって、インクは、P V B表面上の低い領域でたまりを形成することがあり、高い位置に均一に付着しない。したがって、低粘度インクは好ましいが、積層体中の画質が低くなったり、印刷工程中にミストが発生したりするほど粘度が低くなるべきではない。好ましくは、インクは約1 c p s を超える粘度を有する。D O D印刷プロセスでは、インクの好ましくは、25 で測定される際、約1.5 c p s を超える粘度を有し、より好ましくは約1.7を超え、最も好ましくは約1.8 c p s を超える粘度を有する。インクの粘度は、本願特許出願人の標準試験方法に従って測定される。

20

【0018】

本発明の実施に使用すると好ましいインクは、画質および耐光性の満足できる組み合わせを有する印刷画像が得られるインクである。さらに、本発明の画像担持中間層が組み込まれる積層体は、本明細書に記載される接着特性を有するべきである。本発明で印刷に使用されるポリマー中間層基材の性質、および安全ガラスの接着における必要条件のため、好適なインクの選択に問題がないわけではない。本発明を実施するための使用に適したインクは、満足できる結果を得るために基材と適合性がある必要もある。本発明を実施するための使用に適したインクは、P Y 120、P Y 155、P Y 128、P Y 180、P Y 95、P Y 93、P V 19 / P R 202、P R 122、P B 15 : 4、P B 15 : 3、およびP B I 7よりなる群から選択される顔料を使用して得ることができることを発見した。当業者であれば、種々の顔料のカラーインデックス番号であることが分かるであろう。発明を実施するための使用に適した顔料およびインクセットは、2003年6月26日出願、発明の名称「非水性インクジェットインクセット」（Non - Aqueous Inkjet Ink Set）

30

米国特許公報（特許文献8）に記載されており、この記載内容全体を本明細書に援用する。

40

【0019】

環境に長期間曝露した後に元の色を維持する顔料または染料の能力である耐候性は、本発明の実施に有用なインクセットに関する重要な問題である。耐候性は、A S T M G 90サイクル2に準拠してカラーブロックの促進耐候性試験によって評価することができる。耐候性試験試料は、120キロラングリー（約1年の自然曝露）～1,200キロラングリー（約10年の自然曝露）の範囲で耐候性試験を行うことができる。本発明での使用に適した顔料は典型的には、480キロラングリーの曝露時間を有する試料に対して、促進耐候性試験後の E（すなわちE値の変化の大きさ）が約8以下であり、好ましくはEが約3.5未満であり、より好ましくは約2.5未満であり、最も好ましくは約2.0未満である。

50

E は、 L^* 、 a^* 、および b^* の色測定値から次式：

$E = [(L_I - L_w)^2 + (a_I^* - a_w^*)^2 + (b_I^* - b_w^*)^2]^{1/2}$ に従って求められ、式中、 L_I 、 a_I^* 、および b_I^* は初期の色測定値であり、 L_w 、 a_w^* 、および b_w^* は耐候試験後の色測定値である。 L^* 、 a^* 、および b^* は、明度を表すために従来使用されているカラースケール軸であり、すなわち画像の黒／白 (L^*)、赤／緑 (a^*)、および青／黄 (b^*) である。約 10 未満の E が本発明の実施に適している。印刷技術分野の当業者であれば、本明細書に記載される E 値を解釈できるであろうが、比較のため、約 2 ~ 5 の E は比較対照なしに訓練されていない肉眼で許容することができ、約 1 . 5 未満の E は人間の肉眼では検出できない。特に、耐候性および耐候性に関して従来知られている黄色顔料は本発明の実施において予想される性能を示さなかったが、他の顔料では本発明の実施において驚くべき良好な性能が得られることが分かった。これらの予期せぬ結果は、理論に固執しようとするものではないが、これらの予期せぬ優れた顔料とポリマー基材との間に相乗関係があるためと考えることができる。

10

【0020】

圧電プロセスに有用な印刷ヘッドは、たとえば、エプソン (Epson)、セイコーエプソン (Seiko-Epson)、スペクトラ (Spectra)、ザール (XAAR)、およびザール - 日立 (XAAR-Hitachi) より入手可能である。サーマルインクジェット印刷に有用な印刷ヘッドは、たとえば、ヒューレットパッカード (Hewlett-Packard) およびキヤノン (Canon) より入手可能である。コンティニューアスドロップ印刷に好適なヘッドは、たとえばアイリス (Iris) およびビデオジェット (Video Jet) より入手可能である。

20

【0021】

任意選択的に、本発明のインクシステムはバインダー樹脂を含む。バインダー樹脂は、インクと積層体基材との間の接着性を向上させるために好ましいことがある。本発明の実施に使用すると好適なバインダーとしては、たとえばポリビニルピリリドン／酢酸ビニル (PVP/VAc)、ポリビニルピリリドン (PVP)、および PUR が挙げられる。バインダー樹脂の混合物も本発明の実施に有用となる場合がある。その他のバインダーも従来公知であり、本発明で有用となる場合もある。

【0022】

一実施態様において、本発明のインクはバインダーを含まない。典型的にはバインダーは、インクの基剤への親和性を増大させるために望ましい。しかし、添加されたバインダーによってインクの粘度が増加し、それによって本発明の方法による印刷には粘度が高くなりすぎる場合がある。本願特許出願人らは、驚くべきことに、本発明の積層体中に望ましい接着レベルが、好ましい溶媒を顔料と併用することで得られ、本願特許出願人らがインク中のバインダーを減少させたり使用しなかったりできることを発見した。

30

【0023】

従来、ポリマー分散剤または界面活性剤などの分散剤によって、顔料がビヒクル中で安定化して分散体となる。より最近では、いわゆる「自己分散可能な」または「自己分散性」顔料 (以降「SDP」) が開発されており、本発明の実施に使用すると好適である。SDP は、従来の分散剤を使用せずに水性ビヒクル中に分散可能である。本発明の顔料粒子は、数種の方法により安定化させることができる。顔料粒子は、たとえば (特許文献 9) (この記載内容全体をあらゆる目的で本明細書に援用する) に記載される表面処理によって自己分散性にすることができるし、または顔料粒子は従来の方法で分散剤を使用した処理によって安定化させることができるし、または顔料は表面処理および従来の処理のある組み合わせによって分散させることもできる。

40

【0024】

好ましくは、従来の分散剤が使用される場合、その分散剤はランダムポリマーまたは構造化ポリマーの分散剤であってよい。好ましいランダムポリマーとしては、アクリルポリマーおよびスチレン - アクリルポリマーが挙げられる。しかし、最も好ましいものは、構造化分散剤であり、AB、BAB、および ABC ブロックコポリマー、分枝ポリマー、お

50

よびグラフトポリマーが挙げられる。一部の有用な構造化ポリマーは、米国特許公報（特許文献10）、（特許文献11）、および米国特許公報（特許文献12）に開示されており、これらの記載内容全体をあらゆる目的で本明細書に援用する。

【0025】

本発明の実施において重要なパラメーターの1つは、画像が印刷される粗面化された中間層表面の頻度である。粗面の頻度は、プロフィールメーターデータから得られるデータを使用して計算することができる。本発明の実施において、好適な頻度は約0.90サイクル/mmを超える。好ましくは、頻度は約0.90サイクル/mm～約3サイクル/mmの範囲である。より好ましくは、頻度は約1.0～約2.9の範囲であり、最も好ましくは頻度は約1.1～約2.5サイクル/mmの範囲である。上限を超えると、画質の顕著な改善は見られなくなることがある。下限を下回ると、画質が低くなる場合がある。

10

【0026】

別の実施態様において、本発明は、本発明の画像担持熱可塑性中間層を含む積層体に関する。中間層は、種々の基材、たとえば、ガラスまたはポリカーボネートなどと互いに積層することができる。好ましくは画像担持中間層シートは、少なくとも2つの板ガラスの間に積層される。中間層の他の層は、画像担持中間層およびガラスの間に配置することができ、たとえばガラス/「従来のPVB」/「印刷されたPVB」/合わせガラスとすることができ、この場合、印刷されたPVB表面は従来のPVB中間層表面と接触している。従来の積層技術が、本発明の積層体を得るために有用であり効果的である。

【0027】

20

大まかには、本願特許出願人らは、本発明の画像担持積層体の接着性が、画像形成に使用される個々のインクの接着レベル、および画像形成に使用される各インクの相対量に依存しうることを見いだした。たとえば、本発明の画像担持積層体の接着性は、所与の色の組の個々のインクによって示される最も低い接着性以上となり、同じインクセットの個々のインクによって示される最も高い接着性以下となると予想することができる。したがって、本発明の積層体は、色の組で使用される種々のインクの接着性を複合した接着性を有し、配合物に依存して個々のインクの最低および最高の接着レベルの間の中間値となると思われる。

【0028】

本発明での使用に適した個々のインク配合物の複合接着力は、圧縮剪断試験で測定される際、少なくとも約1000 psi (6895 kPa)となるべきである。配合物の個々のインクが少なくとも1000 psi (6895 kPa)の接着力を示さない場合でも、約1000 psi (6895 kPa)未満まで複合接着力を低下させるのに実質的に十分垂量で配合物中に加えられなければ、好適な積層体を得ることができる。説明のため、個々のインクA、B、C、およびDを含み、それぞれの接着両区が1500 psi (10342.5 kPa)、1300 psi (8963.5 kPa)、1200 psi (8274 kPa)、および850 psi (5860.75 kPa)であるインク配合物「K」について考える。本発明の実施に好適な画像担持積層体は、積層体の接着力を低下させるために実質的に十分な量のDを含まないように配合物を調製することによって、なおKから得ることができる。しかし、インク配合物の各インクが少なくとも約1000 psi (6895 kPa)の接着力を示すことが好ましい。

30

40

【0029】

いずれにせよ、本発明の積層体は少なくとも約1000 psi (6895 kPa)の全体の接着強度を有し、これは安全ガラス用途に好適な接着レベルである。好ましくは、接着力は少なくとも約1400 psi (9653 kPa)である。より好ましくは、本発明の積層体の接着力は約1500 psi (10342.5 kPa)以上であり、さらにより好ましくは約1700 psi (11721.5 kPa)以上である。最も好ましくは積層体は約1800 psi (12411 kPa)以上の接着強度を有する。

【0030】

本発明の積層体は、従来の（すなわち非装飾用）合わせガラスが使用されるあらゆる用

50

途で 사용할 ことができる。しかし、安全ガラスとしての従来の使用以外に、本発明の積層体は、装飾用物品、たとえば、ピクチャーウインドウ、装飾用カウンター、グラフィックアート、画像を有する店頭用の窓、表示部を有する会社のロゴ、広告媒体、および／または画像を担持する透明積層体が望ましい場合がある他のあらゆる使用などで使用することができる。

【 0 0 3 1 】

本発明の積層体は、画像担持中間層と、ガラスまたはポリカーボネートなどの安全ガラスまたは窓の製造に有用な材料とから得ることができる。中間層の他の構成要素への積層は、従来の積層技術を使用して実施することができる。たとえば、積層体物品に取り込まれる気泡を除去または防止できる条件下で、高い温度および圧力において 2 つの板ガラスの間で中間層を加圧することによって、画像担持中間層をガラスと積層することができる。

10

【 0 0 3 2 】

別の実施態様においては、本発明は、本明細書に記載の方法により印刷された画像担持中間層シートに関する。本発明の印刷された中間層シートは、PET、PUR、および／またはPVBなどの他の好適な中間層材料と積層して積層中間層を得ることができ、次にこれをガラスまたはポリカーボネートなどの本発明の好適な基材と積層することができる。

【 0 0 3 3 】

基材熱可塑性フィルムを従来のインクジェットプリンターに供給し、そのフィルム表面上に画像をインクジェット印刷して、続いてその画像担持を熱可塑性中間層材料の少なくとも第 2 のシートと積層することを含む方法によって得ることができる画像担持中間層。複合体の印刷された中間層は好ましくは約 30 ～ 約 60 ミルの厚さを有する。他の熱可塑性シートは、印刷なしであってもよいし、印刷画像またはベタ色を担持することができるし、透明、半透明、不透明、または任意のベタ色の透光性の色、たとえば赤、緑、青、あるいは白色であってもよいし、印刷機材と目視で区別できる他のものであってもよい。

20

以下に、本発明の好ましい態様を示す。

[1] 少なくとも約 1000 p s i の積層体接着強度を有する画像担持積層体を得る方法であって、顔料インクを使用して熱可塑性ポリマー中間層の少なくとも 1 つの表面上にデジタル画像を「インクジェット」印刷して画像担持中間層を得る工程と、前記画像担持中間層を透明材料のシート間に積層して画像担持積層体を得る工程とを含み、前記熱可塑性中間層が、ポリビニルブチラル(PVB)、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびポリエステル、EVAから選択されるポリマーであり、前記顔料が、PY 120、PY 155、PY 128、PY 180、PY 95、PY 93、PV 19 / PR 202、PR 122、PB 15 : 4、PB 15 : 3、およびPBI 7よりなる群から選択される少なくとも 1 種の顔料を含むことを特徴とする方法。

30

[2] 前記印刷方法が、前記顔料インクを粗面化された中間層表面上に噴射する工程をさらに含み、前記表面が約 30 μ m ～ 約 60 μ m の粗さ (R_z) および 0.9 サイクル / mm を超える頻度を有し、前記インクが、分散剤を含み、および、任意選択的に水性または非水性のいずれかのビヒクル中のバインダーを含むことを特徴とする [1] に記載の方法。

40

[3] 前記インクの粘度が、25 で測定される際に、約 1 c p s ～ 約 30 c p s の範囲であることを特徴とする [2] に記載の方法。

[4] 前記インクの粘度が約 1 c p s ～ 約 20 c p s の範囲であることを特徴とする [3] に記載の方法。

[5] 前記インクの粘度が約 1 c p s ～ 約 15 c p s の範囲であることを特徴とする [4] に記載の方法。

[6] 前記インクの粘度が約 1 c p s ～ 約 12 c p s の範囲であることを特徴とする [5] に記載の方法。

[7] 前記顔料が、16重量%以下の含水率を有するビヒクル中に分散されることを特

50

徴とする〔６〕に記載の方法。

〔８〕 前記ビヒクルが、プロピレングリコールエーテル、エチレングリコールブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＤＰＭＡ）、またはこれらの任意のものの混合物よりなる群から選択される有機溶媒を含むことを特徴とする〔７〕に記載の方法。

〔９〕 前記ビヒクルがＤＰＭＡを含むことを特徴とする〔８〕に記載の方法。

〔１０〕 前記ビヒクルがＤＰＭＡおよび水を含むことを特徴とする〔９〕に記載の方法。

〔１１〕 前記ビヒクルが本質的にＤＰＭＡからなることを特徴とする〔１０〕に記載の方法。

〔１２〕 前記インクが分散剤を含むが、バインダーは含まないことを特徴とする〔８〕に記載の方法。

〔１３〕 前記分散剤が構造化ポリマーを含むことを特徴とする〔１２〕に記載の方法。

〔１４〕 前記インクが分散剤およびバインダーを含むことを特徴とする〔９〕に記載の方法。

〔１５〕 前記分散剤がＡＢ、ＢＡＢ、およびＡＢＣブロックコポリマー、分枝ポリマー、ならびにグラフトポリマーを含むことを特徴とする〔１４〕に記載の方法。

〔１６〕 前記バインダーが、ポリウレタン（ＰＵＲ）、ポリビニルピリリドン（polyvinyl pyrrolidone）／ポリ酢酸ビニル（ＰＶＰ／ＶＡ）、ＰＶＰ、およびこれらの任意のものの混合物よりなる群のバインダーから選択されることを特徴とする〔１５〕に記載の方法。

〔１７〕 前記熱可塑性中間層が、ポリビニルブチラール（ＰＶＢ）、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ＰＵＲ、またはエチレン酢酸ビニル（ＥＶＡ）であることを特徴とする〔１６〕に記載の方法。

〔１８〕 前記中間層がＰＶＢであることを特徴とする〔１７〕に記載の方法。

〔１９〕 前記画像が、ドロップオンデマンド（ＤＯＤ）インクジェット印刷プロセスを使用して印刷されることを特徴とする〔１８〕に記載の方法。

〔２０〕 前記ＤＯＤプロセスが圧電プロセスであることを特徴とする〔１９〕に記載の方法。

〔２１〕 前記ＤＯＤプロセスがサーマルインクジェット印刷プロセスであることを特徴とする〔１９〕に記載の方法。

〔２２〕 前記画像が、コンティニュアスドロップインクジェット印刷プロセスを使用して印刷されることを特徴とする〔１８〕に記載の方法。

〔２３〕 少なくとも１つの中間層材料のシートを含み、前記中間層シートの少なくとも１つの表面上に画像を担持する、少なくとも約１０００ｐｓｉの接着強度を有する装飾用積層体であって、前記画像が、水性または溶剤ベースのいずれかの顔料インクを粗面化された中間層表面上に噴射する工程を含むインクジェット印刷プロセスを使用して印刷され、前記表面が約３０μｍ～約６０μｍの粗さ（ R_z ）および０．９を超える頻度を有し、前記顔料が、ＰＹ １２０、ＰＹ １５５、ＰＹ １２８、ＰＹ １８０、ＰＹ ９５、ＰＹ ９３、ＰＶ １９／ＰＲ ２０２、ＰＲ １２２、ＰＢ １５：４、ＰＢ １５：３、およびＰＢ １７よりなる群から選択される少なくとも１種の顔料を含み、前記インクが、印刷ヘッドを加熱することなくインクジェット印刷ヘッドを介して前記インクを噴射することが可能となる十分低い粘度を有し、前記インクが分散剤を含み、および任意選択的にバインダーを含むことを特徴とする装飾用積層体。

〔２４〕 前記中間層が２つのガラスシートの間に積層されることを特徴とする〔２３〕に記載の積層体。

〔２５〕 前記積層体が少なくとも約１４００ｐｓｉの接着強度を有することを特徴とする〔２４〕に記載の積層体。

〔２６〕 前記積層体が少なくとも約１７００ｐｓｉの接着強度を有することを特徴とする〔２５〕に記載の積層体。

10

20

30

40

50

〔 2 7 〕 前記積層体が少なくとも約 1 8 0 0 p s i の接着強度を有することを特徴とする〔 2 6 〕に記載の積層体。

〔 2 8 〕 少なくとも 2 種のインクを使用して印刷された画像を含み、各インクが、別個に前記中間層上に印刷された場合、少なくとも 1 0 0 0 p s i の接着力を有することを特徴とする〔 2 7 〕に記載の積層体。

〔 2 9 〕 各インクが、別個に前記中間層上に印刷された場合、少なくとも 1 4 0 0 p s i の接着力を有することを特徴とする〔 2 8 〕に記載の積層体。

〔 3 0 〕 各インクが、別個に前記中間層上に印刷された場合、4 8 0 キロラングリー後に 1 0 未満の E を有することを特徴とする〔 2 9 〕に記載の積層体。

〔 3 1 〕 少なくとも 1 つの表面上に画像を担持する熱可塑性中間層シートであって、前記画像が、水性または溶剤ベースのいずれかの顔料インクを粗面化された中間層表面上に噴射する工程を含む方法によって前記シート上に印刷され、前記表面が約 3 0 μ m ~ 約 6 0 μ m の粗さ (R _z) および 0 . 9 サイクル / m m を超える頻度を有し、前記顔料が、P Y 1 2 0、P Y 1 5 5、P Y 1 2 8、P Y 1 8 0、P Y 9 5、P Y 9 3、P V 1 9 / P R 2 0 2、P R 1 2 2、P B 1 5 : 4、P B 1 5 : 3、および P B I 7 よりなる群から選択される少なくとも 1 種の顔料を含み、前記インクが、印刷ヘッドを加熱することなくインクジェット印刷ヘッドを介して前記インクを噴射することが可能となる十分低い粘度を有し、前記インクが分散剤を含み、および任意選択的にバインダーを含むことを特徴とする熱可塑性中間層シート。

〔 3 2 〕 前記中間層が、約 1 . 0 サイクル / m m ~ 約 2 . 9 サイクル / m m の表面粗さ頻度を有することを特徴とする〔 3 1 〕に記載の中間層。

〔 3 3 〕 前記中間層が、約 1 . 1 サイクル / m m ~ 約 2 . 5 サイクル / m m の表面粗さ頻度を有することを特徴とする〔 3 2 〕に記載の中間層。

〔 3 4 〕 前記中間層が、P V B、P E T、または P U R を含むことを特徴とする〔 3 3 〕に記載の中間層。

〔 3 5 〕 前記中間層が P V B であることを特徴とする〔 3 4 〕に記載の中間層。

【実施例】

【 0 0 3 4 〕

以下の実施例は、本発明を説明するために提供される。これらの実施例は、いかなる方法でも本発明の範囲を限定することを意図するものではない。本発明の説明および本明細書に含まれる教示とともに、実施例によって、当業者が本明細書によって請求される本発明の明確な概念を得られるように本明細書が説明される。

【 0 0 3 5 〕

(試験方法)

表面粗さ R_z は、I S O - R 4 6 8 に記載されるように 1 0 箇所の平均粗さから求められ、μ m の単位で表される。表面粗さは、マール・フェデラル (M a h r F e d e r a l) (ロードアイランド州プロビデンス (P r o v i d e n c e , R I) サーフアナライザー (s u r f a n a l y z e r) を使用して測定される。表面パターン頻度 (S u r f a c e P a t t e r n F r e q u e n c y) は、自己相関関数対プロフィルメーターデータの距離のグラフを作成することによってサーフアナライザーのデータから計算される。自己相関データは、高速フーリエ変換によって解析される。報告される表面パターンの頻度はメジアン頻度である。

【 0 0 3 6 〕

圧縮剪断接着試験：積層体接着力 (圧縮剪断強度で与えられる) は、圧縮剪断試験によって求められる。圧縮剪断強度は、積層体を 2 . 5 4 c m × 2 . 5 4 c m の 6 つの断片に切断することで求められる。これらの断片を 4 5 ° でジグに取り付け、圧縮試験装置を使用して 0 . 2 5 c m / 分の速度で断片に力を加える。ガラス - P V B 接着の凝集破壊を引き起こす力の量が、その積層体の圧縮剪断強度である。

【 0 0 3 7 〕

画質試験：画質は、各積層体について、解像度および斑点に関して試料を目視で順位付

10

20

30

40

50

けすることによって求めた。

【 0 0 3 8 】

促進耐候性試験：積層体を作製し、それらの積層体の C I E L^* 、 a^* 、 b^* の色を測定した。それらの積層体について、A S T M G 9 0 サイクル 2 プロトコルに準拠した促進耐候性試験を行った。曝露から戻した試料の C I E L^* 、 a^* 、 b^* の色の変化を測定した。平均で 4 8 0 , 0 0 0 ラングリーの曝露が、自然屋外曝露約 4 年に相当する。

【 0 0 3 9 】

(印刷 / 積層方法)

市販のインクまたは実験用インクのいずれかを使用して、対象となる画像を厚さ 3 0 ミルの中間層上にインクジェット印刷した。積層前に、シーティング層を、2 7 % R H で最低 1 6 時間コンディショニングする。積層するために、1 5 ミルの透明中間層の層を、画像担持面上に配置する。中間層の厚さ 1 5 ミルの第 2 の層を、画像の裏側に配置した。この多層構造体構造を、減圧バッグまたはニップロール法のいずれかを使用して脱気し、標準的な積層条件を使用してオートクレープ処理する。積層体のオートクレープ処理後、その積層体について圧縮剪断接着試験を使用して接着性を試験する。それらの結果を以下の表 1 に示す。積層体は、斑点および解像度に関して画質を目視による段階評価も行った。これらの結果を以下の表 2 に示す。

【 0 0 4 0 】

(実施例 1 ~ 4)

エプソン (E p s o n) 3 0 0 0 プリンターを使用して P V B 上にインクをインクジェット印刷した。これらの試料を風乾し、上記のように積層した。

【 0 0 4 1 】

実施例 1。インクの配合を以下に示す。

【 0 0 4 2 】

【表 1】

色	インクの配合(重量%)			
	マゼンタ	イエロー	シアン	ブラック
マゼンタ分散体(7%顔料)	36.08			
イエロー分散体(7%顔料)		35.23		
シアン分散体(5.5%顔料)			28.35	
ブラック分散体(7%顔料)				27.43
ダウアノール® DPM	0.00	0.00	28.66	29.03
ダウアノール® DPMA (ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート)	38.35	38.86	42.99	43.54
ダウアノール® DPnP (ジプロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル)	25.57	25.91	0.00	0.00
合計	100.00	100.00	100.00	100.00

【 0 0 4 3 】

実施例 2。インクの配合を以下に示す。

【 0 0 4 4 】

【表 2】

色	インクの配合 (重量%)	
	マゼンタ	ブラック
マゼンタ分散体(20%顔料)	22.50	
ブラック分散体(15%顔料)		18.10
PUR 425/DPM	22.50	22.50
2-ピロロジオン(2-Pyrrolodione)	15.00	17.00
イソプロパノール	15.00	17.40
ダウアノール [®] DPM	25.00	25.00
合計	100.00	100.00

10

【0045】

実施例 3。インクの配合を以下に示す。

【0046】

【表 3】

色	インクの配合 (重量%)	
	イエロー	
イエロー分散体(20%顔料)	34.40	
ダウアノール [®] DPMA (ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート)	37.00	
ダウアノール [®] DPnP (ジプロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル)	24.60	
PVP/DPM	4.00	
合計	100.00	

20

【0047】

実施例 4。インクの配合を以下に示す。

30

【0048】

【表 4】

色	インクの配合 (重量%)	
	マゼンタ	
マゼンタ 分散体(20%顔料)	18.50	
PVP/VA 635	1.50	
ダウアノール [®] DPM	80.00	
合計	100.00	

40

【0049】

比較例 1。ミマキ (Mimaki) より市販されるインクを入手し、試料に JV3 インクジェットプリンターで印刷した。

【0050】

比較例 2。インクの配合を以下に示す。

【0051】

【表 5】

色	インクの配合 (重量%)		
	マゼンタ	イエロー	シアン
マゼンタ分散体(15%顔料)	28.5		
イエロー分散体(15%顔料)		28.5	
シアン分散体(15%顔料)			22.5
DI水	40.00	40.00	40.00
ダウアノール® DPM	31.00	31.00	37.00
PYK 348	0.50	0.50	0.50
合計	100.00	100.00	100.00

10

【 0 0 5 2 】

比較例 3。インクの配合を以下に示す。

【 0 0 5 3 】

【表 6】

色	インクの配合 (重量%)	
	シアン	
シアン分散体(20%顔料)	27.25	
ダウアノール® DPM	72.75	
合計	100.00	

20

【 0 0 5 4 】

【表 7】

表 1. 接着性結果

実施例	色	%T	接着力 (N/cm ²)	接着力 (psi)
1	シアン	82	1445	2096
	マゼンタ	84	1501	2178
	イエロー	94	1221	1772
	ブラック	72	1538	2232
2	マゼンタ	49	1473	2137
	ブラック	21	1288	1869
3	イエロー	91	1449	2102
4	マゼンタ	74	2026	2939
C1	紫	52	592	859
	緑	78	618	896
	ブラック	47	846	1228
	褐色	49	600	871
C2	シアン	72	570	827
	マゼンタ	71	875	1270
	イエロー	91	835	1211
C3	シアン	63	970	1408

30

40

【 0 0 5 5 】

実施例 5 ~ 7。実施例 5 ~ 7 ならびに比較例 4 および 5 で使用したシーティング上の表面パターンをメルトフラクチャーによって形成した。比較例 7 で使用したシーティングの

50

表面パターンは、脱気チャネルが平行な列で配列したエンボス加工によって形成し、パターンをメルトフラクチャーによって形成したシーティング上ではより不規則な脱気チャネルが見られることと対照的であった。

【 0 0 5 6 】

【表 8】

表 2. 画質結果

実施例	画質			
	パターン形成	粗さ	頻度	受容性
5	メルトフラクチャー	45	2.0	合格
6	メルトフラクチャー	25	1.4	合格
7	メルトフラクチャー	21	2.0	合格
C4	メルトフラクチャー	31	0.70	不合格
C5	メルトフラクチャー	48	0.90	不合格
C6	エンボス加工	50	3.5	不合格

10

20

【 0 0 5 7 】

前述のようにして耐光性試験を行った。480, 000ラングリーの曝露後の実施例8～18のE値は8以下である。比較例7～9で使用する顔料は低い耐候性を有することが分かり予想外であった。

【 0 0 5 8 】

【表 9】

表 3. 耐光性結果

実施例	顔料	ΔE 480 キロラングリー
8	PY 120	2
9	PY 155	3
10	PY 128	3
11	PY 180	8
12	PY 95	6
13	PY 93	4
14	PV 19/PR 202	4
15	PR 122	2
16	PB 15:4	3
17	PB 15:3	2
18	PBI 7	0.7
C7	PY 14	67
C8	PY 110	19
C9	PY 139	>70

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 3 C 27/12 (2006.01) B 4 1 M 5/00 E
C 0 3 C 27/12 N

(72)発明者 ハムディー エルワキル
アメリカ合衆国 1 9 7 0 7 デラウェア州 ホッケシン リーベンデール コート 1 0
(72)発明者 ロナルド ロマン
アメリカ合衆国 1 9 7 0 7 デラウェア州 ホッケシン ウッドリッジ ドライブ 1 3
(72)発明者 レベッカ エル・スミス
アメリカ合衆国 2 6 1 0 5 ウェストヴァージニア州 ヴィエンナ メリーウッド レーン 8
(72)発明者 チョーサー シー・タン
アメリカ合衆国 1 9 3 4 8 ペンシルベニア州 ケネット スクウェア マナー ドライブ 4
0 7

審査官 相田 元

(56)参考文献 国際公開第 0 2 / 0 1 8 1 5 4 (W O , A 1)
特開平 1 1 - 3 1 0 4 4 0 (J P , A)
特開昭 6 4 - 0 2 7 9 3 9 (J P , A)
国際公開第 0 1 / 0 3 0 9 1 8 (W O , A 1)
特開平 0 5 - 1 4 7 9 8 1 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 1 7 2 1 2 (J P , A)
特開平 0 6 - 0 2 4 8 1 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B32B 1/00-43/00
B41J 2/01
B41M 5/00
B41M 5/50
B41M 5/52
C03C 27/12
WPI