

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6151702号  
(P6151702)

(45) 発行日 平成29年6月21日 (2017.6.21)

(24) 登録日 平成29年6月2日 (2017.6.2)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 J 5/18 (2006.01)  
B 3 2 B 27/36 (2006.01)C O 8 J 5/18 C F D  
B 3 2 B 27/36

請求項の数 1 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2014-534705 (P2014-534705)  
 (86) (22) 出願日 平成24年10月4日 (2012.10.4)  
 (65) 公表番号 特表2014-534989 (P2014-534989A)  
 (43) 公表日 平成26年12月25日 (2014.12.25)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/058693  
 (87) 国際公開番号 W02013/052624  
 (87) 国際公開日 平成25年4月11日 (2013.4.11)  
 審査請求日 平成27年10月5日 (2015.10.5)  
 (31) 優先権主張番号 11184298.5  
 (32) 優先日 平成23年10月7日 (2011.10.7)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 505005049  
 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, ミネソタ州 55133  
 -3427, セント ポール, ポスト オ  
 フィス ボックス 33427, スリーエ  
 ム センター  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100128495  
 弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 印刷可能なフィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非晶質ポリエステルと、オレフィン及びアクリル酸炭化水素エステルのコポリマーとのブレンドを含むポリエステル層を有するフィルムであって、コポリマーの量は、前記非晶質ポリエステル 100 重量部あたり少なくとも 30 重量部であり、前記ポリエステル層は、23 にて、少なくとも  $200 \text{ N/mm}^2$  の E 弾性を示す、フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、印刷可能なフィルムに関する。特定の態様では、本発明は、溶剤系インクジェットインクを乗せることのできるフィルム、並びにこのようなフィルム上に印刷する方法に関する。詳細には、本発明は、溶媒系インクジェットインクを乗せることのできる熔融加工フィルム、並びにこのようなフィルム上に印刷を行い車両又は建築物に対し適用するのに好適な図柄をもたす方法に関する。広告及び販促用の展示のための各種図柄を製作することができる。本発明は、図柄を適用する方法に更に関する。

【背景技術】

【0002】

多様なシート材料に画像を乗せるにあたり、各種印刷方法が採用されてきた。一般的に採用されている印刷方法としては、グラビア印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷、リソグラフ印刷、電子描図式印刷、電子写真式印刷（レーザー印刷及びゼログラフィ印刷など

10

20

）、イオンデポジション印刷（電子ビームイメージング（E B I）とも呼ばれる）、磁気描画印刷、インクジェット印刷、スクリーン印刷及び熱転写印刷が挙げられる。このような方法に関するより詳細な情報は、一般的な印刷指南書により入手可能である。

#### 【0003】

これまでに採用されてきたグラフィックフィルムのうち多くのものはPVC系フィルムであり、このフィルムは、典型的には、良好な印刷性と、図柄の適用に望ましい、長期耐久性（例えば、数年間）、易適用性、不均一な表面（例えば、フィルムがほとんど又はまったく浮き上がらない、リベット付きの不均一な表面）に対しても同様である良好な接着性特性とを併せ持つ。しかしながら、PVC系フィルムを非PVC系フィルムにより置き換えることが望まれている。残念ながら、これまでに、有益な印刷特性と、図柄の適用に望ましい特性との折り合いをつけることは困難であることが判明している。

10

#### 【0004】

特に、非接触式印刷法、例えば、インクジェット印刷等の場合、特性に良好に調和のとれているフィルムを探すことは困難であることが判明しているが、インクジェット印刷は、図柄を製作する際により一般的な印刷技術になってきている。インクジェット印刷では、各インク滴を表面に付着させる。高品質の画像を得るには、インク滴を広げ、互いに連結させ、ほぼ均一で水平なフィルムを形成させる必要がある。湿潤が不十分であると、基材表面に対する各インク滴の放射状の拡散が少なくなり（「ドットゲイン」とも呼ばれる）、色濃度が低下し、並びにバンディング効果（例えば、液滴列間に隙間が生じるなど）が生じる。

20

#### 【0005】

インクジェット印刷は、その良好な解像度、柔軟性、高速性、及び低価格性から、デジタル印刷法の選択肢として台頭してきている。インクジェットプリンタは、インク滴の間隔を近接させて制御されたパターンを、印刷を受ける基材上に噴射するよう作動する。インクジェットプリンタは、インク液滴のパターンを選択的に調節することにより、文字、図柄、及びホログラムなどの様々な形態の印刷を行うことができる。インクジェットプリンタに使用されるインクの多くは溶剤系である。

#### 【0006】

これまでに、例えば、インクジェットプリンタで使用するための、インクを分散させることの媒質、特に溶剤系インクを分散させることのできる媒質は、例えば、米国特許公開第20030235681号、国際公開第03/002353号、米国特許公開第20030224150号、並びに同第20030107635号において開示されている。米国特許第6,869,496号は、第1及び第2の非晶質ポリエステルの混合物を含む非PVC系フィルムを開示している。しかしながら、最近の非PVCフィルムでは、インク分散性が更に向上され得ること、特にインクが溶剤系であるインクジェット印刷に関しインク分散性が向上され得ることが判明している。一般的に、このフィルムを構成する原材料は高価であり、更に、典型的にはフィルムの製造時には押出機に供給機構を追加する必要があり、そのためフィルムの製造が複雑になる。

30

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

40

#### 【0007】

現在では、特に、溶剤系インクによる印刷を施すことができ、特に、ピエゾ方式インクジェットプリンタなどのインクジェットプリンタにおいて、溶剤系インクによる印刷を施すことができる、更に進んだ、印刷可能なフィルムを手に入れることが望まれている。望ましくは、このようなフィルムは印刷可能な非PVC系フィルムであり、低コストでありかつ優れた印刷特性を良好に提供するものである。簡便な方法により製造することができ、そのため、フィルムの製造にかかる費用を抑えられるフィルムも望ましい。例えば広告目的で車両又は建築物に適用することのできる図柄、例えば、大型の図柄の製作に使用することのできるフィルムを手に入れることは更に望ましい。望ましくは、図柄はこれらの基材に良好に接着するものの、容易にかつきれいに取り除くことができる。詳細には、印

50

刷可能なフィルムは、良好な又は優れた機械特性を有することが所望される。望ましくは、フィルムは、例えば、リベットを含む表面などの不均一な表面に接着させることができ、かつこのフィルムには、浮き上がり、すなわち不均一な表面からの脱着、を示す傾向がなく、又は浮き上がりがわずかである。望ましくは、フィルムは、例えば屋外の適応において、より長期間、例えば数年間、図柄を使用することを可能にする、長期間耐久性を有する。望ましくは、印刷可能なフィルムには容易に印刷を施すことができ、かつ簡便に取扱い及び適用することができる。

【課題を解決するための手段】

【0008】

特定の態様では、本発明は、非晶質ポリエステルと、オレフィン及びアクリル酸炭化水素エステルのコポリマーとのブレンドを含むポリエステル層を有するフィルムを提供し、コポリマーの量は、非晶質ポリエステル100重量部あたり少なくとも30重量部であり、ポリエステル層は、23 にて、少なくとも200 N/mm<sup>2</sup>のE弾性率を示す。

【0009】

本出願との関連において、用語「ポリエステル層」は、非晶質ポリエステルと、オレフィン及びアクリル酸炭化水素エステルのコポリマーとのブレンドを含むフィルム層を表記する際に、単に理解を容易にする目的で使用されるものであり、層の組成を限定することを意味するものではない。したがって、ポリエステル層には追加の成分を含有させてもよく、ポリエステルを含む層中の任意の成分量は、用語ポリエステル層により層の組成が制限されるものと意図せずに変化させることができる。

【0010】

フィルムは、典型的には安価であるものの、特に、溶剤系インクにおいて優れた印刷性を提供するのに良好なものである。したがって、便宜上、フィルムは以降で「印刷可能なフィルム」としても参照する。フィルムには、ピエゾ方式インクジェットプリンタなどのインクジェットプリンタにより、溶剤系インクを使用して印刷を施すことができる。本発明の特定の態様では、ポリエステル層は自己支持層であってよく、ひいては、ポリマーフィルムは、ポリエステル層から形成される単層から構成され得る。そのため、ポリエステル層の第1主要面に印刷可能フィルムの印刷可能表面を設け、ポリエステル層の対向する第2主要面に接着層を直接設けてもよい。所望により、ポリエステル層表面と接着層との間には1つ以上のプライマー層を設けてもよく、あるいは表面には、この表面に対する接着層の接着性を向上させるためにコロナ処理を行ってもよい。

【0011】

更なる態様では、車両又は建築物に対する適用に好適な図柄の製法が提供され、この方法は、インク組成物をフィルムのポリエステル層に印刷する工程を含む。

【0012】

更に別の態様では、印刷可能フィルムのポリエステル層に対し印刷されたインク組成物を含む図柄が提供される。

【0013】

本発明の更に別の態様では、車両又は建造物に図柄を接着させる工程を含む、図柄の適用法が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下は、本発明による実施形態の概要である。

1. 非晶質ポリエステルと、オレフィン及びアクリル酸炭化水素エステルのコポリマーとのブレンドを含むポリエステル層を有するフィルムであって、コポリマーの量は、非晶質ポリエステル100重量部あたり少なくとも30重量部であり、ポリエステル層は、23 にて、少なくとも200 N/mm<sup>2</sup>のE弾性率を示す、フィルム。

2. 前記フィルムが、対向する第1及び第2主要面を有し、かつ前記ポリエステル層が第1主要面の表面を画定する、実施形態1に記載のフィルム。

3. 前記第2主要面が接着層を含む、実施形態2に記載のフィルム。

10

20

30

40

50

4. 前記接着層が感圧接着層を含む、実施形態3に記載のフィルム。
5. 前記フィルムが、前記ポリエステル層からなる単層フィルムである、実施形態1～4のいずれかに記載のフィルム。
6. 前記フィルムが多層フィルムであり、該層のうち少なくとも1層が前記ポリエステル層を含む、実施形態1～4のいずれか一項に記載のフィルム。
7. 前記非晶質ポリエステルが少なくとも0のガラス転移温度を有する、実施形態1～6のいずれか一項に記載のフィルム。
8. 前記非晶質ポリエステルが少なくとも $200\text{ N/mm}^2$ のE弾性率を有する、実施形態1～7のいずれか一項に記載のフィルム。
9. 前記コポリマーの量が、非晶質ポリエステルの100重量部あたり50～110重量部である、実施形態1～8のいずれか一項に記載のフィルム。 10
10. 前記アクリル酸の炭化水素エステルが、アルキルアクリレート及びアルキルメタクリレートからなる群から選択される、実施形態1～9のいずれか一項に記載のフィルム。
11. 前記コポリマーが、オレフィン及び1つ以上のアルキルアクリレート又はメタクリレートの繰り返し単位からなるコポリマーである、実施形態1～4のいずれか一項に記載のフィルム。
12. 前記1つ以上のアルキルアクリレート又はメタクリレートが、アルキル基が炭素原子を1～8個有するアルキルアクリレート又はメタクリレートから選択される、実施形態11に記載のフィルム。 20
13. 前記ポリエステル層が、更に1つ以上の無機充填剤を含む、実施形態1～12のいずれか一項に記載のフィルム。
14. 前記無機充填剤が、炭酸カルシウム、二酸化チタン、又はこれらの混合物を含む、実施形態13に記載のフィルム。
15. 前記無機充填剤の量が、ポリエステル層総重量に基づき10～50重量%である、実施形態13又は14のいずれか一項に記載のフィルム。
16. 前記ポリエステル層の23下でのE弾性率が $200\text{ N/mm}^2 \sim 1000\text{ N/mm}^2$ である、実施形態1～15のいずれか一項に記載のフィルム。
17. 車両又は建築物に対する適用に好適な図柄の製作法であって、実施形態1～16のいずれかに定義される通りのフィルムに対しインク組成物を印刷する工程を含み、かつ前記インク組成物が前記ポリエステル層に印刷される、方法。 30
18. 前記インク組成物が有機溶媒を含む、実施形態17に記載の方法。
19. 前記画像が印刷される、実施形態17又は18に記載の方法。
20. 実施形態1～16のいずれか一項に定義されたフィルムのポリエステル層に印刷されたインク組成物を含む図柄。
21. 実施形態20で定義された通りの図柄を車両又は建築物に接着させる工程を含む、図柄の適用方法。

#### 【0015】

ポリマーフィルムのポリエステル層は、非晶質ポリエステルと、オレフィン及びアクリル酸炭化水素エステルのコポリマーとのブレンドを含む。ポリエステルの混合物を使用することもできるが、典型的には、フィルムのポリエステル層に含まれる実質的にすべてのポリエステルは非晶質である。概して、ポリエステル層中のポリエステルの結晶化度は、ポリエステル層中のポリエステルの総重量に基づき、5重量%未満であり、例えば、約1重量%以下であり、又は約0.5重量%以下である。ポリエステル又はポリエステル混合物の結晶化度は、DIN 53765に記載の試験法に従い、示差走査熱量測定(DSC)により求めることができる。

#### 【0016】

任意の好適な実質的に非晶質のポリエステルの、ポリエステル層中の非晶質ポリエステルとして使用することができる。好適な非晶質ポリエステルとしては、熱可塑性芳香族及び/又は直鎖飽和ホモ又はコポリマーポリエステル樹脂が挙げられる。より具体的には、 50

成分の移動を最小限に抑える目的で、重量平均分子量（ $M_w$ ）が高い、好適な非晶質ポリエステルが望ましい。好ましい高分子量ポリエステルとしては、約30,000～約150,000、より好ましくは、約40,000～約120,000、最も好ましくは、約50,000～約90,000の分子量を有するポリエステルが挙げられる。好適なポリエステルの例としては、VITELブランドでBostik（Middleton、Mass、USA）から市販のVITEL 1070B及び1750Bなどの非晶質ポリエステル樹脂、並びにEASTARブランドでEASTMANから入手可能なEASTAR 6763などのポリエステルが挙げられる。他の例としては、DYNAPOLブランドでHuls AG（Marl、Germany）から市販の非晶質ポリエステル樹脂が挙げられる。特定の実施形態では、非晶質ポリエステルは、少なくとも0、例えば、少なくとも25又は少なくとも50のガラス転移温度（ $T_g$ ）を有する。典型的には、非晶質ポリエステルは、少なくとも200 N/mm<sup>2</sup>、例えば、少なくとも250、又は少なくとも300 N/mm<sup>2</sup>のE弾性率を有する硬質ポリエステルである。

10

#### 【0017】

ポリマーフィルムのポリエステル層は、オレフィン及びアクリル酸炭化水素エステルのコポリマーを含有する。本発明の文脈に関し、用語「アクリル酸」は、メタクリル酸を包含するものと理解されたい。炭化水素エステルは典型的には脂肪族エステルであり、特に、直鎖又は分枝鎖アルキルエステルが挙げられる。このようなエステルには、1つ以上の脂肪族環、すなわち、環状部分を含有する、アルキルエステルも該当する。特定の実施形態では、アクリル酸の炭化水素エステルは、アクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステルであり、例えば、アルキル基中に炭素原子を1～12個、例えば、炭素原子を1～8個、又は炭素原子を1～5個有するアクリル酸又はメタクリル酸の、直鎖又は分枝鎖アルキルエステルである。アクリル酸炭化水素エステルの例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート及びn-ヘキシルアクリレートが挙げられる。

20

#### 【0018】

コポリマーのオレフィン成分は、典型的にはオレフィンである。オレフィンの例としては、エチレン、プロピレン、ブタン、及びイソブチレンが挙げられる。典型的には、オレフィンは、エチレン及びプロピレンから選択される。同様に、コポリマーは、異なるオレフィンから誘導された単位を含有してもよい。コポリマーは、ランダムコポリマー並びにブロックコポリマーであってよい。典型的には、アクリル酸炭化水素エステルから誘導されたコポリマー中の繰り返し単位の量は、5重量%～40重量%、例えば、10重量%～35重量%である。具体的なコポリマーの例としては、エチレン及びメチルアクリレートのコポリマー、エチレン及びエチルアクリレートのコポリマー、エチレン及びブチルアクリレートのコポリマーが挙げられる。使用することのできる市販のコポリマーとしては、いずれもArkemaから入手可能である、Lotryl（商標）30BA02、Lotryl（商標）29MA03及びLotryl（商標）24MA005が挙げられる。

30

#### 【0019】

ポリエステル層に使用されるコポリマーの量は、非晶質ポリエステル100重量部あたり少なくとも30重量部である。特定の実施形態では、コポリマーの量は、非晶質ポリエステル100重量部あたり少なくとも40重量部、又は少なくとも45重量部、又は少なくとも50重量部である。例示的な実施形態では、コポリマーの量は、非晶質ポリエステル100重量部あたり50～110重量部である。

40

#### 【0020】

ポリエステル層には、1つ以上の無機充填剤を更に含有させてもよい。この無機充填剤は、平均粒径約0.1～25  $\mu\text{m}$ を有するよう選択することができ、かつ無定形、紡錘形、板状、ダイヤモンド型、立方形、針状、繊維状及び球形などの任意の形状を有するものであってよい。概して、無機充填剤は球形である。無機充填剤成分の例としては固体又は中空ガラス、セラミック又は金属粒子、マイクロスフェア又はビーズ；ゼオライト粒子が挙げられ；無機化合物としては、二酸化チタン、アルミナ及び二酸化ケイ素などの金属酸

50

化物；金属、アルカリ、又はアルカリ土類炭酸塩、珪酸塩、メタ珪酸塩又は硫酸塩；カオリン、タルク、クレイ、カーボンプラック及び同様が挙げられるがこれらに限定されない。

#### 【0021】

特に有用な無機充填剤としては、結晶質及び無定形シリカ、クレイ粒子、ケイ酸アルミニウム及び二酸化チタンが挙げられる。好ましくはこのような充填剤には、凝集を減じ分散性を向上させるためにコーティングを施す。好ましい無機充填剤としては二酸化チタンが挙げられる。

#### 【0022】

特に太陽光に曝露する屋外環境で、ポリエステル層の耐久性を向上させるために、多様な市販の安定化化学物質を、プライマー組成物に任意に含有させることができる。詳細には、紫外線安定剤を加えることができる。紫外線安定剤は、全プライマー層又はポリエステル層の約0.1～約5重量%の範囲の量で存在させることができる。

#### 【0023】

概して、ポリエステル層は、典型的には、着色剤を実質的に不含有である。しかしながら、均一バックグラウンド着色フィルムを提供するために、着色剤を含有してもよい。

#### 【0024】

ポリマーフィルムのポリエステル層の厚みは、典型的には、0.05～0.3mm、例えば、0.08～0.2mmである。ポリエステル層は、支持型フィルム又は共押出層を使用せずに、そのものを使用できるものである。そのため、ポリエステル層は、自己支持型ポリマー層として使用することもでき、換言すれば、ポリエステル層がポリマーフィルムを画定する。ポリエステル層は、優れた印刷性ととも、優れた機械特性を提供し、例えば、支持フィルムを必要とせずに破断時に高伸長性を示すなど良好なものであり得ることが判明している。したがって、ポリマーフィルムの厚みは、概して、0.05～0.3mm、例えば、0.08～0.2mmである。

#### 【0025】

ポリエステル層は、23℃にて少なくとも200N/mm<sup>2</sup>のE弾性率を示す。特定の実施形態では、E弾性率は少なくとも250、又は少なくとも300N/mm<sup>2</sup>である。概して、E弾性率は、200N/mm<sup>2</sup>～1000N/mm<sup>2</sup>であり、例えば、250N/mm<sup>2</sup>～800N/mm<sup>2</sup>又は200～700N/mm<sup>2</sup>である。E弾性率は、DIN 53547に従って測定される。

#### 【0026】

特定の実施形態では、フィルムは、本発明のポリエステル層を複数の層のうちの1つとして含む多層フィルムである。このような多層フィルムでは、ポリエステル層は、印刷可能な多層フィルムと対向する主要面の表面の少なくとも一部を画定すべきであり、ポリエステル層により画定された表面は、インクを乗せることのできる表面、すなわち印刷可能表面として使用することができる。典型的には、印刷可能な多層フィルムは、幅広い範囲にわたって厚みを変化させることのできる単層フィルム及びポリエステル層などと同様のものである。

#### 【0027】

特定の実施形態では、印刷可能フィルムは、第2主要面、すなわち、印刷可能表面を有する面と対向する面であり、ポリエステル層により画定される面上に接着層を含む。ポリエステル層は、自己支持型層として容易に使用することができることから、接着層は、ポリエステル層に直接提供してもよい。接着剤は、当該技術分野において知られる、溶融コーティング、転写コーティング、溶媒コーティング、積層及び押出又は共押出などの任意の手法により適用することができる。この接着層は、圧力、熱、溶媒、又はこれらの任意の組み合わせによって活性化させることができ、かつポリ(α-オレフィン)、ブロックコポリマー、アクリレート、ゴム/樹脂、又はシリコーンをもとにした任意の種類のものであり得る。接着剤は、スロットダイ又はグラビアロールなどの任意の一般的なコーティング手段を用い、一般的なコーティング重量(例えば、0.0001～0.02g/cm

10

20

30

40

50

<sup>2</sup>)で適用することができる。ポリマーフィルム及び特にポリエステル層への接着層の接着性を向上させる必要がある又は向上させることが望ましい場合、ポリマーフィルム又はポリエステル層は、コロナ処理してよく、あるいは一般的なプライマーコーティングを行ってもよい。

#### 【0028】

特定の実施形態では、感圧接着剤(PSA)が使用される。本発明に有用な感圧性接着剤は、自己粘着性のものであってよく、又は粘着付与剤の添加を必要とするものであってよい。本発明に使用するのに特に好適な接着剤としては、アクリルポリマー系感圧接着剤が挙げられる。接着剤の例としては、適用時に感圧性であるPSA、ホットメルト、又は感熱性接着剤が挙げられ、これには例えば、米国特許第4,994,322号(Delgado et al)、同第4,968,562号(Delgado)、欧州特許第0570515号、及び欧州特許第0617708号に開示されている感圧性接着剤、並びに、米国特許第5,296,277号及び同第5,362,516号(両方ともWilson et al)並びに同第5,141,790号(Calhoun et al)及び国際公開第96/1687号(Keller et al)に開示されている感圧性接着剤、並びに、Handbook of Pressure-Sensitive Adhesives, Ed. D. Satas, 2nd Edition, Von Nostrand Reinhold, New York (1989年)に開示されている任意の種類のPSAが挙げられる。他のPSAの例は、米国再発行特許第24,906号(Ulrich)、米国特許第4,833,179号(Young et al)、同第5,209,971号(Babu et al)、同第2,736,721号(Dester)、及び同第5,461,134号(Leir et al)、並びに、Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 13, Wiley-Interscience Publishers, New York, 1988及びEncyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 13, Wiley-Interscience Publishers, New York, 1964に記載されている。これらを含むアクリレート系PSAは、米国特許第4,181,752号(Clemens et al)及び同第4,418,120号(Kealy et al)、国際公開第95/13331号、及びHandbook of Pressure-Sensitive Adhesives, Ed. D. Satas, 2nd Editionに記載されているものが挙げられる。

#### 【0029】

好ましくは、接着層は取り外し可能な接着層である。本発明の目的に関し、目的とする基材への最終的な適用した後、シート材に意図される使用寿命が経過した時点で、25フィート/時間(7.62メートル/時間)超の速度で、手作業により、所望により熱を加えつつ、基材に損傷をもたらさずにシート材を取り外すことが出来る場合、接着剤は「取り外し可能な」ものであると見なされる。

#### 【0030】

特定の実施形態では、接着層は再配置可能な接着層である。本出願の目的において、「再配置可能」とは、少なくとも初期において、顕著に接着能を損なわずに、基材に繰り返し接着し及び取り外すことが可能であることを指す。再配置可能な接着剤は、通常、少なくとも初期において、従来の粘着性の強力なPSAよりも低い、基材表面に対する剥離強度を有する。好適な再配置可能な接着剤としては、いずれも3M社(St. Paul, Minn, USA)製の、フィルムブランドのCONTROLTAC Plus及びシートブランドのSCOTCHLITE Plusに使用されている種類の接着剤が挙げられる。

#### 【0031】

少なくとも1つの微細構造化表面を有するトポロジータの構造化接着層又は接着層を適用することは特に有益である。基材表面に対し、構造化接着層を含む多層シート材を適用す

10

20

30

40

50

る際、チャンネルネットワーク又は同様の構造が、多層シート材及び基材表面間に存在する。このようなチャンネル又は同様の構造の存在により、接着層を通して横方向に空気が通り抜けることができ、これにより、適用中の多層シート材と表面基材の下から空気が逃げることができる。

#### 【 0 0 3 2 】

トポロジ的構造化接着剤はまた、再配置可能な接着剤を提供するのにも使用され得る。例えば、接着剤の比較的大規模なエンボス加工が、感圧接着剤 / 基材の接触領域、ひいては凹部及び凸状 V 溝、ダイヤモンド、茶碗、半球、錐体、火山型、及びその他の、いずれも、接着層の基材表面よりも大幅に小さい頂部表面領域を有する 3 次元形状を含む、感圧接着剤（欧州特許第 0 2 7 9 5 7 9 号を参照されたい）の各種トポロジの結合強度を恒久的に減じることがこれまでに報告されている。一般に、これらのトポロジは、滑らかな表面の接着層に比べ、より低い剥離接着値を備えた接着シート、フィルム及びテープを提供する。多くの場合において、このトポロジ的構造表面の接着材はまた、接触時間の増加に伴う接着の構築が遅いことも示されている。

#### 【 0 0 3 3 】

微細構造化接着表面を有する接着層には、接着表面の機能部分全体にわたって均一に分布し、かつ接着表面から外向きに突出した、接着性又は複合接着剤「ペグ」が含まれ得る。このような接着層を含む多層シート材は、基材表面上に配置したときに、再配置可能なシート材料を提供する（米国特許第 5, 2 9 6, 2 7 7 号を参照）。このような接着層は、保管及び加工中に接着ペグを保護するため、一致する微細構造化剥離ライナーも必要とする。微細構造化接着表面の形成は、例えば、対応する微細エンボスパターンを有する剥離ライナー上に接着剤をコーティングすることによって、又は、国際公開第 9 8 / 2 9 5 1 6 号に記述されているように、対応する微細エンボスパターンを有する剥離ライナーに対して接着剤（例えば P S A）を押圧することによって、達成することもできる。

#### 【 0 0 3 4 】

望ましい場合は、接着層は、複数の接着剤サブ層を含み、組み合わせた接着層アセンブリを提供することができる。例えば、接着層には、連続的又は不連続な P S A の被覆層又は再配置可能な接着剤を備えた、ホットメルト接着剤のサブ層を含み得る。

#### 【 0 0 3 5 】

この接着層は所望により、剥離ライナーで保護することができる。剥離ライナーは好ましくは接着剤忌避性であり、より具体的には紙又はフィルムを含み、これが、適用される接着剤よりも低い表面エネルギーの化合物でコーティング又は改変されているものである。オルガノシリコン化合物、フルオロポリマー、ポリウレタン及びポリオレフィンが、この目的にかなう。この剥離ライナーはまた、接着剤忌避性化合物の添加有り又はなしで、ポリエチレン、ポリプロピレン、PVC、ポリエステルから製造されたポリマーシートであり得る。上述のように、剥離ライナーは、微細構造化又はマイクロエンボス模様を有し得る。好適な、マイクロエンボス加工を施したライナー及びそれらの製造法は、国際公開第 9 8 / 2 9 5 1 6 号に記載される。剥離ライナーは、25 ~ 250  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 80 ~ 120  $\mu\text{m}$  を有し得る。

#### 【 0 0 3 6 】

概して、ポリエステル層は、ポリエステル層に所望される組成物成分の混合物を、押出機のホッパーに供給することによって得られる溶融ブレンドから製造される。特定の実施形態では、混合物は、ポリエステル、コポリマー、及びその他の成分を含有し得る。無機充填剤が使用される一実施形態では、非晶質ポリエステルと、酸化チタンなどの無機充填剤とを含むマスターバッチ又は予混合物を予め調製し、次にコポリマーとともにホッパーに供給することができる。混合物は、好ましくは、押出機排出口からスロットダイに向かうにつれて温度が上昇するようそれぞれ温度の制御された領域を有する、加熱された押出成形機を通して輸送する。典型的には、静的ミキサなどの好適な混合デバイスを押出機排出口及びスロットダイ間に利用することは好ましい。押出機を通過時に、並びに使用される場所においては、静的ミキサ、コポリマー混合物、及び追加成分を、コポリマー及び非



晶質ポリエステル（但しポリマー類の熱劣化温度未満の温度）のガラス転移温度にて、又はそれを超える温度に加熱し、混合して、スロットダイを通してフィルム層として、コポリマーのガラス転移温度未満の好適な温度に維持したチルロール、例えば、クロムプレートにより被覆したロール上に押し出される、溶融ブレンド溶液を生成する。特定の実施形態では、フィルムが押し出され得るチルロール及びゴムロール間のニップを画定するチルロールに対し、ゴムロールを押圧することができる。この特定の実施形態は、所望される場合に、ポリエステル層に光沢のある外観を付与するのに有用なものであり得る。

#### 【0037】

好ましい実施形態では、ポリエステル層は、自己支持型フィルムとして押出成形される。接着剤はポリエステル層を共押出できるものの、好ましくは、ポリエステル層を自己指示型フィルムへと押出成形した後に適用される。別の実施形態では、ポリエステル層は、所望される場合には支持型層と共押出してもよいものの、印刷可能フィルムは、自己指示型フィルムとしてポリエステル層を押し出すことにより得られる方がより費用効率が高いことから、概してこれは好ましくない。

#### 【0038】

概して、ポリエステル層には配向はない。すなわち、ポリエステル層は、ポリエステル層を縦（機械）方向又はそれに垂直な横方向に配向させることを意図する配向装置にかけられない。そのため、特定の実施形態では、ポリエステル層は未配向の層である。典型的には、得られるポリエステル層は、機械方向並びに横断方向において、少なくとも100%、典型的には、少なくとも200%、又は少なくとも300%での伸長破断を有する。結果として、優れた機械的特性を、支持型層を使用する必要もなく良好な印刷特性と組み合わせることができる。他の実施形態では、ポリエステル層は、縦又は機械方向に配向させることができる。典型的には、このような配向は、ポリエステル層を製造する押出プロセスにおいてもたうことができ、このプロセスでは、押出後、押し出された層は巻き取りローラーに送り出される。層はある程度伸長させることができるものの、その温度はポリエステル層のガラス温度付近を維持する。

#### 【0039】

本発明に従うと、印刷可能フィルムは、図柄、特に車両又は建築物に対し（建築物の外層、例えば窓ガラス又は壁、あるいはそれらの内装、例えば床又は壁のいずれかに対し）適用するための図柄の製作に使用される。図柄を適用され得る車両としては、車、トラック、バス、地下鉄及び電車並びに飛行機などの任意の運搬用車輛が挙げられる。概して、図柄は広告目的で使用されるものであり、典型的には、宣伝用メッセージを含有する。

#### 【0040】

一実施形態では、図柄は、インク組成物を印刷可能フィルムのポリエステル層に対し印刷することにより得ることができる。概して、広告用メッセージなどの画像を印刷可能フィルムに対し印刷することもできる。典型的には、ピエゾ方式インクジェット印刷などのインクジェット印刷により実施される。

#### 【0041】

好適なインクとしては、印刷操作温度下にて約3～約30 cPの範囲の粘度を有するものが挙げられる。このようなインクは、所望されるインクジェット温度（典型的には、周囲温度～約65℃以下）下にて、好ましくは、約25 cP未満、及びより好ましくは約20 cP未満の粘度を有する。

#### 【0042】

インク組成物は、典型的には、結合剤、可塑剤、有機溶媒、顔料粒子、並びに任意に界面活性剤（例えば、フッ素性化学物質）、消泡剤（例えば、シリカ及びシリコン油）、安定剤などの添加剤を含む。ピエゾ方式インクジェット組成物は、特徴として低表面張力特性を有するよう調整されている。好ましい配合物は、プリントヘッド操作温度下での表面張力が、約20 mN/m～約50 mN/mの範囲、より好ましくは約22 mN/m～約40 mN/mのものである。更に、ピエゾ方式のインク組成物は、典型的には、ニュートン式粘度特性を有し、あるいはほぼニュートン式粘度特性を有する。ニュートン流体は、

10

20

30

40

50

少なくとも実質的にずり速度と独立した粘度を有する。本明細書で使用する時、流体粘度は、ずり速度とは実質的に独立しているものであるとみなし、そのため、流体が 0.95 以上のニュートン指数を有する場合、少なくとも実質的にニュートン式粘度特性を有する。流体のニュートン式粘度指数は、式

$$= m \cdot n^{-1}$$

により得ることができ、式中、 $\eta$  はずり粘度であり、 $\dot{\gamma}$  はずり速度 ( $s^{-1}$ ) であり、 $m$  は定数であり、かつ  $n$  はニュートン指数である。ニュートン指数の原理は、C. W. Macosko, Rheology: Principles, Measurements, and Applications, ISBN 番号 1 - 56081 - 579 - 5, p. 85 に更に記載される。

10

#### 【0043】

典型的な実施形態では、図柄の作製法に採用されるインクは、非水性のものであり、すなわち、インクは実質的に水を不含のものである。非水性溶媒系インクの場合、インク組成物の溶媒は、単一の溶媒であっても、あるいは溶媒のブレンドであってもよい。好適な溶媒としては、イソプロピルアルコール (IPA) 又はエタノールなどのアルコール；メチルエチルケトン (MEK)、メチルイソブチルケトン (MIBK)、ジイソブチルケトン (DIBK) などのケトン；シクロヘキサノン又はアセトン；トルエンなどの芳香族炭化水素；イソホロン；ブチロラクトン；N-メチルピロリドン；テトラヒドロフラン；例えば、3M から商品名「3M Scotchcal Thinner CGS10」(「CGS10」) で市販のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3M から商品名「3M Scotchcal Thinner CGS50」(「CGS50」) で市販の 2-ブトキシエチルアセテート、3M から商品名「3M Scotchcal Thinner CGS30」(「CGS30」) で市販のエチル-3-エトキシプロピオネート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート (DE アセテート)、エチレングリコールブチルエーテルアセテート (EB アセテート)、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)、イソヘキシルアセテート、イソヘプチルアセテート、イソオクチルアセテート、イソノニルアセテート、イソデシルアセテート、イソドデシルアセテート、イソトリデシルアセテート又はその他のイソアルキルエステルなどのイソアルキルエステルなどといった、乳酸塩、酢酸塩などのエステル；これらの組み合わせ、並びに同様物が挙げられる。

20

30

#### 【0044】

概して、有機溶媒はより容易に乾燥する傾向があり、したがってインクジェット組成物の溶媒に好ましい。本明細書で使用する時、「有機溶媒」は、 $7 (cal/cm^3)^{1/2}$  より高い溶解パラメータを有する液体を指す。更に、有機溶媒は、典型的には 250 未満の沸点及び 200 °F (93 °C) で 5 mmHg を超える蒸気圧を有する。MEK 及びアセトンなどの高揮発性の溶媒は典型的には、これらの溶媒があまりにも早く乾燥し、プリントヘッドでノズル詰まりを引き起こすことから忌避される。更に、低分子量アルコール及びグリコールなどの高極性溶媒は、適切なインクの取り込みをなすには、あまりにも高すぎる溶解度パラメータを有する傾向がある。

#### 【0045】

40

特定の実施形態では、インクは、放射線硬化性インクを含んでもよい。放射線硬化性インク組成物は、1 つ以上の放射線硬化性モノマー、オリゴマー、マクロモノマー、ポリマー、又はこれらの成分の各種混合物を含む。「放射線硬化性」は、主鎖から直接的又は間接的に分岐しており、硬化エネルギーをもたらす適切な供給源に曝露することにより反応 (例えば、架橋) する官能基を指す。好適な放射線架橋性官能基としては、エポキシ基、(メタ) アクリルアミド基、オレフィン系炭素-炭素二重結合、アリルオキシ基、メチルスチレン基、(メタ) アクリルアミド基、シアン酸エステル基、ビニルエーテル基、これらの組み合わせ及び同様物などが挙げられる。典型的には、フリーラジカルにより重合させることのできる基が好ましい。無論、(メタ) アクリル基が最も好ましい。本明細書で使用する時、用語「(メタ) アクリル」は、アクリル及び/又はメタクリルを包含す

50

る。

【0046】

放射光硬化性官能基を架橋させるために使用されるエネルギー源は、化学線（例えば、スペクトルの紫外線（UV）又は可視光領域に波長を有する放射光）、加速粒子（例えば、電子ビーム（EB）放射）、熱（例えば、熱又は赤外線放射）又はUV及びEBと同様に好ましいものなどであり得る。好適な化学線源としては、水銀ランプ、キセノンランプ、カーボンアークランプ、タングステンフィラメントランプ、レーザー、電子ビームエネルギー、太陽光などが挙げられる。

【0047】

放射線硬化性材料は、放射線硬化性官能基という観点からは、モノ、ジ、トリ、テトラ又は多官能性のものであってよい。オリゴマー、マクロモノマー、及びポリマーは、直鎖、分岐鎖、及び/又は分子量が同程度の対応する直鎖重合体と比較してより粘度の低い傾向を有し分岐を有する環状のものであってよい。

【0048】

好ましい放射線硬化性インク組成物は、放射線硬化性反応希釈剤、1つ以上のオリゴマー、マクロモノマー、及びポリマー、並びに任意に1つ以上の補助成分を含む。屋外環境で適用させる際には、ポリウレタン及びアクリル酸含有モノマー、マクロモノマー、オリゴマー、及びポリマーが好ましい。同様に、より高分子量の分子種であるほど、反応性希釈剤に容易に溶解させやすくなる傾向がある。

【0049】

（メタ）アクリレート化ウレタン及びポリエステル市販例としては、Henkel社（Hoboken, NJ）から商品名「Photomer」で市販のもの；UCB Radcure Inc.（Smyrna, GA）から商品名「Ebecryl」で市販のもの；Sartomer Co.（Exton, PA）から商品名「Sartomer CN」で市販のもの；Akcross Chemicals（New Brunswick, NJ）から商品名「Actilane」で市販のもの；並びにMorton International（Chicago, IL）から商品名「Uvithane」で市販のものが挙げられる。

【0050】

成分の少なくとも1つが放射線硬化性であれば、放射線硬化性インクには、非放射線硬化性成分を含ませてもよい。例えば、ポリウレタン、アクリル材料、ポリエステル、ポリイミド、ポリアミド、エポキシド、ポリスチレン、並びに置換ポリスチレン含有材料、シリコーン含有材料、フッ素化材料、これらの組み合わせ及び同様物などのポリマーを反応性希釈剤（例えば、モノマー）と組み合わせることができる。

【0051】

本発明への使用に好適なインクとしては、3M社（「3M」）（St. Paul, MN）から商品名「3M Scotchcal 3700シリーズインク」、「3M Scotchcal 1600シリーズインク」、「3M Scotchcal 6700シリーズインク」として市販のピエゾ方式のインク組成物、並びにUltraview Inkware（VUTEk, Meredith, NH）から商品名「UltraVu」で入手可能なインク組成物が挙げられる。好ましいピエゾ方式のインクジェット組成物は、参照により本案件に組み込まれる米国特許第6,113,679号（Adkins）に記載される。放射線硬化性インクとしては、3Mから商品名「3M Scotchcal 5000UV Series Inks」で市販のもの、及びSunJet of Sun Chemicals（For Lee, NJ）から商品名「Crystal UFX Series」で市販のものがある。

【0052】

印刷法により施される図柄には、印刷可能フィルムのポリエステル層にインクを印刷された印刷可能フィルムを含む。インクは、典型的には、画像として印刷され、画像は、文字、図柄、符号（例えば、バーコード）などであってよく、これらは単色、多色から構成

10

20

30

40

50

され、あるいは可視光スペクトルでは見えないものであってよい。

【 0 0 5 3 】

図柄は、典型的には、印刷可能フィルムの接着層により、建築物又は車両などの好適な基材に対し接着される。基材の性質は非常に多様に異なるものであってよく、このような基材としては、ガラス、ポリカーボネート、低エネルギー表面塗装を含む低エネルギー表面、並びに鋼鉄又はアルミニウムなどの金属が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

以下の実施例を用いて本発明を更に例示するが、本発明をそれら実施例に制限することを意図するものではない。

【 実施例 】

10

【 0 0 5 5 】

以降の実施例において、すべての部及び割合は、別途記載のない限り重量によるものである。

【 0 0 5 6 】

【表 1】

表 1 : 使用した材料

成分	組成物	商品名	供給元
ポリマーA	非晶質、飽和、直鎖PET	Eastar 6763	Eastman
ポリマーB	メチルアクリル酸含有率27～31%のエチレン及び メチルアクリレートのコポリマー	Lotryl 24MA005	Arkema
顔料A	PETと65 : 35比で複合させた二酸化チタン	Renol White PTX 506	Clariant
顔料B	PETGと65 : 35比で複合させた二酸化チタン	Renol White NG00025564-ZA	Clariant
ポリマーC	準結晶性PBT	Pocan B 1700	Lanxess

## 【0057】

上記表では、PETはポリエチレンテレフタレートを表し、PETGはテレフタル酸及びエチレングリコールのコポリエステルを表し、PBTはポリブチレンテレフタレートを表し、及びLDPEは低密度ポリエチレンを表す。

## 【0058】

10

20

30

40

50

インクを乗せることのできるフィルムの製造

以降の実施例に詳述するフィルム組成物は、転動容器内でそれらの成分を10分間混練することにより得た。次に、得られた混合物を、45mmスクリュウを備え、 $L/D = 30$ であり、スクリュウゾーンを3つ（ゾーン1は215、ゾーン2は255、及びゾーン3は270である）有する単軸押出成形機により、フィルム厚0.08mmに押し出した。ダイは270に設定し、クロムプレートを被覆したロール（温度は40に維持）でフィルムを押し出した。押し出速度は7m/分であった。

【0059】

以降のフィルムは上記方法により製造した：

（実施例1）：

100重量部のポリマーA

80重量部のポリマーB

0重量部の顔料A

0重量部の顔料B

【0060】

（実施例2）：

100重量部のポリマーA

60重量部のポリマーB

0重量部の顔料A

0重量部の顔料B

【0061】

（実施例3）：

100重量部のポリマーA

50重量部のポリマーB

0重量部の顔料A

0重量部の顔料B

【0062】

（実施例4）：

100重量部のポリマーA

50重量部のポリマーB

30重量部の顔料A

0重量部の顔料B

【0063】

（実施例5）：

100重量部のポリマーA

50重量部のポリマーB

40重量部の顔料A

0重量部の顔料B

【0064】

（実施例6）：

100重量部のポリマーA

50重量部のポリマーB

0重量部の顔料A

15重量部の顔料B

【0065】

（実施例7）：

100重量部のポリマーA

50重量部のポリマーB

0重量部の顔料A

25重量部の顔料B

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 6 】

( 実施例 8 ) :

1 0 0 重量部のポリマー A

5 0 重量部のポリマー B

0 重量部の顔料 A

3 0 重量部の顔料 B

## 【 0 0 6 7 】

( 実施例 9 ) :

1 0 0 重量部のポリマー A

5 0 重量部のポリマー B

0 重量部の顔料 A

4 0 重量部の顔料 B

10

## 【 0 0 6 8 】

比較例 1 :

1 0 0 重量部のポリマー C

4 3 重量部のポリマー B

1 0 重量部の顔料 A

## 【 0 0 6 9 】

比較例 2 :

1 0 0 重量部のポリマー C

3 5 重量部のポリマー B

1 0 重量部の顔料 A

20

## 【 0 0 7 0 】

比較実施例 3 :

1 0 0 重量部のポリマー C

2 7 重量部のポリマー B

2 0 重量部の顔料 A

## 【 0 0 7 1 】

試験方法 :

引張強度及び破断点伸び

30

押出成形したポリマーフィルムの引張強度及び破断点伸びは、ソフトウェアパッケージ test Xpert ( 商標 ) 2、Ver. 3. 2 を選択し、0 0 5 型として Zwick GmbH ( Ulm, Germany ) から入手可能な市販の引張試験機を使用し、DIN ( ドイツ工業規格 ) 5 3 5 4 7 に以降の修正を加えて、これに従って測定された。

サンプルに対する張力は、元のサンプルの最も狭い幅領域に対するものではなく、元のサンプルの平均的な幅領域に対するものとした。

## 【 0 0 7 2 】

試験標本は、縦方向は元の長さを有するフィルムサンプルから切り出して用意した。フィルムストリップの幅は、従来より採用されている「犬の骨様」の形状ではなく、一様に 2 . 5 4 c m であった。試験機の挟み口に挟み込んだストリップの末端に、マスキングテープ ( 2 2 0 番 ) として 3 M 社 ( St. Paul, MN, USA ) から入手可能であり、塗装用マスキングテープとして一般に採用されている紙系接着テープを巻きつけ、テープ末端間長さ 1 0 0 m m の標本が存在するようにした。

40

## 【 0 0 7 3 】

サンプルストリップは、1 0 0 m m の未被覆部及びテープの両端部に 2 0 m m の被覆部を含み、全長は 1 4 0 m m であった。

## 【 0 0 7 4 】

5 つのサンプルを測定し、値を平均した。

## 【 0 0 7 5 】

フィルムサンプルの厚みは 3 点で測定し、平均した。

50

## 【 0 0 7 6 】

試験機の挟み口は 3 0 0 mm / 分の速度で遠ざけた。

## 【 0 0 7 7 】

## E 弾性率

D I N ( ドイツ工業規格 ) 5 3 5 4 7 に従って、2 3 下で E 弾性率を測定した。伸長度 0 . 5 % ~ 1 . 0 % での弾性率を E 弾性率として記録した。引張強度及び破断点伸び試験用に、上記の方法で試験試料を用意した。弾性率試験の際には、5 mm / 分の速度で挟み口を遠ざけた。

## 【 0 0 7 8 】

5 つの異なる標本に対しフィルムの E 弾性率を測定し、 $N / mm^2$  で記録した。以降の表には結果を掲載する：

## 【 0 0 7 9 】

## 【表 2】

実施例番号	E 弾性率 [ $N / mm^2$ ]	破断力 [N]	伸長度 [%]
1	4 6 4	2 9	3 1 3
2	5 6 8	3 6	3 1 7
3	7 7 6	4 7	3 4 7
4	9 3 3	5 9	4 1 1
5	9 6 6	5 2	3 3 3
6	8 4 7	5 3	4 1 4
7	8 2 4	5 7	4 1 1
8	1 0 1 4	5 7	3 6 1
9	9 3 6	5 6	3 7 4
C 1	7 2 8	7 2	4 3 3
C 2	7 7 1	8 4	4 4 1
C 3	7 1 4	8 9	4 3 2

## 【 0 0 8 0 】

## 印刷性試験

## 印刷方法

## 試験ファイル：

画像の品質は、最大 2 5 0 % までインクを印刷し充填した正方形から構成される、試験パターンを用い評価した。

## 【 0 0 8 1 】

これらのパターンは下流ウェブに配向させたものであり、原色のシアン、マゼンダ、黄色、黒色、並びに等和色の赤色（マゼンダ / 黄色）、緑色（シアン / 黄色）及び青色（シアン / マゼンダ）からなる、各色の四角形を印刷したものから構成された。すべてのサンプルには 5 % から色を乗せ始め、最大で 1 0 0 % まで乗せた。

## 【 0 0 8 2 】

赤色、緑色、及び青色の列を、逆回転させて 2 度印刷した。端部に一度に 1 0 0 % の色を乗せ、及び印刷工程の開始時に一度に 1 0 0 % の色を乗せるためにこの様にした。

## 【 0 0 8 3 】

更に、5 % から開始し、最大 1 0 0 % までの、赤色、緑色及び青色からなる三次色の 3 つの色のラインを、使用した原色のインク組成において使用されていない色を一律 5 0 % 組み合わせで充填して印刷した（すなわち、赤色は黄色とマゼンダとの組み合わせであり、この色のラインでは各四角形に 5 0 % のシアンが加えられる）。

## 【 0 0 8 4 】

試験ファイルの末端の前面には、高さ 1 . 5 mm から始め、最大で 7 mm までの大きさ



で文字「テスト」を印刷した。一度、文字を白地に 100% 黒色で乗せ、かつ一度、黒地に 100% 白色で乗せる。

【0085】

試験プリンタ：

記載のファイルを試験基材上に印刷する際には、一般的な溶剤系ピエゾ方式のインクジェットプリンタを使用した。

【0086】

1) Mutoh Blizzard、3Mピエゾ方式のインクジェットインクシリーズ 600 を充填。プリンタは 2 x CMYK インクの構成を有した。

【0087】

インクシリーズ 600 は、主な溶剤として 2 - ブトキシエチルアセテート (> 80%) 及びより少量の溶剤として 2 - メトキシ - 2 - プロピルアセテート及びシクロヘキサノン (< 10%) を使用するいわゆるマイルド溶剤インクである。引火点 (オープンカップ法) は 68 である。

【0088】

RIPソフトウェア：

印刷するための試験ファイルを加工するために、Onyx PosterShop Ver. X を使用した。

【0089】

本発明者らが、実験室での試験印刷用に標準化した、いわゆる IJ Master プロファイルによりバックアップを行った。このマスターファイルにより、インクによる制限なく、線形化又は ICC プロファイルを印刷する。これにより、このプロファイルを用い印刷を行った所、純粋なインクは調整せずとも媒質の頂部へと流れこむ。

【0090】

試験プリンタの設定は次の通りに行った：

1) Mutoh Blizzard: FAST 540 x 720 dpi、双方向性、画像 / 速度ウィーピング法により 4 回通過させるヒーターの設定は次の通りに行った：印刷前ヒーター 40、印刷ヒーター 37、固定ヒーター 45 及び印刷後ヒーター 50。

【0091】

インク流れ / 画像品質の評価：

試験印刷の色の均一性、端部の鮮明さ、色泣き及び全体的な外観などの特性を観察することにより、上記試験ファイルを用い、画像品質を表すインク流れを評価した。印刷後のインクの乾燥は、綿棒によりあるいは糸くずの出ない布により試験パターンに軽く触れ、基材から綿棒 / 布にインクの色移りが生じていないか観察することにより指摘した。このすべては 0 ~ 5 の尺度で評価し、0 が最も悪く、5 が最良である。

【0092】

これらの各フィルムを用い得られた印刷結果は次の通りのものである：

【0093】

10

20

30

【表 3】

実施例番号	均一性	鮮明さ	色泣き	全体的な外観	乾燥状態
1	2	2	1	2	2
2	3	3	3	3	3
3	4	5	4	4	4
4	3	4	3	3	2
5	3	3	3	3	2
6	3	4	4	3	3
7	3	4	4	4	3
8	3	3	3	3	2
9	3	3	3	3	2
C 1	0	0	0	0	0
C 2	0	0	0	0	0
C 3	0	0	0	0	0

本発明の実施態様の一部を以下の項目 [ 1 ] - [ 1 4 ] に記載する。

[ 1 ]

非晶質ポリエステルと、オレフィン及びアクリル酸炭化水素エステルのコポリマーとのブレンドを含むポリエステル層を有するフィルムであって、コポリマーの量は、前記非晶質ポリエステル 1 0 0 重量部あたり少なくとも 3 0 重量部であり、前記ポリエステル層は、2 3 にて、少なくとも  $2 0 0 \text{ N / mm}^2$  の E 弾性を示す、フィルム。

[ 2 ]

前記フィルムが、それぞれ反対側に位置する第 1 及び第 2 主要面を有し、かつ前記ポリエステル層が、前記第 1 主要面の表面を画定する、項目 1 に記載のフィルム。

[ 3 ]

前記第 2 主要面が、接着層を含む、項目 2 に記載のフィルム。

[ 4 ]

前記フィルムが、前記ポリエステル層からなる単層フィルムである、項目 1 ~ 3 のいずれかに記載のフィルム。

[ 5 ]

前記非晶質ポリエステルが、少なくとも 0 のガラス転移温度を有する、項目 1 ~ 4 のいずれかに記載のフィルム。

[ 6 ]

前記非晶質ポリエステルが、少なくとも  $2 0 0 \text{ N / mm}^2$  の E 弾性を有する、項目 1 ~ 5 のいずれかに記載のフィルム。

[ 7 ]

前記コポリマーの量が、非晶質ポリエステルの 1 0 0 重量部あたり 5 0 ~ 1 1 0 重量部である、項目 1 ~ 6 のいずれかに記載のフィルム。

[ 8 ]

前記コポリマーが、オレフィン及び 1 つ以上のアルキルアクリレート又はメタクリレートの繰り返し単位からなるコポリマーである、項目 1 ~ 7 のいずれかに記載のフィルム。

[ 9 ]

前記ポリエステル層の 2 3 下での前記 E 弾性が  $2 0 0 \text{ N / mm}^2 \sim 1 0 0 0 \text{ N / mm}^2$  である、項目 1 ~ 8 のいずれかに記載のフィルム。

[ 1 0 ]

車両又は建築物に対する適用に好適な図柄の制作法であって、項目 1 ~ 9 のいずれかに

記載のフィルムに対しインク組成物を印刷する工程を含み、かつ前記インク組成物が、前記ポリエステル層に印刷される、方法。

[ 1 1 ]

前記インク組成物が、有機溶媒を含む、項目 1 0 に記載のフィルム。

[ 1 2 ]

画像が印刷される、項目 1 0 又は 1 1 に記載のフィルム。

[ 1 3 ]

項目 1 ～ 9 のいずれかに記載のフィルムの前記ポリエステル層に印刷されたインク組成物を含む図柄。

[ 1 4 ]

項目 1 3 に記載の図柄を車両又は建築物に接着させる工程を含む、図柄の適用方法。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100093665

弁理士 蛸谷 厚志

(74)代理人 100146466

弁理士 高橋 正俊

(74)代理人 100173107

弁理士 胡田 尚則

(72)発明者 クラウス シャッペルト

ドイツ連邦共和国, 4 1 4 5 3 ノイス, カール - シュルツ - シュトラーセ 1

審査官 平井 裕彰

(56)参考文献 特表 2 0 0 4 - 5 1 7 7 6 0 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 J 5 / 0 0 ~ 5 / 0 2

5 / 1 2 ~ 5 / 2 2

C 0 8 K 3 / 0 0 ~ 1 3 / 0 8

C 0 8 L 1 / 0 0 ~ 1 0 1 / 1 4

B 3 2 B 1 / 0 0 ~ 4 3 / 0 0

B 4 1 J 2 / 0 1

B 4 1 M 5 / 0 0

5 / 5 0

5 / 5 2