

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4768131号  
(P4768131)

(45) 発行日 平成23年9月7日(2011.9.7)

(24) 登録日 平成23年6月24日(2011.6.24)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>CO8L 73/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 73/00	
<b>B41M 1/12</b>	<b>(2006.01)</b>	B41M 1/12	
<b>B41M 1/30</b>	<b>(2006.01)</b>	B41M 1/30	A
<b>B41M 5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B41M 5/00	B
<b>B41M 5/50</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 23/08	

請求項の数 4 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-602890 (P2000-602890)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成11年7月20日 (1999.7.20)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2002-538271 (P2002-538271A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成14年11月12日 (2002.11.12)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(86) 国際出願番号	PCT/US1999/016385		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号	W02000/052532		フィス ボックス 33427, スリーエ
(87) 国際公開日	平成12年9月8日 (2000.9.8)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	平成18年7月19日 (2006.7.19)		弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	09/253, 647	(74) 代理人	100077517
(32) 優先日	平成11年2月20日 (1999.2.20)		弁理士 石田 敬
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100087413
前置審査			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100093665
			弁理士 蛭谷 厚志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像受容媒体を含有するエチレン酢酸ビニル-酸化炭素ターポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマーを含み 2 つの対向する主面を有する基材であって、前記ポリマーがポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、アクリル、ポリスチレン、及びポリウレタンからなる群より選ばれる基材、及び

前記基材の第 1 の主面上の画像受容層であって、エチレン酢酸ビニル-酸化炭素ターポリマーを含み、画像を受容するための外表面を有する画像受容層を含む非ハロゲン化画像受容媒体。

【請求項 2】

前記画像受容層が、前記ターポリマーと混合された少なくとも 1 種の他のポリマーをさらに含み、この他のポリマーがエチレン酢酸ビニル樹脂と、エチレン(メタ)アクリル酸共重合体樹脂と、ポリエチレン樹脂と、ポリプロピレン樹脂と、イオノマーと、酸変性または酸/アクリレート変性エチレン酢酸ビニルと、少なくとも 2 つのモノエチレン性不飽和モノマー単位を含み、1 つのモノマー単位が置換されたアルケンを含み、この置換されたアルケンの各分枝が 1 ~ 8 個の炭素原子を含み、他の 1 つのモノマー単位が非三級アルキルアルコールの(メタ)アクリル酸エステルを含み、アルキル基が 1 ~ 12 個の炭素原子を含有し、アルキル鎖中にヘテロ原子を含むことができ、アルコールが直鎖、分枝、または環状であることができるポリマーと、これらの他のポリマーの組み合わせとから成る群より選択される請求項 1 に記載の画像受容媒体。

【請求項 3】

プロピレン - エチレン共重合体を含む基材層を含む、請求項 1 に記載の画像受容媒体。

【請求項 4】

エチレン酢酸ビニル樹脂および充填剤を含む下塗り層を含む、請求項 1 に記載の画像受容媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は、インクおよびトナーなどの様々な画像形成材料のための画像受容媒体として有用なフィルムに関する。

【0002】

発明の背景

広告および販売促進ディスプレイは、トラックの側面および日よけなどの構造物表面に、またはバナーのような懸垂物に表示される画像を含むことが多い。ディスプレイを作成するには、グラフィックマーキングフィルムと称されることもある接着剤付画像受容媒体上に画像を形成して、次にそれを所望の基材に付着しても良い。代案としては、一時キャリアまたは画像転写媒体上に最初に画像を形成し、画像受容媒体に転写しても良い。画像受容媒体は、通常その上に追加的な受容層が重なった基材を含む。基材は典型的には可塑性ビニルフィルムであるが、紙を使用しても良い。

【0003】

グラフィックディスプレイは、5年以上の長期設置を意図することもあるが、多くは比較的短期（3カ月～1年）の屋外設置である。短期ディスプレイの場合、画像受容媒体は、望ましくは良好なインクおよび/またはトナー印刷適性および付着性を有し、容易に表面に貼れて剥がせる低コストで耐候性の耐久性グラフィックマーキングフィルムである。現在グラフィックマーキングフィルムで使用されるビニルベースのフィルムは、短期用途のためには一般に高価すぎ、可塑剤の移行、可塑剤着色および接着剤固着のその他の問題がある。紙ベースの媒体は、耐久性または耐候性が十分でなく、剥がすと容易に破れる。ポリオレフィンベースのフィルムは低コストであり可塑剤を含まないが、良好なインク/トナー付着性を提供しない。ベースフィルム上への受容層の貼り付けには、追加的な加工ステップが通常必要なので製造過程のコストがかさむ。

【0004】

画像は、エレクトログラフィー、スクリーン印刷、フレキソ印刷、平板捺染、インクジェット印刷、およびサーマルマス転写などのいくつかの既知の方法のいずれかにより作成できる。エレクトログラフィーでは、通常は誘電体である基材をエレクトログラフ印刷装置に通過させるが、そのような装置の1つのタイプは静電プリンターである。プリンター中では、基材は（例えばスタイラスなどからの）静電荷を受けて、適切なトナーで現像される潜像を形成する。この技術は、ポスターおよび看板で使用される大判の画像を製造するために特に適している。

【0005】

調色した画像を誘電性基材上に現像した後、エレクトログラフの最終工程で、印刷された基材を2層の透明な可塑性ビニルフィルムの中に包み込んで、看板などの屋外用途に直接使用することもできる。しかし典型的な誘電性基材は紙ベースであるために、屋外看板に要求される耐候性に欠けることが多い。ポリ塩化ビニル（PVC）およびポリ酢酸ビニル（PVA）フィルムなどのより耐久性のある基材は、それらの電気的および機械的特性のために画像を直接形成することが困難である。

【0006】

屋外ディスプレイに適した大きな看板を製造するためには、エレクトログラフ法で誘電性基材上に付着させた調色画像を、より耐候性のある画像受容媒体に転写できる。このような誘電性基材は、画像転写媒体と呼ばれらる。この技術は米国特許番号第5,262,259号で開示されている。画像転写は、ナイフ塗布、ロール塗布、グラビア塗布、スクリーン印刷などの様々なその他の既知の技術で作成された画像についても実施できる

10

20

30

40

50

。

【0007】

画像転写媒体から画像受容媒体への画像転写には、典型的には例えば加熱圧力ロールシステム中のラミネーション（ホットロールラミネーション）を介した、圧力および熱の適用が必要である。このタイプの画像転写システムについては、米国特許番号第5,114,520号で述べられている。

【0008】

画像はまた、スクリーン印刷およびインクジェット印刷などの技術を使用して耐候性、耐久性の画像受容媒体上に直接形成することもできる。

【0009】

インクジェット印刷工程は、今や周知である。最近大判プリンターが市販されるようになり、ポスター、看板およびバナーなどの大判製品の印刷が可能になった。インクジェットプリンターは、静電プリンターなどのその他の多くのハードコピー出力装置に比べて比較的安価である。一般にサーマルインクジェットインクが完全にまたは部分的に水性であるのに対し、ピエゾインクジェットは無溶剤または溶剤ベースであることができる。インクジェット画像は、普通紙上、およびインクジェット受容性改善のために処理またはコーティングされた適切な画像受容媒体上に印刷することもできる。例えば画像受容媒体上に追加的材料の層を塗布して、サーマルインクジェットインクの受容性および付着性を改善することが知られている。このようなインクジェット受容層に一般に見られる材料は、一般にビニルまたはポリエステルなどの多くの画像受容媒体ベースフィルムには良く付着しない。

【0010】

1タイプ以上の印刷工程が実施される印刷所またはグラフィックアート施設では、各工程のために異なる画像受容媒体を備えなくてはならない。このため受容媒体の在庫が大量かつ高価なものとなる。

【0011】

産業は、米国特許番号第5,721,086号（Emslanderら）に開示されるような、様々なインクおよびトナーと共に使用でき、低コストで耐久性があり耐候性の画像受容媒体に対する必要性に取り組んでいる。

【0012】

発明の要約

様々なインクおよびトナーと共に使用でき、受容媒体の前処理なしにこのようなトナーおよびインクを受容できる、低コストで耐久性かつ耐候性の画像受容媒体に対する要求がある。

【0013】

本発明は、様々な印刷画像転写工程で、インクおよびトナーなどの様々な画像形成材料と共に画像受容媒体として使用されるフィルムによって、技術上の問題を解決する。画像受容媒体はコロナ処理、表面改質またはその他の前処理の必要性なしに画像を受容する。本発明は、エチレン酢酸ビニル-酸化炭素ターポリマー樹脂の使用から恩恵を受けて、コロナ処理の必要なしに優れたスクリーン印刷インク受容性を提供する。これらの樹脂はスクリーン印刷インク付着を促進するのに非常に効果的であるので、このような樹脂をその他の所望の物理的または化学的特性を寄与するその他の樹脂と混合して希釈し、同一のインク付着性結果を得ることができる。

【0014】

好ましくはエチレン酢酸ビニル-酸化炭素ターポリマーは、エチレン酢酸ビニル樹脂、エチレン（メタ）アクリル酸共重合体樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、イオノマー、エチレンメチルアクリレート樹脂、あるいは酸変性または酸/アクリレート変性エチレン酢酸ビニル樹脂などのその他の樹脂と混合されて、得られる混合樹脂の粘度が増大する。増大した粘度は、本発明の受容媒体を作るための製造作業、特に押し出し製造を改善する。共に混合する樹脂のさらに別の選択としては、画像形成層のインク付着特性を減

10

20

30

40

50

小させず、エチレン酢酸ビニル-酸化炭素ターポリマー樹脂よりも安価なものが挙げられる。

【0015】

一態様では、画像受容媒体は2つの主要な対向面を有する画像受容層を含む。画像受容層は、好ましくはエチレン酢酸ビニル-酸化炭素ターポリマーである、ケトンエチレンエステルを含む。好ましくはしかし任意に画像受容層は、ヒンダードアミン光安定剤化合物（「HALS」化合物）などの有効量のフリーラジカルスカベンジャーを含む。画像受容層は、画像受容媒体に画像受容性を提供する。「画像受容性」とは、3M SCOTCH™ テープ No. 610（米国ミネソタ州セントポールの3M Companyから市販される）を画像にしっかり貼り付けて、次に急速に引き剥がして除去するテープスナップ試験の適用後、画像受容媒体上に形成されたまたはそれに適用された画像が、完全にまたはほぼ完全に付着することを意味する。下塗層が、画像受容層の第1の主面上に任意に含まれる。この場合、画像受容層の第2の主面は、画像を受容するための外面である。

10

【0016】

別の態様では画像受容媒体は、2つの主面と、基材層の1主面上に画像受容層とを有するポリマー基材層を含む。画像受容層は画像を受容するための外面を有し、上述のポリマーを含む。画像受容媒体は、基材層と任意の接着剤層間の強力な結合を促進するために、画像受容層に対向する基材層の主面上に任意の下塗層をさらに含むことができる。好ましくは感圧接着剤を含む接着剤層によって、多層フィルムがグラフィックマーキングフィルムとして有用になる。下塗層それ自体が、接着剤層の役割を果たしても良い。

20

【0017】

画像受容媒体が基材層を含む場合、画像受容媒体には最も高価な樹脂の使用を最小化しながら、いくつかの樹脂の最良特性を様々な層に有利に組み合わせて、より価値があるより低コストの画像受容媒体が得られる。例えば基材層は、特に所望する物理特性を多層フィルムに提供するように選択できる、一般に低コストの樹脂で作られる。これらの特性には、寸法安定性、引裂き抵抗性、画像形成に使用されるインクの硬化に使用される紫外線（UV）への抵抗性、順応性、ゴム状弾性、打抜き性、剛性および耐熱性などが含まれる。

【0018】

画像受容媒体は、非ハロゲン化ポリマーのみで作ることができることから、屑材料の廃棄において（例えばポリ塩化ビニル（PVC）に関する）特定の取り締まり規制を避けることができる。画像受容媒体は、スクリーン印刷インク、エレクトログラフ液体およびドライトナー、サーマルマス転写材料、およびインクジェットインク（任意のインクジェット層が存在する場合）などの多種多様な印刷材料に対して画像受容性を示す。

30

【0019】

画像受容媒体は、層のいずれにも可塑剤を含む必要がないので、可塑剤の移行および可塑剤着色に伴う問題が避けられる。画像受容媒体は、屋内および屋外の双方において、比較的短期間の広告および販売促進ディスプレイのためのグラフィックマーキングフィルム、またはバナーフィルムとして特に有用である。

【0020】

別の態様では発明は、各装填材料が少なくとも1つのフィルム形成樹脂を含む少なくとも2つの装填材料を提供するステップと、装填材料を共押し出して、各層が装填材料の1つに対応する多層共押し出し物を形成するステップと、共押し出し物を二軸延伸して、2つの対向する主面を有する非可塑化ポリマー基材層、および基材層の第1の主面上の画像受容層を含む多層フィルムを形成するステップと、を含む画像受容媒体を作成する方法を提供する。画像受容層は画像受容のための外面を有し、上述のように典型的に少なくとも1つのその他のポリマーと混合されたエチレン酢酸ビニル-酸化炭素ターポリマーを含む。

40

【0021】

別の態様では発明は、画像受容媒体上に画像を提供するいくつかの方法を提供する。全ての方法で画像受容媒体は、非可塑化基材層と、エチレン酢酸ビニル-酸化炭素ターポリマーを単独で、または前述のように少なくとも1つのその他のポリマーと混合して含む画像

50

受容層とを含む。第1の方法は、エレクトログラフィーを通じて画像転写媒体上に画像を形成し、画像を画像受容媒体上に転写することを伴う。その他の方法は、画像受容媒体上への画像のスクリーン印刷、画像受容媒体上への画像のサーマルまたはピエゾインクジェット印刷、画像受容媒体上への画像のフレクソ印刷、画像受容媒体上への画像の平版捺染、および画像受容媒体上へのサーマルマス転写による画像形成を伴う。

【0022】

本発明の特徴は、インクの付着性増大を提供すると考えられる追加的な極性を画像受容媒体の組成に導入する、ターポリマーの一酸化炭素部分を含有するポリマーの使用である。

【0023】

本発明の別の特徴は、エチレン酢酸ビニル一酸化炭素ターポリマーを使用することで、考察される画像の使用期間の有効性を失わせるかもしれないコロナ処理などの表面処理を避けることである。

【0024】

本発明の利点は、エチレン酢酸ビニル一酸化炭素ターポリマー樹脂が妥当な値段で市販されることである。

【0025】

発明の実施例を、以下の図に関連して述べる。

【0026】

発明の実施形態

一実施形態では、この発明の画像受容媒体は、2つの主面を有する単一画像受容層を含む。図1に示すような別の実施形態では、画像受容媒体10は2つの主面を有する基材層14と、図1に示すように基材層の1面に重なって接触する画像受容層12とを含む。画像受容層12は、画像を受容するための外面13を有する。

【0027】

画像受容層

画像受容層12は、ケトンエチレンエステル、そして好ましくはエチレン酢酸ビニル一酸化炭素(「EVA CO」)ターポリマーを単独で、または別のポリマーと混合して含む。エチレン酢酸ビニル一酸化炭素ターポリマーは、米国デラウェア州ウィルミントンのDuPontなどの供給元からElvaloy™樹脂の商標の下に市販される。

【0028】

Elvaloy™樹脂に関するDuPont社のウェブサイト「www.dupont.com」で示されるように、Elvaloy™樹脂改質剤は、持続性の靱性および撓性を道路舗装、屋根材料およびジオメンブレン、可塑性樹脂、地下パイプライン、およびワイヤおよびケーブル外被などの材料に与える。このような用途における重要な性能成分であるElvaloy™は、酸化したり材料から拡散したりして早すぎる脆化を引き起こす液体可塑剤、またはその他の低性能可撓性付与剤を置き換えることが多い。Elvaloy™樹脂は、固相の熱可塑性改質剤であり、アスファルト、ポリ塩化ビニルプラスチックおよびアロイ、およびアクリル-ブタジエン-スチレン(ABS)プラスチックおよびアロイなどの母材の分子構造中にそれ自身を固定する。これらの材料と複合してElvaloy™は加工を改善し、永続的な撓性を与える。DuPont社のインターネットウェブサイトでは、様々なグレードおよびElvaloy™樹脂に相応しい押し出し技術も示される。本願明細書で好ましいのはElvaloy™741グレードの樹脂である。

【0029】

ターポリマー中の3つのモノマーの量は、約50~約80質量%そして好ましくは約65~約75質量%のエチレンモノマーと、約10~約30質量%そして好ましくは約20~約24質量%の酢酸ビニルモノマーと、約4~約15質量%そして好ましくは約8~約10質量%の一酸化炭素モノマーの範囲で変動できる。

【0030】

Elvaloy™樹脂によって代表されるEVA COポリマーと混合できるその他のポリマーは、エチレン酢酸ビニル樹脂、エチレン(メタ)アクリル酸共重合体樹脂、ポリエチ

10

20

30

40

50

レン樹脂、ポリプロピレン樹脂、イオノマー、エチレンメチルアクリレート樹脂、あるいは酸変性または酸ノアクリレート変性エチレン酢酸ビニル樹脂をはじめとするが、これに制限されないEVAOと共に使用するのに効果的なあらゆるポリマーであることができる。アクリレート樹脂は、少なくとも2つのモノエチレン性不飽和モノマー単位を有し、1つのモノマー単位が置換されたアルケンを含み、各分枝が0～約8個の炭素原子を含み、他の1つのモノマー単位が非三級アルキルアルコールの(メタ)アクリル酸エステルを含むことができ、アルキル基が1～約12個の炭素原子を含有し、アルキル鎖中にヘテロ原子を含むことができ、アルコールが本質的に直鎖、分枝、または環状であることができるものとして、より概括的に開示される。

【0031】

第1のモノマー単位の制限を意図しない例としては、エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ヘキセン、オクテンなどが挙げられる。第2のモノマー単位の制限を意図しない例としては、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、エトキシエチルアクリレート、ヘキシルアクリレートなどが挙げられる。

【0032】

これらのポリマーの内、エチレンメチルアクリレート(EMAc)およびエチレンエチルアクリレート(EEAc)が、商業的な入手のしやすさから好ましい。ポリマーはランダムまたはブロック共重合体でも良い。

【0033】

好ましくは炭素原子の数は第1のモノマー単位で2～約4個、第2のモノマー単位で4～約8個の範囲であるが、炭素原子の数は同じでも異なっても良く、異なる炭素長のモノマー混合物が使用できる。

【0034】

画像受容層内の本発明のポリマーの量は、好ましくは画像受容媒体の性能限度要件の範囲内で最大化される。この量を最大化するためには、慣例の努力が必要かもしれない。最適量は、画像受容媒体の所望の用途および目標コストに左右される。

【0035】

EVAO:その他のポリマーの混合重量比は、100:0～約5:95、好ましくは約85:15～約15:85、そして最も好ましくは約80:20～20:80であることができ、所望比はEVAO樹脂と混合されるその他の樹脂の化学的特性に顕著に左右され、当業者により過度の実験なしに決定できる。本発明のポリマーの性能は、画像受容層内のその他の添加剤に影響されることもある。

【0036】

画像受容層内の本発明のポリマーは、エレクトログラフィー、スクリーン印刷、サーマルマス転写またはその他の印刷工程で使用される多種多様な画像形成材料に画像受容性を提供する。本発明のポリマーは、好ましくは実質的に平面的なシート中に押し出または共押し出しでき、層が共押し出またはラミネートされる際に、離層せずに隣接する基材層に結合する。代案としてはポリマーは、ロール塗布などの方法により基材層上に塗布できる分散液の形態でも良い。

【0037】

ホットロールラミネーションなどの方法により、画像受容層と基材層の双方を有する画像受容媒体に、画像転写媒体から画像が転写される場合、画像受容層は好ましくは基材層に完全に接着したままであり、画像転写媒体が非画像形成部分に付着する傾向は最小である。

【0038】

画像受容層は、顔料、充填剤、紫外線(UV)安定剤、アンチブロッキング剤、帯電防止剤、および顔料のような添加剤のためのキャリア樹脂などのその他の成分を含んでも良く、これらは全て当業者には良く知られている。これらの添加剤は、好ましくは画像受容性を妨げないように選択される。

10

20

30

40

50

## 【0039】

画像受容層への好ましい添加剤は、画像受容層の総組成物の約0.05～約1.5質量%、そして好ましくは約0.2～約0.8質量%の量で存在するフリーラジカルスカベンジャーである。スカベンジャーの制限を意図しない例としては、ヒンダードアミン光安定剤(HALS)化合物、ヒドロキシルアミン、ヒンダードフェノールなどが挙げられる。好ましくはフリーラジカルスカベンジャーは、HALS化合物に存在するように再生性である。

## 【0040】

特に顕著で意外なのは、UVスクリーン印刷で普通に存在する強力なUVインク硬化照射にフィルムが数回暴露した後に、UV硬化インクシステムの付着性が增大することである。多くの現行のグラフィックフィルムでは、グラフィックメーキングフィルム上に複数の色がUV硬化インクで印刷されていると、問題が生じる。それぞれの色が印刷されると、グラフィックは高輝度UV光の列の下を通過して一番最後に塗布されたインクが硬化する。数回の通過後、UVインクが画像非形成領域でフィルムに結合することが難しくなり、インクの付着不良が帰結する。これが起きた後にインクの付着性を増大させるいくつかの方法があるが、全て余分な加工ステップを必要とし、それに伴うコストの増大があつて望ましくない。より少ない加工ステップとより低いコストにつながるので、UVインク硬化オープンを複数回通過した後に、インクの付着性を維持するフィルムが望まれる。さらにフィルムが複数回のUV曝露に感受性の場合に必要な追加的な加工ステップを必要とせず、多くの色をより低コストで印刷できるので、グラフィック加工業者によっては、グラフィック中で使用する色の数を増やすことができる。

## 【0041】

画像受容層12が基材層14と共に使用される場合、画像受容層12は基材層14に比べて比較的薄く、好ましくは2.5～127ミクロン(0.1～5ミル)の範囲の厚さを有する。画像受容層12が基材層14を伴わない場合、画像受容層12は、意図する用途のために十分な耐久性および寸法安定性を提供するように、上述の範囲よりも厚くなくてはならないかもしれない。より厚い画像受容層は、画像受容媒体の全体的コストを増加させる。

## 【0042】

任意の基材層

一実施態様では、例えばコスト削減および/または媒体の物理特性向上のために、基材層14が画像受容媒体に含まれる。基材層はグラフィックディスプレイ用途のためには、最も普通には白色不透明であるが、透明でも、半透明でも、あるいは不透明に着色されても良い。基材層14は、意図する用途に対して望ましい物理特性を有するいかなるポリマーでも良い。柔軟性または剛性、耐久性、引裂き抵抗性、不均一表面への順応性、打抜き性、耐候性、耐熱性および弾性などが一例である。例えば短期屋外販売促進ディスプレイに使用されるグラフィックメーキングフィルムは、典型的には約3カ月～約1年程度以上屋外条件に耐えることができ、容易な貼り付けおよび除去のための引裂き抵抗性および耐久性を示す。

## 【0043】

基材層のための材料は、好ましくは実質的に平面的なフィルムに押し出したり共押し出したりできる樹脂である。適切な材料の例としては、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリスチレン、アクリル、およびポリ塩化ビニルが挙げられる。好ましくは基材層は、画像受容媒体における可塑剤の移行および着色の問題を避けるために非可塑化ポリマーを含む。最も好ましくは基材層は、約6質量%のエチレンを含むプロピレン-エチレンコポリマーであるポリオレフィンを含む。

## 【0044】

基材層はまた、顔料、充填剤、紫外線安定剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、帯電防止剤、および当業者には周知の加工助剤などのその他の成分を含んでも良い。基材層は普通は白色不透明であるが、透明でも、不透明に着色されても、あるいは半透明でも良い

10

20

30

40

50

。

## 【 0 0 4 5 】

基材層 1 4 の典型的な厚さは、1 2 . 7 ~ 3 0 5 ミクロンの範囲 ( 0 . 5 ミル ~ 1 2 ミル ) である。しかし厚さは、結果的に得られる画像受容媒体が、選択されたプリンターまたは画像転写装置に供給するのに厚すぎなければ、この範囲外でも良い。有用な厚さは、一般に所望の用途の要件に基づいて定まる。

## 【 0 0 4 6 】

任意の下塗層

図 2 に示すように任意の下塗層 1 6 は、画像受容層 1 2 に対向する基材層 1 4 の表面に位置する。画像受容媒体が基材層を含まない場合 ( 図示せず ) 、下塗層は、外面 1 3 に対向する画像受容層 1 2 の表面に位置する。下塗層なしでは結合強度が十分でない場合、下塗層が基材層と接着剤層 1 7 間の結合強度を増大させる役割を果たす。接着剤層の存在によって、画像受容媒体はグラフィックマーキングフィルムとして有用になる。感圧接着剤を使用することが好ましいが、基材層および選択された用途に特に適したいかなる接着剤でも使用できる。このような接着剤は当業者には既知であり、乾燥粘着性接着剤、感圧接着剤、再配置可能なまたは配置可能な接着剤、ホットメルト接着剤などが挙げられる。

10

## 【 0 0 4 7 】

接着剤層 1 7 は好ましくは、画像受容媒体が表面に貼り付けられる用意ができるまで、接着剤に保護を提供する剥離ライナー ( 図示せず ) で覆われる。

## 【 0 0 4 8 】

下塗層 1 6 は、用途によってはそれ自体が接着剤層の役割を果たしても良い。下塗層は好ましくは、約 5 重量 % ~ 約 2 8 重量 % の酢酸ビニルを含有するエチレン酢酸ビニル樹脂と、下塗層にある程度の表面粗さを提供するためのタルクなどの充填剤とを含む。充填剤はブロッキング防止を助け、接着剤の付着を促進する。充填剤は、一般に約 2 ~ 約 1 2 質量 % 、好ましくは約 4 ~ 約 1 0 質量 % 、より好ましくは約 8 質量 % の範囲の量で存在する。この層には顔料、充填剤、紫外線安定剤、アンチブロッキング剤、帯電防止剤などのその他の成分を含んでも良い。

20

## 【 0 0 4 9 】

任意のインクジェット層

図 3 は、画像受容層 1 2 の外面 1 3 上に任意のインクジェット層 3 6 が付け加えられた、図 2 に示すのと同ーの特徴を有する画像受容媒体を示す。インクジェット層は好ましくは、画像受容媒体が ( 染料ベースまたは顔料ベースどちらかの ) 水性インクジェットインクを使用するサーマルインクジェットプリンターから画像を受容する際に使用され、染料ブリード抵抗性、低退色性、均一退色性、および急速乾燥性を提供する。一実施例では、インクジェット層は層 3 2 および 3 4 の少なくとも 2 層を含む。最上層 3 2 またはトップコートは、保護浸透層として機能して水性インクを急速に吸収し、一方ボトムコート 3 4 はインクジェット受容層として機能する。ボトムコートは、トップコート表面が突起部または粗さを呈するような大きさの分散粒子を含む。分散粒子は、好ましくはコンーンスターチまたは改質コンーンスターチである。このようなインクジェット層の調合物については、米国特許番号第 5 , 7 4 7 , 1 4 8 号 ( Warner ら ) に述べられている。代案としてはインクジェット層は、米国特許番号第 5 , 3 8 9 , 7 2 3 号および第 5 , 4 7 2 , 7 8 9 号に述べられたような単一層 ( 図示せず ) を含んでも良い。

30

40

## 【 0 0 5 0 】

発明は、画像受容層 1 2 、基材層 1 4 、任意の下塗層 1 6 、任意の接着剤層 1 7 、および任意のインクジェット層 3 6 に加えて、その他の層を含むことができる。追加的な層は、色を付けたり、寸法安定性を向上させたり、上述の層内で異種ポリマー間の付着を促進させたりするのに有用なこともある。画像受容媒体に画像を印刷した後、任意の保護オーバーラミネート層 ( 図示せず ) を印刷表面に付着させても良い。オーバーラミネート層は、フィルムを周囲湿度、直射日光その他の屋外暴露効果から保護し、またニック、引かき傷、スプラッシュから画像を保護することによってフィルムの耐候性を向上させる。さらに

50

オーバーラミネート層により、高光沢または艶消しなどの所望の仕上げを画像に付与できる。適切なオーバーラミネート層としては、接着剤が片面についたあらゆる適切な透明可塑性シート材料が挙げられる。このようなオーバーラミネート層の使用については、例えば米国特許番号第4,966,804号で述べられている。

#### 【0051】

##### 画像受容媒体の製造

この発明の画像受容媒体は、いくつかの方法で製造できる。例えば層12および任意の層14および16は、適切なタイプの共押しダイと、吹込フィルム押しまたは流延フィルム押しなどの適切なフィルム製造方法とを使用して、共押しできる。接着剤層17は、その他の層と共に共押しされ、ライナーから画像受容媒体に転写され、あるいは追加的  
10  
加工ステップで画像受容媒体上に直接被覆されることができる。共押しで最良の性能を得るために、各層のポリマー材料は、溶融粘度などの類似特性を有するように選択される。共押し技術については、Progelhof, R. C. および Throne, J. L. 著「ポリマー Engineering Principles」Hanser / Gardner Publications, Inc. オハイオ州シンシナチ(1993年)などの多数のポリマー加工参考文献にある。代案としては1つ以上の層を別個のシートとして押し、一緒にラミネートして画像受容媒体を形成しても良い。またあらかじめ押し出した層の上に水性または溶剤ベース分散液を塗布して、1つ以上の層を形成しても良い。この方法は、余計な加工ステップと追加的な廃棄物を伴うことからあまり望ましくない。  
20

#### 【0052】

完成した画像受容媒体は、従来技術で述べられたような、画像受容媒体の画像受容性を特定用途のために改善するコロナ処理などの表面処理を必要としない。

#### 【0053】

##### 画像受容媒体の使用

本発明に従って使用できる画像形成材料は、一般に熱可塑性であるフィルム形成性または樹脂性結合剤を含む、粒子性の半結晶質または非晶質材料である。画像形成材料は顔料または染料も含み、付着した画像にコントラストまたは色を提供する。インクおよびトナーは、周知の画像形成材料の例である。画像形成材料は、エレクトログラフィ、スクリーン印刷、ナイフまたはロール塗布、グラビア塗布などの様々な既知の技術によって付着  
30  
できる。

#### 【0054】

本発明の画像受容媒体を使用した画像形成工程の例では、米国特許番号第5,262,259号で述べられたような技術と材料を使用して、まず静電プリンター内で画像転写媒体上に調色した画像を作り出し、次に画像受容媒体の画像受容面に画像を転写する。画像転写は、ホットロールラミネーションとして知られる方法で、シートと一緒に加熱ニップロールに通過させる、または真空引き抜きフレーム中の加熱プラテン上に、シートと一緒にのせるなどの当業者には既知の多くの手段で達成できる。ホットロールラミネーションについては、米国特許番号第5,144,520で述べられている。次に画像形成した媒体は、好ましくはオーバーラミネート層で覆われる。多層フィルムが接着剤層と剥離ライ  
40  
ナーを含む場合、剥離ライナーは除去され、画像形成した媒体は、壁、車両の側面、パナ  
ー、またはその他の表面に技術分野で周知の技術を使用して固定される。

#### 【0055】

画像形成工程の別の例では、画像受容媒体は直接スクリーン印刷されることで、余計な画像転写ステップなしに所望の画像を受容する。スクリーン印刷を実施するための技術および材料については、米国特許番号第4,737,224号で述べられている。次に画像形成したフィルムは、上述のようにして使用される。本発明の画像受容層は、スクリーン印刷において無用剤インクの硬化のために使用されるUV光の影響に対して、画像受容層が非常に耐性があるので、特にスクリーン印刷に適している。このようなインクの例は、米国特許番号第5,462,768号で開示されている。  
50

## 【0056】

画像形成工程の別の例では、画像受容媒体はインクジェットプリンターに供給されて所望の画像が直接印刷され、次にオーバーラミネートされて上述のように貼り付けられる。インクジェットプリンターは、サーマルインクジェットインク（任意のインクジェット受容体を必要とする）あるいはピエゾインクジェットインクのどちらかを使用して印刷できる。サーマルインクジェットプリンターとしては、米国カリフォルニア州パロアルトの Hewlett Packard Corporation が製造するものが挙げられる。ピエゾインクジェットプリンターとしては、イスラエル 75150 リジョンレジオンの Idanit Technologies, Ltd. が製造するものが挙げられる。

## 【0057】

画像形成工程の別の例では、GERBER EDGE 熱転写プリンター（米国コネチカット州マンチェスターの Gerber Scientific Products, Inc.）などの装置を使用して、サーマルマス転写工程により画像受容媒体に画像が直接印刷される。次に画像フィルムは、上述のように使用される。

## 【0058】

本発明は、コロナ処理した画像受容媒体の寿命にかかわる懸念を避ける。実験室試験は、これらの材料のいくつかが2年を越える保存寿命後に良好なインク付着性を提供することを示したが、コロナ処理を必要としない画像受容層を有することへの欲求が依然として残る。

## 【0059】

コロナ処理に関するさらに別の潜在的な問題としては、不適切な貯蔵条件による崩壊、コロナ処理機の誤動作による不適切な処理の可能性、処理機のスイッチ入れ忘れによるコロナ処理の欠如、ロール形態のいくつかの材料では接着剤コーティングされる前にコロナ処理が「ブロッキング」を増強するという事実が挙げられる。当業者には既知であるように、「ブロッキング」とはロールに巻かれたフィルム層の融着を意味する。生じる「ブロッキングされた」ロールは、巻き戻すことができず、材料は意図される用途で使うことができない。

## 【0060】

コロナ処理を必要としない画像受容層の開発によって、フィルム製造においてより幅広い加工のウィンドウが広がり、たとえ印刷前にフィルムが不適切に保管されても材料がインクに対する受容性を保つことが確実になる。

## 【0061】

発明を以下の例でさらに説明するが、これらの例で述べる特定の材料およびそれらの量、またその他の条件と詳細は、この発明を不当に制限するものではない。

## 【0062】

表1は実施例1、3、9～12および16、そして比較例2C、4C-8C、13Cおよび15Cの配合物を示す。これらの配合物は、以下の押し出し技術を使用して、基材層上に画像受容層を有する画像受容媒体を製造するために使用された。

## 【0063】

各配合物を1.9cmブラベンダー実験室押し出し機上で押し出し、15.24cm幅のポリエステル担体ライナー上にキャストして、冷却三本ロールスタックを通過させて固化した。

## 【0064】

表1は、米国ミネソタ州セントポールの Minnesota Mining and Manufacturing Company (3M) から市販されるスクリーン印刷インクを使用して、実施例または比較例配合物の15cm×30cmの大きさサンプル上に画像を印刷した後の、インク付着性の定性試験結果も示す。印刷には以下の技術を使用した。

## 【0065】

米国特許番号第5,721,086号(Emslanderら)で開示された定性インク

10

20

30

40

50

付着性試験を使用して、各実施例を試験した。概して「不良」な試験結果はインクが付着に失敗したことを意味し、「良好」な定性試験結果はインクが画像形成媒体に付着したままで、試験に合格したことを意味する。

【 0 0 6 6 】

【表 1】

表 1				
実施例 番号	配合物	付着させたインク		
		1900 シ リーズ 3M インク	3900 シ リーズ 3M インク	9700 シ リーズ 3M インク
1	100%DuPont Elvaloy 741 (コロナ処理なし)	良好	良好	良好
2C	100%DuPont Elvaloy 742 (コロナ処理なし)	不良	不良	不良
3	100%DuPont Elvaloy 4924 (コロナ処理なし)	良好	良好	良好
4C	100%DuPont Elvaloy HP441 (コロナ処理なし)	不良	不良	不良
5C	100%DuPont Elvaloy HP662 (コロナ処理なし)	不良	不良	不良
6C	100%DuPont Elvaloy AS (コロナ処理なし)	不良	不良	不良
7C	DuPont Bynel 3101 (コロナ処理あり)	良好	良好	良好
8C	DuPont Bynel 3101 (コロナ処理なし)	不良	良好	不良
9	80/20DuPont Bynel 3101/DuPont Elvaloy741 (コロナ処理なし)	良好	良好	良好
10	UV 安定剤、顔料、およびアンチブロッキング剤入り受容体配合物 (コロナ処理なし) 74 部 DuPont Bynel 3101 26 部 DuPont Elvaloy 741 20 部 Ampacet 11976TiO <sub>2</sub> 濃縮物 5 部 Polyfil MT5000 タルク濃縮物 5 部 Ampacet 10407UV 濃縮物	良好	良好	良好
11	UV 安定剤、顔料、およびアンチブロッキング剤入り受容体配合物 (コロナ処理なし) 120F で 1 週間の老化後に印刷 74 部 DuPont Bynel 3101 26 部 DuPont Elvaloy 741 20 部 Ampacet 11976TiO <sub>2</sub> 濃縮物 5 部 Polyfil MT5000 タルク濃縮物 5 部 Ampacet 10407UV 濃縮物	良好	良好	良好
12	UV 安定剤、顔料、およびアンチブロッキング剤入り受容体配合物 (コロナ処理なし) UV 硬化ユニットに 15 回通過させて暴露後に印刷 74 部 DuPont Bynel 3101 26 部 DuPont Elvaloy 741 20 部 Ampacet 11976TiO <sub>2</sub> 濃縮物 5 部 Polyfil MT5000 タルク濃縮物 5 部 Ampacet 10407UV 濃縮物	NA	NA	良好
13C	Elvax265 (コロナ処理なし)	不良	不良	不良
14	80/20Elvax265/Elvaloy 741 (コロナ処理なし)	良好	良好	良好
15C	Surlyn1705-1 (コロナ処理なし)	不良	不良	不良
16	50/50 Surlyn 1705-1/Elvaloy 741 (コロナ処理なし)	良好	良好	良好

凡例：

Elvaloy 741：DuPont からのエチレン / 酢酸ビニル / 一酸化炭素ターポリマー；24% 酢酸ビニル (VA)、10% CO

Elvaloy 742 : DuPontからのエチレン/酢酸ビニル/一酸化炭素ターポリマー ; 28.5%酢酸ビニル(VA)、9%CO

Elvaloy 4924 : DuPontからのエチレン/酢酸ビニル/一酸化炭素ターポリマー ; 20.5%酢酸ビニル(VA)、8%CO

Elvaloy HP662 : DuPontからのエチレン/一酸化炭素/n-ブチルアクリレートターポリマー ; 30%n-ブチルアクリレート、10%CO (HP441とはMW<sub>n</sub>が異なる)

Elvaloy HP441 : DuPontからのエチレン/一酸化炭素/n-ブチルアクリレートターポリマー ; 30%n-ブチルアクリレート、10%CO (HP662とはMW<sub>n</sub>が異なる)

Elvaloy AS : エチレン/専有のアクリレート/エポキシ ; 販売元から配合は入手不能、DuPontが提供する樹脂

Bynel 3101 : DuPontからの酸/アクリレート変性エチレン酢酸ビニル樹脂

Elvax 265 : DuPontからの28%酢酸ビニルを含有するエチレン酢酸ビニル樹脂

Surlyn 1705-1 : DuPontからのイオノマー樹脂

Ampacet 11976 : 50%TiO<sub>2</sub>および50%低密度ポリエチレンを含有するTiO<sub>2</sub>濃縮物(ニュージャージー州タリタウンのAmpacet Corp.)

Polyfil MT5000 : 50%タルクおよび50%低密度ポリエチレンを含有するタルク濃縮物(ニュージャージー州ドーバーのPolyfil Corp.)

Ampacet 10407 : 10%ヒンダードアミン光安定剤および90%低密度ポリエチレンを含有するUV濃縮物(Ampacet Corp.)

【0067】

実施例1および3、および比較例2Cおよび4C~6Cは、Elvaloy<sup>TM</sup>商標樹脂の内、エチレン酢酸ビニル一酸化炭素ターポリマーのみが良好なインク付着性を提供することを示すが、ターポリマーが望ましくない添加剤を含有して画像形成層表面にブルームし、インクの付着性に影響する実施例2Cが示すように、必ずしも全てのエチレン酢酸ビニル一酸化炭素樹脂がそうではない。

【0068】

比較例7Cおよび8Cと比べて実施例9は、コロナ処理したBynel 3101樹脂(実施例番号7C)が良好なインク受容体になり、コロナ処理しない材料(実施例番号8C)が不良受容体になる一方、20%のElvaloy<sup>TM</sup>741(実施例番号1で使用された)を80%のBynel 3101に混合すると(実施例番号9)、良好なインク受容性の配合物が得られることを示す。

【0069】

実施例10~12は、顔料、UVおよびアンチブロッキング添加剤を含む典型的な受容層配合物を示す。この配合物は、製造時(実施例番号10)、熱老化後(実施例番号11)、強力なUVインク硬化条件で曝露後(実施例番号12)に、良好なインク受容性を有する。

【0070】

比較例13Cは、実施例1で使用されたElvaloy<sup>TM</sup>741と比較できる酢酸ビニル含量を有するエチレン酢酸ビニル共重合体(Elvax 265)を示すが、Elvax 265は効果的なインク受容体でない。これはインク付着性において、一酸化炭素官能性が重要な役割を果たす事実を示す。この観察は、実施例13と同一であるが、配合物を効果的なインク受容体にする20%のElvaloy<sup>TM</sup>741ターポリマーを含有する実施例14の性能によって強固なものになる。

【0071】

実施例16および比較例15Cは、インク受容性を促進するElvaloy<sup>TM</sup>741ターポリマーの有効性を示す極端な例である。Surlyn 1705-1イオノマー(比較例15)はUVインクにとって付着が極端に困難であるが、適量のElvaloy<sup>TM</sup>741

10

20

30

40

50

ターポリマーを混合すると(実施例16)、配合物の物理的特性は損なわれるものの、Surlyn 1705-1イオノマーも効果的なインク受容体になる。

【0072】

Chevron SP1305エチレンメチルアクリレート樹脂をBynel 3101樹脂に置き換えると、実施例9~12に比較できる結果が得られた。

【0073】

上のデータは、インク付着性に対するエチレン酢酸ビニル-酸化炭素ターポリマーの有効性を示す。特定理論による拘束はないものとするが、これらの材料の増大する極性が、これらのインク受容体としての有効性に寄与し、一酸化炭素の酸素官能性が何らかの形でUV硬化インクへの反応部位を提供すると考えられる。

10

【0074】

エチレン-酢酸ビニル共重合体は、上の実施例番号13Cが示すように、コロナ処理なしではインク受容体として良く機能しない。またエチレン-一酸化炭素共重合体も良く機能しない。Shell Carilon™エチレン-酸化炭素共重合体を使用した実験では、このような共重合体を上の実施例1~16の全例のようにフィルムに押し出して試験すると、インク付着が不良であることが分かった。したがっていずれの共重合体の組み合わせでも提供できないインク付着特性が、意外にもターポリマーによって提供された。

【0075】

発明は上記実施態様に制限されない。特許請求の範囲が続く。

【図面の簡単な説明】

20

【図1】 画像受容層および基材層を含む、この発明の画像受容媒体の実施態様を示す概略断面図である。

【図2】 図1に示す層および任意の下塗層を含む、この発明の画像受容媒体を示す概略断面図である。

【図3】 図1に示す層、任意の下塗層、および任意のインクジェット層を含む、この発明の画像受容媒体を示す概略断面図である。

【図1】

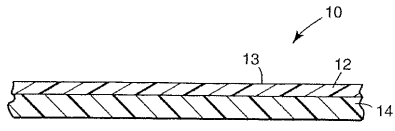


Fig.1

【図2】

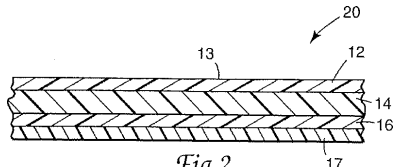


Fig.2

【図3】

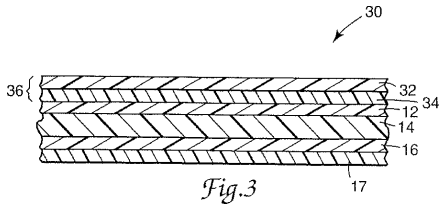


Fig.3

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<b>B 4 1 M 5/52 (2006.01)</b>		C 0 8 L 23/12	
<b>C 0 8 L 23/08 (2006.01)</b>		C 0 8 L 23/26	
<b>C 0 8 L 23/12 (2006.01)</b>		G 0 3 G 7/00	B
<b>C 0 8 L 23/26 (2006.01)</b>		G 0 3 G 7/00	L
<b>G 0 3 G 7/00 (2006.01)</b>			

(74)代理人 100111903

弁理士 永坂 友康

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(72)発明者 エムスランダー, ジェフリー オー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ピー.オー.ボックス 3  
3 4 2 7

審査官 佐々木 秀次

- (56)参考文献 特開平09-076643(JP,A)  
 国際公開第98/049604(WO,A1)  
 国際公開第98/004418(WO,A1)  
 特表2002-500781(JP,A)  
 特開平01-299085(JP,A)  
 特開平08-003386(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L1/00-101/16  
 B41M1/00-1/30  
 B41M5/00-5/52  
 G03G7/00