

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5612601号
(P5612601)

(45) 発行日 平成26年10月22日 (2014. 10. 22)

(24) 登録日 平成26年9月12日 (2014. 9. 12)

(51) Int. Cl.	F I
B 3 2 B 27/30 (2006. 01)	B 3 2 B 27/30 1 O 2
C 0 9 J 7/02 (2006. 01)	C 0 9 J 7/02 Z
B 4 1 M 5/26 (2006. 01)	B 4 1 M 5/26 S

請求項の数 4 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2011-542459 (P2011-542459)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成21年12月18日 (2009. 12. 18)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2012-513318 (P2012-513318A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成24年6月14日 (2012. 6. 14)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3
(86) 国際出願番号	PCT/US2009/068622		- 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号	W02010/075192		フィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエ
(87) 国際公開日	平成22年7月1日 (2010. 7. 1)		ム センター
審査請求日	平成24年12月18日 (2012. 12. 18)	(74) 代理人	100099759
(31) 優先権主張番号	08172641.6		弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成20年12月22日 (2008. 12. 22)	(74) 代理人	100077517
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリビニルブチラールを含有する層状材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) ポリビニルブチラール (P V B) 及びポリエステルを含む第一層であって、前記ポリビニルブチラールが前記ポリエステルと架橋している、第一層と、

(i i) 接着剤を含む第二層とを

含む層状材料であって、前記第一層が放射線マーキングされた領域を含む、層状材料。

【請求項 2】

前記層状材料中の第二層によって、請求項 1 に記載の層状材料が接着している物品。

【請求項 3】

a) ポリビニルブチラール及びポリエステルを含有する第一層であって、前記ポリビニルブチラールが前記ポリエステルと架橋している第一層と、 接着剤を含有する第二層とを含有する層状材料を供給する工程と、

b) 前記第一層を照射処理して、情報又は画像を表示するパターンを生成させる工程とを含む、装飾用フィルム又はラベルの製造方法。

【請求項 4】

(i) ポリビニルブチラール (P V B) 及びポリエステルを含む第一層であって、前記ポリビニルブチラールが前記ポリエステルと架橋している、第一層と、

(i i) 接着剤を含む第二層と

を含む層状材料の、レーザーマーキングされたラベル又は装飾用フィルムを作製するための使用。

10

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、ポリビニルブチラルを含む層状材料、それらの製造方法及びラベル又は装飾用フィルムを作製するための当該層状材料の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

可塑化ポリ塩化ビニルフィルムなどの高分子フィルムは、長年にわたり粘着ラベル、テープ又は装飾用シート材料の裏材として使用されてきた。それらは、耐候性があり、かつ顔料及び染料により容易に着色することができるために、広く受け入れられた。しかし、ハロゲン含有材料は、腐食性であり、健康上のリスクを生じさせ、又は大気のおゾン層を破壊し得る望ましくない気体を発生させることで知られている。腐食性及び／又は有害な副生成物の発生は、特に前記高分子フィルムが電子ビーム処理又はレーザー処理などの照射により処理され得るプロセスにおいては懸念材料であった。

【0003】

照射は、特に印刷又はコーティングにおいて使用されるインク又は染料を溶解させ得る溶剤又は炭化水素ヒュームにさらされることがあるラベル用の高分子フィルム上に、情報又は装飾用画像を表示するパターンを生成するために用いられてきた。

【0004】

情報又は画像を表示するパターンは、それらを照射ビームにしたがってマーキングすることによって、高分子フィルム上に作製することができる。例えば、粘着ラベルなどのレーザーマーキング材料は、一般的に接着剤層を一表面上に備え、かつその反対面にポリマー製のトップ層を備えた高分子ベース層を含む。ベース層とトップ層とは、一般的に対照色の顔料で着色されている。複数情報を表示する画像又はパターンを形成するためには、トップフィルムの領域がレーザービームによる処理でアブレーションされ、それにより除去される。前記アブレーション領域では、異なる色で着色されたベース層が露出し、したがってパターンが生成される。

【0005】

レーザーマーキング可能であるがハロゲンを含有しない種々の材料が開発されてきた。例えば、アクリル-ウレタンシート材料が、欧州特許第0 6 1 7 7 1 1 B 1号にて提案された。米国特許第5, 6 8 8, 5 7 3号では、成分A、B及びCを含む放射線マーキング可能なアクリル-ウレタンシート材料が開示されているが、成分Aはアクリル酸又はメタクリル酸のエステルを含み、Bは脂肪族ポリエステルジオールを含み、Cは多官能イソシアネート又はブロックイソシアネートを含む。アクリレートベースとした高分子材料はまた、溶剤又はヒュームに対する良好な耐性を示した。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

これらの高分子フィルムは、好適な放射線マーキング可能材料であるが、代替材料を提供する必要がある。このような材料は、照射により容易にマーキング可能であることが望ましい。このような材料は更に、炭化水素ヒュームへの曝露に対して良好な耐性を示すことが望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0007】

以下において、

(i) ポリビニルブチラル(PVB)を含む第一層と、

(ii) 接着剤を含む第二層とを含む層状材料であって、前記第一層が照射処理領域を含む層状材料が提供される。

【0008】

更に、前記層状材料の第二層によって、前記層状材料が接着されている物品が提供され

る。

【 0 0 0 9 】

別の態様では、

a) ポリビニルブチラルを含有する第一層と接着剤を含有する第二層とを含有する層状材料を供給する工程と、

b) 前記第一層を照射処理して、情報又は画像を表示するパターンを作成する工程とを含む、装飾用フィルム又はラベルの作製方法が提供される。

【 0 0 1 0 】

ここで提供される前記層状材料は、照射によりマーキングして、情報又は装飾を表示するパターンを生成することができる。したがって、前記層状材料は、例えばラベルなどの情報を表示する物品にて使用できる。更に、前記層状材料、及び特にポリビニルブチラル含有層は、極性及び非極性炭化水素の溶媒ヒュームに耐性があり、特に架橋した場合、更には特にポリエステルで架橋した場合に耐性があるということが見出された。更に、前記層状材料及び特にポリビニルブチラル含有層が、レーザー照射により容易にマーキングすることができるということが見出された。このため、前記層の表面を制御された方法でレーザーアブレーションし、アブレーション領域及び非アブレーション領域のパターンを生成することが可能である。これによって、より低いレーザーエネルギーの使用が可能となり、更に、高出力レーザー照射でそれらが分解するがゆえにレーザーマーキング可能なラベルでは従来使用されてこなかった材料又は薄層もまた、ラベル作製に使用可能となる。

10

20

【 0 0 1 1 】

いくつかの特定の実施形態は、以下の通り要約することができる。

【 0 0 1 2 】

1 .

(i) ポリビニルブチラル (P V B) を含む第一層と、

(i i) 接着剤を含む第二層とを含む層状材料であって、前記第一層が照射処理領域を含む層状材料。

【 0 0 1 3 】

2 . 前記照射処理領域が、少なくとも1つの数字、少なくとも1つの文字、少なくとも1つの幾何学的形状、少なくとも1つのシンボル、又はこれらの組み合わせを形成する、1に記載の層状材料。

30

【 0 0 1 4 】

3 . 前記照射がレーザー照射である、1又は2に記載の層状材料。

【 0 0 1 5 】

4 . 前記層状材料がレーザー感応性顔料を含む、1～3のいずれか一項に記載の層状材料。前記第一層は、レーザー感応性顔料を含むことが好ましい。

【 0 0 1 6 】

5 . 前記第一層が着色されており、前記層状材料が第三層を更に含有し、当該第三層が前記第一層と第二層との間に配置され、当該第三層が前記第一層とは異なった色で着色されている、1～4のいずれか一項に記載の層状材料。

40

【 0 0 1 7 】

6 . 前記第三層が1つ以上の透明層により前記第一層から分離されている、5に記載の層状材料。

【 0 0 1 8 】

7 . 前記照射処理領域が照射アブレーションされ、前記第三層又は当該第三層を被覆する透明層の1つ以上が露出するような深さを有する、5又は6に記載の層状材料。

【 0 0 1 9 】

8 . 前記ポリビニルブチラルが架橋している、1～7のいずれか一項に記載の層状材料。

【 0 0 2 0 】

50

9. 前記第一層がポリエステルを更に含む、1～8のいずれか一項に記載の層状材料。
【0021】
10. 前記ポリビニルブチラルがポリエステルと架橋している、1～9のいずれか一項に記載の層状材料。
【0022】
11. 前記層状材料がシートの形態である、1～10のいずれか一項に記載の層状材料。
【0023】
12. 前記層状材料がロールに巻き取られたシートの形態である、1～11のいずれか一項に記載の層状材料。 10
- 【0024】
13. 前記層状材料がラベル又は装飾用フィルムである、1～12のいずれか一項に記載の層状材料。
- 【0025】
14. 前記層状材料中の第二層によって、1～13のいずれか一項に記載の層状材料が接着している物品。
- 【0026】
15. 前記物品が、燃料管理システム、エンジン、燃料貯蔵容器、乗り物の本体又はそれらの構成要素から選択される、請求項14に記載の物品。 20
- 【0027】
- 16.
- a) ポリビニルブチラルを含有する第一層と接着剤を含有する第二層とを含有する層状材料を供給する工程と、
- b) 前記第一層を照射処理して、情報又は画像を表示するパターンを生成させる工程とを含む、照射処理層状材料の製造方法。
- 【0028】
17. 前記パターンが、少なくとも1つの数字、少なくとも1つの文字、少なくとも1つの幾何学的形状、少なくとも1つのシンボル、又はこれらの組み合わせを含む、16に記載の方法。
- 【0029】 30
18. 前記照射がレーザー照射である、16又は17に記載の方法。
- 【0030】
19. 前記層状材料がレーザー感応性顔料を含む、16、17又は18に記載の方法。
- 【0031】
20. 前記第一層が着色されていて、前記層状材料が第三層を更に含有し、当該第三層が前記第一層と第二層との間に配置され、当該第三層が前記第一層とは異なった色で着色されている、16、17、18又は19に記載の方法。
- 【0032】
21. 前記第三層が1つ以上の透明層により前記第一層から分離されている、20に記載の方法。 40
- 【0033】
22. 前記処理領域が照射アブレーションされ、かつ前記第三層又は当該第三層を被覆する透明層の1つ以上が露出するような深さを有するように前記第一層が照射により処理される、20又は21のいずれか一項に記載の方法。
- 【0034】
23. 前記ポリビニルブチラルが架橋している、16～22のいずれか一項に記載の方法。
- 【0035】
24. 前記第一層がポリエステルを更に含む、16～23のいずれか一項に記載の方法。 50

【 0 0 3 6 】

25．前記ポリビニルブチラールがポリエステルと架橋している、16～24のいずれか一項に記載の方法。

【 0 0 3 7 】

26．前記層状材料がシートの形態である、16～25のいずれか一項に記載の方法。

【 0 0 3 8 】

27．レーザーマーキング可能なラベル又は装飾用フィルムの作製における、ポリビニルブチラール含有層を含む層状材料の使用。

【 0 0 3 9 】

28．前記層状材料がレーザー感応性顔料を含む27に記載の使用。

10

【 0 0 4 0 】

29．前記第一層が着色されていて、前記層状材料が第三層を更に含有し、当該第三層が前記第一層と第二層との間に配置され、当該第三層が前記第一層とは異なった色で着色されている、27又は28に記載の使用。

【 0 0 4 1 】

30．前記ポリビニルブチラールが架橋している、27～29のいずれか一項に記載の使用。

【 0 0 4 2 】

31．前記ポリビニルブチラールがポリエステルで架橋している、27～30のいずれか一項に記載の使用。

20

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 4 3 】

本開示の実施形態を詳細に説明するのに先立ち、本開示はその用途において以下の説明文に記載される構成の細部及び要素の配列に限定されない点は理解されるべきである。本明細書に記載される発明は、他の実施形態が可能であるとともに、様々な方法で実践又は実行することができる。又、本明細書で使用される専門語及び専門用語は、説明目的のためであり、限定するものと見なされるべきではないことが理解されるべきである。「からなる」の使用とは対照的に、本明細書における「含む」、「備える」、又は「有する」及びその変化形の使用は、これらの語の後に列記される要素及びその均等物以外に更なる要素を包含することを意味する。「a」又は「an」の使用は、「1つ以上の」を包含することを意味する。本明細書に引用される任意の数値的な範囲には、低位の値から高位の値までの全ての値を含む。例えば、濃度範囲が1%～50%であると記載される場合、これは2%～40%、10%～30%、又は1.5%～3.9%などの値が明確に列挙されることを意図する。これらは何が具体的に意図されているのかの例に過ぎず、列挙された最も低位の値と最も高位の値との間、並びに最も低位の値及び最も高位の値を含む、数値の全ての可能性のある組み合わせが、本明細書において明確に記載されていると考慮される。

30

【 0 0 4 4 】

ここで提供される前記層状材料は、ポリビニルブチラールを含有する少なくとも1つの層（本明細書では更に、上述及び下記において、「トップ層」又は「第一高分子層」又は「第一層」とも呼ばれる）及び接着剤層（本明細書では更に、上述及び下記において、「第二層」とも呼ばれる）を含む。前記ポリビニルブチラール（PVB）含有層は、少なくとも一組の着色添加剤を含んでよい。前記着色添加剤は、前記層内に分散され又は溶解されていてよく、あるいはそれらは、（例えば、それらを前記層の上にコーティングすることにより）前記層の表面上に配置されてよい。したがって、前記第一層は着色されていてよい。

40

【 0 0 4 5 】

ここで提供される層状材料は、別の着色層を更に含んでよい。この更なる層は一般的に、ポリマー樹脂と第一セットの着色添加剤とは異なる第二セットの着色添加剤とを含む。この層は、本明細書において、「ベース層」、「第二高分子層」又は「第三層」とも呼ば

50

れる。前記第二高分子層は更に、ポリビニルブチラールを含んでよく、これは、前記第一高分子層のポリビニルブチラールと同一であってもあるいは異なってもよい。

【0046】

前記層状材料は、マーキング可能である。例えば、それらは照射によりマーキング可能であり、好ましくはレーザー照射によりマーキング可能である。前記材料は、少なくともNd:YAG又はNd:YVO₄レーザー（例えば、1064nm波長）による照射によりマーキング可能である。典型的には、10μm厚の第一高分子層は、少なくとも20Å、好ましくは少なくとも24Åで、15~80kHzの周波数で、1000mm/秒のレーザー速度のレーザーを使用して、完全にアブレーションされ得る（即ち、10μmアブレーション深さを有する）。

10

【0047】

照射、特にレーザー照射を使用して、情報を表示する画像又はパターンを生成できる。このパターンは、画像を生成し又は情報を表示することができ、例えば、前記アブレーション領域によって生成されたパターンは、一連の文字、数字、シンボル、幾何学的形状又はこれらの組み合わせの形態であってよい。

【0048】

例えば、レーザー感応顔料、即ち、レーザービーム照射で色が変化する顔料を使用する場合、本パターンは、レーザー照射した際の前記第一層の色変化によって、生成し又は見えるようにしてよい。その結果、照射により処理された領域は、レーザー照射により処理されていない領域とは異なる色を有する。

20

【0049】

上記実施形態に代えて又はそれに加えて、アブレーション領域及び非アブレーション領域、好ましくはアブレーション及び非アブレーション領域のパターンを生成するために、前記第一層はレーザービームにより部分的にアブレーションされてよい。前記パターンは、前記（非アブレーション）フィルム表面にインクを印刷又はコーティングすることにより、見えるように（又はよりはっきり見えるように）することができる。パターンはまた、2種又はそれ以上のポリマー層（第一層及び当該第一層と前記接着剤層との間に配置した少なくとも1つのベース層）を配置することによって作成してもよい。前記ベース層は、トップ層と同一又は異なったポリマー組成物を有してよいが、トップ層及びベース層は、異なったセットの着色添加剤を含有しており、したがって、異なる着色がされているかさもなければ、お互いに目視で識別可能である（例えば、異なった透明度によって）。トップ層のアブレーション領域は、下にあるベース層を露出させ、従って照射処理領域のみが見えるようになり、これによって制御された方法でパターンを生成することができる。好ましくは、前記ベース層は前記第一層の直下に配置され、前記第一層の部分がその層の厚さを越える十分な深さにアブレーションされ、アブレーション部の下のベース層を露出させるようにする。白色ベース層及び黒色第一層を使用することによって、例えば、モノクロパターンを生成することができる。しかし、前記ベース層を前記第一層の直下に配置せず、1つ以上の透明かつ無色の層によってそこから分離することもまた可能である。

30

【0050】

本明細書にて提供される層状材料、より詳細には当該層状材料のポリビニルブチラール含有層は、レーザー照射によって容易にマーキング可能ではあるが、前記材料、より詳細にはPVB含有層もまた、照射に代えて又はそれに加えて例えば、非照射エッチング（例えば、化学エッチング）、彫刻、成形などを含む（これらに限定されないが）その他の方法によってマーキングされてよいと理解すべきである。

40

【0051】

したがって、本明細書にて提供される材料は、照射処理領域、より詳細には照射アブレーション領域及び非アブレーション領域を含む少なくとも1つのポリビニルブチラール含有層を含有してよい。これらのアブレーション領域は、レーザーアブレーション領域であり又はそれを含み、好ましくは例えば、文字及び/又は数字の組み合わせなどの情報を表示するパターンを生成する。

50

【 0 0 5 2 】

したがって、本明細書にて提供される層状材料は、ラベル及び装飾用フィルムの作製に使用できる。それらはまた、レーザーマーキング可能な身分証明書、テラカードなどの光学的読取可能な物品の製造に好適であり得る。

【 0 0 5 3 】

導電性材料を前記アブレーション領域に充填する、又は次にレーザアブレーションにさらされるベース層中に充填するために使用する場合、電氣的読取可能なデバイス、例えば、電氣的読取可能なラベルを生成し得る。

【 0 0 5 4 】

本明細書でいうラベルは、層状材料を物品に貼着することができ、ポリマー層が例えば、数字及び/又は文字の組み合わせ、製品、担当者、製造者、所有者などの識別、警告、指示などの情報を表示する、ポリマー層及び接着剤層を含有する個別の層状材料のことである。

10

【 0 0 5 5 】

本明細書にて提供されるラベルは、少なくとも1つのポリビニルブチラル（PVB）含有ポリマー層を含有する。このPVB層は、前述及び後述の通りである。

【 0 0 5 6 】

個々の品（ラベル）は、任意の形状であることができるが、典型的には、接着剤層によって造られた底部表面をトップ部に持つ（with the top the bottom surface being made up by the adhesive layer）細長い形状又はシート状のものである。ラベルは、典型的には、5 mm以下、10 mm以下、1 cm以下、2 cm以下、あるいは5 cm以下の厚さを有してよい。本明細書にて提供される材料は、5 mm以下、10 mm以下、1 cm以下、2 cm以下又は5 cm以下の厚さを有するラベルにて使用されてよい。

20

【 0 0 5 7 】

ラベルは、その非適用形態、即ち、物品又は表面に取り付けられていない形態にて提供されることができる。この場合、前記ラベルは一般的には、更なる層を含有する。その更なる層は、前記接着剤層の直下に置かれ、当該接着剤層を外部から被覆する。この層は保護層であって、前記接着剤層が表面への接着性を提供するに十分な厚さを持たせるように前記接着剤層から取り外し可能である。この保護層は、当該技術分野では「剥離ライナー」と呼ばれている。剥離ライナーは、ラベルを表面に適用する前に除去され、これにより物品は接着剤層を外部にさらす。前記剥離ライナーは、典型的には、前記接着剤層よりも低い表面エネルギーを有する材料である。それを前記接着剤層から取り外して、当該接着剤層が十分に無傷のまま残り、前記層状材料を例えば、金属、プラスチック又はポリマーなどの基材に接着できるようにすることができる。

30

【 0 0 5 8 】

前記層状材料、好ましくは前記接着剤層（第二層）の外表面を被覆する剥離ライナーを含有する前記層状材料は、一般に可撓性である。これは、前記層状材料を破壊することなくロールに巻き上げることができることを意味する。一般に、前記材料は1 cmの直径を有する金属ロッドの周りに巻き取ることができる。

【 0 0 5 9 】

40

前記層状材料、好ましくはロールに巻き上げた際に、ラベル前駆体、即ち情報を含むように処理されていないものになり得る。このような材料、即ち、上記のような層状材料であって、情報を表示するパターンを生成させるために（to created）照射により未だ処理されていない材料は、ラベル前駆体又は「ラベルストック」と呼ばれる。ラベルストックは、巻きが解かれた状態であってもよく、レーザー照射などの照射を受けて、情報を表示するパターン（数字及び/又は文字の配列、シンボル並びに幾何学的形態など）を生成し、かつ引き続き又は同時に、所望のサイズのラベルに切断できる。

【 0 0 6 0 】

前記層状材料の第一層は一般的に、約5 ~ 20 μm の厚さを有する。典型的には、層状材料のトップ部に配置されている第一層は、例えば、層の一部を除去することにより、例え

50

ば、照射によるアブレーションなどによって、情報表示パターンが通常生成されている層である。特に前記層状材料が単一ポリマー層のみを含有する場合には、より厚いトップ層もまた使用され得ると理解すべきである。したがって、パターンを形成するために、より薄いトップコートにおけるよりも多くのエネルギーを必要とし得る。前記第一層又は「トップコート」は外部に露出してはいるが、当該第一層を例えば劣化、汚れ又は老化から保護するために、更に1つ以上の層、典型的には、無色かつ透明な層によって、被覆されていてもよい層であり得ることも理解すべきである。

【0061】

トップ層（第一層）及び少なくとも1つのベース層（第三層）を含む多層構造体の場合、ベース層は一般的に、約30～約150 μm 又は約30～約300 μm の厚さを有してよい。

10

【0062】

前記接着剤層は一般的に、約10～約300 μm の厚さを有し得る。

【0063】

前記材料は、前記接着剤層及び/又は前記トップ層を保護する剥離ライナーを更に含んでよく、かつそれは、前記トップ層をマーキングする前あるいはその接着剤層によって前記材料を物品に貼着する前のいずれかで除去される。

【0064】

個々の層の厚さは、例えば、ラベルの最終用途に併せて、及び前記層状材料の柔軟性に関して、例えばロールに巻き取るのに十分な柔軟性のものとするように、前記層状材料の必要条件に合わせて調節することができる。

20

【0065】

前記第一ポリマー層は更に、1つ以上の更なるいわゆるオーバーコート層によって外側から被覆されていてもよい。前記オーバーコート層は、前記第一高分子層から取り外し可能であっても又は可能でなくてもよい。それは、前記第一高分子層を保護するために、又は例えば参考として本明細書に組み込まれている国際公開特許第2008024693号（Nguyenら）に記載されているような、例えばエンブレム又はモールド内ロゴを含有する1つ以上の層を提供することによって、ラベル又は装飾用フィルムとして使用される際に、前記層状材料によって表示されることができ更なる情報を追加するために使用してよい。前記オーバーコート層は、トップ層と同一の又はそれと異なる化学的組成物であってよい。前記オーバーコート層は、透明又は（部分的に）着色されてよく、又は、例えばロゴ又はその他のタイプの情報若しくは装飾を表示するエンブレム付きであってもよい。このようなオーバーコート層は、トップ層とベース層との間に追加的に又は代替的に配置されてよい。このようにして、3D様画像又はパターンが生成されてよく、例えば、製造者のロゴがオーバーコート層に表示されてよく、用途又は指示に関する特定の情報が、トップ層をレーザアブレーションし、オーバーコートが透明な領域において異なる色で着色されたベースコートにさらすことによって、生成されてよい。このようなオーバーコート層は一般的に、20～50 μm の厚さを有してよい。

30

【0066】

ポリビニルブチラール

40

ポリビニルブチラール（PVB）は長い間知られており、市販されている（例えば、レンプ化学事典・第二版、シュツットガルト/ニューヨーク、ゲオルク・ティーム出版、1999年を参照のこと）。通常は、PVBは防犯ガラスの作製に商業用途を見出している。PVBは、ポリビニルアルコールをブチルアルデヒドと反応させ、アセタールを形成することにより得られる。前記反応は、前記ポリビニルブチラールが未反応ポリビニルアルコール単位を含有する場合には完了していない。一般的には、ポリビニルブチラールは、遊離（反応性）ヒドロキシル基を含有し、架橋し得る。前記ポリビニルブチラールは、未反応ポリビニルアルコールを、約0.5～約70重量%、又は約5～約20重量%の量で含み得る。

【0067】

50

用語「ポリビニルブチラール」は、ポリビニルブチラールのホモポリマー及びコポリマーを包含することを意味する。一実施形態では、前記ポリビニルブチラールはホモポリマーである。

【0068】

前記ポリビニルブチラールは、約10,000～約2,500,000、好ましくは約10,000～250,000の平均分子量(g/mol)を有し得る。前記平均分子量は重量平均であることが好ましい。

【0069】

前記ポリビニルブチラールは、架橋していてもよくあるいは架橋していなくてもよい。熱硬化により及び/又は架橋剤を使用することにより、架橋を達成できる。好ましい実施形態では、前記ポリビニルブチラールは架橋している。

10

【0070】

前記層状材料のポリビニルブチラール含有層は更に、1種以上のポリエステルを含んでよい。前記ポリエステルは、架橋していてもよくあるいは架橋していなくてもよい。前記ポリエステルは、前記ポリビニルブチラールとのブレンドとして存在してよく、あるいは、それは前記ポリビニルブチラールと架橋していてもよく、あるいは、それはコポリマーとして前記ポリビニルブチラール樹脂内に導入されていてもよい。

【0071】

ポリエステル樹脂

ポリエステル樹脂としては、ヒドロキシ官能性ポリエステル樹脂が挙げられる。ヒドロキシ官能性ポリエステル樹脂としては、少なくとも2個のヒドロキシ官能基を有する任意のポリエステルを含んでもよい。前記ヒドロキシ官能性ポリエステル樹脂は、飽和又は不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ポリカーボネート又はポリラクトンであってよく、好ましくは飽和ポリエステル樹脂又はポリラクトン、より好ましくは飽和ポリエステル樹脂であってよい。

20

【0072】

飽和ヒドロキシ官能性ポリエステル樹脂、更には分枝鎖又は非分枝鎖の脂肪族ポリエステルジオール又はポリオールを含むオイルフリーアルキド樹脂は、ポリオールを多官能性の飽和カルボン酸又は酸無水物と重縮合することによって生成できる。不飽和ヒドロキシ官能性ポリエステル樹脂は、多官能性カルボン酸又は酸無水物(そのうち、一化合物は不飽和である)と、ジオール若しくはポリオールとの混合物の重縮合生成物をベースとすることができる。

30

【0073】

アルキド樹脂は、多官能性の、飽和又は不飽和のカルボン酸又は酸無水物、ジオール又はポリオール及び飽和又は不飽和の脂肪酸又は油類(トリグリセリドなど)を含有する混合物の重縮合生成物をベースとすることができる。ポリカーボネートは、ジオールをホスゲンと反応させることによって調製できる。ポリラクトン、例えば、ポリカプロラクトンは、カプロラクトンをジオールへ重付加することにより生成することができる。

【0074】

好適なジオール及びポリオールとしては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ジエチレングリコール、2-メチル2-エチル1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチルペンタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカン(tricyclodecane)ジメタノール、トリメチロールプロパン、グリセロール、ヒドロキシピバル酸ネオペンチルグリコールエステル、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、水素添加ビスフェノールA、ビスフェノールA-ビス-ヒドロキシエチルエーテル、カプロラクトンジオール及び類似化合物が挙げられる。好適な飽和カルボン酸としては、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、5-tert-ブチルイソフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、グルタル酸、クロレンド酸及び類似化合物が挙げられ、一方、好適な飽和酸無水物としては、無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸無水物、

40

50

テトラヒドロフタル酸無水物、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸及び類似化合物が挙げられる。好適な不飽和酸成分としては、マレイン酸、フマル酸及びそれらの酸無水物 (anhydrides) 並びに無水マレイン酸とシクロペンタジエンとから製造されるディールス - アルダー付加物が挙げられる。

【0075】

前記ポリエステルは、10,000 ~ 40,000 g / モルの平均分子量を有することが好ましい。前記平均分子量は、重量平均分子量であることが好ましい。それは、GPC (ゲル透過クロマトグラフィー) によって測定可能である。

【0076】

前記ヒドロキシル官能性ポリエステルは、20 ~ 45 mg KOH / g のヒドロキシル価を有することが好ましい。前記ヒドロキシル官能性ポリエステルは、約6 ~ 約20 mg KOH / g の酸価を有し得る。

【0077】

前記高分子フィルム生成物の架橋度及び柔軟性は、前記前駆体混合物中に適用されるヒドロキシ官能性ポリエステルの初期ヒドロキシ含有量によってある程度は調節することができ、かつ前記フィルムの所望の最終用途に適合させることができる。

【0078】

好ましくは、前記ポリエステルは、前記ポリビニルブチラールと架橋している。

【0079】

前記ポリエステルは、前記PVB含有層を作製するための前記ポリビニルブチラールより少量で、又はそれと同量で使用されてよい。

【0080】

架橋は、熱処理、例えばポリマー材料を適切な温度例えば約150の温度にてベークすることによって達成され得る。架橋はまた架橋剤を使用することにより達成してもよい。

【0081】

架橋剤

OH基を含有する架橋樹脂として知られている任意の架橋剤を使用してもよい。

【0082】

このような架橋剤としては、脂肪族ジイソシアネート又はブロックイソシアネート (isocyanates) などのイソシアネート類が挙げられる。前記イソシアネート部分は、好適なブロック剤によって、潜在的イソシアネート (isocyanate) 基とみなすことができる別の部分に転換される。好適なブロック剤は、例えば、高温で脱ブロック化して、イソシアネート基を再度生じるようなものである。好ましくは、前記架橋剤は、トリアジン及びトリアジン樹脂、尿素ホルムアルデヒド及び尿素ホルムアルデヒド樹脂、シアナミド及びシアナミド樹脂、グリコールウリル樹脂並びにこれらの混合物から選択される。好ましくは、前記架橋剤はトリアジン又はトリアジン樹脂である。より好ましくは、前記架橋剤は、メラミン又はメラミン樹脂、グアナミン又はグアナミン樹脂及びこれらの混合物からなる群から選択されるトリアジン又はトリアジン樹脂である。グアナミン樹脂としては、ベンゾグアナミン樹脂が挙げられる。架橋剤として最も好ましいのは、メラミン又はメラミン樹脂である。好適なメラミン樹脂としては、メラミン (melamine) - ホルムアルデヒド樹脂、アルキル化メラミン - ホルムアルデヒド樹脂及びこれらの混合物が挙げられる。アルキル化メラミン - ホルムアルデヒド樹脂としては、高いアルキル化度を有するメチル化及び/又はブチル化メラミン - ホルムアルデヒド樹脂が挙げられる。メトキシメチルブトキシメチルメラミン樹脂、メトキシメチルイソブトキシメチルメラミン樹脂、ヘキサメトキシメチルメラミン樹脂、メトキシエトキシメラミン - ホルムアルデヒド樹脂及びこれらの混合物などのアルキル化メラミン - ホルムアルデヒド樹脂が、架橋剤として特に好適であると見出された。

【0083】

架橋剤 (単一又は複数) は、ポリマー層中に、10 ~ 30 重量%の量で、好ましくは1

10

20

30

40

50

0 ~ 25 重量%の量で存在してよく、重量%は、ポリマー総量、好ましくは層中のPVBの総量を基準にしている。

【0084】

前記ポリマー材料は、着色添加剤を含有してよく、溶剤、湿潤添加剤及び/又は触媒を更に含んでよい。

【0085】

着色添加剤

前記層状材料は、前記アブレーション領域を非アブレーション領域から目視で識別可能にする1種以上の添加剤を含有してよい。

【0086】

このような添加剤は、特に、金属顔料又はアルミニウムのフレーク若しくは粒子などの金属粉を包含する無機顔料、有機顔料、水性又は溶剤系のインク又は染料、並びに/又は無機微粒子及び/若しくは例えば、ガラスビーズなどのビーズなどの着色剤を含む。これらの添加剤は、前記アブレーション領域が取り囲む非アブレーション領域から肉眼により通常の周辺光条件下にて目視で識別可能となるように選択されてよい。拡大鏡又は顕微鏡それぞれを通して前記アブレーション領域を見た時に、又は前記層状材料を紫外光、赤外光で照射し若しくはそれを再帰反射ライティング状態で見た時に、それらが明白に識別可能となるように前記添加剤を選択することもまた可能である。例えば、メタルフレークによって部分的に金属化されたガラスビーズ又はそれによって金属化されている場合もされていない場合もあるガラスビーズの組み合わせは、再帰反射特性を示す。用語「部分的金属化ガラスビーズ」とは、その表面の20~60%が、例えば、CVD又はPVD技術によって適用できる薄い金属フィルムでコーティングされたガラスビーズを指す。アルミニウム及び/又は銀のフレーク又は粒子と組み合わせられてアルミニウム被覆されていてもあるいはされていなくてもよいガラスビーズの使用が好ましい。ガラスビーズは、本質的に球状であることが好ましい。通常、前記球体は40~60µmの直径を有する。

【0087】

無機顔料もまた好適であり、これには例えば、二酸化チタン、カーボンブラック、植物性カーボン、酸化鉄顔料、カドミウム顔料、クロム酸鉛顔料、酸化クロムグリーンを包含する酸化クロム顔料、ウルトラマリンブルー、クロムグリーン、フタロクロムグリーン、混合金属酸化物顔料及びバナジウム酸ビスマス(bi-vanadates)が挙げられる。

【0088】

有機顔料としては、例えばアゾ顔料、多環式顔料及び金属錯体顔料が挙げられる。好適なアゾ顔料としては、例えば、モノアゾイエロー及びオレンジ顔料、ジアゾ顔料、ナフトール顔料、ベンゾイミダゾロン顔料及びジスアゾ縮合顔料が挙げられる。好適な多環式(polycyclic)顔料としては、例えば、フタロシアニン(phthalocyanine)顔料、キナクリドン顔料、ペリレン(peryene)及びペリノン顔料、チオインジゴ顔料、アントラキノン顔料、ジオキサジン顔料、イソインドリノン(isoindolinone)及びイソインドリン(isoindoline)顔料、ジケトピロロピロール(pyrrole)顔料、トリアリールカルボニウム(triarylcation)顔料及びキノフタロン(quinophthalone)顔料が挙げられる。

【0089】

層状材料での使用に適する市販の無機顔料としては、例えば、カーボンブラックペーストとしてデグサ(Degussa)(ドイツ)から入手可能なカーボンブラックが挙げられる。白色顔料としては、シラン修飾型二酸化チタン(クロノス(Kronos)CL 310、クロノスチタン(Kronos Titan)(ドイツ、レーバークーゼン))を使用することができる。硫酸クロム酸鉛顔料及び混合結晶性硫酸モリブデン酸クロム酸鉛顔料は、それぞれハウバッハ(Heubach)からホイコトロン(Heucotron)T及びホイコトロンTオレンジ8010として入手可能である。溶媒中の5µm長のアルミニウム粒子(STAPA-Off-Set 3000、エックハルト-ヴェルケ(ドイツ、フュルト))もまた使用できる。

【0090】

市販の有機顔料としては、チバ(Ciba)よりクロモフタル(Cromophtal)イエロー2

10

20

30

40

50

R L T Sとして市販されているイソインドリノン (isoindolinone) イエロー、チバ (Ciba) よりイルガジンレッド B P T Nとして市販されているペリレン (perylene) レッド、チバ (Ciba) よりクロモフタル (Chomophthal) グリーン G F Nとして市販されているフタロシアニン (phthalocyanine) グリーン (ハロゲン化 C u - フタロシアニン (phtalocyanine))、シンカシアヴァイオレット R R T - 8 9 9 Dとして市販されているキナクリドンヴァイオレット、C . I . ピグメントレッド 1 7 8 / 7 1 1 5 5 (パリオゲン・ロット L 3 9 1 0 H D (B A S F (ドイツ、ルートウィヒスハーフェン)))、C . I . ピグメントイエロー 1 1 0 (イルガジン・ゲルプ 3 R L T - N (チバ・ガイギー (ドイツ、マリエンヴェルグ)))、及び C . I . ピグメントブルー 1 5 1 1、ヘリオゲン・ブラウ (Heliogen blau) K 6 9 1 1 D (B A S F (ドイツ、ルートウィヒスハーフェン)) が挙げられる。

10

【 0 0 9 1 】

視角変化に伴って微妙に色が変化する真珠箔顔料は、例えば、メルク (Merck) K G a A (ドイツ、ダルムシュタット) から商品名イリオジン (Iriodin) にて得ることができる。

【 0 0 9 2 】

視角を変化させた際に色が変化する液晶ポリマー添加剤もまた好適であり、例えば、ワッカー・ケミー (Wacker Chemie) (ドイツ、ミュンヘン) から得ることができる。アップコンバート (up-converting) 顔料、ダウンコンバート (down-converting) 顔料又はこれらの組み合わせを使用することもまた可能である。

20

【 0 0 9 3 】

ダウンコンバート顔料は、可視スペクトルからの光を吸収した際に紫外光を放射する顔料である。1 μ m超又は1.5 μ m超の平均粒径を有するダウンコンバート顔料が好ましい。周辺光下では目に見えないが紫外光下では目に見えるダウンコンバート添加剤の例は、ヴェルネッケ (Wernecke) (米国、ミネソタ州、セントポール) から入手可能なブラックライト・ヴァーニッシュ (Black Light Varnish) である。その他の例は、希土類金属又は希土類金属酸化物 (例えば、酸化ネオジム) などの蛍光顔料又はリン光顔料である。好適な蛍光顔料は、ハネウェル (Honeywell) からルミラックス・イフェクト・ブルー S N (Lumilux Effect Blue SN) の商標名で入手可能である。リン光顔料の例としては、ルミナックス (Luminux) グリーン S N - F 5、ルミラックス (Lumilux) グリーン N 5 又はルミラックス (Lumilux) C - 顔料の商標名にて入手可能なもののようなハネウェル (Honeywell) から入手可能なルミラックス (Lumilux) リン光顔料シリーズが挙げられる。

30

【 0 0 9 4 】

代表的アップコンバート (アンチストークス) 顔料は、より小さなエネルギーの電磁放射線を吸収した際に、より大きなエネルギーの電磁放射線を放射可能な材料である。例えば、アップコンバート (up-converting) 顔料は、赤外線を吸収し、可視スペクトル (例えば、約 4 0 0 n m ~ 7 0 0 n m 未満の波長の放射線を放つことができ、例えば、赤外光 (例えば、約 7 0 0 ~ 約 1 3 0 0 n m 波長の放射線) の照射により、緑色の光を放出する顔料である。可視スペクトルの電磁放射線により励起され、かつ紫外光 (例えば、4 0 0 n m 未満 ~ 2 5 0 n m 未満の波長の放射線) を放つアップコンバート顔料を使用することもまた可能である。アップコンバート (up-converting) 顔料は通常、エルビウム (E r)、イッテルビウム (ytterbium) (Y b) 又はツリウム (T m) によってドーブされた無機材料であり、例えば、希土類金属又は金属イオン (例えば、Y b³⁺、E r³⁺、T m³⁺、N d³⁺、H o³⁺ など) によってドーブされた希土類金属フッ化物などであるが、いくつかの遷移金属 (例えば、T i²⁺、N i³⁺、M o³⁺ 又は R e⁴⁺) のイオンによってドーブされた結晶もまた、アップコンバート (up-converting) 顔料の製造において使用されてきた。アップコンバート (up-converting) 顔料の典型例は、一般式・N a L n F 4 : Y b³⁺、E r³⁺ (L n は、通常、Y、G d 又は L a である) に対応する。特定の例は、N a Y O . 5 7、Y b O . 3 9、E r O . 3 9 F 4 である。その他の例としては、一般式 M 2 O 2 S : Y b、T m、E r に相当する、希少金属によってドーブさ

40

50

れたオキシ硫化物が挙げられ、ここでMはランタノイド元素又はY、Scであって、例えば、 $Gd_2O_2S : Yb$ 、 Tm 、 Er 又は $Y_2O_2S_2 : Yb$ 、 Tm 、 Er である。このようなイオンによってドーブされ得る結晶のその他の例としては、 $RbMnCl_3$ 、 $CsMnCl_3$ 、 $CsMnBr_3$ 、 Rb_2MnCl_4 又は $NaY(WO_4)_2$ などのハロゲン化マンガン及びタングステン酸塩結晶が挙げられる。好適なアップコンバート(up-converting)ナノ粉末の例としては、 Al_2O_3 又は Nd^{3+} 若しくは Ce^{3+} によってドーブされたイットリウム・アルミニウム・ガーネットが挙げられる。好ましくは、前記アップコンバート(up-converting)顔料は結晶性である。

【0095】

前記着色剤は一般的に、微粒子形態にて存在し、かつ溶液又は分散体として存在してよい。前記着色剤の平均粒子径は、広い範囲で変えることができる。通常は、前記着色剤は、 $0.2\mu m \sim 50\mu m$ あるいはそれ以上の平均粒子径(数平均)を有する。例えば、二酸化チタンは通常、 $0.2 \sim 1\mu m$ の粒子径を有するが、これに対して、ベンガラは通常、 $0.3 \sim 3\mu m$ の平均粒子径を有する(has typically has)。金属粒子及び金属フレークの平均粒子径は通常、 $3 \sim 25\mu m$ であり、ガラスビーズは通常、 $40 \sim 60\mu m$ の平均粒子径を有する。当業者は、使用する着色剤それぞれの平均粒子径を考慮して、前記ポリマー層の適切な厚さを容易に選択するであろう。

【0096】

一実施形態では、前記着色添加剤は、可視光以外のエネルギー供給源、例えば、紫外光(例えば、ダウンコンバート顔料)、赤外光(例えば、アップコンバート顔料)又はレーザーマーキングにて照射した際に色変化を示すようなものである。

【0097】

いくつかの実施形態では、層状材料のポリマー層中に含まれる1種以上の添加剤は、ポリマー層の重量に対して、 $2 \sim 70\text{pph}$ の量で存在し、いくつかの実施形態では、 $2 \sim 50\text{pph}$ (樹脂100重量部に対する重量部)の量で存在する。

【0098】

湿潤剤

湿潤剤は、層のキャスト性能並びに表面欠陥及び/又はピンホールの無い均一かつ滑らかな表面の形成を支援し得る。好適な湿潤剤としては、アクリレート系ポリマー、例えば、DISPARLON L 1980の商標名でクスモト(Kusumoto)(日本)からのアクリレート系湿潤剤が挙げられる。前記湿潤剤は、前記層の総重量に対して $0.1 \sim 2.0$ 重量%の量で存在しうる。更なる湿潤剤としては、フッ素化界面活性剤、フッ素化炭化水素などが挙げられる。

【0099】

触媒

触媒を使用して、架橋剤と、PVB及び/又はポリエステル樹脂などのヒドロキシル官能性樹脂との架橋反応を促進できる。好適な触媒としては、アルキル酸ホスフェート、リン酸、マレイン酸及び無水物、フマル酸、クロロマレイン酸及び無水物、アルキル酸フタレート、モノアルキルサクシネート及びマレエートが挙げられるが、これらに限定されない。特に好適であることが見出された触媒は、スルホン酸及びその誘導体(例えば、p-トルエンスルホン酸、メチル-p-スルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸などを包含する)、スズ(II)塩(例えば、DBTL(ジ-ブチルスズラウレート)又はスズ(II)エチルヘキサノエートであるが、これらに限定されない)などの化合物である。触媒は、前記層の総重量に対して $0.1 \sim 1.0$ 重量%の量で存在してよい。

【0100】

補助剤

当業者は、層状材料の特性を調節するため(for adjusting characteristic properties layered materials)に、及び経済的な理由により、充填剤、例えば雲母、炭酸カルシウム、カオリンを、前記層状材料の調製において使用してもよく、かつ前記層中に存在してよいと理解している。更なる補助剤としては、例えば、紫外線吸収剤(例えば、チヌビ

10

20

30

40

50

ンコヴィナル (Tinuvin Uvinul) の商標名にて入手可能であるようなもの) 及び酸化防止剤 (例えば、イルガノックス (Irganox) の商標名にて入手可能であるようなものであるが、これらに限定されない) が挙げられるが、これらに限定されない。

【0101】

接着層

前記接着層は、1 種以上の接着剤を含有する。前記接着剤は、感圧性接着剤又は熱活性化可能接着剤であることが好ましい。これらは、ポリアクリレート、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリウレタン、シリコンポリマー、ポリブタジエン及びコポリマー、ポリイソプレン及びコポリマー、天然及び合成ゴム並びにその水素添加誘導体 (樹脂、充填剤及び架橋剤を含んでいても、含んでいなくてもよい) をベースにした接着剤を含んでよい。

10

【0102】

ポリアクリレートもまた有用であることが判明しているが、鋼鉄 / ポリエチレンなどの非常に異なった表面エネルギーを有する種々の表面上で使用するために変性されたようなものが特に有用であることが判明している。ポリアクリレートを調製するために有用なアルキルアクリレート (即ち、アクリル酸アルキルエステルモノマー) としては、非三級アルキルアルコールの直鎖又は分枝状の単官能性不飽和アクリレート又はメタクリレートであって、そのアルキル基が 4 ~ 14 個の、特に 4 ~ 12 個の炭素原子を有するものが挙げられる。これらの低級アルキルアクリレートの例としては、n - ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、n - オクチルアクリレート、n - オクチルメタクリレート、2 - メチルブチルアクリレート、イソノニルアクリレート、n - ノニルアクリレート、アクリル酸イソアミル、n - デシルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソデシルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、4 - メチル - 2 - ペンチルアクリレート及びドデシルアクリレートが挙げられるが、これらに限定されない。

20

【0103】

イソオクチルアクリレートとアクリル酸とのコポリマーなどの、アクリレートをベースにした感圧性接着剤材料であって、参考として本明細書に組み込まれている米国特許第 2, 884, 126 号に開示されているようなものが特に好ましい。前記接着層は、約 10 ~ 約 300 マイクロメートル、好ましくは約 20 ~ 約 60 マイクロメートルの厚さを有してよい。

30

【0104】

特に好ましい感圧性接着剤は、粘着付与又は非粘着付与のイソオクチルアクリレート及びアクリル酸コポリマーである。前記コポリマーは、50 ~ 70 %、好ましくは約 60 重量 % の量で用いるのが好ましい。粘着付与樹脂としては、フォーラル (Foral) 85 (ハーキュレス社)、水素添加ロジン若しくはそのグリセロール又はペンタエリスリトールエステルを、好ましくは 30 ~ 50 %、特に好ましくは約 40 重量 % の量にて使用するのが好ましい。約 1 % の量の酸化防止剤及び例えば、アジリジン化合物などの架橋剤もまた、前記接着層中に存在してよい。

【0105】

剥離ライナー

前記接着層は、剥離ライナーにより外界から保護することができる。前記剥離ライナーは粘着回避性であることが好ましい。より具体的には、前記剥離ライナーは、適用された接着剤と比較して低表面エネルギーの化合物によってコーティングされた又は改質された紙又はフィルムを含んでよい。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は、この目的にかなう。前記剥離ライナーは、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、PVC、ポリエステルなどの有機ポリマーから製造される高分子シートでもあり得、粘着回避性化合物 (即ち、上述したような、接着剤と比較して (relative the adhesive)、低表面エネルギーを有する化合物) を添加してもしなくてもよい。それを前記接着剤層から取り外して、当該接着剤層が十分に無傷のまま残り、前記層状

40

50

材料が例えば、金属、プラスチック又はポリマーなどの基材と接着できるようにすることができる。

【 0 1 0 6 】

前記剥離ライナーは、約 2 5 マイクロメートル～約 2 5 0 マイクロメートル、好ましくは約 8 0 ～約 1 2 0 マイクロメートルの厚さを有してよい。

【 0 1 0 7 】

層状材料の調製：

ポリビニルブチラール含有層状材料、より詳細にはポリビニルブチラール含有層を含有する層状材料を使用して、レーザーマーキング可能なラベル又は装飾用フィルムを作製できる。前記層状材料は、材料又はポリビニルブチラール含有層が照射処理されておらず、あるいは照射及び非照射（又はアブレーション）領域のパターンを生じる照射によって処理されていないという点を除けば、上記のように組み立てられかつ構成されていてよい。前記層状材料は、ロール形態にて提供されてよい。次に、前記層状材料は引き続いて照射により処理されて、上記のような装飾情報を表示するパターンを生成できる。

【 0 1 0 8 】

前記層状材料は、

a) 上記のように構成された第一層及び上記のような接着剤層を含む層状材料であって、当該第一層は情報を表示するパターンを形成するためのレーザー処理がされていない前記層状材料を供給する工程と、

b) 前記第一層を照射処理して、照射処理及び非処理領域のパターンを生成する工程とを含むプロセスにより調製できる。前記照射は、上記のように実施できる。前記層状材料は、上記のような組成物及び構成を有し得る。

【 0 1 0 9 】

具体的には、前記層状材料は以下のようにして調製することができる。

【 0 1 1 0 】

前記ポリビニルブチラールを、ヒドロキシ官能性ポリエステル、溶剤、湿潤剤、着色剤などの任意成分と混合する。次に、架橋剤及び触媒を添加して、前駆体混合物を形成できる。前記架橋剤及び前記任意触媒をコーティング操作直前に前記混合物に添加して、早すぎる架橋反応を回避するのが好ましい。好ましくは、ポリビニルブチラールの有機溶剤（例えば、ブタノール、キシレン又はこれらの混合物があるが、これらに限定されない）溶液又は分散体が最初に調製され、その他の成分が引き続いて添加される。

【 0 1 1 1 】

前記前駆体混合物は、約 5 0 0 ～約 4 , 5 0 0 m P a ・ s の範囲のブルックフィールド（Brookfield）粘度を有し得る。前記前駆体混合物は、約 3 0 ～9 9 % の範囲の固形物含有率を有し得る。

【 0 1 1 2 】

前記前駆体混合物の層は、有機溶剤から取り外し可能支持体にキャストされる。用語「取り外し可能支持体」とは、媒介担持体を意味する。前記取り外し可能支持体は、剥離特性を有していなければならない、かつ更には、前記取り外し可能支持体上にキャストされる前記フィルムの表面改質のために使用可能である。前記剥離特性は、前記フィルムを容易かつ完全に取り外しするために極めて重要である。フィルムが支持体に配置される前に取り外ししてはならない当該取り外し可能支持体は、更なる処理の間に自己支持性である。

【 0 1 1 3 】

有機溶液からのキャストリングは、様々な方法で実施可能である。前記溶液は、スクリーン印刷、噴霧、逆輪転グラビア又はナイフコーティングなどのより伝統的なコーティング方法を用いて塗布してよい。好ましくは、所望の層厚に応じて、スクリーン印刷又はナイフコーティングによって取り外し可能支持体上に前記前駆体混合物を配置する。

【 0 1 1 4 】

次に、前記前駆体混合物の層は、好ましくは層に一連の熱処理（例えば、2 3 から開始して、最後に約 2 0 0 となるまで温度を上昇させる）を施して硬化できる。

【 0 1 1 5 】

硬化後、所望する場合、前記取り外し可能支持体を前記フィルムから取り外して、自己支持型フィルムを得ることができる。用語「自己支持型」とは、前記フィルムがそれ単独で取扱いできるだけの十分な内部強度を有することと理解すべきである。このようにして作製された自己支持型フィルムは、所望のとおりかつ当該技術分野において公知のとおり更に処理され、レーザーマーキング可能かつ/又はレーザー切断可能な物品を得ることができる。

【 0 1 1 6 】

多層シート材料を提供するために、次に前記フィルムに自己接着層を設けることができる。これは、前記フィルムを接着剤層と共にラミネート加工し、所望により、剥離ライナーによって被覆して多層シート材料を形成することによって達成され得る。

10

【 0 1 1 7 】

あるいは、硬化後に前記取り外し可能支持体上にフィルムを残し、次に前記接着層を当該フィルム上に適用し、所望により、当該接着層を剥離ライナーで被覆することが可能である。その後、前記取り外し可能支持体を前記フィルムから取り外して、多層シート材料を得ることができる。有機溶液又は水性分散体からキャストすることにより、又はホットメルトコーティングなどの技術によって、前記接着層を前記フィルム上に適用してよい。

【 0 1 1 8 】

前記フィルムと前記接着層との間の接着を促進するために、所望であれば、当該接着剤が適用される前に当該フィルムを処理することができる。この処理は、化学的プライマーの適用であり得、又はコロナ放電処理であり得る。

20

【 0 1 1 9 】

第二高分子フィルムを更に含む層状材料の調製は、以下の点を除いては上記方法と同様に実施することができる。即ち、工程 a) の前に、1) トップフィルム (第一高分子層) のための前駆体混合物を供給すること ; 2) 前記混合物の層を設け、当該混合物を硬化させて前記トップフィルムを形成すること ; 並びに、工程 b) において、前記ベースフィルム (第二高分子層) のための前記混合物の層を、前記トップフィルムの上に設けることを含む。

【 0 1 2 0 】

例えば、前記層状材料の好ましい実施形態に従う前記トップフィルムのための前駆体混合物が、ポリビニルブチラル、架橋剤、及び例えばヒドロキシル官能性ポリエステル、顔料、溶剤、湿潤剤及び/又は触媒などの任意成分を含む場合、当該前駆体混合物は、上記のようにして調製することができる。

30

【 0 1 2 1 】

前記トップフィルムは、前記トップフィルムのための前記前駆体混合物を有機溶剤から取り外し可能支持体上にキャストして層を設けること ; 及び次に、当該層を上記のようにして硬化させることにより作製することができる。

【 0 1 2 2 】

上記トップフィルムは、約 2 ~ 約 20 マイクロメートル、より好ましくは約 5 ~ 約 15 マイクロメートル、最も好ましくは約 7 ~ 約 12 マイクロメートルの厚さを有することが好ましい。

40

【 0 1 2 3 】

前記トップフィルムを一旦作製したら、前記ベースフィルムのための前駆体混合物が前記取り外し可能支持体上ではなくて、前記トップフィルム上にキャストされるという点を除けば、前記ベースフィルムは上記プロセスにより作製することができる。次に、自己接着層を前記ベースフィルム上に適用することができ、所望により、上記のように剥離剤ライナーで被覆することができる。その後、前記取り外し可能支持体を前記トップフィルムから取り外して、本発明の好ましい実施形態にしたがった多層シート材料を得ることができる。

50

【 0 1 2 4 】

上記のような製造手順は例示に過ぎず、決して本発明の範囲を制限するものではない。

【 0 1 2 5 】

提供された前記層状材料は、ラベルの作製に使用できる。特に、炭化水素ヒュームにさらされ得る物品のラベルに使用される。このような物品としては、例えば、乗り物に使用される物品（燃料管理システム、燃料貯蔵容器、乗り物本体、乗り物のフレーム、乗り物のドアフレーム、ボンネット、車のトランク又はこれらの構成要素などであるがこれらに限定されない）が挙げられるがこれらに限定されない。前記乗り物は、船、航空機又は自動車などの自走車、トラック、オートバイなどであってよい。このような物品としては、更に、表示される情報が溶剤処理によって除去されてはならない防犯装備品も挙げられる。このような物品としては、名札、身分証明書、テラカードなどが挙げられる。

10

【 0 1 2 6 】

本発明は、次の非限定的な実施例により更に説明される。

【実施例】

【 0 1 2 7 】

材料

構成成分 A（P V B 樹脂）：

モヴィタル（Mowital）B 1 6 S（米国クラレ、NY 1 0 0 2 2、ニューヨーク州、米国）、分子量（g / モル）が 1 0 0 0 0 ~ 2 5 0 0 0 であり、ポリビニルアルコール含有量が 1 0 ~ 2 0 重量%であるポリビニルブチラル樹脂。

20

【 0 1 2 8 】

構成成分 B（ポリエステル樹脂）：

アララック（Uralac）C P 4 0 7 9 S N N D（DSMコーティング樹脂、8 0 2 2 A Wズヴォレ（Zwolle）、オランダ）、飽和ポリエステル樹脂（ナフサ溶剤中に溶解）。

【 0 1 2 9 】

構成成分 C（架橋剤）：

C 1：サイメル（Cymel）3 2 5（サイテック（Cytec）B . V、3 1 9 7 K A ボットレック - ロッテルダム（Botlek-Rotterdam）、オランダ）、メチル化メラミンホルムアルデヒド樹脂。

30

【 0 1 3 0 】

C 2：サイリンク（Cylink）2 0 0 0（サイテック（Cytec）B . V、3 1 9 7 K A ボットレック - ロッテルダム（Botlek-Rotterdam）、オランダ）、トリスカルバモイルトリアジン（ホルムアルデヒドを含有しない）。

【 0 1 3 1 】

C 3：デスモデュール（Desmodur）B L 3 1 7 5（バイエル、ドイツ・レーバークーゼン）、ブロック化多官能イソシアネート、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネートと 2 - ブタノンオキシムとの付加化合物。

【 0 1 3 2 】

構成成分 D（着色剤）：

D 1：クロノス（Kronos）C L 2 3 1 0（クロノスチタン（Kronos Titan）、ドイツ）、シラン修飾二酸化チタン。

40

【 0 1 3 3 】

D 2：イソヴェラル（Isoveral）L M 0 6 7 7（ISLケミー、ドイツ）、カーボンブラックペースト。

【 0 1 3 4 】

構成成分 E（レベリング剤）：

3 M ノヴェック（Novec）（商標）（ドイツ 3 M 社（3M Deutschland GmbH）（ドイツ、ノイス））、フッ素系界面活性剤 F C 4 4 3 4。

【 0 1 3 5 】

50

構成成分 F (触媒) :

スズ (I I) - エチルヘキサノエート (アルファ・エイサー G m b H & C o . K G , ドイツ) 。

【 0 1 3 6 】

構成成分 G (接着剤) :

転写テープ 9 4 5 8 (ドイツ 3 M 社 (3M Deutschland GmbH) (ドイツ、ノイス)) 、
0 . 0 2 5 m m の厚さを有するアクリル系感圧性接着剤転写テープ。

【 0 1 3 7 】

(実施例 1 ~ 6)

6 種類の異なるレーザーマーキング可能な層状材料 (層状材料 1 ~ 6) を調製した。各 10
層状材料 1 ~ 6 は、黒色トップ層及び白色ベース層を有した。

【 0 1 3 8 】

前記層を作製するための前記コーティング混合物の組成は、表 1 に示す。

【 0 1 3 9 】

【表 1】

表 1：層状材料 1～6 の層を作製するためのコーティング混合物の組成

ラベル		A (pph)	B (pph)	C1 (pph)	C2 (pph)	C3 (pph)	D1 (pph)	D2 (pph)	E (pph)	F (pph)
1	トップ層	100	—	—	—	—	—	22	0.08	—
	ベース層	100	—	—	—	—	12	—	0.08	—
2	トップ層	100	—	—	15	—	—	22	0.08	—
	ベース層	100	—	—	15	—	12	—	0.08	—
3	トップ層	100	30	—	15	—	—	22	0.08	—
	ベース層	100	—	—	15	—	12	—	0.08	—
4	トップ層	100	30	20	—	—	—	22	0.08	—
	ベース層	100	35	25	—	—	12	—	0.08	—
5	トップ層	100	30	—	—	20	—	22	0.08	—
	ベース層	100	35	—	—	20	12	—	0.08	—
6	トップ層	100	30	—	—	40	—	22	0.08	0.15
	ベース層	100	35	—	—	40	12	—	0.08	0.15

【0140】

a) 層状材料 1～6 の黒色トップ層を作製するためのコーティング混合物の調製

黒色トップ層のためのコーティング混合物を、以下のように最初に調製した PVB 樹脂溶液によって得た。

【0141】

30 部のキシレン及び 30 部のブタノールを容器に充填した。次に、40 部のポリビニ

10

20

30

40

50

ルブチラル樹脂（構成成分 A）を前記溶剤混合液に添加し、DISPERMAT（高速溶解機、BYK - ガーデナー（Gardener）GmbH、82538 ゲレツリード（Geretsried）、ドイツ）1500rpm の速度にて最低30 分間混合 / 分散させた。最終固形分含有量は、約40 重量%であった。このPVB樹脂溶液に、以下の成分を添加した。

【0142】

実施例1のコーティング混合物を調製するために、黒色顔料ペースト・イソヴェラル（Isoveral）LM0677（着色添加剤、構成成分D2）を添加し、約5 分間室温で1500rpm の速度で、均質ブレンドが得られるまで混合した。

【0143】

実施例2のコーティング混合物を調製するために、黒色顔料ペーストイソヴェラル（Isoveral）LM0677（着色添加剤、構成成分D2）及びサイリンク（Cylink）2000（架橋剤、構成成分C2）を添加し、室温で1500rpm の速度で均質混合物が得られるまで攪拌した。

【0144】

実施例3のコーティング混合物を調製するために、CP 4079ND SD（ポリエステル樹脂、構成成分B）を前記PVB樹脂溶液に対し30部 / 100部（pph）添加し、次に黒色顔料ペースト・イソヴェラル（Isoveral）LM0677（構成成分（component）D2）を添加し、1500rpm にて約5 分間室温で混合した。

【0145】

実施例4のコーティング混合物を調製するために、メラミン溶液（架橋剤、構成成分C1）を上記実施例3の黒色PVB / PETブレンドに対し20pph 添加し、1500rpm の速度にて室温で均質混合物が得られるまで混合した。

【0146】

実施例5のコーティング混合物を調製するために、20部のデスモデュール（Desmodur）BL 3175、ブロックイソシアネート（isocycante）（架橋剤、構成成分C3）を、実施例3の黒色PVB / PETブレンドの100部当たりに対して添加した。スズ（II）エチルヘキサノエート（触媒）を0.15pph で添加した。

【0147】

20pph に代えて、40部のデスモデュール（Desmodur）BL 3175を黒色PVB / PETブレンドの100部当たりに対して添加した点以外は実施例5のコーティング混合物のようにして、実施例6のコーティング混合物を調製した。

【0148】

混合物の濡れ性及びレベリング性を向上させるため最終混合工程の前に、実施例1～6の黒色トップ層用の全てのコーティング混合物に対して、100部当たり0.08部にて、フッ素系界面活性剤FC 4434（構成成分E）を添加した。

【0149】

b) 層状材料1～6の白色ベース層を作製するためのコーティング混合物の調製

白色ベース層を作製するためのコーティング混合物を、以下のように最初にPVB樹脂溶液を調製することによって得た。

【0150】

30部のキシレン及び30部のブタノールを容器に充填した。次に、40部のポリビニルブチラル樹脂（構成成分A）を前記溶媒混合液に添加し、ディスパーマツト（Dispermat）（著作権）（高速溶解機、BYK - ガーデナー（Gardener）GmbH、82538 ゲレツリード（Geretsried）、ドイツ）を使用して1500rpm の速度で30 分間混合 / 分散させた。前記最終固形分含有量は、約40 重量%であった。第二工程において、以下の成分を添加して、実施例1～6の白色コーティング混合物を調製した。

【0151】

実施例1の白色コーティング混合物を調製するために、クロノス（Kronos）CL 2310（構成成分D1）を12部 / 100部（pph）で添加し、室温で1500rpm にて均質ブレンドが得られるまで（約20 分）混合した。

10

20

30

40

50

【 0 1 5 2 】

実施例 2 の白色コーティング混合物を調製するために、サイリンク (Cylink) 2 0 0 0 及びクロノス (Kronos) C L 2 3 1 0 を添加し、前記混合物が均質になるまで、室温で 1 5 0 0 r p m の速度で (約 5 分間) 攪拌した。

【 0 1 5 3 】

実施例 3 のコーティング混合物を調製するために、ウララック (Uralac) C P 4 0 7 9 N D S D (構成成分 B) を前記 P V B 樹脂溶液に対して 3 5 部 / 1 0 0 部 (p p h) で添加した。次に、クロノス (Kronos) C L 2 3 1 0 (構成成分 D 1) を添加し、1 5 0 0 r p m にて 2 0 分間室温で混合した。

【 0 1 5 4 】

実施例 4 の白色コーティング混合物を調製するために、メラミン溶液 (構成成分 C 1) を 2 0 部 / 1 0 0 部で実施例 3 の白色 P V B / P E T ブレンドに添加し、室温で 1 5 0 0 r p m の速度で混合した。

【 0 1 5 5 】

デスモデュール (Desmodur) B L 3 1 7 5 (構成成分 C 3)、ブロックイソシアネートをメラミン架橋剤 (構成成分 C 1) に代えて使用したことを除いて、実施例 5、6 及び 7 の白色コーティング混合物を、上記実施例 4 に記載されているようにして調製した。実施例 5 及び 6 のコーティング混合物では、スズ (I I) エチルヘキサノエート触媒を 0 . 1 5 p p h で添加した。実施例 5 に使用した白色コーティング混合物では、デスモデュール (Desmodur) B L 3 1 7 5 を 2 0 p p h で添加し、実施例 6 のコーティング混合物では、デスモデュール (Desmodur) B L 3 1 7 5 を 4 0 p p h で添加した。

【 0 1 5 6 】

最終混合工程にて、構成成分 E を全ての白色コーティング混合物に 0 . 0 8 p p h で添加して、混合物の濡れ性及びレベリング性を向上させた。

【 0 1 5 7 】

c) 層状材料 1 ~ 6 の調製

c 1) 剥離キャリアの作製

ポリマーコート紙を含むキャストイング剥離キャリアは、1 0 8 g の H I F I クラフト紙 (ケム・テネロ (Chem Tenero) A G から入手可能) を用い、それをアクリル系剥離材料の溶液でコーティングすることによって作製した。次に、前記紙を乾燥させて、3 2 g / c m ² の乾燥塗布量を得た。前記表面は、滑らかでかつ光沢があり、約 1 . 0 μ m の平均粗度 R _z を示した。

【 0 1 5 8 】

c 2) 層の作製

前記黒色トップ層コーティング混合物を、剥離キャリア (1) 上にポリマー層 (2) としてコーティングし、まず 8 0 で 2 分オープン乾燥し、次に 1 9 5 で更に 1 分間乾燥した。各黒色トップ層の厚さは、乾燥後、約 1 0 マイクロメートルであった。

【 0 1 5 9 】

第 2 工程において、前記白色ベース層コーティング混合物を、前記黒色ポリマー層 (2) のトップ部に、ポリマー層 (3) としてコーティングし、8 0 で 3 分間オープン乾燥し、次に 2 0 0 で更に 2 分間乾燥した。前記白色ベース層 (ポリマー層 (3)) のコーティング厚は、乾燥後、約 5 0 マイクロメートルであった。

【 0 1 6 0 】

次工程において、転写テープ 9 4 5 8 を前記白色ポリマー層 (3) 上にラミネート加工して、感圧性接着剤層 (4) を設けた。前記接着層のコーティング厚は、約 0 . 0 2 5 m m であった。9 0 g のグラシン紙の片面シリコン処理剥離ライナー (5) (アクロシル (Akrosil) B V (オランダ、ヘールレン) から市販されている) を前記接着層 (4) 上に置き、前記接着剤を保護した。最終工程において、レーザーマーキング及び / 又は試験に先立って、サンプルを調製する前記第一工程で使用した剥離キャリア (1) を取り除いた。

10

20

30

40

50

【 0 1 6 1 】

比較例 C 1 及び C 2

比較例 C 1 は、ラベル 4 のトップコート作製において、100pphの構成成分 B、0pphのPVB及び33pphの構成成分 C 1 を使用したことを除いて、ラベル 4 のように調製した。

【 0 1 6 2 】

比較例 C 2 では、ポリウレタン - アクリレートトップコートを含むラベルは、黒色トップコート材料として欧州特許第 1 8 9 2 6 8 9 号 (N g u y e n ら) の「アクリル系コーティング混合物 - 3 (ブラック)」を使用し、かつ欧州特許第 1 8 9 2 6 8 9 号 (N g u y e n ら) の白色ベース層「アクリル系混合物 - 1 (ホワイト)」を使用することによって、上記 c) にしたがって作製した。

10

【 0 1 6 3 】

試験方法

下記で述べる試験を実施するために、サンプルは、カーペットナイフ又ははさみのいずれかを使用して、層状シート材料から切り出した。比較例として、放射線架橋ポリウレタンアクリレートをベースにし、かつ10µm厚のトップフィルム、50µmベース及び30µm厚の感圧性接着剤層を含む、市販のレーザーマーキング可能なラベルストック、TESA 6930 ブラック・オン・ホワイト (B e i e r s d o r f (ドイツ、ハンブルグ) から入手可能) を使用した。

【 0 1 6 4 】

レーザーマーキング

ロフィンシナール・レーザー G m b H、2 2 1 1 3 (ドイツ、ハンブルグ) からのイージーマーク (Easymark) I I (ダイオード励起 Nd : Y V O 4 レーザー) を以下の設定にて使用して、50 × 100 mm のサイズを有するサンプルに単一レーザー処理を施した。

20

【 0 1 6 5 】

アンペア数 : 2 5 A ; 周波数 : 2 5 k H z ; レーザーマーキング速度 : 1 0 0 0 m m / s (m m s) 。

【 0 1 6 6 】

レーザーアブレーション効率は、以下の評点を使用して、目視で検査した。

【 0 1 6 7 】

0 = トップ層は依然として黒色である (ほとんど彫刻されない、下にある白色層が見えなかった)

1 = トップ層の厚さの約 1 / 2 が彫刻された (下にある白色層が部分的に見える、サンプルは灰色に見える)

2 = トップ層の厚さの約 3 / 4 が彫刻された (下にある白色層が部分的に見える)

3 = トップ層が完全に彫刻され (除去され)、下にある白色層が完全かつ明確に見える
以下の結果が得られた。

30

【 0 1 6 8 】

【表 2】

サンプル	レーザアブレーション
1	3
2	3
3	3
4	3
5	3
6	3
比較例 1	2
比較例 2	2

10

【0169】

トルエン耐性 / 浸漬試験

本試験は、ドイツ連邦自動車局（Kraftfahrt-Bundesamt）（ドイツ、フレンスブルク 24932）により 2007 年 7 月に発行され、配布された情報シート「識別ラベル」にしたがって実施した。試験片は、トップ層が完全に除去され、かつ下にあるベース層が明確に見えるように、上記のような十分な時間レーザー処理してマーキングした。前記試験用サンプルは、この試験液（トルエン）の場合、15 分間当該試験液体中に完全に浸漬させた（emerged）。当該試験は、 $20 + / - 2$ で実施した。前記試験用サンプルは、マーキング視認性の変化について目視検査した。

20

【0170】

以下の結果が得られた。

【0171】

【表 3】

サンプル	試験結果
1	サンプルは 3 分後に膨潤し、マーキングは 15 分の浸透時間後に崩壊した
2	サンプルは 15 分後に変化なし
3	サンプルは 15 分後に変化なし
4	サンプルは 15 分後に変化なし
5	サンプルは 8 分後に膨潤し、マーキングは 15 分後に崩壊した
6	サンプルは 10 分後に膨潤し、マーキングは 15 分後に崩壊した

30

【0172】

化学薬品磨耗耐性 / クロックメーター試験

前記化学薬品磨耗耐性は、前記クロックメーター試験を使用し、コットングレインクロスに対し、DIN EN ISO 105 - X12 にしたがって、エタノール及びトルエンにて、湿式摩擦（wet rub-off）試験に関して検査した。全レーザーマーキング済み試験片は、50 mm × 140 mm の寸法であり、4 時間 $20 + / - 2$ にて 65 % + / - 2 % の相対湿度にて状態調整した。試験結果は、直径 16 mm 及び接触圧力 $9 + / - 0.2$ N の円筒形グレーティングピンを使用した 100 サイクル後の磨耗表面の目視検査により決定した。前記円筒形グレーティングピンは、試験表面に渡って $104 + / - 3$ mm の長さで前後に動かした。

40

【0173】

以下の評点を使用した。

【0174】

50

【表 4】

-	=	悪い	マークが崩壊した
+	=	良好	マークがわずかに損傷した
++	=	非常に良好	目立った変化無し

【0175】

以下の結果が得られた。

【0176】

10

【表 1】

サンプル	化学薬品摩耗耐性（トルエン）	化学薬品摩耗耐性（エタノール）
1	+	+
2	++	++
3	++	++
4	++	++
5	+	++
6	+	++

20

本発明はまた、以下の内容を包含する。

(1)

(i) ポリビニルブチラール (PVB) を含む第一層と、

(ii) 接着剤を含む第二層とを

含む層状材料であって、前記第一層が照射処理領域を含む、層状材料。

(2)

前記照射処理領域が、

少なくとも1つの数字、少なくとも1つの文字、少なくとも1つの幾何学的形状又はこれらの組み合わせを形成する、項目1に記載の層状材料。

30

(3)

前記照射がレーザー照射である、項目1又は2に記載の層状材料。

(4)

前記層状材料がレーザー感応性顔料を含む、項目1～3のいずれか一項に記載の層状材料。

(5)

前記第一層が着色されていて、前記層状材料が第三層を含有し、当該第三層が第一層と第二層との間に配置され、当該第三層が前記第一層とは異なった色で着色されている、項目1～4のいずれか一項に記載の層状材料。

40

(6)

前記第三層が1つ以上の透明層により前記第一層から分離されている、項目5に記載の層状材料。

(7)

前記ポリビニルブチラールが架橋している、項目1～6のいずれか一項に記載の層状材料。

(8)

前記第一層がポリエステルを更に含む、項目1～7のいずれか一項に記載の層状材料。

(9)

前記ポリビニルブチラールがポリエステルと架橋している、項目1～8のいずれか一項

50

に記載の層状材料。

(1 0)

前記層状材料がシートの形態である、項目 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の層状材料。

(1 1)

前記層状材料がロールに巻き取られたシートの形態である、項目 1 ～ 1 0 のいずれか一項に記載の層状材料。

(1 2)

前記層状材料がラベル又は装飾用フィルムである、項目 1 ～ 1 1 のいずれか一項に記載の層状材料。

(1 3)

前記層状材料中の第二層によって、項目 1 ～ 1 2 のいずれか一項に記載の層状材料が接着している物品。

(1 4)

前記物品が、燃料管理システム、エンジン、燃料貯蔵容器、乗り物の本体又はそれらの構成要素から選択される、項目 1 3 に記載の物品。

(1 5)

a) ポリビニルブチラルを含有する第一層と接着剤を含有する第二層とを含有する層状材料を供給する工程と、

b) 前記第一層を照射処理して、情報又は画像を表示するパターンを生成させる工程とを含む、装飾用フィルム又はラベルの製造方法。

(1 6)

(i) ポリビニルブチラル (P V B) を含む第一層と、

(i i) 接着剤を含む第二層と

を含む層状材料の、レーザーマーキングされたラベル又は装飾用フィルムを作製するための使用。

10

20

フロントページの続き

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100160543

弁理士 河野上 正晴

(72)発明者 トルン キーン グエン

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

(72)発明者 クォック ヒープ グエン

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

(72)発明者 ベルント ノイマン

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 特開2006 - 256308 (JP, A)

特表2007 - 510547 (JP, A)

国際公開第2007/062785 (WO, A1)

特表2009 - 517250 (JP, A)

特開2007 - 182020 (JP, A)

特開2006 - 150972 (JP, A)

特開2007 - 130849 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00 ~ 43/00

B23K26/00 ~ 26/42

B41M 5/00 ~ 5/52

C09J 7/00 ~ 7/04