

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-546564
(P2008-546564A)

(43) 公表日 平成20年12月25日(2008.12.25)

(51) Int.Cl.

B32B 27/00 (2006.01)

F 1

B 32 B 27/00

E

テーマコード(参考)

4 F 1 O O

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2008-517018 (P2008-517018)	(71) 出願人	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、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(86) (22) 出願日	平成18年6月14日 (2006.6.14)	(74) 代理人	100077481 弁理士 谷 義一
(85) 翻訳文提出日	平成19年12月12日 (2007.12.12)	(74) 代理人	100088915 弁理士 阿部 和夫
(86) 國際出願番号	PCT/US2006/022989	(72) 発明者	クリストフ シュルヴァン フランス エフ-74160 ネイデン ルート デ フォンテーヌ 409
(87) 國際公開番号	W02006/138310		最終頁に続く
(87) 國際公開日	平成18年12月28日 (2006.12.28)		
(31) 優先権主張番号	60/690,282		
(32) 優先日	平成17年6月14日 (2005.6.14)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

(54) 【発明の名称】装飾用ポリマー多層構造

(57) 【要約】

少なくとも1つの側面がその上に装飾用および/または情報を与える印刷を有する不規則表面を有するシートの2つの側面へ熱可塑性物質を溶融接着することによって、装飾用ポリマー多層構造を製造する。シートの印刷された側面に接着された熱可塑性物質は透明である。得られる構造は、ジャー、ボトル、ジャーおよびボトルキャップ、スポーツ用品、電子機器等などの様々な種類のラベル付けされたか、他の様式で標識化された品目の一
部であってよく、また装飾用パネルとしても有用である。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

第1の側面および第2の側面を有し、そして前記第1の側面または第2の側面の少なくとも一方の上に印刷を有する熱可塑性または架橋された熱硬化性樹脂シートと、前記シートの前記第1の側面に溶融接着された第1の熱可塑性物質と、前記シートの前記第2の側面に溶融接着された第2の熱可塑性物質とを含む多層構造を含む物品であって、

前記第1の側面および前記第2の側面が不規則な表面を有し、そして

前記第1の熱可塑性物質が透明であることを特徴とする物品。

【請求項 2】

前記シートが微細孔性シートであることを特徴とする請求項1に記載の物品。 10

【請求項 3】

前記シートが布であることを特徴とする請求項1に記載の物品。

【請求項 4】

前記第1の側面が印刷を有し、そして前記第1および第2の熱可塑性物質の一方または両方が古典的な熱可塑性物質であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 5】

ボトル、ジャー、ボトルキャップもしくはジャー・キャップ、電子機器、スポーツ用品、台所用品、または建築もしくは電気機器用の装飾用パネルであるか、あるいはその一部であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の物品。 20

【請求項 6】

バリア層をさらに含むことを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 7】

(a) 架橋された熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂を含むシートの第1の側面に第1の熱可塑性物質を溶融接着する工程と、

(b) 前記シートの第2の側面に第2の熱可塑性物質を溶融接着する工程とを含む多層構造の形成方法であって、

前記第1の側面および前記第2の側面が不規則な表面を有し、

前記第1の熱可塑性物質が透明であり、そして

前記シートの前記第1の側面上に印刷があることを特徴とする方法。 30

【請求項 8】

前記シートが微細孔性シートであることを特徴とする請求項7に記載の方法。

【請求項 9】

前記シートが布であることを特徴とする請求項7に記載の方法。

【請求項 10】

前記第1および第2の熱可塑性物質の一方または両方が古典的な熱可塑性物質であることを特徴とする請求項7～9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

工程(a)および(b)の一方または両方が、射出成形で、ロールラミネーションによって、圧縮成形で、熱成形によって、またはそれらの任意の組み合わせによって実行されることを特徴とする請求項7～10のいずれか一項に記載の方法。 40

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

装飾用ポリマー多層構造は、そのうち1つが少なくとも1つの表面上に印刷された不規則表面を有するポリマーシートであるポリマー層と、印刷された表面に溶融接着された透明ポリマー材料と、不規則表面を有するポリマーシートの他の表面に溶融接着された、もう1つのポリマー材料とを含む。

【背景技術】**【0002】**

熱可塑性ポリマー（TP）は商業的に重要な品目であり、そして多くの異なる種類（化学組成）およびそのブレンドが無数の用途のために製造されている。多くの例で2種類以上のポリマーを使用することは望ましく、またポリマーを様々なデザインおよび／または情報で「装飾する」ことが望ましい。異なるポリマーは互いに良好に接着しないので、また様々な種類のインクが多くのポリマーに良好に付着しないため、多くのポリマーは印刷が困難であるので、これはしばしば複雑で高価な作業である。

【0003】

例えば、ほとんど全てのTPは互いに非常に不相溶性であり、そして有効な接着剤または相溶剤を発見することはしばしば困難であり、そして単純に互いに溶融接着することは、通常、うまくいかない（接着強度がほとんど、または全く得られない）ことが周知である。従って、多くの例で、異なるTPの単純かつ安価な接着方法がしばしば利用不可能である。

【0004】

特性の具体的な組み合わせを改善するためにTPの組み合わせを使用することに加えて、時にはラベルまたは建築用パネルなどの装飾表面は、好ましくは、例えば光、摩耗、水および他の周囲条件からの劣化から保護される。

【0005】

米国特許公報（特許文献1）は、明示された組成物の微細孔性ポリオレフィン層と、TPなどの無孔材料との溶融接着によって形成される多層物品を記載する。微細孔性層の印刷は記載されるが、印刷されたラベルに溶融接着された透明熱可塑性オーバー層による印刷された層の保護については記載されていない。

【0006】

また木材およびポリエチレンなどの他の材料と一緒に接着するために不織布（NWF）も使用されており、例えば、米国特許公報（特許文献2）を参照すると、NWFが粉末接着剤で含浸され、次いで接着剤を溶融することによってNWFに接着される。NWF上の接着剤を溶融することによって、「ビニールおよび／または布カバー、ならびに金属、プラスチック、ゴムおよび木材を含む様々な表面」を接着するために、このシートを使用してよい。しかしながら、2つのTPと一緒に接着することについては具体的な記載がない。

【0007】

米国特許公報（特許文献3）は、ゴムが微細孔性シートの表面に「溶融」され、微細孔性シートの被覆されていない側面を暴露して、このアセンブリを射出金型中に配置し、そしてプロピレンを金型中に射出成形する実施例（実施例19）を含む。微細孔性層の印刷については記載されるが、溶融接着された透明な熱可塑性オーバー層による印刷された層の保護については記載されていない。

【0008】

米国特許公報（特許文献4）には、不規則表面を有するポリマーシート（ISS）にそれらを溶融接着することによる2つの異なる熱可塑性ポリマーの接着が記載されている。ISSの印刷と、次いで透明熱可塑性物質へと印刷された側面を溶融接着することについては記載されていない。

【0009】

【特許文献1】米国特許第4,892,779号明細書

【特許文献2】米国特許第6,136,732号明細書

【特許文献3】米国特許第6,544,634号明細書

【特許文献4】米国特許出願公開第2005/0003721号明細書

【特許文献5】米国特許第3,351,495号明細書

【特許文献6】米国特許第4,698,372号明細書

【特許文献7】米国特許第4,867,881号明細書

【特許文献8】米国特許第4,874,568号明細書

【特許文献9】米国特許第5,130,342号明細書

10

20

30

40

50

【非特許文献1】I. バトラー (I. Butler)、ザ ノンウォーブン ファブリックス ハンドブック (The Nonwoven Fabrics Handbook)、アソシエーション オブ ザ ノンウォーブン ファブリックス インダストリー (Association of the Nonwoven fabrics Industry)、ノースカロライナ州、カリー (Cary, NC)、1999

【非特許文献2】M. ラーセン (M. Larsen)、インダストリアル プリンティング インク (Industrial Printing Ink)、レインホールド パブリッシング コーポレイション (Reinhold Publishing Corp.) (1962)

【非特許文献3】エンサイクロペディア オブ ケミカル テクノロジー (Encyclopedia of Chemical Technology)、第2版、ジョン ウィリー&サンズ インコーポレイテッド (John Wiley & Sons, Inc.) 第11巻、第611~632頁 (1966)

【非特許文献4】エンサイクロペディア オブ ケミカル テクノロジー (Encyclopedia of Chemical Technology)、第2版、ジョン ウィリー&サンズ インコーポレイテッド (John Wiley & Sons, Inc.) 第16巻、第494~546頁 (1968)

【非特許文献5】R. N. ブレア (R. N. Blair)、ザ リソグラファーズ マニュアル (The Lithographers Manual)、ザ グラフィック アーツ テクニカル ファンデーション インコーポレイテッド (The Graphic Arts Technical Foundation, Inc.)、第7版 (1983)

10

20

30

40

50

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、第1の側面および第2の側面を有し、そして前記第1の側面上に印刷を有する熱可塑性または架橋された熱硬化性樹脂シートと、前記シートの前記第1の側面に溶融接着された第1の熱可塑性物質と、前記シートの前記第2の側面に溶融接着された第2の熱可塑性物質とを含む多層構造を含む物品であって、

前記第1の側面および前記第2の側面が不規則な表面を有し、そして

前記第1の熱可塑性物質が透明である物品に関する。

【0011】

本発明は、

(a) 架橋された熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂を含むシートの第1の側面に第1の熱可塑性物質を溶融接着する工程と、

(b) 前記シートの第2の側面に第2の熱可塑性物質を溶融接着する工程とを含む多層構造の形成方法であって、

前記第1の側面および前記第2の側面が不規則な表面を有し、

前記第1の熱可塑性物質が透明であり、そして

前記シートの前記第1の側面上に印刷がある方法にも関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本明細書の内容および添付の特許請求の範囲でそれらがどのように使用されるかに従つて、参照として以下の定義が提供される。

「シート」は、2つの表面が、いずれの他の外部表面の少なくとも約2倍、より好ましくは少なくとも約10倍の表面積を有する材料形状を意味する。この定義には、寸法15cm×15cm×0.3cm厚を有するシート、および15cm×15cm×0.2mm厚のフィルムが含まれる。後者(しばしばフィルムと呼ばれる)は多くの例で屈曲性があり、ドレープ可能であり得るため、それを不規則な表面に適合させるために適応することができる。好ましくは、シートは、約0.03mm、より好ましくは約0.08mm、そ

して特に好ましくは約0.13mmの最小厚さを有する。好ましくは、シートは、約0.64mm、より好ましくは約0.38mm、そして特に好ましくは約0.25mmの最大厚さを有する。好ましい厚さ範囲を形成するため、いかなる好ましい最小厚さをいかなる好ましい最大厚さと組み合わせることができるということは理解されるべきである。

【0013】

「不規則な表面」は、表面がその内部または上部に、機械的固着を補助する不規則性を有することを意味する。いずれかの溶融材料が表面および不規則性の中へ、またはその上に流動し、そして溶融材料がその後凝固した時、材料の不規則な表面への機械的固着（すなわち、接着）が引き起こされる。

【0014】

「樹脂」は、天然または人工（合成）由来のいかなるポリマー材料も意味する。合成材料が好ましい。

【0015】

「不規則な表面シート（ISS）」は、「不規則な表面」を有するシートを意味する。

【0016】

「溶融接着」とは、TPが溶融することを意味する。ここで「溶融」とは、結晶質TPをほぼその最高融点またはそれより高い温度まで加熱すること、一方、非晶質熱可塑性物質はその最高ガラス転移温度より高い温度で溶融することを意味する。溶融しながら、TPはISSの適切な表面と接触して配置される。この接触の間、TPをISSの表面上で流動させ、そしておそらく、そのいくつかの細孔または不規則性に含浸させるため、通常、いくらかの圧力（すなわち、力）が適用される。次いでTPを冷却するか、または他の方法で固体にする。

【0017】

「熱可塑性物質」（TP）は、ISSに溶融接着される前および間は溶融可能であるが、最終形態は固体であり、すなわち結晶質またはガラス質である材料である（従って、融点および／またはガラス転移温度が、もあるならば、周囲温度未満である典型的なエラストマーはTPには含まれないが、熱可塑性エラストマーはTPに含まれる）。従って、これはポリエチレンなどの典型的（すなわち、「古典的」）TPポリマーを意味し得る。それは、熱硬化（すなわち、架橋）前、すなわち、溶融可能であって溶融状態で流動する間は熱硬化性ポリマーも意味し得る。熱硬化は、溶融接着が起こった後、おそらく溶融接着が起こったものと同一の装置で、おそらく単純に熱硬化性樹脂をさらに加熱してガラス質および／または結晶質である樹脂を形成することによって起こり得る。有用な熱可塑性エラストマーには、ポリエーテル軟質セグメントによるブロックコポリエステル、スチレン・ブタジエンブロックコポリマーおよび熱可塑性ポリウレタンが含まれる。

【0018】

「異なる」とは、それらが異なる化学組成を有することを意味する。異なる熱可塑性物質の例としては、ポリエチレン（PE）およびポリプロピレン；ポリスチレンおよびポリ（エチレンテレフタレート）（PET）；ナイロン-6,6およびポリ（1,4-ブチレンテレフタレート；ナイロン-6,6およびナイロン-6；ポリオキシメチレンおよびポリ（フェニレンスルフィド）；ポリ（エチレンテレフタレート）およびポリ（ブチレンテレフタレート）；ポリ（エーテル-エーテル-ケトン）およびポリ（ヘキサフルオロプロピレン）（ペルフルオロメチルビニルエーテル）コポリマー；サーモトロピック液晶ポリエステルおよび熱硬化性エポキシ樹脂（架橋前）；ならびに熱硬化性メラミン樹脂（架橋前）および熱硬化性フェノール樹脂（架橋前）が挙げられる。異なる熱可塑性物質としては、同一熱可塑性物質であるが異なる割合のブレンドも挙げることができ、例えば、85重量%のPETと15重量%のPEとのブレンドは、35重量%のPETと65重量%のPEとのブレンドとは異なる。また、異なるとは、他のコモノマーの存在および／または量が異なることも含み、例えば、PETはポリ（エチレンイソフタレート／テレフタレート）とは異なる。それらは同一であってもよいが（特にISSの両側面が印刷されている場合）、好ましくは第1および第2のTPは異なる。

10

20

30

40

50

【0019】

本明細書で「接着」とは、ほとんどの例で永久的に、そして／または材料間の I S S によって、材料が互いに付着していることを意味する。典型的に、接着プロセスにおいて、I S S 以外の他のいかなる接着剤または同様の材料を使用しない。

【0020】

I S S シートは、様々な様式で形成された不規則な表面を有してよい。それは、布、例えば織布、編布、または不織布；紙；フォーム状、特に連続気泡フォームおよび／または微細孔性フォーム；例えば、サンドblastによって、またはサンドペーパーまたはサメ皮などの研磨材を用いて形成された粗い表面を有するシート；および微細孔性シート（M P S）であり得る。I S S の好ましい形態は、布、特に不織布（N W F）および微細孔性シート（M P S）である。10

【0021】

「微細孔性」は、材料、通常熱硬化性または熱可塑性ポリマー材料、好ましくは、少なくとも約 20 体積%、より好ましくは少なくとも約 35 % 体積% 細孔である熱可塑性物質を意味する。しばしば体積%はより高く、例えば約 60 体積%～約 75 体積% 細孔である。多孔度は、次の方程式によって決定される。

$$\text{「多孔度」} = 100 (1 - d_1 / d_2)$$

式中、 d_1 は、試料の重量を測定し、そして試料寸法から決定された試料の体積によって、その重量を除算することによって決定された多孔性試料の実際の密度である。値 d_2 は、空隙または細孔が試料に存在しない仮定した場合の試料の「理論上の」密度であり、試料成分の相当する量および密度を利用する既知の計算によって決定された。多孔度の計算についてのより多くの詳細は、参照により本明細書に組み込まれる米国特許公報（特許文献 1）に見られる。好ましくは、微細孔性材料は相互接続する細孔を有する。20

【0022】

本明細書の M P S は、全て参考により本明細書に組み込まれる米国特許公報（特許文献 5）、米国特許公報（特許文献 6）、米国特許公報（特許文献 7）、米国特許公報（特許文献 8）および米国特許公報（特許文献 9）に記載される方法によって製造されてよい。好ましい微細孔性シートは、参考により本明細書に組み込まれる米国特許公報（特許文献 1）に記載される。多くの微細孔性シートと同様に、本特許のものは多量の粒子材料（充填材）を有する。このような特定の種類のシートは、多くは直鎖超高分子量ポリマーであるポリエチレンから製造される。30

【0023】

「布」は、纖維から製造されたシート様材料である。纖維を製造する材料は、合成（人工）であっても、天然であってもよい。布は織布、編布または不織布であってよく、そして不織布が好ましい。布のための有用な材料には、綿、ジユート、セルロース誘導体、ウール、ガラス纖維、炭素纖維、ポリ（エチレンテレフタレート）、ナイロン-6、ナイロン-6,6 および芳香族-脂肪族コポリアミドなどのポリアミド、ポリ（p-フェニレンテレフタルアミド）、ポリプロピレン、ポリエチレン、サーモトロピック液晶ポリマー、フルオロポリマーおよびポリ（フェニレンスルフィド）などのアラミドが含まれる。40

【0024】

本明細書の布は、製織または編成などのいずれかの既知の布製造技術によって製造可能である。しかしながら、好ましい布の種類は N W F である。N W F は、参考により本明細書に組み込まれる（非特許文献 1）に記載の方法によって製造可能である。本発明に関して有用な種類の N W F 製造方法は、スパンボンドおよびメルトブローンが含まれる。典型的に、N W F 中の纖維は、互いにいくつかの結び付きで固定される。N W F が溶融 T P として固着される場合（例えば、スパンボンド）、新しい纖維層が前の纖維層と接触する前に、纖維は完全に凝固せず、それによって纖維が一緒に部分的に融合する。纖維をもつれさせ、固定するために、布が縫われても、またはスパンレースされてもよく、あるいは纖維が一緒に熱接着されてもよい。

【0025】

10

20

30

40

50

布の特徴によって、ある程度までは結合されるTP間の接着の特徴が決定する。好ましくは、(使用される溶融接着条件下で)溶融TPが、布の纖維中および周囲に含浸するのが困難となるほど、布は密接に製織されない。従って、布が比較的多孔性であることが好ましい。しかしながら、布が多孔性過ぎる場合、弱過ぎる接着が形成され得る。布(すなわち、布に使用される纖維)の強度および剛性は、ある程度まで、形成された接着の強度および他の特性を決定し得る。従って、炭素纖維またはアラミド纖維などのより高い強度の纖維は、いくつかの例で好都合である。

【0026】

「装飾された」または「装飾用」によって、品目が、絵、着色またはパターンなどの可視の装飾をその上に有すること、そして/または単に個々の目による観察によって可視の説明、商標、指示(使用のため)、広告等などのテキストを有することを意味する。10

【0027】

「透明」とは、本明細書において、装飾(印刷)された基礎表面が、使用された厚さにおいて特定の(透明)材料を通して可視であることを意味する。本文中、可視とは、いかなる単なる装飾用パターンも可視であり、そして/またはテキストは容易に読まれることを意味する。非常に厚い層では材料が十分に透明ではないが、より薄い層では十分に透明で上記の基準を満たすため、厚さは変更可能である。それが透明度に関する必要条件を満たす限り、透明材料を染料によって着色してよい。

【0028】

「多層」は、2以上、好ましくは3以上の層を含有する構造を意味する。例えば、印刷面に溶融接着された第1のTP層を含有し、次いで第2のTPに溶融接着された構造は、3層構造である。第1のTPおよび第2のTPが同一である場合も、それは3層である。ISSの印刷からのインクは、ここでは層とは考えられない。20

【0029】

理論に拘束されることなく、ISSシートへのTPの機械的固着によって、熱可塑性物質はISSシートの表面に(少なくとも一部で)接着され得ると考えられる。溶融接着の工程の間、TPは表面上の不規則性に、あるいは実際に細孔、空隙および/または他のチャンネル(存在する場合)を通じて表面下または表面中を「透過する」と考えられる。TPが凝固する時、それはこれらの不規則性、ならびに存在する場合、細孔、空隙および/または他のチャンネル中に、および/またはその上に機械的に固着される。30

【0030】

第1および/または第2のTPのための好ましい材料の1種は、「古典的なTP」であり、それは容易に架橋可能ではなく、そして約30より高い融点および/またはガラス転移温度を有する材料である。好ましくは、かかる古典的なTPが結晶性である場合、それは、より好ましくは2J/g以上、特に好ましくは5J/g以上の溶融熱で、50以上の結晶融点を有する。TPがガラス質である場合、それは好ましくは50以上のガラス転移温度を有する。いくつかの例で、融点またはガラス転移温度は、TPがその温度に達する前に分解するほど高くてよい。かかるポリマーも本明細書でTPとして含まれる。

【0031】

かかる古典的なTPには、ポリ(オキシメチレン)およびそのコポリマー; PET、ポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)、ポリ(1,4-シクロヘキシリジメチレンテレフタレート)、およびポリ(1,3-プロピレンテレフタレート)などのポリエステル;ナイロン-6,6、ナイロン-6、ナイロン-12、ナイロン-11、および芳香族-脂肪族コポリアミドなどのポリアミド;ポリエチレン(すなわち、低密度、直鎖低密度、高密度等などの全ての形態)ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリスチレン/ポリ(フェニレンオキシド)ブレンド、ポリ(ビスフェノール-Aカーボネット)などのポリカーボネットなどのポリレフィン;ペルフルオロポリマーおよび部分的にフッ素化されたポリマーを含むフルオロポリマー、例えば、テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンのコポリマー、ポリ(フッ化ビニル)、ならびにエチレンおよびフッ化ビニリデンま40

10

20

30

40

50

たはフッ化ビニルのコポリマー；ポリ(p - フェニレンスルフィド)などのポリスルフィド；ポリ(エーテル - ケトン)、ポリ(エーテル - エーテル - ケトン)およびポリ(エーテル - ケトン - ケトン)などのポリエーテルケトン；ポリ(エーテルイミド)；アクリロニトリル - 1 , 3 - ブタジエン - スチレンコポリマー；ポリ(メチルメタクリレート)などの熱可塑性(メタ)アクリルポリマー；テレフタレート、1 , 4 - ブタンジオールおよびポリ(テトラメチレンエーテル)グリコールからの「ブロック」コポリエステル、ならびにスチレンおよび(水素付加)1 , 3 - ブタジエンブロックを含有するブロックポリオレフィンなどの熱可塑性エラストマー；ならびにポリ(塩化ビニル)、塩化ビニルコポリマーおよびポリ(塩化ビニリデン)などの塩素化ポリマーが含まれる。(メタ)アクリレートエステルポリマーなどの、その場で形成され得るポリマーも含まれる。本明細書に記載のプロセス構造で、この列挙のいずれかの種類のTPを、この列挙のいずれの他の種類のTPと一緒に使用してもよい。1つの形式で、第1のTPおよび第2のTPの一方または両方が古典的なTPであることが好ましい。

10

【0032】

有用な熱硬化性(すなわち、容易に架橋可能な)TPには、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、熱硬化性ポリウレタン樹脂および熱硬化性ポリエステル樹脂が含まれる。これらの熱硬化性樹脂を、上記列挙されたいずれかの具体的なTP樹脂と組み合わせてよい。本発明の1つの好ましい形式で、これらの熱硬化性樹脂は、第1のTPおよび第2のTPである。本発明のもう1つの好ましい形式で、第1のTPおよび第2のTPの1つは熱硬化性樹脂であり、そして他は古典的なTPである。

20

【0033】

少なくとも第1のTPは透明でなければならないが、第1のTPおよび第2のTPの両方が透明であってもよい。上記の古典的なTPのいくつか、および上記の熱硬化性TPのいくつかは透明であり得、例えば、ポリエステル；ポリアミド；ポリオレフィン；ポリカーボネート；フルオロポリマー；アクリロニトリル - 1 , 3 - ブタジエン - スチレンコポリマー；ポリ(メチルメタクリレート)などの熱可塑性(メタ)アクリルポリマー；ならびにポリ(塩化ビニル)などの塩素化ポリマーである。これらの種類のTPの多くは高度に結晶性であるため、しばしば半透明または不透明であるが、コポリマーの形態では結晶性が、本目的に関してそれらが透明となる点まで減少可能である。具体的に有用な透明な古典的TPとしては、ポリ(メチルメタクリレート)、エチレン、(メタ)アクリル酸および任意に(メタ)アクリレートエステルのイオノマーコポリマー(商標名サーリン(Surllyn)(登録商標)で米国、19898、デラウェア州、ウィルミントンの本願特許出願人から入手可能)、ポリカーボネート、ならびに「非晶質」ポリアミドが含まれる。結晶性ポリマーがそれらの溶融物から非常に急速に冷却される場合、それらの結晶子はより少なくなる、そして/または小さくなる傾向があり、そしてそれらはより透明であるため、より高度な結晶性ポリマーは、急冷される場合、透明になり得る。また、層の厚さが薄い場合、比較的結晶性のポリマーは十分に透明であり得る。

30

【0034】

エポキシ樹脂などの多くの熱硬化性TPも透明である。

40

【0035】

ISSは少なくとも一側面に印刷されるが、両側面が印刷されてもよい。両側面が印刷される場合、第1のTPおよび第2のTPが透明であることは好ましい。

【0036】

ISSの印刷は、物理的にISSを取り扱うために適応する多くの「通常の」印刷プロセスによって実行することができる。もちろん、使用されるインクは、ISSに対して適当な接着性を有さなければならないが、ISSの印刷された側面が第1のTPによって最終的に「保護される」ので、強い接着性は必要とされない。印刷プロセスは当該分野で周知であり、例えば、(非特許文献2)、(非特許文献3)および(非特許文献4)、ならびに(非特許文献5)、ならびに米国特許公報(特許文献1)を参照のこと。印刷の特に有用な形式はインクジェット式印刷である。

50

【0037】

いかなる印刷方法を使用した場合でも、表面が平滑である場合、溶融接着後の第1のTPの接着性が低下するため、インクが完全にISS表面を「平滑にせず」、また充填しないことが好ましい。印刷される好ましいISSはMPSおよびNWFであり、そしてMPSが特に好ましい。MPSの特に好ましい形態は、参照により本明細書に組み込まれる米国特許公報（特許文献1）に記載される。

【0038】

接着を形成する異なる種類のTPの各々の間にISSが使用され、そして追加の層（ISSを含む）が第2のTP層に接着される限り、印刷されたISSによって3層以上のTP層を組み立てることができる。例えば、TPシートの各々の間にISSを配置し、次いでアセンブリを（溶融）積層し、TPとISSとの間に溶融接着を形成することによって、3つの異なるTPのシートを一緒に接着することができる。これは、例えば、ベルトプレスの加熱されたカレンダーロールによって実行されてよい。ISS表面への各TPの積層は、連続的または同時の加熱接着のいかなる組み合わせでもあってもよい。

10

【0039】

溶融接着を多くの方法で実行することができる。例えば、ISSの印刷されていない側面を射出金型の一方に対して配置し、そして第1のTPを金型中に射出成形し、ISSの印刷された側面に溶融接着させる。第1のTPが凝固した後、第1のTPを含有する部分を取り出し、そして第2の金型に配置し（可変的な厚さのキャビティを有する場合、同一金型が使用されてもよい）、ここでISSの他の表面は暴露され、そして第2のTPがその金型に射出され、暴露されたISS表面を溶融接着する。第1および第2のTPの射出の順序は逆にされてもよい。第2のTPの凝固後、接着された部分を金型から取り出してよい。このプロセスは、熱的に架橋可能な樹脂、および高温金型に保持される部分で、（ose）樹脂が架橋（すなわち、熱硬化）するまで使用されてよい。このプロセスの変形で、金型の適切な位置で保持されるISSの2つの表面上へ、異なるポリマーが同時に射出成形されてもよい。真空、静電荷、機械的、接着剤（テープ）等などの様々な既知の技術によって、ISSを金型の適切な位置に保持することができる。

20

【0040】

もう1つのプロセスでは、ISSを第1のTPおよび/または第2のTPの表面上へ積層してもよい。第1のTPが使用される場合、それはISSの印刷された表面上へ積層されるべきである。例えば、ロールラミネーションを使用して、第1のTPおよび第2のTPをISSの表面上へ接着することができる。これは連続的に、または同時に実行されてよく、そして第1および/または第2のTPがシートおよび/またはフィルムである場合、特に有用である。高温ロールカレンダリングおよび/またはベルトカレンダーを使用してよい。

30

【0041】

もう1つのプロセスでは、圧縮成形型を第1のTPで充填し、そして印刷された側面を第1のTPと接触させながら第1のTPの上部にISSを配置するか、または型の一側面で対立させる。型を閉鎖し、そして加熱し（またはすでに高温である）、そして圧力を適用する。次いで第2のTPを同様の様式でISSの他の表面に接触させる。あるいは、第1のTPを型に添加し、そしてISS（の印刷された側面）を上部（またはその側面）に配置し、そしてISSの他の表面と接触するように第2のTPを添加する。次いで型を閉鎖し、そして圧力を適用する。

40

【0042】

もう1つのプロセスでは、異なるTPのフィルムをISSの両側面に配置し（第1のTPが印刷された側面上に配置される）、次いで熱成形機中にアセンブリを配置し、ここでTPフィルムがシート「を通して」添加され、そして熱成形された形成製品を製造する。このプロセスおよび他の同様のプロセス、特にTPフィルムを使用するプロセスにおいて、TPおよびISSの複数の層が利用されてもよい。

【0043】

50

上記方法のいかなる組み合わせも使用されてもよい。例えば、第1のTPをISSの印刷された表面上へ積層し、次いで射出成形または圧縮成形プロセスにおいて、ISSの第2の表面を第2のTPに溶融接着してよい。他の組み合わせも当業者にとって明らかである。

【0044】

溶融接着プロセスでは、それらが何であろうとも、ISSの粗い表面特徴が通常、完全に破壊されず、そしてしばしば非常に無損傷のままであることが好ましい。例えば、ISSがTPを含み、そして融解接着プロセスの温度がTPの溶融を引き起こす場合、ISSの不規則性は消失し得る。これは多くの方法によって回避することができる。第1のTPおよび第2のTPの溶融を引き起こすために必要な温度は、十分低くてもよいため、ISSを含むいかなるTPの融点（ある場合）および／またはガラス転移温度は、溶融接着プロセス温度より高い。表面不規則性の喪失を回避するためのもう1つの方法は、ISSに関して、架橋された熱硬化性樹脂または高い融点を有する金属などのもう1つの材料から製造することである。いくつかの例で、ISSがTPを含む場合、TPが非常に粘性であるため、融点／ガラス転移温度よりも高い場合でも流動がほとんどない。多量の充填材を使用すること、および／または超高分子量ポリエチレンなどの非常に高い分子量を有するTPを使用することによって粘度を増加することができる。例えば、好ましいISSの1種、好ましくは、熱可塑性物質から製造されたMPSでは、熱可塑性物質が約500,000以上、より好ましくは約1,000,000以上の重量平均分子量を有することは好ましい。かかる高分子量で得られるTPの1つの有用な種類はポリエチレンであり、そしてこれはISS、好ましくはMPSに関して好ましいTPである。より高い融点またはガラス転移温度を有するTPを接着する場合に粗い表面特徴の損失を防ぐためのもう1つの方法は、粗い表面の損失を引き起こす熱伝達に関しては十分な時間ではない程度の短時間でTPが粗い表面に「浸透する」ように、より高い温度へのISSの暴露時間を最小化することである。これらの方法のいくつかを、ISSの表面不規則性のさらなる関連損失と組み合わせてもよい。

10

20

30

40

50

【0045】

接着された構造が形成されたら、多くの例では、接着された境界面は構造中の弱い点でない。すなわち、多くの例で、互いから2つのTPを剥離しようとする試み（接着プロセス間という意味のTP）によって、TPまたはISSの一方の付着破損が生じ、これは材料の固有強度が接着されたアセンブリの弱い点であることを示している。

【0046】

本明細書に記載されるポリマー、TPおよび／またはISSのポリマーのいずれもそうであるが、特にTPは、かかるポリマー中に通常見られる材料、例えば、充填材、補強剤、酸化防止剤、顔料、染料、難燃剤等を、かかる組成物中で通常使用される量で含有してよい。しかしながら、第1のTPは透明のままでなければならない。

【0047】

本発明の多層構造は、ボトル、ジャー、ボトルキャップまたはジャーキャップ、電子機器、スポーツ用品、台所用品、および建築または電気機器用の装飾用パネルなどの多くの用途で有用である。全ての例で、厳密に装飾用および／または情報を与える（特にテキストによって）か、あるいは商標を示す印刷表面を第1のTPの層によって保護する。この保護は、摩耗、引掻き、光（例えば、第1のTP中にUVおよび／または可視光吸収剤が存在してよい）、水等からの保護である。必要とされる保護次第で、第1のTPは適切に選択され得る。また第1のTPは、品目に特定の「感触」を与えるように選択されてよく、例えば、より軟質のTP（おそらく可塑剤を含むもの）は、表面により柔らかい感触を与え、そしておそらく、ボトルキャップ用に、表面を握る能力を向上させる。ISSは、その上が印刷される良好な表面を提供し、そして異なるTPを接合する手段を提供する。第2のTP（および存在する場合、他の追加の層）は、物理的強度、強靭性、物質の拡散に対する抵抗（両方向で）、耐化学薬品性および／または他の所望の特性のような特性を提供し得る。

【0048】

使用の具体的な種類の例は、次の通りである。

電気機器、電子機器、医療機器および電動工具上の警告および／または情報ラベル。

【0049】

スポーツ用品、靴、電子機器、化粧品、香水および電気機器などの様々な品目上の保護された商標名および／または商標。

【0050】

化粧品、医薬品、香水、家庭用化学薬品（洗剤、クリーナー等）、農業用化学薬品および食料品などの品目用の容器の装飾用および／または情報を与えるラベル。

【0051】

カウンタートップ、パネルおよびテーブルトップなどの内装（いくつかの場合、外装）用途のための装飾用パネル。

【0052】

TP層の1つは、米国、19898、デラウェア州、ウィルミントンの本願特許出願人から入手可能なセラー（S e l a r）（登録商標）バリア樹脂などのバリア樹脂であってもよい。したがって、水または酸素などの特定の物質に対してより浸透性ではない部分にするために、ISSを使用して、ポリエチレンなどのいくらか浸透性の樹脂がバリア樹脂に接着されてもよい。これは、ボトル、ジャー、タンク、カーボイ、ドラムおよび同様の品目などの容器において有用であり得る。バリア樹脂は容器の内側または外側に接着されるか、または中間層であってよい。

10

20

【実施例】

【0053】

本明細書に記載される融点およびガラス転移温度はASTM法D3418を使用して測定された。融点は溶融吸熱の最大点として測定し、そしてガラス転移温度は転移の中心点として測定した。融点およびガラス転移温度は、第2の加熱に関して測定された。

【0054】

実施例では以下の略語および材料を使用する。

デルリン（D e l r i n）（登録商標）500P - 米国、デラウェア州、ウィルミントンの本願特許出願人から入手可能な中間粘度アセタールホモポリマー。

【0055】

オランダ、2130 AP ホフドロップのバセル BV（B a s e l l B V , 2130 AP H o o f d d o r p , N e t h e r l a n d s）から入手可能なPP - アドフレックス（A d f l e x）（登録商標）Q300Fは、ポリオレフィンコポリマーであり、そしてプロピレンコポリマーであると考えられる。

30

【0056】

サーリン（S u r l y n）（登録商標）PC2000 - ナトリウムイオンによって部分的に中和されているエチレン／メタクリル酸コポリマー（従って、これはイオノマーである）、米国、デラウェア州、ウィルミントンの本願特許出願人から入手可能。

【0057】

テスリン（T e s l i n）（登録商標）SP700 - 高分子量ポリエチレンおよび大量の沈殿シリカを含有する0.18mm厚の微細孔性シート、米国、ペンシルバニア州、ピッツバーグのPPG インダストリーズ（P P G I n d u s t r i e s , P i t t s b u r g h , P A , U S A）から入手可能（同様に適切な材料は商標名ミスト（M i S T）（登録商標）で入手可能である）。

40

【0058】

テスリン（T e s l i n）（登録商標）SP1000 - 高分子量ポリエチレンおよび大量の沈殿シリカを含有する0.25mm厚の微細孔性シート、米国、ペンシルバニア州、ピッツバーグのPPG インダストリーズ（P P G I n d u s t r i e s , P i t t s b u r g h , P A , U S A）から入手可能（同様に適切な材料は商標名ミスト（M i S T）（登録商標）で入手可能である）。

50

【0059】

(実施例1)

印刷手順 - 全ての実施例に関して、ヒューレットパッカード デスクジエット (Hewlett - Packard Deskjet) (登録商標) SP700 インクジェット式プリンターを使用してテスリン (Teslin) (登録商標) SP700 または SP1000 を一側面上に印刷した。格子縞またはトラ縞様パターンなどの印刷されたパターンは全体的パターンであり、すなわち、テスリン (Teslin) (登録商標) の全表面が印刷された。テスリン (Teslin) (登録商標) をA4紙サイズのシートに切断し、印刷した。使用されたインクは、ヒューレットパッカード (Hewlett - Packard) からであり、整理番号 343-C8766E (3色) および 339-C8767E (黒色) であった。

10

【0060】

成形手順 - 40mmスクリューを有するエンゲル (Engel) 1750射出成形機 (オーストリア、ウィーンのエンゲル A1130 オーストリア ゲーエムベーハー (Engel Austria , GmbH , A1130 Vienna , Austria)) を使用した。厚さを調節可能な 100 × 100 mm のブラーク金型を使用した。印刷されたテスリン (Teslin) (登録商標) シートを、印刷側面が金型表面に対面するように配置し、これを金型中に挿入し、そしてそこに接着テープで保持した。次いで、PP または デルリン (Delrin) (登録商標) 500P を射出成形し、100 × 100 mm × 2 mm 厚のブラークを製造した。このブラークの1つの表面は、テスリン (Teslin) (登録商標) シートの印刷された側面であった。

20

【0061】

この厚さ 2 mm のブラークを次いで金型内に戻す (ここで、全体の厚さが 5 mm である)。この時、印刷されたテスリン (Teslin) (登録商標) シート表面は金型の表面に対立している。次いで、サーリン (Surllyn) (登録商標) PC2000 (この場合、これは「第1のTP」である) を金型中に射出する。全てのポリマーの射出成形条件を表1に示す。

20

【0062】

【表1】

30

表1

ポリマー	PP	デルリン®500P	サーリン®PC2000
バレル温度、°C	200	215	200
射出時間、秒	5.7	5.5	5.7
保持圧力、MPa	70	90	100
保持時間、秒	20	25	25
冷却時間、秒	15	15	20
全サイクル、秒	55	55	59.4

40

【0063】

4組の成分の組み合わせを使用した - (デルリン (Delrin) (登録商標) 、テスリン (Teslin) (登録商標) SP700 、サーリン (Surllyn) (登録商標) ;) デルリン (Delrin) (登録商標) 、テスリン (Teslin) (登録商標) SP1000 、サーリン (Surllyn) (登録商標) ; PP 、テスリン (Teslin) (登録商標) SP700 、サーリン (Surllyn) (登録商標) ; および PP 、テスリン (Teslin) (登録商標) SP1000 、サーリン (Surllyn) (登録商標) 。全ての場合、得られたブラークは厚さ 5 mm 、厚さ約 2 mm の PP または デルリン (Delrin) (登録商標) 層および厚さ約 3 mm のサーリン (Surllyn) (登録商標)

50

)層であった。テスリン(T e s l i n) (登録商標)上に印刷されたパターンは、明らかな歪みがなく、はっきりと目に見えた。層を手で分離することができなかつたので、接着は良好と思われる。テスリン(T e s l i n) (登録商標)層を使用せずに同一手を実行した場合、2層のTP層は本質に離れた(接着性を有さなかつた)。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2006/022989
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B32B5/18 B29C45/14		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B32B B29C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6 544 634 B1 (ABRAMS FREDRIC LOUIS ET AL) 8 April 2003 (2003-04-08) cited in the application abstract page 4, lines 15-32; examples 1,19	1-11
Y		1-11
X	US 2005/084693 A1 (LABREC BRIAN) 21 April 2005 (2005-04-21) paragraphs [0041] - [0045]; figures	1,2,4,7, 8,10,11
X	US 2003/118794 A1 (KONERIPALLI NAGRAJ ET AL) 26 June 2003 (2003-06-26) paragraphs [0006] - [0009], [0029] - [0033], [0041] - [0043]; examples	1,2,4,7, 8,10,11
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 27 September 2006	Date of mailing of the international search report 06/10/2006	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Hutton, David	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2006/022989

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/209063 A1 (GALLAGHER KEVIN P ET AL) 21 October 2004 (2004-10-21) paragraphs [0005], [0010] - [0044]; figures paragraphs [0013], [0014], [0018] paragraphs [0029] - [0037], [0041] - [0044] paragraph [0037] ----- EP 1 342 586 A (TRANSILWRAP COMPANY, INC) 10 September 2003 (2003-09-10) paragraphs [0009] - [0014]; claims ----- US 4 892 779 A (LEATHERMAN ET AL) 9 January 1990 (1990-01-09) the whole document column 12, line 3 - column 14, line 42; examples ----- WO 2004/110753 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY; GREULICH, STEFAN; MORACZEWSKI, J) 23 December 2004 (2004-12-23) page 3, paragraph 2 - page 15, last line ; claims; examples ----- WO 2006/041771 A (E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY; GREULICH, STEFAN; VOGEL, RANDALL,) 20 April 2006 (2006-04-20) the whole document -----	1,2,4,7, 8,10,11 1,3,7,8, 10,11 1-11 1-11 1-11 1-11
P,A		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2006/022989

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 6544634	B1	08-04-2003	US	2003173717 A1		18-09-2003
US 2005084693	A1	21-04-2005	CA	2540227 A1		12-05-2005
			EP	1675718 A2		05-07-2006
			WO	2005042242 A2		12-05-2005
US 2003118794	A1	26-06-2003	AT	324978 T		15-06-2006
			AU	1092801 A		24-12-2001
			BR	0015894 A		17-06-2003
			CN	1454145 A		05-11-2003
			EP	1296828 A1		02-04-2003
			JP	2004503404 T		05-02-2004
			TW	565506 B		11-12-2003
			WO	0196112 A1		20-12-2001
			US	6555213 B1		29-04-2003
US 2004209063	A1	21-10-2004	US	2004191496 A1		30-09-2004
			WO	2004085149 A2		07-10-2004
EP 1342586	A	10-09-2003	CA	2419522 A1		06-09-2003
			US	2003168850 A1		11-09-2003
			US	2005208236 A1		22-09-2005
US 4892779	A	09-01-1990	NONE			
WO 2004110753	A	23-12-2004	EP	1631455 A1		08-03-2006
WO 2006041771	A	20-04-2006	NONE			

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF, BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, L K, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL ,SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

F ターム(参考) 4F100 AK01B AK01C AK03 AK54 AK71 AR00D BA03 BA07 BA10B BA10C
DD01A DG11A DJ00A EC03B EC03C EH36 GB07 GB16 GB41 GB48
HB31A JB13A JB16A JB16B JB16C JD01D JD03D JD05D JN01B