

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-218508

(P2019-218508A)

(43) 公開日 令和1年12月26日(2019.12.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C08L 23/00 (2006.01)</b>	C08L 23/00	4F071
<b>B32B 27/18 (2006.01)</b>	B32B 27/18 A	4F100
<b>C08K 5/3492 (2006.01)</b>	C08K 5/3492	4J002
<b>C08J 5/18 (2006.01)</b>	C08J 5/18 CES	
<b>C09K 3/00 (2006.01)</b>	C09K 3/00 IO4B	
審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 17 頁)		

(21) 出願番号 特願2018-118254 (P2018-118254)  
 (22) 出願日 平成30年6月21日 (2018. 6. 21)

(71) 出願人 000003193  
 凸版印刷株式会社  
 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号  
 (74) 代理人 100105854  
 弁理士 廣瀬 一  
 (74) 代理人 100116012  
 弁理士 宮坂 徹  
 (72) 発明者 大久保 透  
 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内  
 (72) 発明者 村田 大輔  
 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内  
 Fターム(参考) 4F071 AA20 AC12 AE05 BA01 BB07  
 BC01 BC12

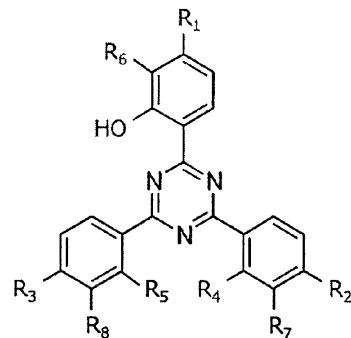
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 保護フィルムおよびシート

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 耐候性に優れるとともに、意匠性を損なう要因となる白濁が小さい透明ポリオレフィン樹脂層を含む保護フィルム、およびそれを用いたシートを提供する。

【解決手段】 透明ポリオレフィン樹脂層が、一般式(1)で表される構造を有するヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤を含有する。



(1)

10

( R<sub>1</sub> から R<sub>3</sub> はそれぞれ独立し、水素原子またはメチル基またはフェニル基またはアルコキシ基を示し、かつ少なくとも2つが炭素数8から18のアルコキシ基であり、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> はそれぞれ独立し、ヒドロキシル基またはメチル基または水素原子を示し、R<sub>6</sub> から R<sub>8</sub> はそれぞれ独立し、メチル基または水素原子を示す。 )

【選択図】 なし

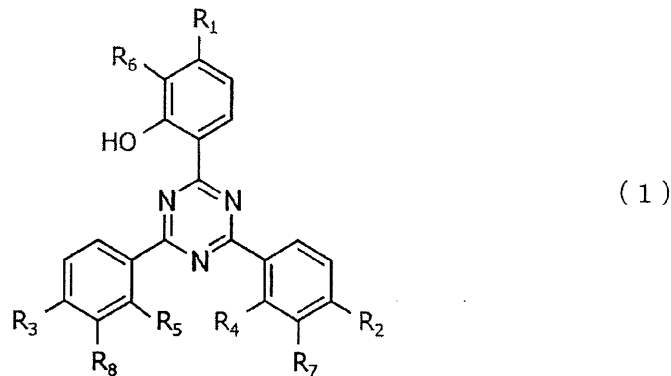
20

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

透明ポリオレフィン樹脂層を少なくとも含む保護フィルムであって、  
前記透明ポリオレフィン樹脂層が下記一般式（１）で表される構造を有するヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤を含有することを特徴とする保護フィルム。

## 【化 １】



10

（一般式（１）中、 $R_1$  から  $R_3$  はそれぞれ独立し、水素原子またはメチル基またはフェニル基またはアルコキシ基を示し、かつ少なくとも２つが炭素数 8 から 18 のアルコキシ基であり、 $R_4$ 、 $R_5$  はそれぞれ独立し、ヒドロキシル基またはメチル基または水素原子を示し、 $R_6$  から  $R_8$  はそれぞれ独立し、メチル基または水素原子を示す。）

20

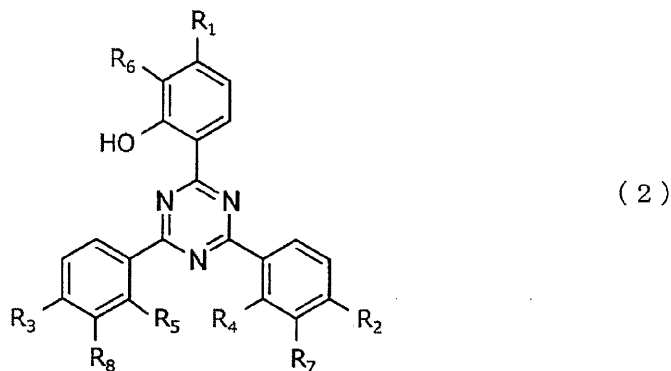
## 【請求項 2】

前記保護フィルムが、前記透明ポリオレフィン樹脂層の上層に形成された表面保護層をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の保護フィルム。

## 【請求項 3】

前記紫外線吸収剤が、下記一般式（２）で表される構造であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の保護フィルム。

## 【化 ２】



30

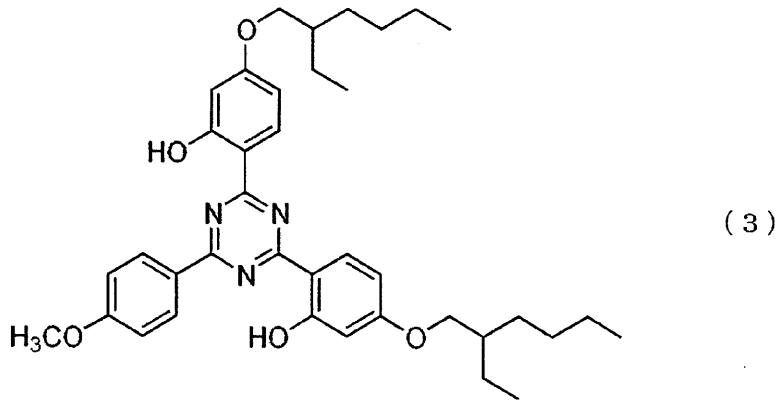
（一般式（２）中、 $R_1$ 、 $R_2$  は炭素数 8 から 18 のアルコキシ基、 $R_3$  は炭素数 1 から 4 のアルコキシ基、 $R_4$  はヒドロキシル基、 $R_5$  から  $R_8$  は水素原子を示す。）

40

## 【請求項 4】

前記紫外線吸収剤が、下記式（３）に示す構造であることを特徴とする請求項 3 に記載の保護フィルム。

## 【化 3】



10

## 【請求項 5】

請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載の保護フィルムと、基材とが接合された構成であることを特徴とするシート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、保護フィルムおよびそれを用いたシートに関する。

## 【背景技術】

20

## 【0002】

従来、一般的な印刷物は紫外線や水などに対する耐性が高くない。このため、屋外向け化粧シートやポスターなど、これらに対する耐性（耐候性）が要求される用途においては、印刷物の保護を目的に透明保護フィルムが表層に設けられている。

透明保護フィルムの材料としては、耐候性に優れるフッ素樹脂やアクリル樹脂のほか、コスト面で有利なポリオレフィンなどが好適に用いられるが、ポリオレフィンには耐候性が不足することが多いため紫外線吸収剤などの添加剤が一般的に用いられる。紫外線吸収剤は耐候性を付与する性能に優れたものとして、例えば、ヒドロキシフェニルトリアジン化合物が提案されている（特許文献 1～2）。しかしながらヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤のポリオレフィンへの適用においては、紫外線吸収剤の構造により透明フイルムの耐候性が異なるだけでなく、白濁が生じることで印刷物の意匠性を低下させる場合があった。

30

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0003】

【特許文献 1】米国特許出願公開第 2004/0241111 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 6,191,199 号明細書

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

40

本発明は上述の問題点に対し、耐候性に優れるとともに、意匠性を損なう要因となる白濁の小さい透明ポリオレフィン樹脂層を含む保護フィルムおよびそれを用いたシートを提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

本発明者らは、鋭意検討の結果、透明ポリオレフィンに特定の構造を有するヒドロキシフェニルトリアジン化合物からなる紫外線吸収剤を含有する保護フィルムおよびそれを用いたシートが上述の目標を達成することを見出し本発明に至った。

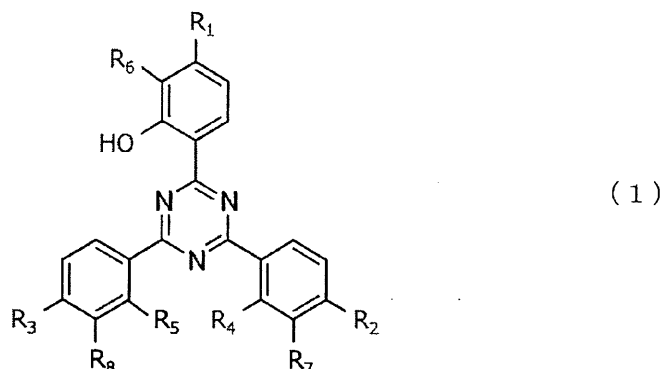
上記の課題を解決するための本発明の一態様は、透明ポリオレフィン樹脂層を少なくとも含む保護フィルムであって、前記透明ポリオレフィン樹脂層が下記一般式（1）で表さ

50

れる構造を有するヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤を含有することを特徴とする保護フィルムである。

【 0 0 0 6 】

【 化 1 】



10

【 0 0 0 7 】

( 一般式 ( 1 ) 中、R 1 から R 3 はそれぞれ独立し、水素原子またはメチル基またはフェニル基またはアルコキシ基を示し、かつ少なくとも2つが炭素数8から18のアルコキシ基であり、R 4、R 5 はそれぞれ独立し、ヒドロキシル基またはメチル基または水素原子を示し、R 6 から R 8 はそれぞれ独立し、メチル基または水素原子を示す。 )

20

【 発 明 の 効 果 】

【 0 0 0 8 】

本発明の一態様によれば、耐候性に優れるとともに、意匠性を損なう要因となる白濁の小さい透明ポリオレフィン樹脂層を含む保護フィルムおよびそれを用いたシートが提供される。

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

【 0 0 0 9 】

【 図 1 】 本発明の第一実施形態に係る保護フィルムの断面を示す模式図である。

【 図 2 】 本発明の第二実施形態に係る化粧シートの断面を示す模式図である。

【 発 明 を 実 施 す る た め の 形 態 】

【 0 0 1 0 】

30

[ 第一実施形態 ]

本発明の第一実施形態として、透明ポリオレフィン樹脂層 1 1 に表面保護層 1 2 を設けた保護フィルム 1 0 の構成について、図 1 を用いて説明する。ただし、以下に説明する各図において相互に対応する部分には同一符号を付し、重複部分においては後述での説明を適宜省略する。また、本実施形態は、本発明の技術的思想を具体化するための構成を例示するものであって、各部の材質、形状、構造、配置、寸法等を下記のものに特定するものでない。本発明の技術的思想は、特許請求の範囲に記載された請求項が規定する技術的範囲内において、種々の変更を加えることができる。

【 0 0 1 1 】

( 透明ポリオレフィン樹脂層 )

40

本実施形態に係る保護フィルム 1 0 は、透明ポリオレフィン樹脂層 1 1 と、透明ポリオレフィン樹脂層 1 1 の一方の面側、即ち透明ポリオレフィン樹脂層 1 1 の上層に形成された表面保護層 1 2 と、を備えている。

【 0 0 1 2 】

本実施形態に係る透明ポリオレフィン樹脂層 1 1 を構成するオレフィン樹脂としては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテンなどの他に、オレフィン ( 例えば、プロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - ヘプテン、1 - オクテン、1 - ノネン、1 - デセン、1 - ウンデセン、1 - ドデセン、トリデセン、1 - テトラデセン、1 - ペンタデセン、1 - ヘキサデセン、1 - ヘプタデセン、1 - オクタデセン、1 - ノナデセン、1 - エイコセン、3 - メチル - 1 - ブテン、3 - メチル - 1 - ペンテン、

50

3 - エチル - 1 - ペンテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、4 - メチル - 1 - ヘキセン、4 , 4 - ジメチル - 1 - ペンテン、4 - エチル - 1 - ヘキセン、3 - エチル - 1 - ヘキセン、9 - メチル - 1 - デセン、11 - メチル - 1 - ドデセン、12 - エチル - 1 - テトラデセンなどを)を単独重合あるいは2種類以上共重合させたものや、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体、エチレン・メチルメタクリレート共重合体、エチレン・エチルメタクリレート共重合体、エチレン・ブチルメタクリレート共重合体、エチレン・メチルアクリレート共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合体、エチレン・ブチルアクリレート共重合体などのように、エチレンまたは オレフィンとそれ以外のモノマーとを共重合させたものが挙げられる。また、保護フィルム10の表面強度の向上を図る場合には、高結晶性のポリプロピレンを用いることが好ましい。

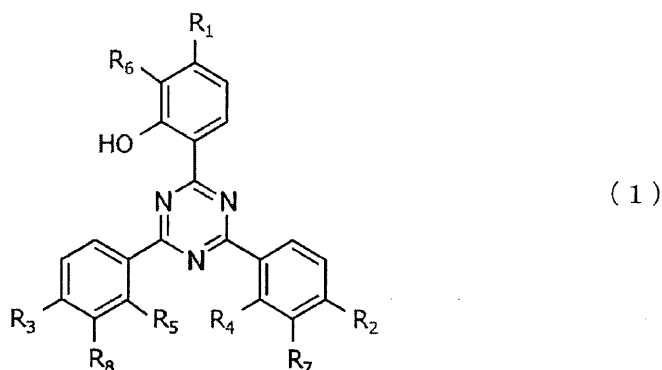
10

## 【0013】

透明ポリオレフィン樹脂層11は下記一般式(1)で表される構造を有するヒドロキシフェニルtriaジン系紫外線吸収剤を含有していればよく、下記一般式(2)で表される構造を有する紫外線吸収剤を含有していればより好ましく、とりわけ下記式(3)に示す、2,4 - ビス[2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - エチルヘキシルオキシ)フェニル] - 6 - (4 - メトキシフェニル) - s - triaジンが好ましい。

## 【0014】

## 【化2】



20

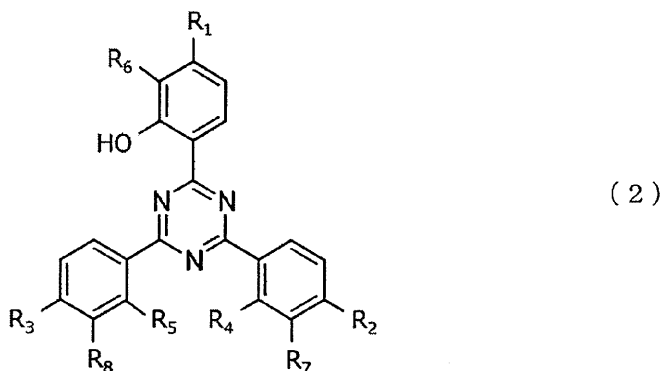
## 【0015】

なお、一般式(1)中、R1からR3はそれぞれ独立し、水素原子またはメチル基またはフェニル基またはアルコキシ基を示し、かつ少なくとも2つが炭素数8から18のアルコキシ基であり、R4、R5はそれぞれ独立し、ヒドロキシル基またはメチル基または水素原子を示し、R6からR8はそれぞれ独立し、メチル基または水素原子を示す。

30

## 【0016】

## 【化3】



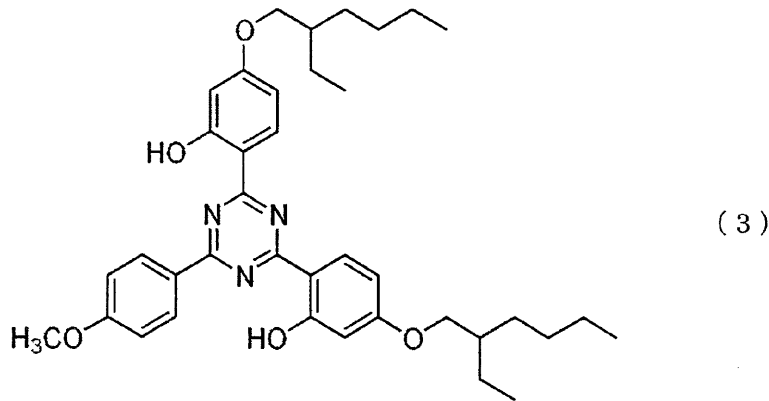
40

## 【0017】

なお、一般式(2)中、R1、R2は炭素数8から18のアルコキシ基、R3は炭素数1から4のアルコキシ基、R4はヒドロキシル基、R5からR8は水素原子を示す。

## 【0018】

## 【化 4】



10

## 【0019】

ヒドロキシフェニル triazine 系紫外線吸収剤の配合量は特に限定されるものではなく、透明ポリオレフィン樹脂層 11 の厚さや、後述の接着層 20 および基材 30 などの諸条件により適宜設定されるが、通常はオレフィン樹脂 100 質量部に対して 0.1 質量部以上 2 質量部以下の範囲内である。ヒドロキシフェニル triazine 系紫外線吸収剤の配合量が 0.1 質量部に満たないと透明ポリオレフィン樹脂層に十分な耐候性を付与することができないことがある。また、ヒドロキシフェニル triazine 系紫外線吸収剤の配合量が 2 質量部を超えると透明ポリオレフィン樹脂層に白濁傾向が顕著に現れ、後述する化粧シート 40 など、保護フィルム 10 と基材 30 とを接合したシートの意匠性に問題が生じることがある。

20

## 【0020】

透明ポリオレフィン樹脂層 11 は、必要に応じて、例えば、前述のヒドロキシフェニル triazine 系紫外線吸収剤に該当しないその他の紫外線吸収剤、熱安定剤、光安定剤、ブロッキング防止剤、触媒捕捉剤、着色剤、光散乱剤および艶調整剤等の各種添加剤を配合してもよい。

## 【0021】

その他の紫外線吸収剤の例としては、例えば、2,4-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-6-(2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシフェニル)-s-triazine、2,4,6-トリス(2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシ-3-メチルフェニル)-s-triazine、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル]-4,6-ジピフェニル-s-triazine、2-[2-ヒドロキシ-4-[1-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)エチルオキシ]フェニル]-4,6-ジフェニル-s-triazine などのヒドロキシフェニル triazine 化合物、2-(5-クロロ-2H-ベンゾ triazole-2-イル)-6-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2-(5-クロロ-2-ベンゾ triazol-6-yl)-tert-ブチル-p-クレゾールなどのベンゾ triazole 系の紫外線吸収剤が挙げられる。

30

## 【0022】

光安定剤の例としては、例えば、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2'-n-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレートなどのヒンダートアミン系光安定剤が挙げられる。

40

## 【0023】

透明ポリオレフィン樹脂層 11 の作製方法は特に限定されるものではなく、カレンダー成膜や押出成膜など通常の方法が用いられ、前述のオレフィン樹脂、ヒドロキシフェニル triazine 系紫外線吸収剤および各種添加物を含む透明オレフィン樹脂層を成膜することができる。

透明ポリオレフィン樹脂層 11 は意匠性を付与するために表面凹凸を設けてもよい。凹

50

凸を設ける方法としては、例えば透明ポリオレフィン樹脂フィルムを押出成形した後に熱エンボス加工を施す方法、押出成形時に凹凸を設けた冷却ロールを用い押し成形と同時にエンボス加工を施す方法がある。

#### 【0024】

##### (表面保護層)

本実施形態に係る表面保護層12は、保護フィルム10に、耐候性、耐傷性、耐汚染性、意匠性などの機能を付与するために設けられた層である。表面保護層12を構成する材料としては特に限定されるものではなく、例えば、ウレタン系、アクリル系、アクリルシリコン系、フッ素系、エポキシ系などの樹脂材料から適宜選択して用いることができる。

表面保護層12は、必要に応じて、例えば、紫外線吸収剤、熱安定剤、光安定剤、プロッキング防止剤、触媒捕捉剤、着色剤、光散乱剤および艶調整剤等の各種添加剤を配合してもよい。紫外線吸収剤および光安定剤としては、例えば前述の透明ポリオレフィン樹脂層11に適用されるものを用いることができる。

#### 【0025】

表面保護層12の形成方法は特に限定されるものではなく、前述の材料を塗液化したものを、例えばグラビアコート、マイクログラビアコート、コンマコート、ナイフコート、ダイコートなど通常の方法で塗布した後、熱硬化、紫外線硬化など材料に適合した方法で硬化させることで表面保護層12を形成してもよい。

また、表面保護層12は、透明ポリオレフィン樹脂層11を後述の基材30と接合した後に設けてもよい。

#### 【0026】

##### [第二実施形態]

本発明の第二実施形態として、第一実施形態に係る保護フィルム10と、基材30とを接合し、化粧シート40とした構成について、図2を用いて説明する。

化粧シート40は、表面保護層12と透明ポリオレフィン樹脂層11とを備える保護フィルム10、即ち第一実施形態に係る保護フィルム10を、接着層20を介して基材30に接合することで構成される。なお、図2では、保護フィルム10に備わる透明ポリオレフィン樹脂層11と、後述する基材30に備わる絵柄層32とが接着層20を介して接合した化粧シート40が示されている。

#### 【0027】

##### (原反)

基材30は、原反31と、原反31の一方の面側に設けられた絵柄層32と、を備えている。

原反31としては、例えば、薄葉紙、チタン紙、樹脂含浸紙等の紙、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール、アクリル等の合成樹脂、あるいはこれら合成樹脂の発泡体、エチレン-プロピレン共重合ゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合ゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合ゴム、ポリウレタン等のゴム、有機もしくは無機系の不織布、合成紙、アルミニウム、鉄、金、銀等の金属箔等から任意に選定可能である。

原反31は、原反31に隣接する層との密着性を補うため、原反31の片面あるいは両面に、例えばプライマ層(図示せず)を設けてもよいし、コロナ処理、プラズマ処理、オゾン処理、電子線処理、紫外線処理、重クロム酸処理等の表面処理を施してもよい。

#### 【0028】

##### (絵柄層)

絵柄層32は、例えば、原反31に対してインキを用いて施された絵柄印刷である。絵柄層32の形成に用いられるインキはバインダを含んでいてもよく、そのバインダとしては、例えば、硝化綿、セルロース、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、ポリウレタン、アクリル、ポリエステル系等を単独もしくは各変性物の中から適宜

10

20

30

40

50

選定して用いることができる。また、それらは水性、溶剤系、エマルジョンタイプのいずれでもよく、また1液タイプでも硬化剤を使用した2液タイプでもよい。

【0029】

絵柄層32の形成に用いられるインキを硬化させる方法としては、紫外線や電子線等の照射によりインキを硬化させる方法が挙げられる。中でも最も一般的な方法は、ウレタン系のインキを用いるもので、イソシアネートによって硬化させる方法である。

絵柄層32の形成に用いられるインキは、これらのバインダ以外に、例えば、通常のインキに含まれている顔料、染料等の着色剤、体質顔料、溶剤、光安定剤など各種添加剤などが添加されている。汎用性の高い顔料としては、例えば、縮合アゾ、不溶性アゾ、キナクリドン、イソインドリン、アンスラキノン、イミダゾロン、コバルト、フタロシアニン、カーボン、酸化チタン、酸化鉄、雲母等のパール顔料等が挙げられる。

絵柄層32を設ける方法は特に限定されるものではなく、例えば、グラビア印刷、オフセット印刷、スクリーン印刷、フレキソ印刷、インキジェット印刷など通常の印刷方法を用いることができる。

【0030】

基材30に保護フィルム10を接合する方法は特に限定されるものではなく、必要に応じて、例えば接着層20を介した熱ラミネート、押出ラミネート、ドライラミネート、サンドラミネートなどの各種ラミネート手法を用いることができる。

接着層20は特に限定されるものではなく、例えば、ウレタン系、アクリル系、アクリルシリコン系、フッ素系、エポキシ系などの樹脂材料から適宜選択しインキ化した材料を、例えば、グラビアコート、マイクログラビアコート、コンマコート、ナイフコート、ダイコートなど通常の塗布方法を用いて形成される。

本実施形態に係る化粧シート40を構成する各層の厚みについては、原反31は印刷作業性、コストなどを考慮して $20\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ 、接着層20は $0.2\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 、透明ポリオレフィン樹脂層11は $20\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ 、表面保護層12は $3\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ とすることが望ましい。また、化粧シート40の総厚は $45\mu\text{m} \sim 250\mu\text{m}$ の範囲とすることが好適である。

【0031】

以下、実施例及び比較例を示して本発明を詳細に説明する。

< 実施例1a >

透明なホモポリプロピレン樹脂（プライムPP；（株）プライムポリマー製）100質量部に光安定剤（チヌビンXT55；BASFジャパン（株）製）0.5質量部およびヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤として下記式（3）に示す化合物（チノソープS；BASFジャパン（株）製）0.5質量部を添加した樹脂組成物を厚さ $80\mu\text{m}$ で溶融押し出しすることで実施例1aの保護フィルムを得た。

【0032】

< 実施例1b >

隠蔽性のあるポリエチレン原反（厚さ $70\mu\text{m}$ ）に、2液型ウレタンインキ（V180；東洋インキ（株）製）を用い木目柄をグラビア印刷し絵柄層（厚さ $3\mu\text{m}$ ）を設けることで得られた基材に、ドライラミネート用接着剤（タケラックA540；三井化学（株）製）（厚み $2\mu\text{m}$ ）を介して実施例1aの保護フィルムをドライラミネートし、さらに表面保護層としてアクリルポリオール（メチルメタクリレートと2ヒドロキシメタクリレートの共重合体）と硬化剤（ヘキサメチレンジイソシアネートのヌレート体）からなる2液硬化ポリウレタン樹脂層を塗布形成（層厚 $8\mu\text{m}$ ）した。こうして、実施例1bの化粧シートを得た。

【0033】

< 実施例1c >

実施例1aにおいて、ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤である下記式（3）に示す化合物（チノソープS；BASFジャパン（株）製）の添加量を1.5質量部とした以外、実施例1aと同様にして実施例1cの保護フィルムを得た。



## 【 0 0 3 4 】

## &lt; 実施例 1 d &gt;

隠蔽性のあるポリエチレン原反（厚さ 70  $\mu\text{m}$ ）に、2 液型ウレタンインキ（V 1 8 0；東洋インキ（株）製）を用い木目柄をグラビア印刷し絵柄層（厚さ 3  $\mu\text{m}$ ）を設けることで得られた基材に、ドライラミネート用接着剤（タケラック A 5 4 0；三井化学（株）製）（厚み 2  $\mu\text{m}$ ）を介して実施例 1 c の保護フィルムをドライラミネートし、さらに表面保護層としてアクリルポリオール（メチルメタクリレートと 2 ヒドロキシメタクリレートの共重合体）と硬化剤（ヘキサメチレンジイソシアネートのヌレート体）からなる 2 液硬化ポリウレタン樹脂層を塗布形成（層厚 8  $\mu\text{m}$ ）した。こうして、実施例 1 d の化粧シートを得た。

10

## 【 0 0 3 5 】

## &lt; 比較例 1 a &gt;

実施例 1 a において、ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤として下記式（4）に示す化合物（アデカスタプル A - F 7 0；（株）A D E K A 製）0.5 質量部を添加した以外は実施例 1 a と同様の方法で比較例 1 a の保護フィルムを得た。

## &lt; 比較例 1 b &gt;

実施例 1 b において、保護フィルムとして比較例 1 a の保護フィルムを用いた以外は実施例 1 b と同様の方法で比較例 1 b の化粧シートを得た。

## 【 0 0 3 6 】

## &lt; 比較例 2 a &gt;

実施例 1 a において、ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤として下記式（5）に示す化合物（チヌビン 1 6 0 0；B A S F ジャパン（株）製）0.5 質量部を添加した以外は実施例 1 a と同様の方法で比較例 2 a の保護フィルムを得た。

20

## &lt; 比較例 2 b &gt;

実施例 1 b において、保護フィルムとして比較例 2 a の保護フィルムを用いた以外は実施例 1 b と同様の方法で比較例 2 b の化粧シートを得た。

## 【 0 0 3 7 】

## &lt; 比較例 3 a &gt;

実施例 1 a において、ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤として下記式（6）に示す化合物（サイアソープ U V 1 1 6 4；サンケミカル（株）製）0.5 質量部を添加した以外は実施例 1 a と同様の方法で比較例 3 a の保護フィルムを得た。

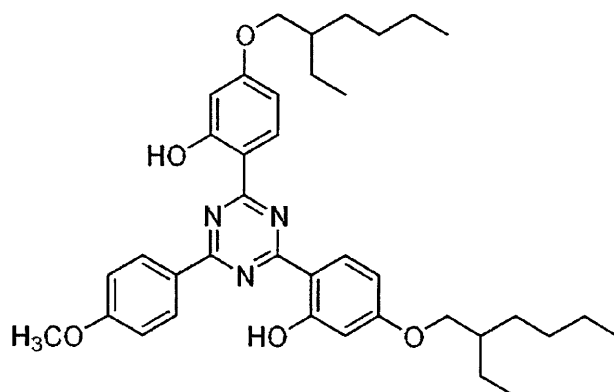
30

## &lt; 比較例 3 b &gt;

実施例 1 b において、保護フィルムとして比較例 3 a の保護フィルムを用いた以外は実施例 1 b と同様の方法で比較例 3 b の化粧シートを得た。

## 【 0 0 3 8 】

## 【 化 5 】

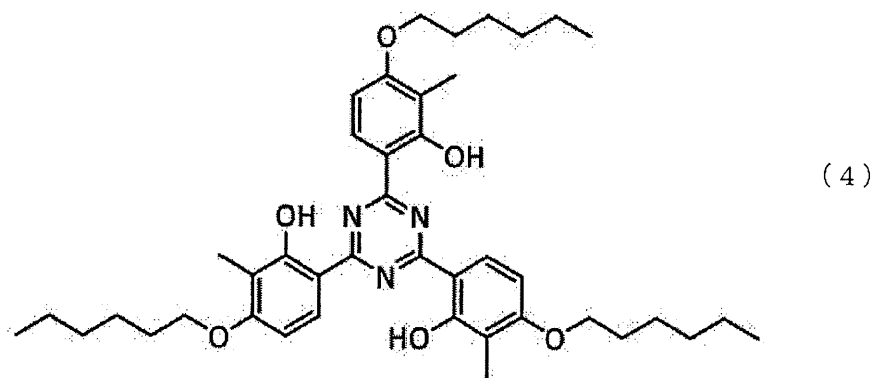


( 3 )

40

## 【 0 0 3 9 】

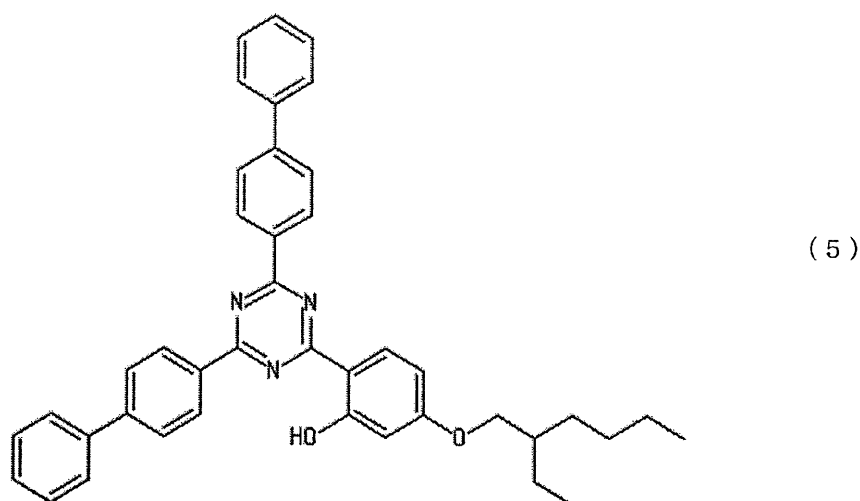
【化 6】



10

【 0 0 4 0 】

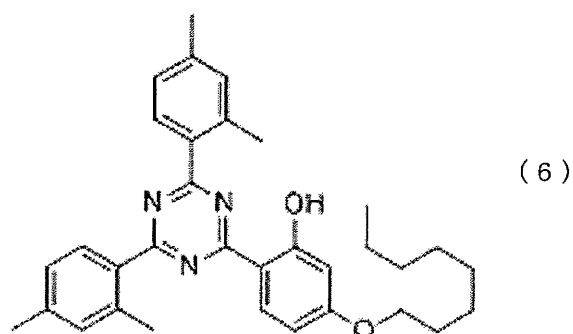
【化 7】



20

【 0 0 4 1 】

【化 8】



30

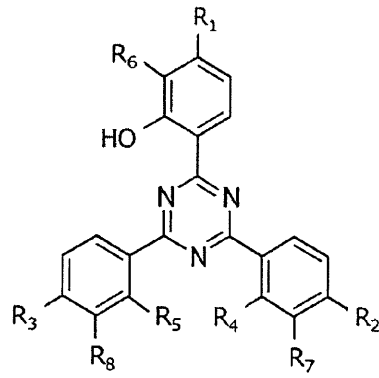
【 0 0 4 2 】

40

各実施例および比較例で用いたヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤は、下記一般式(7)のR1～R8を下記表1に示す置換基とした構造であり、これらのうち実施例1aおよび実施例1bが本実施形態で規定する上記一般式(1)に示すヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤に該当する。

【 0 0 4 3 】

【化 9】



( 7 )

10

【 0 0 4 4 】

【表 1】

置換基	実施例 1 a, 1 b, 1 c, 1 d チソープ S	比較例 1 a, 1 b アデカスタブ LA-F70	比較例 2 a, 2 b チズベン 1600	比較例 3 a, 3 b サイアソープ UV1164
R1	2エチルヘキシルオキシ基	nヘキシルオキシ基	2エチルヘキシルオキシ基	nオクチルオキシ基
R2	2エチルヘキシルオキシ基	nヘキシルオキシ基	フェニル基	メチル基
R3	メトキシ基	nヘキシルオキシ基	フェニル基	メチル基
R4	ヒドロキシ基	ヒドロキシ基	水素原子	メチル基
R5	水素原子	ヒドロキシ基	水素原子	メチル基
R6	水素原子	メチル基	水素原子	水素原子
R7	水素原子	メチル基	水素原子	水素原子
R8	水素原子	メチル基	水素原子	水素原子

10

20

30

40

【 0 0 4 5 】

&lt; 評価 &gt;

上記実施例および比較例で得られた保護フィルムと化粧シートについて、以下の方法で

50

意匠性と耐候性を評価した。保護フィルムおよび化粧シートの評価結果をそれぞれ下記表 2 および下記表 3 に示す。

【 0 0 4 6 】

1 ) 保護フィルム

a ) 意匠性

・ L : 保護フィルムの白濁度の指標として L 値を用いた。保護フィルムを黒色 P E T ( ルミラー 1 8 8 X 3 0 ; 東レ ( 株 ) 製 ) に配置し、分光測色計 ( x - r i t e 5 0 0 シリーズ ; エックスライト ( 株 ) ) を用い L 値を測定した。実施例 1 a において紫外線吸収剤を含まない保護フィルムを基準フィルムとして別途作製し同様に L 値を測定、保護フィルムの L 値から基準フィルムの L 値を減じたものを  $L$  とした。  $L$  が大きいほど基準フィルムに対して白濁感が大きいことを示す。

10

【 0 0 4 7 】

・ 目視評価 1 : 保護フィルムの外観を以下の基準により目視評価した。

< 目視評価 1 評価基準 >

○ : 基準フィルムに対し白濁感に差異が認められない

× : 基準フィルムに対し白濁感が顕著に認められる

【 0 0 4 8 】

b ) 耐候性

・ 目視評価 2 : 保護フィルムの耐候促進試験後の外観を以下の基準により目視評価した。耐候促進試験はアイスーパー UV テスター ( S U V - W 1 6 1 ; 岩崎電気 ( 株 ) ) を用い、ブラックパネル温度 6 3 ° C 、照度 6 5 m W / c m <sup>2</sup> にて、( UV 照射 2 0 時間 + 結露 4 時間 ) を 1 サイクルとし 3 0 サイクル実施した。

20

< 目視評価 2 評価基準 >

○ : 保護フィルムに外観変化なし

× : 保護フィルムにワレが認められる

【 0 0 4 9 】

2 ) 化粧シート

a ) 意匠性

・ 目視評価 3 : 化粧シートの外観を以下の基準により目視評価した。

< 目視評価 3 評価基準 >

○ : 基準シートに対し外観の差異が認められない

× : 基準シートに対し白色感が認められる

ただし、基準シートは実施例 1 b において紫外線吸収剤を含まないシートを別途作製したものである。

30

【 0 0 5 0 】

b ) 耐候性

・ 目視評価 4 : 化粧シートの耐候促進試験後の外観を以下の基準により目視評価した。耐候促進試験は上記目視評価 2 と同様の条件で実施した。

< 目視評価 4 評価基準 >

○ : 化粧シートの絵柄変色が小さい

× : 化粧シートの絵柄変色が顕著に認められる

40

【 0 0 5 1 】

【 表 2 】

	紫外線吸収剤		意匠性		耐候性
	商品名	構造	ΔL	目視評価 1	
実施例 1 a	チソーブ S	化 3	-0.1	○	○
実施例 1 c	チソーブ S	化 3	0.5	○	○
比較例 1 a	アデカスタブ LA-F70	化 4	6.9	×	×
比較例 2 a	チヌビン 1600	化 5	3.6	×	○
比較例 3 a	サイアソーブ UV1164	化 6	-0.0	○	×

【 0 0 5 2 】

【表 3】

	紫外線吸収剤		意匠性 目視評価 3	耐候性 目視評価 4
	商品名	構造		
実施例 1 b	チノゾーブ S	化 3	○	○
実施例 1 d	チノゾーブ S	化 3	○	○
比較例 1 b	アデカスタブ LA-F70	化 4	×	×
比較例 2 b	チヌビン 1600	化 5	×	○
比較例 3 b	サイアゾーブ UV1164	化 6	○	×

10

20

30

## 【0053】

表 2 および表 3 に示したとおり、実施例 1 a から実施例 1 d に例示した本実施形態に係る保護フィルムおよび化粧シートは、透明ポリオレフィン樹脂層に特定の構造を有するヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤を適用することにより、白濁感が少なく意匠性に優れ、且つ耐候性に優れたものである。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0054】

本発明は、化粧シートやポスター、標識など屋外で用いられるシートのほか、建具の表面材や床材など屋内用シートとしても利用することができる。

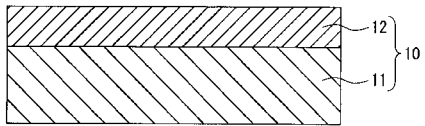
## 【符号の説明】

40

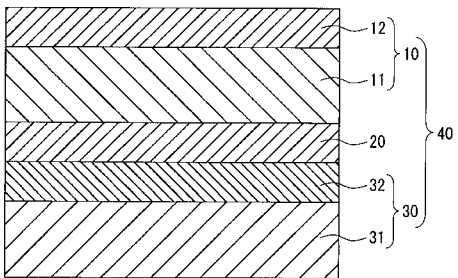
## 【0055】

- 10 保護フィルム
- 11 透明ポリオレフィン樹脂層
- 12 表面保護層
- 20 接着層
- 30 基材
- 31 原反
- 32 絵柄層
- 40 化粧シート

【 図 1 】



【 図 2 】





---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F100 AK03A AR00B AT00C BA02 BA03 BA10B BA10C CA07A GB07 GB08  
GB90 JL09 JN01A  
4J002 BB001 BB121 EU087 EU186 FD047 FD056 GL01