

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2023-174286

(P2023-174286A)

(43)公開日 令和5年12月7日(2023.12.7)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
B 3 2 B 27/40 (2006.01)	B 3 2 B 27/40	4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/00 (2006.01)	B 3 2 B 27/00	E

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全25頁)

(21)出願番号	特願2022-87050(P2022-87050)	(71)出願人	505005049
(22)出願日	令和4年5月27日(2022.5.27)		スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー
			アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポストオフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター
		(74)代理人	100099759
			弁理士 青木 篤
		(74)代理人	100123582
			弁理士 三橋 真二
		(74)代理人	100146466
			弁理士 高橋 正俊
		(74)代理人	胡田 尚則

最終頁に続く

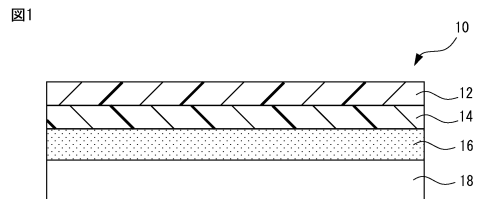
(54)【発明の名称】 装飾フィルム

(57)【要約】

【課題】強度、形状追従性、耐候性、及び寸法安定性に優れており、様々な色に着色可能なポリウレタン系装飾フィルムを提供する。

【解決手段】透明表面層と、着色ポリウレタン層と、接着層とを含む装飾フィルムであって、着色ポリウレタン層は、水系ポリエーテル系ポリウレタンと、顔料とを含み、透明表面層と着色ポリウレタン層とが互いに隣接して配置されている装飾フィルム。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

透明表面層と、着色ポリウレタン層と、接着層とを含む装飾フィルムであって、前記着色ポリウレタン層は、水系ポリエーテル系ポリウレタンと、顔料とを含み、前記透明表面層と前記着色ポリウレタン層とが互いに隣接して配置されている装飾フィルム。

【請求項 2】

前記透明表面層がポリウレタンを含む、請求項 1 に記載の装飾フィルム。

【請求項 3】

前記透明表面層に含まれる前記ポリウレタンが、ポリカーボネート系ポリウレタンである、請求項 2 に記載の装飾フィルム。 10

【請求項 4】

2 % 引張強度が 2 N / 25 mm 以上であり、かつ伸びが 30 % 以上である、請求項 3 に記載の装飾フィルム。

【請求項 5】

前記透明表面層に含まれる前記ポリウレタンが、無黄変性熱可塑性ポリウレタンエラストマーである、請求項 2 に記載の装飾フィルム。

【請求項 6】

2 % 引張強度が 20 N / 25 mm 以下であり、かつ伸びが 120 % 以上である、請求項 5 に記載の装飾フィルム。 20

【請求項 7】

前記着色ポリウレタン層が、水系ポリエステル系ポリウレタン及びポリアクリレートを含み、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の装飾フィルム。

【請求項 8】

前記着色ポリウレタン層に含まれる前記顔料が酸化チタンを含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の装飾フィルム。

【請求項 9】

ISO 5660 - 1 コーンカロリメータ発熱性試験に準拠して測定される加熱開始後 20 分間の総発熱量が 8 MJ / m² 以下である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の装飾フィルム。 30

【請求項 10】

前記接着層が、カルボキシ基含有（メタ）アクリル系ポリマーと、アミノ基含有（メタ）アクリル系ポリマーと、5 質量% ~ 50 質量% の酸化チタンとを含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の装飾フィルム。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本開示は、装飾フィルムに関する。

【背景技術】**【0002】**

装飾フィルムは、看板、標識、車両のマーキング、照明看板、塗装保護、例えば車両のラッピングなどの様々な用途に使用されている。装飾フィルムとしては、強度、形状追従性、耐候性、寸法安定性などの特性に優れたポリ塩化ビニル（PVC）フィルムを含むものが一般に知られている。近年の非 PVC 化の要求に対応するために、装飾フィルムを構成する PVC フィルムを非 PVC 系フィルム、例えばポリウレタンフィルムに置き換えることが検討されている。 40

【0003】

特許文献 1（特開 2013 - 237216 号公報）は、「表面層、及び接着層を備える装飾シートにおいて、表面層が、脂環式構造を有するポリカーボネートジオール、カルボキシル基を含有する脂肪族ジオール、及び 4、4'-シクロヘキシルメタンジイソシアネ 50

ートを含むイソシアネートを反応させて得られるポリウレタンプレポリマーと、ジアミン鎖延長剤とを反応させて得られ、分子量が5万～35万であり酸価が20.0～30.0 mg・KOH/gである直鎖ポリウレタン樹脂を、カルボキシル基の酸価に対して0.1～2.0当量の硬化剤で架橋し乾燥塗膜化したポリウレタンの層である装飾シート」を記載している。

【0004】

特許文献2（特開2004-149550号公報）は、「それ自体実質的に粘着性がなく、引張り破断伸び率（長さ30mm、幅10mm、厚み0.05mmの試料で-10において引張速度200mm/分で測定したときの値）が50～1000%の範囲であって、そして水性ウレタン樹脂分散液によって形成されたものであることを特徴とする機能性ウレタン樹脂フィルム」を記載している。

10

【0005】

特許文献3（特開2010-184361号公報）は、「樹脂成形体の表面に貼着される自動車用着色積層フィルムであって、アクリル系樹脂又はウレタン系樹脂の単独またはこれらの混合物に顔料、染料、着色剤の単独またはこれらの混合物が混練されてなる着色塗膜層を含み、前記着色塗膜層の下面側には、裏面にプライマー層または粘着層を有し前記着色塗膜層と前記樹脂成形体との密着性と保護性を高めるためのアンカーコート層が形成されていることを特徴とする自動車用着色積層フィルム」を記載している。

【0006】

特許文献4（特開2001-253033号公報）は、「実質的にハロゲンを含有しない熱可塑性樹脂からなり着色されてなる基材層、粘着剤層及び離型材層がこの順に積層されてなり、且つ、上記基材層のJIS K-7128のB法（エルメンドルフ引裂法）に準拠して測定された引裂強度が0.8～3Nであることを特徴とするマーキングフィルム」を記載している。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2013-237216号公報

【特許文献2】特開2004-149550号公報

【特許文献3】特開2010-184361号公報

【特許文献4】特開2001-253033号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ポリウレタン系装飾フィルムには、強度、形状追従性、耐候性、及び寸法安定性に関してPVC系装飾フィルムと同等の性能が求められる。また、用途に合わせて様々な色に着色されたポリウレタン系装飾フィルムが望まれている。

【0009】

本開示は、強度、形状追従性、耐候性、及び寸法安定性に優れており、様々な色に着色可能なポリウレタン系装飾フィルムを提供する。

40

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、特定のポリウレタンを含む着色ポリウレタン層を特定の配置で含む装飾フィルムが上記の全ての要求を満たすことができることを見出した。

【0011】

本開示の一実施態様によれば、透明表面層と、着色ポリウレタン層と、接着層とを含む装飾フィルムであって、前記着色ポリウレタン層は、水系ポリエーテル系ポリウレタンと、顔料とを含み、前記透明表面層と前記着色ポリウレタン層とが互いに隣接して配置されている装飾フィルムが提供される。

【発明の効果】

50

【0012】

本開示によれば、強度、形状追従性、耐候性、及び寸法安定性に優れており、様々な色に着色された装飾フィルムを提供することができる。

【0013】

上述の記載は、本発明の全ての実施態様及び本発明に関する全ての利点を開示したものとみなしてはならない。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】一実施態様の装飾フィルムの概略断面図である。

【図2】例2、例9及び比較例1の装飾フィルムの伸び(%)と引張強度(N/25mm)の関係を示すグラフである。 10

【図3】例17、比較例3、比較例4及び参考例1の装飾フィルムの伸び(%)と引張強度(N/25mm)の関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明の代表的な実施態様を例示する目的で、必要に応じて図面を参照しながらより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施態様に限定されない。

【0016】

本開示において「フィルム」には、「シート」と呼ばれる物品も包含される。

【0017】

本開示において「(メタ)アクリル」とは、アクリル又はメタクリルを意味し、「(メタ)アクリレート」とは、アクリレート又はメタクリレートを意味する。 20

【0018】

本開示において「感圧接着」とは、使用温度範囲で、例えば0以上、50以下の範囲で恒久的に粘着性を示し、すなわち短時間の軽い圧力で様々な表面に接着し、相変化(液体から固体へ)を呈さない材料又は組成物の特性を意味する。

【0019】

本開示において「透明」とは、JIS K 7375:2008に準拠して測定される可視光領域(波長400nm~700nm)の平均透過率が、約80%以上であることをいい、望ましくは約85%以上、又は約90%以上であってよい。平均透過率の上限値については特に制限はないが、例えば、約100%未満、約99%以下、又は約98%以下とすることができる。 30

【0020】

本開示において「半透明」とは、JIS K 7375:2008に準拠して測定される可視光領域(波長400nm~700nm)の平均透過率が、約40%以上、約80%未満であることをいい、望ましくは約75%以下であってよい。

【0021】

本開示において「不透明」とは、材料又は組成物が透明でも半透明でもないことをいう。

【0022】

本開示において「非PVC系」とは、装飾フィルムが実質的にポリ塩化ビニル、例えばポリ塩化ビニルフィルム又はポリ塩化ビニル層を含まないことを意味する。一実施態様では、装飾フィルムのポリ塩化ビニル含量は、約1質量%以下、約0.5質量%以下、又は約0.1質量%以下である。 40

【0023】

一実施態様の装飾フィルムは、透明表面層と、着色ポリウレタン層と、接着層とを含む。着色ポリウレタン層は、水系ポリエーテル系ポリウレタンと、顔料とを含む。透明表面層と着色ポリウレタン層とは互いに隣接して配置されている。透明表面層と着色ポリウレタン層との間に透明接着層などの他の層が介在すると、その介在する層の材料と透明表面層又は着色ポリウレタン層の材料との屈折率差に起因して、装飾フィルムに入射した光が 50

内部反射する場合がある。このような入射光の内部反射は介在する層の劣化を促進する場合がある。この実施態様の装飾フィルムでは、透明表面層と着色ポリウレタン層とが互いに隣接して配置されているため、介在層の存在に起因する入射光の内部反射は生じない。そのため、この実施態様の装飾フィルムは優れた耐候性を有する。

【0024】

図1に、一実施態様の装飾フィルムの概略断面図を示す。装飾フィルム10は、透明表面層12、着色ポリウレタン層14、及び接着層16を含む。透明表面層12と着色ポリウレタン層14とは互いに隣接して配置されている。装飾フィルム10は、任意の要素として剥離ライナー18を更に含んでもよい。

【0025】

透明表面層として様々な樹脂フィルムを用いることができる。透明表面層は伸長可能であることが好ましい。透明表面層として、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、セルロース樹脂、及びフッ素樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の樹脂フィルムを用いることができる。

【0026】

強度、形状追従性、耐候性、及び寸法安定性の観点から、透明表面層はポリウレタンを含むことが好ましい。

【0027】

一実施態様では、透明表面層に含まれるポリウレタンは、ポリカーボネート骨格を有するポリウレタン（以下、「ポリカーボネート系ポリウレタン」ともいう。）である。ポリカーボネート系ポリウレタンは、比較的硬く剛直であるため、装飾フィルムの表面の損傷を抑えることができ、装飾フィルムに強度及び耐薬品性を付与することができる。また、ポリカーボネート系ポリウレタンは、耐候性及び耐水性にも優れていることから、装飾フィルムを、建築物の外壁、車両の外装、台所、洗面所、風呂等での使用に耐えるものとすることができる。

【0028】

ポリカーボネート系ポリウレタンは、ポリカーボネートポリオールに由来する構造単位とポリイソシアネートに由来する構造単位とを有する。ポリカーボネート系ポリウレタンは、ポリカーボネートポリオールと、ポリイソシアネートとを公知の方法で反応させることにより得ることができる。

【0029】

ポリカーボネートポリオールは、主鎖に複数のカーボネート基（ $-O-C(=O)-O-$ ）を有し、複数の水酸基を有する化合物であり、ポリオールとカーボネート化合物とを公知の方法で反応させることにより得ることができる。

【0030】

ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオール；グリセリン等の脂肪族トリオール；及び1,4-シクロヘキサジメタノール等の脂環式ジオールが挙げられる。ポリオールは、単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0031】

カーボネート化合物としては、例えば、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート、及びジフェニルカーボネートが挙げられる。

【0032】

一実施態様では、ポリカーボネートポリオールは、カーボネート主鎖の両末端に水酸基を有するポリカーボネートジオールである。

【0033】

ポリイソシアネートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；4,4'-ジ

10

20

30

40

50

シクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トランス及びノ又はシス-1,4-シクロヘキサジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート；ジフェニルメタンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；並びにそれらのビュレット体、イソシアヌレート体及びアダクト体が挙げられる。ポリイソシアネートは、単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。ポリイソシアネートはブロッキング剤によってブロックされたブロックイソシアネートであってもよい。

【0034】

装飾フィルムの耐候性の観点から、ポリイソシアネートは、非黄変性の脂肪族ジイソシアネート又は脂環式ジイソシアネートであることが好ましく、強度の高い透明表面層を形成することのできる脂環式ジイソシアネートであることがより好ましい。

10

【0035】

ポリカーボネート系ポリウレタンは、ポリカーボネートポリオール以外のその他のポリオールに由来する構造単位を更に含んでもよい。その他のポリオールに由来する構造単位の含有量は、ポリカーボネート系ポリウレタンの約30質量%以下、約20質量%以下、又は約10質量%以下とすることができる。一実施態様では、ポリカーボネート系ポリウレタンはその他のポリオールに由来する構造単位を含まない。

【0036】

その他のポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-ブチル-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、グリセリン等の炭素原子数2~20の低分子ポリオール；メチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、エチレングリコール(メタ)アクリル酸ジエステル等の水酸基非含有(メタ)アクリレートと、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、エチレングリコールメタクリル酸モノエステル等の水酸基含有(メタ)アクリレートとの共重合体である(メタ)アクリルポリオール；ポリカプロラクトンジオール、ポリカプロラクトントリオール等のポリエステルポリオール；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、これらのプロピレンオキシド付加物、グリセリンのプロピレンオキシド付加物、ソルビトール、スクロース等の糖類のプロピレンオキシド付加物、エチレンジアミン等の活性水素を有する化合物のプロピレンオキシド付加物等のポリエーテルポリオールが挙げられる。その他のポリオールは、単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

20

30

【0037】

透明表面層は、ポリカーボネートポリオール及びポリイソシアネート、並びに任意にその他のポリオールを含む反応性ポリウレタン組成物、又はポリカーボネート系ポリウレタンと有機溶媒若しくは水とを含むポリウレタン樹脂組成物を、例えば、ナイフコート、バーコート、ブレードコート、ドクターコート、ロールコート、キャストコート等を用いて支持フィルムの上に塗布し、必要に応じて加熱又は乾燥することにより形成することができる。反応性ポリウレタン組成物では、加熱又は乾燥時にポリカーボネートポリオールとポリイソシアネート及び任意のその他のポリオールとが反応してその場でポリカーボネート系ポリウレタンが生成する。

40

【0038】

反応性ポリウレタン組成物、又はポリウレタン樹脂組成物に含まれるポリカーボネート系ポリウレタンにおける、ポリイソシアネートとポリカーボネートポリオール及びその他のポリオールの合計との当量比については、ポリカーボネートポリオール及びその他のポリオールの合計1当量に対して、ポリイソシアネートを約0.7当量以上、約0.9当量以上、約2当量以下、又は約1.2当量以下とすることができる。

【0039】

反応性ポリウレタン組成物は触媒を含んでもよい。触媒としてポリウレタン樹脂形成に

50

一般に使用されるもの、例えば、ジ - n - ブチルスズジラウレート、ナフテン酸亜鉛、オクテン酸亜鉛、及びトリエチレンジアミンが挙げられる。触媒の使用量は、一般に、反応性ポリウレタン組成物 100 質量部に対して約 0.005 質量部以上、又は約 0.01 質量部以上、約 0.5 質量部以下又は約 0.2 質量部以下である。

【0040】

反応性ポリウレタン組成物及びポリウレタン樹脂組成物は、例えば作業性、塗工性の向上を目的として有機溶媒を含んでもよい。有機溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン等のケトン；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル；テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエーテルが挙げられる。有機溶媒の使用量は、一般に、組成物 100 質量部に対して約 1 質量部以上、又は約 5 質量部以上、約 90 質量部以下又は約 80 質量部以下である。

10

【0041】

ポリウレタン樹脂組成物は、溶媒として水を含む水系ポリウレタン樹脂組成物であってもよい。水系ポリウレタン樹脂組成物に含まれる水系ポリカーボネート系ポリウレタンは、ジアミン化合物等の鎖延長剤を構造単位として含んでもよく、カルボキシ基、スルホン酸基等のアニオン性基を有してもよい。

【0042】

ポリカーボネート系ポリウレタンは水系ポリカーボネート系ポリウレタンであることが好ましい。水系ポリカーボネート系ポリウレタンを使用することにより、装飾フィルムの製造に係る有機溶媒の使用量を削減することができる。水系ポリカーボネート系ポリウレタンは、有機溶媒又は低分子有機化合物との親和性が比較的低いため、透明表面層の耐薬品性をより高めることができる。

20

【0043】

一実施態様では、ポリカーボネート系ポリウレタンは脂環式構造を有する。脂環式構造を有するポリカーボネート系ポリウレタンの一例としては、脂環式構造を有するポリカーボネートジオールと、カルボキシ基を含有する脂肪族ジオールと、4、4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートを含むポリイソシアネート成分とを反応させて得られるポリウレタンプレポリマーと、ジアミン鎖延長剤とを反応させて得られた直鎖ポリウレタン樹脂を、更に架橋剤で架橋させたものが挙げられる。

30

【0044】

脂環式構造を有するポリカーボネートジオールとしては、例えば、1,4-シクロヘキサジメタノール及び1,6-ヘキサジオールから合成されるポリカーボネートジオールが挙げられる。

【0045】

カルボキシ基を含有する脂肪族ジオールとしては、例えば、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロールブタン酸、及び3,3-ジメチロールプロピオン酸が挙げられる。

40

【0046】

ポリイソシアネート成分に含まれる4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートの量は、特に限定されないが、例えば、ポリイソシアネート成分の約30質量%以上、又は約50質量%以上とすることができる。

【0047】

ポリウレタンプレポリマーは、脂環式構造を有するポリカーボネートジオールと、カルボキシ基を含有する脂肪族ジオールと、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートを含むポリイソシアネート成分とを公知の方法により反応させることにより得ることができる。

【0048】

50

直鎖ポリウレタン樹脂は、ポリウレタンプレポリマーにジアミン鎖延長剤を反応させることにより得ることができる。ジアミン鎖延長剤としては、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブトレンジアミン等のジアミン化合物が挙げられる。

【0049】

架橋剤としては、直鎖ポリウレタン樹脂に含まれるカルボキシ基と反応する公知の架橋剤を用いることができ、例えば、ポリカルボジイミド化合物、アジリジン化合物、及びオキサゾリン化合物が挙げられる。

【0050】

ポリカーボネート系ポリウレタンの重量平均分子量は、一般に約30,000以上、約50,000以上、又は約80,000以上、約300,000以下、約200,000以下、又は約150,000以下である。本開示において、ポリウレタンの重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)法において、溶媒をテトラヒドロフラン(THF)又はN-メチルピロリドン(NMP)とし、標準ポリスチレン(溶媒がTHFの場合)又は標準ポリメチルメタクリレート(溶媒がNMPの場合)を用いて換算される分子量である。

10

【0051】

一実施態様では、透明表面層は、ポリカーボネート系ポリウレタンを約50質量%以上、約60質量%以上、又は約70質量%以上、100質量%以下、約95質量%以下、又は約90質量%以下含む。透明表面層の樹脂成分は、ポリカーボネート系ポリウレタンからなることが好ましい。

20

【0052】

透明表面層は、その他の任意成分として、UV吸収剤、光安定剤、熱安定剤、分散剤、可塑剤、フロー向上剤、レベリング剤等の添加剤を含んでもよい。

【0053】

一実施態様では、透明表面層に含まれるポリウレタンは、無黄変性熱可塑性ポリウレタンエラストマーである。無黄変性熱可塑性ポリウレタンエラストマーは、装飾フィルムに高い強度、耐候性及び耐久性を付与することができる。無黄変性熱可塑性ポリウレタンエラストマーの100%弾性率(100%伸び時の貯蔵弾性率)は、20において、例えば、約100MPa以上、又は約250MPa以上、約2000MPa以下、又は約1500MPa以下とすることができる。

30

【0054】

透明表面層は有色であってもよく無色であってもよい。透明表面層は、略平滑な表面を有してもよく、エンボスなどの表面加工により形成することのできる構造化表面を有してもよい。透明表面層の外観又は形状を上記のとおりとすることで、多様な装飾性を装飾フィルムに付与することができる。

【0055】

一実施態様では、透明表面層は顔料を含まない。この実施態様では、顔料の存在に起因する透明表面層の表面の荒れをなくすことができ、装飾フィルムの審美性をより高めることができる。

【0056】

透明表面層の厚さは、特に限定されないが、例えば、約5 μ m以上、約10 μ m以上、又は約25 μ m以上、約500 μ m以下、約200 μ m以下、又は約100 μ m以下とすることができる。透明表面層の厚さを約5 μ m以上とすることで、装飾フィルムに耐候性及び耐薬品性を付与することができる。透明表面層の厚さを約500 μ m以下とすることで、装飾フィルムに形状追従性を付与することができる。

40

【0057】

一実施態様では、透明表面層の波長範囲400~700nmにおける全光線透過率は、約85%以上、約90%以上、又は約95%以上である。

【0058】

着色ポリウレタン層は、水系ポリエーテル系ポリウレタンと顔料とを含み、透明表面層

50

と隣接して配置されている。水系ポリエーテル系ポリウレタンは、比較的高極性であるため様々な顔料との親和性が高く、これにより顔料が均一に分散された、多様な色の着色ポリウレタン層を形成することができる。また、水系ポリエーテル系ポリウレタンは、着色ポリウレタン層の形成に使用される顔料組成物に含まれ得る分散剤、バインダー樹脂などの他の成分との親和性も高い場合がある。この場合、分散剤、バインダー樹脂などの他の成分が着色ポリウレタン層内で分離すること、あるいは着色ポリウレタン層から滲出することを抑制又は防止できる。更に、着色ポリウレタン層の形成に水系ポリエーテル系ポリウレタンを使用することにより、装飾フィルムの製造に係る有機溶媒の使用量を削減することができる。

【0059】

水系ポリエーテル系ポリウレタンは、ポリアルキレングリコールに由来する構造単位とポリイソシアネートに由来する構造単位とを有する。水系ポリエーテル系ポリウレタンは、ポリアルキレングリコールと、ポリイソシアネートとを公知の方法で反応させることにより得ることができる。

【0060】

ポリアルキレングリコールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、及びポリヘキサメチレングリコールが挙げられる。

【0061】

ポリイソシアネートとしては、一実施態様で透明表面層に含まれるポリカーボネート系ポリウレタンについて説明したものを使用することができる。装飾フィルムの耐候性の観点から、ポリイソシアネートは、非黄変性の脂肪族ジイソシアネート又は脂環式ジイソシアネートであることが好ましく、顔料分散性に優れた着色ポリウレタン層を形成することができる脂肪族ジイソシアネートであることがより好ましい。

【0062】

水系ポリエーテル系ポリウレタンは、ポリアルキレングリコール以外のその他のポリオールに由来する構造単位を更に含んでもよい。その他のポリオールに由来する構造単位の含有量は、水系ポリエーテル系ポリウレタンの約30質量%以下、約20質量%以下、又は約10質量%以下とすることができる。一実施態様では、水系ポリエーテル系ポリウレタンはその他のポリオールに由来する構造単位を含まない。

【0063】

その他のポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-ブチル-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、グリセリン等の炭素原子数2~20の低分子ポリオール；メチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、エチレングリコール(メタ)アクリル酸ジエステル等の水酸基非含有(メタ)アクリレートと、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、エチレングリコールメタクリル酸モノエステル等の水酸基含有(メタ)アクリレートとの共重合体である(メタ)アクリルポリオール；ポリカプロラクトンジオール、ポリカプロラクトントリオール等のポリエステルポリオール；ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコールのプロピレンオキシド付加物、グリセリンのプロピレンオキシド付加物、ソルビトール、スクロース等の糖類のプロピレンオキシド付加物、及びエチレンジアミン等の活性水素を有する化合物のプロピレンオキシド付加物が挙げられる。その他のポリオールは、単独で又は2種以上組み合わせで使用することができる。

【0064】

顔料としては、有機顔料及び無機顔料が挙げられる。有機顔料としては、例えば、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどのフタロシアニン系顔料、アゾレーキ系顔料、インジゴ系顔料、ペリノン系顔料、ペリレン系顔料、キノフタロン系顔料、ジオキサジン系顔料、及びキナクリドンレッドなどのキナクリドン系顔料が挙げられる。無機顔

10

20

30

40

50

料としては、例えば、酸化チタン、黄鉛、黄色酸化鉄、ベンガラ、赤色酸化鉄、及びカーボンブラックが挙げられる。

【0065】

一実施態様では、着色ポリウレタン層に含まれる顔料は酸化チタンを含む。酸化チタンを顔料として含む着色ポリウレタン層は、下地に対する隠蔽性を装飾フィルムに付与することができる。着色ポリウレタン層における酸化チタンの含有量は、約1質量%以上、約3質量%以上、又は約5質量%以上、約60質量%以下、約50質量%以下、又は約40質量%以下とすることができる。

【0066】

着色ポリウレタン層は、透明表面層について説明した方法と同様の方法により製造することができる。具体的には、着色ポリウレタン層は、ポリアルキレングリコール及びポリイソシアネート、並びに任意にその他のポリオールと、顔料と、水系溶媒を含む反応性ポリウレタン組成物、又は水系ポリエーテル系ポリウレタンと、顔料と、水系溶媒とを含むポリウレタン樹脂組成物を、例えば、ナイフコート、バーコート、ブレードコート、ドクターコート、ロールコート、キャストコート等を用いて透明表面層の上に塗布し、必要に応じて加熱又は乾燥することにより形成することができる。

10

【0067】

反応性ポリウレタン組成物から形成される又はポリウレタン樹脂組成物に含まれる水系ポリエーテル系ポリウレタンについて、ポリイソシアネートとポリアルキレングリコール及びその他のポリオールの合計との当量比については、ポリアルキレングリコール及びその他のポリオールの合計1当量に対して、ポリイソシアネートを約0.7当量以上、約0.9当量以上、約2当量以下、又は約1.2当量以下とすることができる。

20

【0068】

反応性ポリウレタン組成物の触媒、並びに反応性ポリウレタン組成物及びポリウレタン樹脂組成物に含まれる有機溶媒としては、透明表面層について説明したものを使用することができる。

【0069】

ポリウレタン樹脂組成物は、溶媒として水を含む水系ポリウレタン樹脂組成物である。水系ポリウレタン樹脂組成物に含まれる水系ポリエーテル系ポリウレタンは、ジアミン化合物等の鎖延長剤を構造単位として含んでもよく、カルボキシ基、スルホン酸基等のアニオン性基を有してもよい。

30

【0070】

水系ポリエーテル系ポリウレタンは、架橋剤で架橋されていてもよい。架橋剤としては、カルボキシ基等と反応する公知の架橋剤を用いることができ、例えば、ポリカルボジイミド化合物、アジリジン化合物、及びオキサゾリン化合物が挙げられる。

【0071】

水系ポリエーテル系ポリウレタンの重量平均分子量は、一般に約30,000以上、約50,000以上、又は約80,000以上、約300,000以下、約200,000以下、又は約150,000以下である。

【0072】

一実施態様では、着色ポリウレタン層は、水系ポリエーテル系ポリウレタンを約50質量%以上、約60質量%以上、又は約70質量%以上、約99質量%以下、約95質量%以下、又は約90質量%以下含む。

40

【0073】

一実施態様では、着色ポリウレタン層は、顔料を約1質量%以上、約2質量%以上、又は約5質量%以上、約50質量%以下、約40質量%以下、又は約30質量%以下含む。

【0074】

着色ポリウレタン層は、水系ポリエステル系ポリウレタン、ポリアクリレート等の他の樹脂を更に含んでもよい。一実施態様では、着色ポリウレタン層は、水系ポリエステル系ポリウレタン及びポリアクリレートを更に含む。水系ポリエステル系ポリウレタン及びポ

50

リアクリレートは、着色ポリウレタン層の凝集力を高めて、その強度を高めることができる。

【0075】

着色ポリウレタン層における水系ポリエステル系ポリウレタン及びポリアクリレートの合計含有量は、約1質量%以上、約2質量%以上、又は約5質量%以上、約20質量%以下、約18質量%以下、又は約15質量%以下とすることができる。

【0076】

一実施態様では、着色ポリウレタン層は、ポリカーボネート系ポリウレタンを含まない。

【0077】

着色ポリウレタン層は、その他の任意成分として、UV吸収剤、光安定剤、熱安定剤、分散剤、バインダー樹脂、可塑剤、フロー向上剤、レベリング剤等の添加剤を含んでもよい。

【0078】

着色ポリウレタン層の厚さは、特に限定されないが、使用される印刷方法、インク、及び塗布方法に従って適宜決定することができる。着色ポリウレタン層の厚さは、例えば、約1 μm 以上、又は約5 μm 以上、約100 μm 以下、又は約50 μm 以下とすることができる。

【0079】

透明表面層と着色ポリウレタン層の合計厚さは、約10 μm 以上、又は約20 μm 以上、約240 μm 以下、又は約200 μm 以下とすることができる。透明表面層と着色ポリウレタン層の合計厚さを上記範囲とすることで、装飾フィルムが適用される被着体の不燃性又は難燃性を損なわず、使用後の廃棄による環境負荷も低くすることができる。

【0080】

接着層は、一般に使用されるアクリル系、ポリオレフィン系、ポリウレタン系、ポリエステル系又はゴム系の接着剤を用いて形成することができる。接着層に含まれる接着剤は架橋剤で架橋されていてもよい。一実施態様では、接着層は感圧接着層である。

【0081】

接着層は、アクリル系接着剤を含むアクリル系接着層であることが好ましい。アクリル系接着層は、耐久性、耐候性、及び接着力に優れている。アクリル系接着剤は、ビスアミド架橋剤、アジリジン架橋剤、カルボジイミド架橋剤、エポキシ架橋剤、イソシアネート架橋剤等の架橋剤で架橋されていてもよい。

【0082】

一実施態様では、接着層は白色着色剤を含む。接着層を白色とすることにより、装飾フィルムが適用される下地色を隠蔽することができる。白色着色剤としては、例えば、酸化チタン、炭酸亜鉛、酸化亜鉛、硫化亜鉛等の白色顔料が挙げられる。

【0083】

一実施態様では、接着層は、カルボキシ基含有(メタ)アクリル系ポリマーと、アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーと、5質量%~50質量%の酸化チタンとを含む。カルボキシ基含有(メタ)アクリル系ポリマー及びアミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーは、より多量の酸化チタンを接着層中に安定に分散させて接着層の隠蔽性を高めることができ、同時に酸化チタンの分散に起因する接着層の凝集力の低下を抑制してその接着性を維持することができる。カルボキシ基含有(メタ)アクリル系ポリマー及び/又はアミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーは、上記架橋剤で架橋されていてもよい。

【0084】

接着層の厚さは、約1 μm 以上、約5 μm 以上、又は約10 μm 以上、約200 μm 以下、約120 μm 以下、又は約80 μm 以下とすることができる。

【0085】

接着層は剥離ライナーで保護されていてもよい。剥離ライナーとして、例えば、シリコーン剥離剤等を用いて剥離処理された表面を有する紙；ポリエチレン、ポリプロピレン、

10

20

30

40

50

ポリエステル、酢酸セルロース等のプラスチック材料を含むフィルム；及びこのようなプラスチック材料で被覆されたラミネート紙が挙げられる。

【0086】

剥離ライナーの厚さは、約5 μ m以上、約15 μ m以上、又は約25 μ m以上、約300 μ m以下、約200 μ m以下、又は約150 μ m以下とすることができる。

【0087】

装飾フィルムは、例えば、透明表面層の上に着色ポリウレタン層を形成し、着色ポリウレタン層の上に接着層を形成又は転写することにより製造することができる。透明表面層を支持フィルムの上に形成し、透明表面層の上に着色ポリウレタン層を形成し、着色ポリウレタン層の上に接着層を形成又は転写し、支持フィルムを除去することにより、装飾フィルムを製造することもできる。着色ポリウレタン層の上に接着層を形成した後、接着層を保護する剥離ライナーを接着層の上に配置してもよい。接着層及び剥離ライナーを含む接着フィルムを用いて着色ポリウレタン層の上に接着層を転写し、剥離ライナーを有する状態で装飾フィルムを製造してもよい。

10

【0088】

支持フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、アクリル系ポリマー、ウレタン系ポリマー、又はフッ素系ポリマーを含む樹脂フィルムを使用することができる。

【0089】

支持フィルムの厚さは、装飾フィルムの製造条件及び使用態様に従って適宜選択することができる。支持フィルムの厚さは、例えば、約5 μ m以上、又は約10 μ m以上、約500 μ m以下、又は約300 μ m以下とすることができる。

20

【0090】

装飾フィルムの厚さは、約30 μ m以上、約50 μ m以上、又は約70 μ m以上、約1mm以下、約500 μ m以下、又は約300 μ m以下とすることができる。装飾フィルムの厚さには、剥離ライナーの厚さは含まれない。

【0091】

一実施態様では、装飾フィルムは、透明表面層、着色ポリウレタン層、及び接着層からなり、約50 μ m以上、約250 μ m以下の厚さを有する。このような単純な積層構造を有する薄い装飾フィルムは、燃焼熱が低く、有機物質の使用量が少ない。そのため、装飾フィルムが適用される被着体の不燃性又は難燃性を損なわず、使用後の廃棄による環境負荷も低くすることができる。

30

【0092】

一実施態様では、装飾フィルムは非PVC系装飾フィルムである。

【0093】

装飾フィルムは、透明であってもよく、半透明又は不透明であってもよい。透明又は半透明の装飾フィルムは内照看板に使用することができる。

【0094】

一実施態様では、装飾フィルムの降伏強度は、約5N/25mm以上、約8N/25mm以上、又は約10N/25mm以上、約200N/25mm以下、約150N/25mm以下、又は約100N/25mm以下である。装飾フィルムの降伏強度は、実施例に記載の方法により決定される。

40

【0095】

一実施態様では、装飾フィルムの破断強度は、約5N/25mm以上、約8N/25mm以上、又は約10N/25mm以上、約200N/25mm以下、約150N/25mm以下、又は約100N/25mm以下である。装飾フィルムの破断強度は、実施例に記載の方法により決定される。

【0096】

一実施態様では、装飾フィルムの伸びは、約30%以上、約50%以上、又は約70%以上、約300%以下、約250%以下、又は約230%以下である。別の実施態様では

50

、装飾フィルムの伸びは、約120%以上、約150%以上、又は約200%以上、約800%以下、約600%以下、又は約400%以下である。装飾フィルムの伸びは、実施例に記載の方法により決定される。

【0097】

一実施態様では、装飾フィルムの2%引張強度は、約2N/25mm以上、約4N/25mm以上、又は約7N/25mm以上、約50N/25mm以下、約40N/25mm以下、又は約30N/25mm以下である。別の実施態様では、装飾フィルムの2%引張強度は、約0.5N/25mm以上、約1N/25mm以上、又は約2N/25mm以上、約20N/25mm以下、約15N/25mm以下、又は約10N/25mm以下である。装飾フィルムの2%引張強度は、実施例に記載の方法により決定される。

10

【0098】

透明表面層に含まれるポリウレタンがポリカーボネート系ポリウレタンである実施態様において、装飾フィルムの2%引張強度は約2N/25mm以上、約4N/25mm以上、又は約7N/25mm以上であり、かつ伸びは約30%以上、約50%以上、又は約70%以上であってよい。

【0099】

透明表面層に含まれるポリウレタンが無黄変性熱可塑性ポリウレタンエラストマーである実施態様において、装飾フィルムの2%引張強度は約20N/25mm以下、約15N/25mm以下、又は約10N/25mm以下、かつ伸びは約120%以上、約150%以上、又は約200%以上であってよい。

20

【0100】

一実施態様では、装飾フィルムについて、ISO5660-1コーンカロリメータ発熱性試験に準拠して測定される加熱開始後20分間の総発熱量は約8MJ/m²以下、約7.8MJ/m²以下、又は約7.5MJ/m²以下である。

【0101】

一実施態様では、ガラス飛散防止用途に使用可能な装飾フィルムについて、JIS A 5759:2016 6.8に準拠して測定される伸びは60%以上、破断強度は50N/25mm以上である。

【0102】

本開示の装飾フィルムは、屋内外で使用される車両及びその部品、建築物（内外壁、柱、窓等）、交通標識、包装材料、看板、内照看板等に使用することができる。

30

【実施例】

【0103】

以下の実施例において、本開示の具体的な実施態様を例示するが、本発明はこれらに限定されない。部及びパーセントは全て、特に明記しない限り質量による。数値は本質的に測定原理及び測定装置に起因する誤差を含む。数値は通常丸め処理が行われた有効数字で示される。

【0104】

装飾フィルムの作製に使用した原料、試薬等を表1に示す。

【0105】

40

表1

	組成又は説明 ¹⁾	Tg (°C)	Mw	溶媒	固形分 (質量%)	供給元
ポリウレタン1 (PU1)	NeoRez (商標) R650、水系ポリエーテルポリウレタン、非黄変性、熱可塑性	-	-	水	38	DSM Coating Resins (オランダ王国ズヴォレ)
ポリウレタン2 (PU2)	NeoRez (商標) R2005、ポリエステルポリウレタンとポリアクリレートポリマーのブレンド、水系、非黄変性、熱可塑性	-	-	水	35	DSM Coating Resins (オランダ王国ズヴォレ)
ポリウレタン3 (PU3)	ETERMACOLL (商標) UW5002、水系ポリカーボネートポリウレタン、弾性率約1200MPa	-	-	水	30	宇部興産株式会社 (日本国東京都港区)
ポリウレタン4 (PU4)	ETERMACOLL (商標) UW3039E、水系ポリカーボネートポリウレタン、弾性率約520MPa	-	-	水	30	宇部興産株式会社 (日本国東京都港区)
ポリウレタン5 (PU5)	熱可塑性ポリエステルポリウレタンエラストマーフィイルム、厚さ150μm、非黄変性	-	-	-	-	シーダム株式会社 (日本国大阪府大阪市)
顔料分散液 (PD1)	AFホワイト E-3D、顔料水系分散液	-	-	水	64	大日精化工業株式会社 (日本国東京都中央区)
顔料分散液 (PD2)	AFレッド E-6、顔料水系分散液	-	-	水	32	大日精化工業株式会社 (日本国東京都中央区)
顔料分散液 (PD3)	AFレッド E-17、顔料水系分散液	-	-	水	35	大日精化工業株式会社 (日本国東京都中央区)
顔料分散液 (PD4)	EP-65 White、顔料水系分散液	-	-	水	62	大日精化工業株式会社 (日本国東京都中央区)

1) BA: n-ブチルアクリレート、AN: アクリロニトリル、AA: アクリル酸、2EHA: 2-エチルヘキシルアクリレート、EtOAc: 酢酸エチル
MMA: メチルメタクリレート、BMA: n-ブチルメタクリレート、DMAEMA: 2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート

【 表 1 - 2 】

(表1の続き)

組成又は説明 ¹⁾	Tg (°C)	Mw	溶媒	固形分 (質量%)	供給元
顔料分散液 (PD5)	-	-	水	35	大日精化工業株式会社 (日本国東京都中央区)
顔料分散液 (PD6)	-	-	水	39	大日精化工業株式会社 (日本国東京都中央区)
顔料分散液 (PD7)	-	-	水	73	トヨヨーカラー株式会社 (日本国東京都中央区)
顔料分散液 (PD8)	-	-	水	36	トヨヨーカラー株式会社 (日本国東京都中央区)
顔料分散液 (PD9)	-	-	水	74	トヨヨーカラー株式会社 (日本国東京都中央区)
顔料分散液 (PD10)	-	-	水	37	トヨヨーカラー株式会社 (日本国東京都中央区)
顔料分散液 (PD11)	-	-	水	37	トヨヨーカラー株式会社 (日本国東京都中央区)
分散剤1 (D1)	63	68,000	EtOAc	40	-
粘着性ポリマー1 (ADH1)	-53	500,000	EtOAc	33	-
粘着性ポリマー2 (ADH2)	-57	280,000	EtOAc	60	-
架橋剤1 (CL1)	-	-	トルエン	5	スリーエムジャパン株式会社 (日本国東京都品川区)
架橋剤2 (CL2)	-	-	-	100	三菱ケミカル株式会社 (日本国東京都千代田区)

1) BA: n-ブチルアクリレート、AN: アクリロニトリル、AA: アクリル酸、2EHA: 2-エチルヘキシルアクリレート、EtOAc: 酢酸エチル
MMA: メチルメタクリレート、BMA: n-ブチルメタクリレート、DMAEMA: 2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート

10

20

30

40

【 0 1 0 6 】

例 1

(透明表面層 FL1 の作製)

ナイフコーターを用いて厚さ 50 μm のポリエステルフィルム (支持フィルム) の上にポリウレタン 3 (PU3) を塗布し、95 で 5 分間乾燥して、厚さ 30 μm の透明表面層 FL1 を形成した。

【 0 1 0 7 】

(着色ポリウレタン層の作製)

ミキサー (TK Auto Homo Mixer、プライミクス株式会社 (日本国兵

50

庫県淡路市))を用いてポリウレタン1(PU1)及びポリウレタン2(PU2)を混合して、プレミックスを調製した。PU1とPU2の質量比は、固形分を基準として90:10であった。プレミックスの固形分は約30質量%であった。

【0108】

上記ミキサーを用いてプレミックス及び顔料分散液(PD1)を混合して、着色ポリウレタン層組成物を調製した。プレミックスとPD1の質量比は、固形分を基準として100:10であった。

【0109】

ナイフコーターを用いて透明表面層FL1の上に着色ポリウレタン層組成物を塗布し、95で5分間乾燥して、厚さ17μmの着色ポリウレタン層を形成した。

10

【0110】

(白色接着層の作製)

白色顔料(WP1、Ti-Pure(登録商標)R960、The Chemours Company(米国デラウェア州ウィルミントン))、分散剤1(D1)及びメチルエチルケトン(MEK)を含むプレミックスを調製した。WP1とD1の質量比は、固形分を基準として5:1であった。プレミックスの固形分は約66質量%であった。

【0111】

プレミックスと粘着性ポリマー1(ADH1)とを混合した。ADH1、WP1及びD1の質量比は、固形分を基準として100:50:10であった。得られた混合物に架橋剤1(CL1)を混合して、白色接着剤1(WA1)を調製した。ADH1とCL1の質量比は、固形分を基準として100:0.2であった。WA1の固形分は約35質量%であった。

20

【0112】

ナイフコーターを用いてシリコン被覆ポリエチレンラミネート紙ライナーの上にWA1を塗布し、95で5分間乾燥して、厚さ30μmの白色接着層を形成した。

【0113】

(装飾フィルムの作製)

着色ポリウレタン層の上に白色接着層を積層し、支持フィルムを除去して、例1の装飾フィルムを作製した。

【0114】

例2~例6

PD1の代わりに表2に示す顔料分散液を使用した以外は、例1と同様の手順で例2~例6の装飾フィルムを作製した。

30

【0115】

例7

(透明表面層FL2の作製)

ナイフコーターを用いて厚さ50μmのポリエステルフィルム(支持フィルム)の上にポリウレタン4(PU4)を塗布し、95で5分間乾燥して、厚さ30μmの透明表面層FL2を形成した。

【0116】

(着色ポリウレタン層の作製)

ミキサー(TK Auto Homo Mixer、プライミクス株式会社(日本国兵庫県淡路市))を用いてポリウレタン1(PU1)及びポリウレタン2(PU2)を混合して、プレミックスを調製した。PU1とPU2の質量比は、固形分を基準として90:10であった。プレミックスの固形分は約30質量%であった。

40

【0117】

上記ミキサーを用いてプレミックス及び顔料分散液(PD4)を混合して、着色ポリウレタン層組成物を調製した。プレミックスとPD4の質量比は、固形分を基準として100:10であった。

【0118】

50

ナイフコーターを用いて透明表面層 F L 2 の上に着色ポリウレタン層組成物を塗布し、95 で5分間乾燥して、厚さ22 μmの着色ポリウレタン層を形成した。

【0119】

(白色接着層の作製)

例1のプレミックスと粘着性ポリマー2 (ADH2) とを混合した。ADH2、WP1及びD1の質量比は、固形分を基準として100:50:10であった。得られた混合物に架橋剤2 (CL2) を混合して、白色接着剤2 (WA2) を調製した。ADH2とCL2の質量比は、固形分を基準として100:0.23であった。WA2の固形分は約58質量%であった。

【0120】

ナイフコーターを用いてシリコーン被覆ポリエチレンラミネート紙ライナーの上にWA2を塗布し、95 で5分間乾燥して、厚さ30 μmの白色接着層を形成した。

【0121】

(装飾フィルムの作製)

着色ポリウレタン層の上に白色接着層を積層し、支持フィルムを除去して、例7の装飾フィルムを作製した。

【0122】

例8及び例9

PD4の代わりに表2に示す顔料分散液を使用した以外は、例7と同様の手順で例8及び例9の装飾フィルムを作製した。

【0123】

比較例1

PVC系の3M(登録商標) Scotchcal(登録商標)フィルムJS1237XLを使用した。

【0124】

比較例2

PVC系の3M(登録商標) Scotchcal(登録商標)フィルムJS1000XLを使用した。

【0125】

例10~例14

PD1の代わりに表2に示す顔料分散液を使用し、WA1の代わりにWA2を使用した以外は、例1と同様の手順で例10~例14の装飾フィルムを作製した。

【0126】

例15及び例16

(透明接着層の作製)

粘着性ポリマー2 (ADH2) と分散剤1 (D1) とを混合した。ADH2及びD1の質量比は、固形分を基準として100:15であった。得られた混合物に架橋剤2 (CL2) を混合して、透明接着剤1 (CA1) を調製した。ADH2とCL2の質量比は、固形分を基準として100:0.2であった。CA1の固形分は約50質量%であった。

【0127】

ナイフコーターを用いてシリコーン被覆ポリエチレンラミネート紙ライナーの上にCA1を塗布し、95 で5分間乾燥して、厚さ30 μmの透明接着層を形成した。

【0128】

(装飾フィルムの作製)

PD1の代わりに表2に示す顔料分散液を使用し、WA1の代わりにCA1を使用した以外は、例1と同様の手順で例15及び例16の装飾フィルムを作製した。

【0129】

例17

(着色ポリウレタン層の作製)

透明表面層FL3としてポリウレタン5 (PU) を使用した。PD1の代わりにPD5

10

20

30

40

50

を用い、F L 1の代わりにF L 3を用いた以外は、例 1と同様の手順で着色ポリウレタン層を形成した。

【0130】

(白色接着層の作製)

白色顔料(W P 1、T i - P u r e (登録商標) R 9 6 0、T h e C h e m o u r s C o m p a n y (米国デラウェア州ウィルミントン))、分散剤1(D 1)及びメチルエチルケトン(M E K)を含むプレミックスを調製した。W P 1とD 1の質量比は、固形分を基準として5 : 1であった。プレミックスの固形分は約66質量%であった。

【0131】

プレミックスと粘着性ポリマー2(A D H 2)とを混合した。A D H 2、W P 1及びD 1の質量比は、固形分を基準として100 : 50 : 10であった。得られた混合物に架橋剤2(C L 2)を混合して、白色接着剤3(W A 3)を調製した。A D H 2とC L 2の質量比は、固形分を基準として100 : 0.23であった。W A 3の固形分は約58質量%であった。

【0132】

ナイフコーターを用いてシリコン被覆ポリエチレンラミネート紙ライナーの上にW A 3を塗布し、95で5分間乾燥して、厚さ30μmの白色接着層を形成した。

【0133】

(装飾フィルムの作製)

着色ポリウレタン層の上に白色接着層を積層し、支持フィルムを除去して、例 17の装飾フィルムを作製した。

【0134】

参考例 1

3 M (登録商標) S c o t c h g a r d (登録商標) ペイントプロテクションフィルム プロシリーズ S G H 6 P R O 4 を使用した。

【0135】

参考例 2

3 M (登録商標) ハイプロテクションフィルム S J 6 5 9 5 J P を使用した。

【0136】

比較例 3

P V C 系の 3 M (登録商標) S c o t c h c a l (登録商標) フィルム J S 1 2 3 6 X L を使用した。

【0137】

比較例 4

P V C 系の 3 M (登録商標) S c o t c h c a l (登録商標) フィルム J S 6 2 1 7 X L を使用した。

【0138】

降伏強度及び破断強度

装飾フィルムを幅25mm、長さ150mmに切断して試験片を作製した。20における降伏点及び破断点での引張強度を引張試験機(テンシロン万能試験機、型番: R T C - 1 2 1 0 A、株式会社エー・アンド・デイ(日本国東京都豊島区))を用いて、20、掴み間隔100mm、引張速度300mm/分の条件で測定した。

【0139】

伸び

装飾フィルムを幅25mm、長さ150mmに切断して試験片を作製した。20における伸びを引張試験機(テンシロン万能試験機、型番: R T C - 1 2 1 0 A、株式会社エー・アンド・デイ(日本国東京都豊島区))を用いて、20、掴み間隔100mm、引張速度300mm/分の条件で測定した。伸びは以下の式で定義される。

伸び(%) = (試験後の試験片の長さ - 試験前の試験片の長さ) / 試験前の試験片の長さ

【0140】

10

20

30

40

50

2%引張強度

装飾フィルムを幅25mm、長さ150mmに切断して試験片を作製した。20 における2%伸びの時点での引張強度を引張試験機（テンシロン万能試験機、型番：RTC-1210A、株式会社エー・アンド・デイ（日本国東京都豊島区））を用いて、20、掴み間隔100mm、引張速度300mm/分の条件で測定した。

【0141】

接着力1

装飾フィルムを幅25mm、長さ150mmに切断して試験片を作製した。試験片をメラミン塗装パネル（株式会社パルテック（日本国神奈川県平塚市））の上に20でローラーを用いて貼り付けた。貼り付け方法はJIS Z 0237:2009に準拠した。試験片を20で48時間放置した。引張試験機（テンシロン万能試験機、型番：RTC-1210A、株式会社エー・アンド・デイ（日本国東京都豊島区））を用いて20、300mm/分の剥離速度で180度剥離を行ったときの接着力を測定した。

10

【0142】

接着力2

装飾フィルムを幅25mm、長さ150mmに切断して試験片を作製した。試験片をメラミン塗装パネル（株式会社パルテック（日本国神奈川県平塚市））の上に20でローラーを用いて貼り付けた。貼り付け方法はJIS Z 0237:2009に準拠した。試験片を65に設定したオープン内で7日間放置した。引張試験機（テンシロン万能試験機、型番：RTC-1210A、株式会社エー・アンド・デイ（日本国東京都豊島区））を用いて20、300mm/分の剥離速度で180度剥離を行ったときの接着力を測定した。

20

【0143】

除去性

装飾フィルムを幅25mm、長さ150mmに切断して試験片を作製した。試験片をメラミン塗装パネル（株式会社パルテック（日本国神奈川県平塚市））の上に20でローラーを用いて貼り付けた。試験片を65に設定したオープン内で7日間放置した。引張試験機（テンシロン万能試験機、型番：RTC-1210A、株式会社エー・アンド・デイ（日本国東京都豊島区））を用いて20、300mm/分の剥離速度で180度剥離を行った。接着剤の残渣がメラミン塗装パネルの上に観察されなかったものをAと評価した。接着剤の残渣がメラミン塗装パネルの上に部分的に観察されたものをBと評価した。接着剤の残渣がメラミン塗装パネルの全面で観察されたものをCと評価した。

30

【0144】

熱収縮性

装飾フィルムを幅50mm、長さ100mmに切断して試験片を作製した。23の環境下で試験片をA5052Pアルミニウムパネル（株式会社パルテック（日本国神奈川県平塚市））の上にローラーで貼り付けて、23の環境下、24時間放置した。試験片にカッターで十字に切り込みを入れた。その後、試験片を65で48時間加熱した。加熱エージング後、顕微鏡でフィルムの収縮量（mm）を測定し、最大値を記録した。

【0145】

不燃性試験

亜鉛メッキ鋼板（厚さ0.27mm）上に装飾フィルムを貼り付けた。ISO5660-1コーンカロリメータ発熱性試験に準拠して試験を行った。パラメータとして発熱速度（kW/m²）及び総発熱量（MJ/m²）をコーンカロリメータ（株式会社東洋精機製作所製）を用いて測定した。加熱開始後20分間の総発熱量が8MJ/m²以下でありかつ200kW/m²を超える発熱速度を示した時間が合計で10秒以下である場合を合格、それ以外の場合を不合格と判定した。

40

【0146】

例1～例16及び比較例1～比較例2の詳細及び評価結果を表2に、例17、参考例1～参考例2及び比較例3～比較例4の詳細及び評価結果を表3にそれぞれ示す。

50

【 0 1 4 7 】
【 表 2 - 1 】

表2

	色	透明表面層		着色ポリウレタン層		接着層		装飾フィルム 厚さ (μm)
		種類	厚さ (μm)	顔料分散液 種類	質量部 [*]	種類	厚さ (μm)	
例1	白	FL1	30	PD1	10	WA1	30	77
例2	赤	FL1	30	PD2	10	WA1	30	75
例3	赤	FL1	30	PD3	10	WA1	30	74
例4	白	FL1	30	PD4	10	WA1	30	77
例5	赤	FL1	30	PD5	10	WA1	30	75
例6	黒	FL1	30	PD6	10	WA1	30	74
例7	白	FL2	30	PD4	10	WA2	30	82
例8	赤	FL2	30	PD5	10	WA2	30	82
例9	黒	FL2	30	PD6	10	WA2	30	83
比較例1	赤	-	-	-	-	-	-	83
比較例2	白	-	-	-	-	-	-	83
例10	白	FL1	30	PD7	10	WA2	30	80
例11	赤	FL1	30	PD8	10	WA2	30	75
例12	白	FL1	30	PD9	10	WA2	30	77
例13	赤	FL1	30	PD10	10	WA2	30	81
例14	オレンジ	FL1	30	PD11	10	WA2	30	80
例15	赤	FL1	30	PD8	2	CA1	30	75
例16	赤	FL1	30	PD10	2	CA1	30	78

*) 固形分基準でブレミックス100質量部に対する値

10

20

30

40

50

【 表 2 - 2 】

(表2の続き)

	降伏強度 (N/25mm)	破断強度 (N/25mm)	伸び (%)	2%引張強度 (N/25mm)	接着力1 (N/25mm)	接着力2 (N/25mm)	除去性	熱収縮性	不燃性
例1	47	48	83	24	5	16	A	0.14	合格
例2	46	59	143	22	5	15	A	0.12	合格
例3	46	49	92	23	5	15	A	0.12	合格
例4	46	59	143	24	5	15	A	0.12	合格
例5	43	48	116	23	4	14	A	0.11	合格
例6	24	47	88	23	4	15	A	0.11	合格
例7	19	40	116	9	12	25	A	0.22	合格
例8	17	50	185	8	10	25	A	0.20	合格
例9	18	67	225	9	9	24	A	0.22	合格
比較例1	30	44	222	19	29	34	B	0.60	合格
比較例2	45	38	13	31	23	28	B	0.24	合格
例10	42	48	135	22	10	26	A	0.20	合格
例11	41	51	141	21	10	24	A	0.18	合格
例12	40	53	152	21	9	21	A	0.18	合格
例13	44	53	140	22	10	25	A	0.21	合格
例14	43	50	134	21	7	22	A	0.20	合格
例15	41	42	120	17	ND	ND	ND	ND	合格
例16	43	51	137	20	ND	ND	ND	ND	合格

【 0 1 4 8 】

10

20

30

40

50

【表 3 - 1】

表3

	色	透明表面層		着色ポリウレタン層			接着層		装飾フィルム 厚さ (μm)
		種類	厚さ (μm)	顔料分散液		厚さ (μm)	種類	厚さ (μm)	
				種類	質量部 [*]				
例17	赤	FL3	150	PD5	10	17	WA3	30	197
参考例1	透明	-	-	-	-	-	-	-	200
参考例2	透明	-	-	-	-	-	-	-	200
比較例3	赤	-	-	-	-	-	-	-	83
比較例4	赤	-	-	-	-	-	-	-	113

*) 固形分基準でプレミックス100質量部に対する値

10

【表 3 - 2】

(表3の続き)

	破断強度 (N/25mm)	伸び (%)	2%引張強度 (N/25mm)	接着力1 (N/25mm)	接着力2 (N/25mm)	除去性	熱収縮性
例17	>141	>300	3	8	23	B	0.08
参考例1	83	226	8	13	32	A	0.14
参考例2	>74	>300	7	18	32	B	0.13
比較例3	39	189	24	31	34	C	0.68
比較例4	60	205	32	29	29	C	0.20

20

【 0 1 4 9 】

本発明の基本的な原理から逸脱することなく、上記の実施態様及び実施例が様々に変更可能であることは当業者に明らかである。また、本発明の様々な改良及び変更が本発明の趣旨及び範囲から逸脱せずに実施できることは当業者には明らかである。本開示の実施態様の一部を以下に記載する。

〔態様 1〕

透明表面層と、着色ポリウレタン層と、接着層とを含む装飾フィルムであって、前記着色ポリウレタン層は、水系ポリエーテル系ポリウレタンと、顔料とを含み、前記透明表面層と前記着色ポリウレタン層とが互いに隣接して配置されている装飾フィルム。

30

〔態様 2〕

前記透明表面層がポリウレタンを含む、態様 1 に記載の装飾フィルム。

〔態様 3〕

前記透明表面層に含まれる前記ポリウレタンが、ポリカーボネート系ポリウレタンである、態様 2 に記載の装飾フィルム。

〔態様 4〕

2%引張強度が2N/25mm以上であり、かつ伸びが30%以上である、態様 3 に記載の装飾フィルム。

40

〔態様 5〕

前記透明表面層に含まれる前記ポリウレタンが、無黄変性熱可塑性ポリウレタンエラストマーである、態様 2 に記載の装飾フィルム。

〔態様 6〕

2%引張強度が20N/25mm以下であり、かつ伸びが120%以上である、態様 5 に記載の装飾フィルム。

〔態様 7〕

前記着色ポリウレタン層が、水系ポリエステル系ポリウレタン及びポリアクリレートを含み、態様 1 ~ 6 のいずれか一態様に記載の装飾フィルム。

50

[態様 8]

前記着色ポリウレタン層に含まれる前記顔料が酸化チタンを含む、態様 1 ~ 7 のいずれか一態様に記載の装飾フィルム。

[態様 9]

ISO 5660 - 1 コーンカロリメータ発熱性試験に準拠して測定される加熱開始後 20 分間の総発熱量が 8 MJ / m² 以下である、態様 1 ~ 8 のいずれか一態様に記載の装飾フィルム。

[態様 10]

前記接着層が、カルボキシ基含有(メタ)アクリル系ポリマーと、アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーと、5 質量% ~ 50 質量%の酸化チタンとを含む、態様 1 ~ 9 の

10

【 符号の説明 】

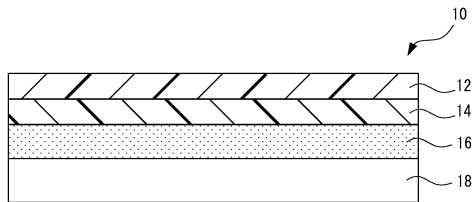
【 0150 】

- 10 装飾フィルム
- 12 透明表面層
- 14 着色ポリウレタン層
- 16 接着層
- 18 剥離ライナー

【 図面 】

【 図 1 】

図1



【 図 2 】

20

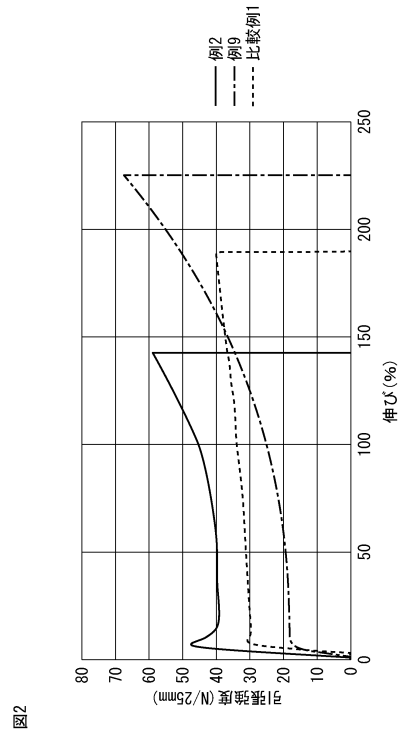


図2

30

40

【 図 3 】

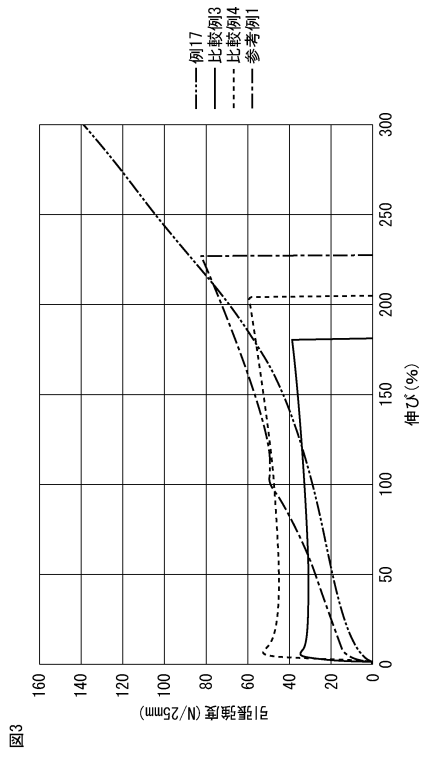


図3

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(74)代理人 100202418

弁理士 河原 肇

(72)発明者 阿部 秀俊

山形県東根市大字若木5500番地 スリーエム ジャパン プロダクツ株式会社内

Fターム(参考) 4F100 AA21B AA21C AK25B AK25C AK45 AK45A AK51 AK51A AK51B AK54B
AL06C AL09A AR00A BA03 BA07 CA13B CB00 CB00C EH46 GB31 GB90
HB00B JA03 JB16A JJ07 JK02 JK02A JK02B JK02C JK06 JK08 JK08A
JK08B JK08C JL10 JL10B JL11 JN01A YY00A YY00B YY00C