

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02015/041175

発行日 平成29年3月2日 (2017.3.2)

(43) 国際公開日 平成27年3月26日 (2015.3.26)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード (参考)
B 3 2 B 27/00 (2006.01) B 3 2 B 27/00 A 4 F 1 0 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 68 頁)

<p>出願番号 特願2014-547194 (P2014-547194)</p> <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP2014/074266</p> <p>(22) 国際出願日 平成26年9月12日 (2014.9.12)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願2013-195393 (P2013-195393)</p> <p>(32) 優先日 平成25年9月20日 (2013.9.20)</p> <p>(33) 優先権主張国 日本国 (JP)</p>	<p>(71) 出願人 000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号</p> <p>(72) 発明者 石田 康之 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内</p> <p>(72) 発明者 三羽 規文 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内</p> <p>(72) 発明者 高田 育 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内</p> <p>Fターム(参考) 4F100 AK80B AT00A BA02 BA07 BA10A BA10B JK07B JK08B JK09 JL01 JL06</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	---

(54) 【発明の名称】 積層フィルム

(57) 【要約】

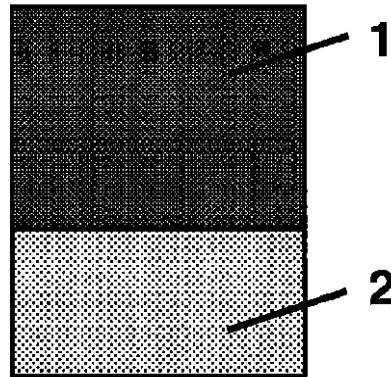
成型性、自己修復性、耐指紋性、耐染料移行性を満足する積層フィルムを提供する。

支持基材上に表面層を有する積層フィルムにおいて前記表面層を構成する樹脂が、以下の(1)から(3)を有することを特徴とする積層フィルム。

(1) (ポリ)ブタジエンセグメント、および/または(ポリ)イソプレンセグメント

(2) トリシクロデシルセグメント、ジシクロペンタジニルセグメントおよびイソポニルセグメントからなる群より選ばれる少なくとも一つを含むセグメント

(3) フッ素化合物セグメント、(ポリ)シロキサンセグメントおよび(ポリ)ジメチルシロキサンセグメントからなる群より選ばれる少なくとも一つを含むセグメント



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持基材上に表面層を有する積層フィルムにおいて、前記表面層を構成する樹脂が、以下の(1)から(3)を有することを特徴とする、積層フィルム。

(1) (ポリ)ブタジエンセグメントおよび/または(ポリ)イソプレンセグメント

(2) トリシクロデシルセグメント、ジシクロペンタジニルセグメントおよびイソボニルセグメントからなる群より選ばれる少なくとも一つを含むセグメント

(3) フッ素化合物セグメント、(ポリ)シロキサンセグメントおよび(ポリ)ジメチルシロキサンセグメントからなる群より選ばれる少なくとも一つを含むセグメント

【請求項 2】

前記表面層側から測定したとき、以下の条件 1 を満たすことを特徴とする、請求項 1 に記載の積層フィルム。

条件 1 : 最大荷重 0 . 5 m N、保持時間 1 0 秒条件での微小硬度計を用いた負荷 - 除荷試験法における、厚み方向の最大変位量が 1 . 2 0 μ m 以上、厚み方向の残存変位量が 1 . 0 0 μ m 以下

【請求項 3】

前記表面層が以下の条件 2 および条件 3 を満たすことを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の積層フィルム。

条件 2 : 引張試験法における、前記表面層の 2 5 での破断伸度が 1 2 0 % 以上

条件 3 : 変形量 1 2 0 % での引張試験法における、前記表面層の 2 5 での弾性復元率が 8 0 % 以上

【請求項 4】

前記表面層が少なくとも 2 つの層で形成され、支持基材から最も離れた層(以下、第 1 層とする)を構成する樹脂が前記(1)から(3)を有し、前記第 1 層に隣接して支持基材側にある層(以下、第 2 層とする)を構成する樹脂が、以下の(4)および(5)を有することを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の積層フィルム。

(4) (ポリ)カプロラクトンセグメント、(ポリ)カーボネートセグメントおよび(ポリ)アルキレングリコールセグメントからなる群より選ばれる少なくとも一つを含むセグメント

(5) ウレタン結合

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は成型材料に求められる成型性と耐擦傷性の両立に加えて、耐指紋性と耐染料移行性に優れた積層フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

加飾成型などに用いられる成型材料では、成型時の傷防止や成型後の物品使用過程での傷を防止するために表面硬化層が設けられる。しかしながら表面硬化層は、成型に追従する伸びが不足するため、成型時にクラックが発生したり、極端な場合にはフィルムが破断したり、表面硬化層が剥離したりするために、一般的には成型後に表面硬化層を形成したり、セミ硬化状態で成型した後、加熱や活性線照射などで完全硬化させるなどの手段が適用されている。しかしながら成型後の物品は 3 次元に加工されているため、後加工で表面硬化層を設けるのは非常に困難であり、またセミ硬化状態で成型する場合には、成型条件によっては金型の汚れを誘発する場合がある。以上の点より成型に追従する耐擦傷性材料が囑望され、軽度の傷を自身の弾性回復範囲の変形により自己修復できる「自己修復材料」が注目されており、特許文献 1 および 2 が提案されている。

【0003】

また、成型体表面の表面状態として、いわゆるハードコート材料の硬く、冷たい、滑り

10

20

30

40

50

易い表面に対し、いわゆる「ソフトタッチ」な表面を備えた樹脂成型品を製造するためのフィルムインサート成型用ソフトタッチフィルム成型体として、特許文献3が提案されている。

【0004】

一方で、タッチパネルの表面など、これらの成型体を日常生活で表面に人の指が触れる用途で用いる場合、指紋（ここで指紋とは、指先の皮膚にある汗腺の開口部が隆起した線（隆線）によりできる紋様、および前記紋様が物体の表面に付着した跡をいう）が視認され、さらにそれを容易に拭き取ることができないと見た目が汚れたような不快な印象を与え、という問題があり、特に自己修復材料にて上記の問題点を解決するため防汚性を付与したものが、特許文献4に提案されている。

10

【0005】

さらに、一般的な軟質樹脂からなるシートが、ジーンズ（デニム生地）や衣料または染料を含有する天然皮革、合成皮革が接すると、当該シートの表面にこれらの染料が移行する問題があり、これに対する耐性（以降、これを耐染料移行性という）を付与する方法として、特許文献5の材料が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】国際公開第2011/136042号

【特許文献2】特開平11-228905号公報

【特許文献3】特開2013-35258号公報

【特許文献4】特開2012-196868号公報

【特許文献5】特開2008-62408号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

前述の自己修復材料として提案されている特許文献1、特許文献2、およびソフトタッチフィルム成型体として提案されている特許文献3の技術については、本発明者らが確認したところ、成型性と自己修復性、もしくはソフトタッチ性は認められるものの、耐指紋性、耐染料移行性がハードコート材料に比べて大幅に劣るものであった。

30

【0008】

また、前述の特許文献4の技術について、本発明者らが様々な条件にて耐指紋性を確認したところ、記載の材料、および塗膜物性を記載の範囲にすることは、指紋を目立たなくする、もしくは指紋を拭き取りやすい効果はある程度認められたが、耐染料移行性は得られなかった。

【0009】

さらに、前述の特許文献5に記載の手法は耐染料移行性については有効であったが、成型性や自己修復性を示すものでなく、また前述の特許文献1から4の技術と組み合わせることが不可能であり、自己修復性と両立しないことがわかった。

【0010】

そこで、本発明が解決しようとする課題は、成型材料に求められる成型性と自己修復性による耐擦傷性の両立に加えて、耐指紋性、耐染料移行性を満足する積層フィルムを提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を解決するために本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、以下の発明を完成させた。すなわち、本発明は以下の通りである。

1) 支持基材上に表面層を有する積層フィルムにおいて、前記表面層を構成する樹脂が、以下の(1)から(3)を有することを特徴とする、積層フィルム。

(1) (ポリ)ブタジエンセグメントおよび/または(ポリ)イソプレンセグメント

50

(2) トリシクロデシルセグメント、ジシクロペンタジニルセグメントおよびイソボニルセグメントからなる群より選ばれる少なくとも一つを含むセグメント

(3) フッ素化合物セグメント、(ポリ)シロキサンセグメントおよび(ポリ)ジメチルシロキサンセグメントからなる群より選ばれる少なくとも一つを含むセグメント

2) 前記表面層側から測定したとき、以下の条件1を満たすことを特徴とする、1)に記載の積層フィルム。

条件1: 最大荷重0.5 mN、保持時間10秒条件での微小硬度計を用いた負荷-除荷試験法における、厚み方向の最大変位量が1.20 μm以上、厚み方向の残存変位量が1.00 μm以下

3) 前記表面層が以下の条件2および条件3を満たすことを特徴とする、1)または2)に記載の積層フィルム。

条件2: 引張試験法における、前記表面層の25%での破断伸度が120%以上

条件3: 変形量120%での引張試験法における、前記表面層の25%での弾性復元率が80%以上

4) 前記表面層が少なくとも2つの層で形成され、支持基材から最も離れた層(以下、第1層とする)を構成する樹脂が前記(1)から(3)を有し、前記第1層に隣接して支持基材側にある層(以下、第2層とする)を構成する樹脂が、以下の(4)および(5)を有することを特徴とする、1)から3)のいずれかに記載の積層フィルム。

(4) (ポリ)カプロラクトンセグメント、(ポリ)カーボネートセグメントおよび(ポリ)アルキレングリコールセグメントからなる群より選ばれる少なくとも一つを含むセグメント

(5) ウレタン結合

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、成型性、自己修復性、耐指紋性、耐染料移行性を満足する積層フィルムを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】表面層が1層で構成される場合の例である。

【図2】表面層が2層で構成される場合の例である。第1層を構成する樹脂が後述の(1)~(3)を有する樹脂、第2層を構成する樹脂が後述の(4)~(5)を有する樹脂を含む。

【図3】表面層が2層で構成される場合の例である。第1層を構成する樹脂が後述の(4)~(5)を有する樹脂、第2層を構成する樹脂が後述の(1)~(3)を有する樹脂を含む。

【図4】負荷-除荷試験法で得られるデータの一例である。

【図5】引張試験法で得られるデータの一例である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明者らは上記課題、すなわち成型性、自己修復性、耐指紋性、耐染料移行性を満足するには、本発明の積層フィルムが、特定の材料、層構成、および物性を有することが有効であることを見出した。それらは以下の通りである。

【0015】

まず本発明の積層フィルムは、図1のように、支持基材2上に表面層1を有する積層フィルムにおいて、前記表面層を構成する樹脂が以下の(1)から(3)を有することが好ましい。

(1) (ポリ)ブタジエンセグメントおよび/または(ポリ)イソプレンセグメント

(2) トリシクロデシルセグメント、ジシクロペンタジニルセグメントおよびイソボニルセグメントからなる群より選ばれる少なくとも一つを含むセグメント

(3) フッ素化合物セグメント、(ポリ)シロキサンセグメントおよび(ポリ)ジメチル

10

20

30

40

50

シロキサンセグメントからなる群より選ばれる少なくとも一つを含むセグメント。

【0016】

ここで表面層の構成や製造方法の詳細については後述する。さらに前記樹脂とは高分子化合物を含む物質を指し、その範囲はポリマーからオリゴマーまでの範囲を含む。

【0017】

また表面層を構成する樹脂が含む各セグメントについては、TOF-SIMS、FT-IR等により確認することができる。

【0018】

前記(1)に記載の(ポリ)ブタジエンセグメントは1,3-ブタジエンの重合体で、化学式1、化学式2、化学式3で示される1,2-ポリブタジエン、trans-1,4-ブタジエン、cis-1,4-ポリブタジエンのセグメント、もしくはその不飽和結合部に水素が付加したセグメント(以降、これを水素添加体と呼ぶ)、およびこれらの混合物を指す。ここで、(ポリ)ブタジエンには、ブタジエンの繰り返し単位が8~100である低分子量のもの(いわゆるオリゴマー)およびブタジエンの繰り返し単位が100を超える高分子量のもの(いわゆるポリマー)の両方が含まれる。

10

【0019】

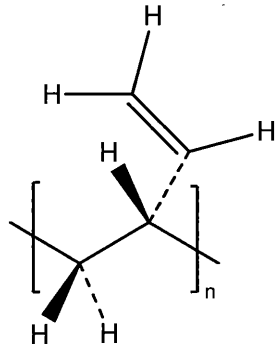
(ポリ)イソプレンセグメントは、1,3-イソプレンの重合体で、化学式4、化学式5で示されるcis-1,4-ポリイソプレン、trans-1,4-イソプレンセグメント、もしくはその水素添加体、およびこれらの共重合体、混合物を指す。ここで、(ポリ)イソプレンには、イソプレンの繰り返し単位が40~100である低分子量のもの(いわゆるオリゴマー)およびイソプレンの繰り返し単位が100を超える高分子量のもの(いわゆるポリマー)の両方が含まれる。

20

【0020】

【化1】

【化1】



…化学式1

30

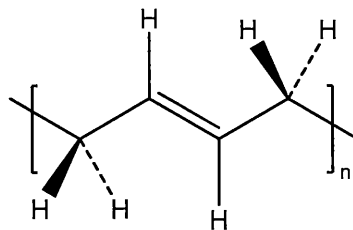
【0021】

nは8から370の整数である。

【0022】

【化2】

【化2】



…化学式2

40

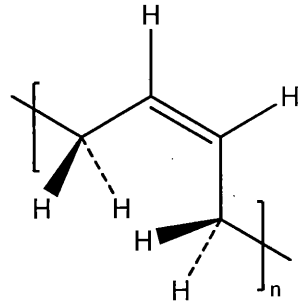
【0023】

nは8から370の整数である。

【0024】

【化3】

【化3】



…化学式3

10

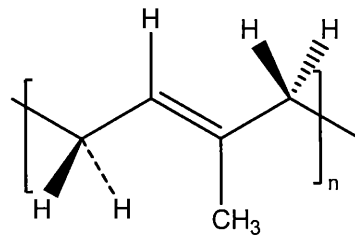
【0025】

nは8から370の整数である。

【0026】

【化4】

【化4】



…化学式4

20

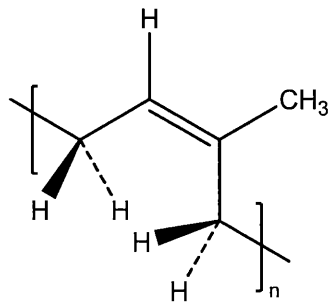
【0027】

nは40から400の整数である。

【0028】

【化5】

【化5】



…化学式5

30

【0029】

nは40から400の整数である。

【0030】

前記(ポリ)ブタジエンセグメント、(ポリ)イソプレンセグメントの詳細については後述するが、前記表面層を構成する樹脂がこれらのセグメントを有することで、表面層に柔軟性を付与して、自己修復性に基づく耐傷性と成型性を両立する共に、従来技術のような易染着性部位を含まない炭化水素骨格により、優れた耐染料移行性を示す。さらに好ましくは、表面層を構成する樹脂が(ポリ)ブタジエンセグメントおよび/または(ポリ)イソプレンセグメントの水素添加体を含む樹脂であることが耐染料移行性と耐候性の面からより好ましい。

40

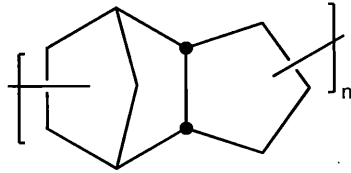
【0031】

前記(2)に記載のトリシクロデシルセグメントとは化学式6で、ジシクロペンタジニルセグメントは化学式7で、イソボニルセグメントは化学式8で示されるセグメントを指す。

【0032】

【化6】

【化6】



…化学式6

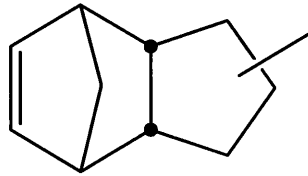
【0033】

nは1から50の整数である。

【0034】

【化7】

【化7】

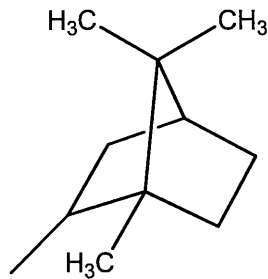


…化学式7

【0035】

【化8】

【化8】



…化学式8

【0036】

前記トリシクロデシルセグメント、ジシクロペンタジニルセグメント、イソボニルセグメントの詳細については後述するが、前記表面層を構成する樹脂がこれらの群より選ばれる少なくとも一つのセグメントを有することで、表面層の強靭性を向上させると共に、前記(1)と組み合わせることにより自己修復性を向上させることができる。さらにトリシクロデシルセグメントを含むことが塗膜の強靭性の面からより好ましい。

【0037】

前記(3)に記載のフッ素化合物セグメント(含フッ素セグメント)は、フルオロアルキル基、フルオロオキシアルキル基、フルオロアルケニル基、フルオロアルカンジイル基およびフルオロオキシアルカンジイル基からなる群より選ばれる少なくとも一つを含むセグメントを指し、さらに好ましくは前記フッ素化合物セグメントが、フルオロポリエーテルセグメントである。前記フルオロポリエーテルセグメントとは、フルオロアルキル基、オキシフルオロアルキル基、オキシフルオロアルカンジイル基などからなるセグメントで、化学式(9)、(10)に代表される構造である。

【0038】

10

20

30

40

【化9】

【化9】



【0039】

10

20

30

40

【化10】

…化学式10

10

20

30

40

【化10】



【0040】

ここで、 n_1 は1～3の整数、 $n_2 \sim n_5$ は1または2の整数、 k 、 m 、 p 、 s は0以上の整数でかつ $p + s$ は1以上である。好ましくは、 n_1 は2以上、 $n_2 \sim n_5$ は1または2の整数であり、より好ましくは、 n_1 は3、 n_2 と n_4 は2、 n_3 と n_5 は1または2の整数である。

【0041】

前記フルオロポリエーテルセグメントの詳細については後述するが、表面層を構成する樹脂がこれらを含むことにより最表面に低表面エネルギーを示す分子を高密度に存在させ

50

ることができる。

【0042】

このフルオロポリエーテルセグメントの鎖長には好ましい範囲があり、炭素数は4以上12以下が好ましく、4以上10以下がより好ましく、6以上8以下が特に好ましい。炭素数が、3以下では表面エネルギーが十分に低下しないため撥油性が低下する場合があります、13以上では溶媒への溶解性が低下するため、表面層の品位が低下する場合がある。

【0043】

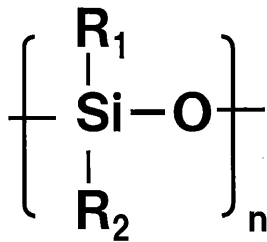
前記(3)の(ポリ)シロキサンセグメントは化学式11で、(ポリ)ジメチルシロキサンセグメントは化学式12で示されるセグメントを指す。ここで、(ポリ)シロキサンには、シロキサンの繰り返し単位が100程度である低分子量のもの(いわゆるオリゴマー)およびシロキサンの繰り返し単位が100を超える高分子量のもの(いわゆるポリマー)の両方が含まれる。同様に、(ポリ)ジメチルシロキサンには、ジメチルシロキサンの繰り返し単位が10~100である低分子量のもの(いわゆるオリゴマー)およびジメチルシロキサンの繰り返し単位が100を超える高分子量のもの(いわゆるポリマー)の両方が含まれる。

10

【0044】

【化11】

【化11】



…化学式11

20

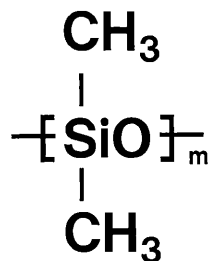
【0045】

R_1 、 R_2 は、水酸基または炭素数1~8のアルキル基のいずれかであり、 n は100~300の整数である。

【0046】

【化12】

【化12】



…化学式12

30

【0047】

m は10~300の整数である。

40

【0048】

前記(ポリ)シロキサンセグメント、(ポリ)ジメチルシロキサンセグメントの詳細については後述するが、前記表面層を構成する樹脂がこれらのセグメントを有することで耐熱性、耐候性の向上や、表面層の潤滑性による耐擦傷性を向上することができる。より好ましくは化学式12で表される(ポリ)ジメチルシロキサンセグメントを含むことが潤滑性の面から好ましい。

【0049】

さらに、本発明者らは積層フィルムの表面層の粘弾性挙動に着目し、表面層の荷重に対する変位量と荷重解放後の変位量のある特定の組み合わせにすることが、成型性と自己修

50

復性の両立に有効であることを見出した。具体的には機械的特性として、微小硬度計を用いた負荷 - 除荷試験法において、厚み方向の最大変位量、残存変位量に着目し、この2つのパラメータを特定の範囲、すなわち積層フィルムを表面層側から測定したときに以下の条件1を満たすことが好ましい。

【0050】

条件1：最大荷重0.5 mN、保持時間10秒条件での微小硬度計を用いた負荷 - 除荷試験法における、厚み方向の最大変位量が1.20 μm以上、厚み方向の残存変位量が1.00 μm以下。

【0051】

ここで、微小硬度計を用いた負荷 - 除荷試験の詳細については後述するが、成型性と自己修復性の観点から、厚み方向の最大変位量は、より好ましくは1.50 μm以上であり、特に好ましくは1.80 μm以上である。これは、厚み方向の最大変位量は大きければ大きいほど好ましいが、あまりにも大きいと自己修復性が不完全となる場合があるため、上限値は3.00 μm程度と考えられ、一方で、厚み方向の最大変位量が1.20 μmより小さいと、成型性が低下する場合があるためである。

10

【0052】

また同様に、厚み方向の残存変位量は、より好ましくは0.8 μm以下であり、特に好ましくは0.6 μm以下である。これは、残存変位量は小さければ小さいほど好ましいが、一般的に自己修復材料は塑性変形するため、本測定方法においては残存変位量の下限は0.3 μm程度と考えられる。一方で厚み方向の残存変位量が1.00 μmより大きいと、表面層の自己修復後にも視認可能な傷が残る場合があるためである。

20

【0053】

加えて、前記積層フィルムにおいて、成型性と自己修復性の両立のため、以下の条件2および条件3を満たすことが好ましい。

条件2：引張試験法における、前記表面層の25 での破断伸度が120%以上

条件3：変形量120%での引張試験法における、前記表面層の25 での弾性復元率が80%以上。

【0054】

ここで引張試験法および弾性復元率の測定方法は後述するが、自己修復性および成型性の観点から、引張試験法における、前記表面層の25 での破断伸度は120%以上であることが好ましいが、150%以上がより好ましく、180%以上がさらに好ましい。なお、図5は引張試験法で得られるデータの一例である。

30

【0055】

これは破断伸度が大きいと、擦傷が発生したときや成型時による変形時に表面層の破壊が抑えられ、自己修復性や成型性が向上する。破断伸度は大きいほど好ましいが、自己修復材料は架橋ネットワークを有するため限界があり、上限値は500%程度と考えられる。一方で、破断伸度が120%よりも小さくなると、擦傷が発生したときや成型した際の変形時に表面層が破壊され、自己修復性および成型性が低下する場合がある。

【0056】

また同様に、変形量120%での引張試験法における、前記表面層の25 での弾性復元率は80%以上が好ましいが、85%以上がより好ましく、90%以上がさらに好ましい。

40

【0057】

これは、弾性復元率が高いと、擦傷が発生したときや成型時に変形したときに、材料が復元することで変形が回復するため、自己修復性が向上する。弾性復元率は高いほど好ましく、上限値は100%である。一方で、弾性復元率が80%よりも小さくなると、擦傷が発生したときや成型時に変形したときに、材料が復元せずに変形が残るため、自己修復性が低下する場合がある。

【0058】

これらの物性については、前記表面層を構成する樹脂が前記(1)から(3)のセグメ

50

ントを有し、その割合を適宜調整することにより達成することができる。

【0059】

また、前述のより好ましい範囲を満たすことで、本発明の課題を解決するためには、表面層が図2のように少なくとも2層以上から構成され、支持基材5から最も離れた層3（以下、第1層とする）を構成する樹脂が、前記（1）から（3）を有し、さらに前記第1層に隣接し、かつ第1層よりも支持基材側にある層4（以下、第2層とする）を構成する樹脂が、以下の（4）および（5）を有することが好ましい。

（4）（ポリ）カプロラクトンセグメント、（ポリ）カーボネートセグメントおよび（ポリ）アルキレングリコールセグメントからなる群より選ばれる少なくとも一つを含むセグメント

10

（5）ウレタン結合

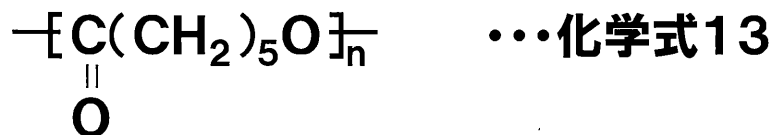
前記（4）の（ポリ）カプロラクトンセグメントとは化学式13で、（ポリ）アルキレングリコールセグメントとは化学式14で、（ポリ）カーボネートセグメントとは化学式15で示されるセグメントを指す。ここで、（ポリ）カプロラクトンには、カプロラクトンの繰り返し単位が1（モノマー）、2（ダイマー）、3（トライマー）のようなものや、カプロラクトンの繰り返し単位が35までのオリゴマーも含む。また、（ポリ）アルキレングリコールには、アルキレングリコールの繰り返し単位が2（ダイマー）、3（トライマー）のようなものや、アルキレングリコールの繰り返し単位が11までのオリゴマーも含む。さらに同様に、（ポリ）カーボネートには、カーボネートの繰り返し単位が2（ダイマー）、3（トライマー）のようなものや、カーボネートの繰り返し単位が16までのオリゴマーも含む。

20

【0060】

【化13】

【化13】



30

【0061】

nは1～35の整数である。

【0062】

【化14】

【化14】



40

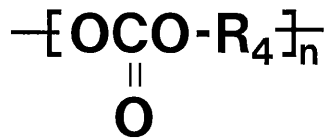
【0063】

nは2～4の整数、mは2～11の整数である。

【0064】

【化15】

【化15】



…化学式15

【0065】

nは2～16の整数である。

10

R₄は炭素数1～8までのアルキレン基またはシクロアルキレン基を指す。

【0066】

表面層を2層以上の層で構成することにより、表面層のバルクとしての機能である自己修復性による耐傷性、成型性の機能と、表面の機能が重視される防汚性、耐染料移行性の機能を別個に分担することにより、トレードオフを回避し、両者の機能をより高めることができる。

【0067】

前記(ポリ)カプロラクトンセグメント、(ポリ)カーボネートセグメント、および(ポリ)アルキレングリコールセグメントの詳細については後述するが、前記第2層を構成する樹脂がこれらのセグメントを有することで、表面層の柔軟性、自己修復性を向上させることができる。

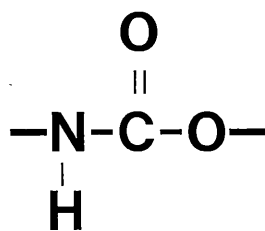
20

さらに、ここで前記(5)のウレタン結合とは、化学式16で示されるセグメントを指す。

【0068】

【化16】

【化16】



…化学式16

30

【0069】

前記ウレタン結合の詳細については後述するが、前記第2層を構成する樹脂がこの結合を有することで、表面層全体の強靭性を向上させることができる。以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

40

【0070】

〔積層フィルム、および表面層〕

本発明の積層フィルムは本発明の特性を示す表面層を有していれば平面状(フィルム、シート、プレート)、3次元形状(成型体)のいずれであってもよい。ここで、本発明における表面層とは、前記積層フィルムの表面から厚み方向(平面状の場合)または内部方向(3次元形状の場合)に向かい、厚み方向または内部方向に隣接する部位と元素組成、含有物の形状、物理特性が不連続な境界面を有することにより区別でき、かつ有限の厚さを有する部位を指す。より具体的には、前記積層フィルムを表面から厚み方向に各種組成/元素分析装置(IR、XPS、XRF、EDAX、SIMS等)、電子顕微鏡(透過型、走査型)または光学顕微鏡にて断面観察した際、前記不連続な境界面の有無により区別

50

される。

【0071】

また、その構成は前述の図1のように支持基材2上に表面層1が1層で形成された形であってもよく、2層以上の層で形成されていてもよい。

【0072】

表面層が複数の層で形成される場合、第1層を構成する樹脂が前記(1)から(3)を有し、前記第2層を構成する樹脂が前記(4)および(5)を有することが好ましく、図3のように第1層を構成する樹脂が前記(4)および(5)を有し、前記第2層を構成する樹脂が前記(1)から(3)を有するよりも好ましい。

【0073】

前記表面層は本発明の課題としている成型性、自己修復性、防汚性、耐染料移行性の他に、反射防止、帯電防止、防汚性、導電性、熱線反射、近赤外線吸収、電磁波遮蔽、易接着等の他の機能を有してもよい。

【0074】

前記表面層の厚みは特に限定はないが、5 μ m以上200 μ m以下が好ましく、10 μ m以上100 μ m以下がより好ましく、さらに、前記表面層が図2のように2層以上で形成される場合の各層の厚みにも特に限定はないが、第1層/第2層の厚みはそれぞれ、100nm以上200 μ m以下/5 μ m以上200 μ m以下が好ましく、200nm以上100 μ m以下/10 μ m以上100 μ m以下がより好ましい。

【0075】

[支持基材]

本発明の積層フィルムに用いられる支持基材を構成する樹脂は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれでもよく、ホモ樹脂(ホモポリマー)であってもよく、共重合樹脂または2種類以上の樹脂のブレンドであってもよい。より好ましくは、支持基材を構成する樹脂は、成型性が良好であるため、熱可塑性樹脂が好ましい。

【0076】

熱可塑性樹脂の例としては、ポリエチレン・ポリプロピレン・ポリスチレン・ポリメチルペンテンなどのポリオレフィン樹脂、脂環族ポリオレフィン樹脂、ナイロン6・ナイロン66などのポリアミド樹脂、アラミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、4フッ化エチレン樹脂・3フッ化エチレン樹脂・3フッ化塩化エチレン樹脂・4フッ化エチレン・6フッ化プロピレン共重合体・フッ化ビニリデン樹脂などのフッ素樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリグリコール酸樹脂、ポリ乳酸樹脂などを用いることができる。熱可塑性樹脂は、十分な延伸性と追従性を備える樹脂が好ましい。熱可塑性樹脂は、強度・耐熱性・透明性の観点から、特に、ポリエステル樹脂、もしくはポリカーボネート樹脂、メタクリル樹脂であることが好ましく、ポリエステル樹脂が特に好ましい。

【0077】

本発明におけるポリエステル樹脂とは、エステル結合を主鎖の主要な結合鎖とする高分子の総称であって、酸成分およびそのエステルとジオール成分の重縮合によって得られる。具体例としてはポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどを挙げることができる。またこれらに酸成分やジオール成分として他のジカルボン酸およびそのエステルやジオール成分を共重合したものであってもよい。これらの中で透明性、寸法安定性、耐熱性などの点でポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレートが特に好ましい。

【0078】

また、支持基材には、各種添加剤、例えば、酸化防止剤、帯電防止剤、結晶核剤、無機粒子、有機粒子、減粘剤、熱安定剤、滑剤、赤外線吸収剤、紫外線吸収剤、屈折率調整のためのドーブ剤などが添加されていてもよい。支持基材は、単層構成、積層構成のいずれ

10

20

30

40

50

であってもよい。

【0079】

支持基材の表面には、前記表面層を形成する前に各種の表面処理を施すことも可能である。表面処理の例としては、薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線照射処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理およびオゾン酸化処理が挙げられる。これらの中でもグロー放電処理、紫外線照射処理、コロナ放電処理および火焰処理が好ましく、グロー放電処理と紫外線処理がさらに好ましい。

【0080】

また、支持基材の表面には、本発明の表面層とは別に易接着層、帯電防止層、アンダーコート層、ハードコート層、紫外線吸収層などの機能性層をあらかじめ設けることも可能であり、易接着層を設けることが好ましい。

10

【0081】

[塗料組成物A、塗料組成物B]

本発明の積層フィルムは、前記支持基材上に後述する積層フィルムの製造方法を用い、塗料組成物を塗布、乾燥、硬化することで表面層を設けることができる。また、前記表面層が複数の層からなる場合にも、塗料組成物を逐次塗布、または同時塗布、またはそれらの組み合わせにより複数層からなる表面層を設けることができる。

【0082】

前記表面層が1層の場合の表面層を設けるための塗料組成物と、複数層の場合の第1層を設けるための塗料組成物(以降、これらを塗料組成物Aとする)は、前述の(1)から(3)のセグメントを含む樹脂もしくは塗布プロセス内でそれらを形成可能な材料(以降これを前駆体と呼ぶ)を含むことが好ましく、後述する積層フィルムの製造方法において、塗料組成物Aを用いることで、表面層が1層の場合の表面層と複数層の場合の第1層に含まれる樹脂がこれらのセグメントを有することができる。前記塗料組成物Aは上記樹脂もしくは前駆体の他に、溶媒や重合開始剤、硬化剤、架橋剤、ゲル化剤、触媒、レベリング剤、界面活性剤、帯電防止剤などの各種添加剤を含んでもよい。また塗料組成物A中に含まれる前記(1)、(2)、(3)の質量部は、 $(1)/(2)/(3) = 95/5/1 \sim 50/50/15$ が好ましく、 $(1)/(2)/(3) = 90/10/1 \sim 60/40/10$ がより好ましい。

20

30

【0083】

また、前記表面層が複数層の場合には、前記第2層を設けるための塗料組成物(以降、これを塗料組成物Bとする)は、前述の(4)(ポリ)カプロラクトンセグメント、(ポリ)カーボネートセグメントおよび(ポリ)アルキレングリコールセグメントからなる群より選ばれる少なくとも一つを含むセグメント、(5)ウレタン結合を含む樹脂、もしくは塗布プロセス内でそれらを形成可能な前駆体を含むことが好ましく、後述する積層フィルムの製造方法において、当該塗料組成物Bを用いることで、複数層の場合の前記第2層に含まれる樹脂がこれらのセグメントを有することができる。前記塗料組成物Bは塗料組成物Aと同様に各種添加剤を含んでもよい。また塗料組成物B中に含まれる(4)、(5)の質量部は、 $(4)/(5) = 95/5 \sim 50/50$ が好ましく、 $(4)/(5) = 90/10 \sim 70/30$ がより好ましい。

40

【0084】

[(ポリ)ブタジエンセグメント、(ポリ)イソプレンセグメント]

本発明の積層フィルムにおいて、表面層、もしくは表面層の第1層を構成する樹脂が(ポリ)ブタジエンセグメントおよび/または(ポリ)イソプレンセグメントを有することが好ましい。さらに、(ポリ)ブタジエンセグメントおよび/または(ポリ)イソプレンセグメントを含む樹脂、もしくは前記前駆体を含む塗料組成物Aを用いて表面層を形成することにより、表面層、もしくは表面層の第1層を構成する樹脂が(ポリ)ブタジエンセグメントおよび/または(ポリ)イソプレンセグメントを有することができる。

【0085】

50

この(ポリ)ブタジエンセグメント、(ポリ)イソプレンセグメントの構造については、前述の化学式1から化学式5で述べた通りであるが、その数平均分子量は500~20,000のものが好ましく、1,000~5,000のものがより好ましい。数平均分子量が500未満になると好適な柔軟性が得難くなる場合があり、また数平均分子量が20,000を超えると溶解性が低下する場合があるので、前記の程度のものが好適である。また、前記(ポリ)ブタジエンセグメント、(ポリ)イソプレンセグメント分子内に二重結合を有していても、分子内の二重結合を水添したものであってもよいが、分子内に二重結合が残っていると架橋反応を起こして柔軟性が低下する場合があるので、分子内の二重結合を水添された水添(ポリ)ブタジエンセグメントを含むことが好ましい。

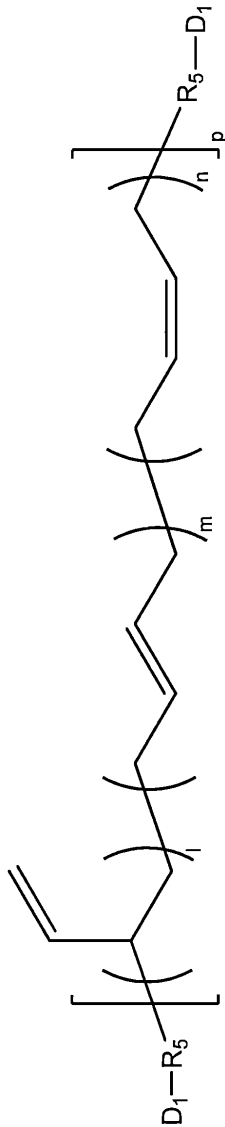
【0086】

前述の塗料組成物Aとして好ましい化合物は、(ポリ)ブタジエンセグメント、(ポリ)イソプレンセグメントを含む樹脂、または前駆体は化学式17、化学式18で示される化合物である。

【0087】

【化17】

…化学式17



10

20

30

40

【化17】

【0088】

ここで、 l 、 m 、および n は 0 以上の整数であり、 l 、 m 、および n の合計が 1 以上の整数であり、 p は 1 以上の整数であり、 R_5 はアルカンジイル基、アルカントリイル基、オキシャルカンジイル基、オキシャルカントリイル基、およびそれらから導出されるエステル構造、ウレタン構造、エーテル構造、トリアジン構造を示し、 D_1 は反応性部位を示す。

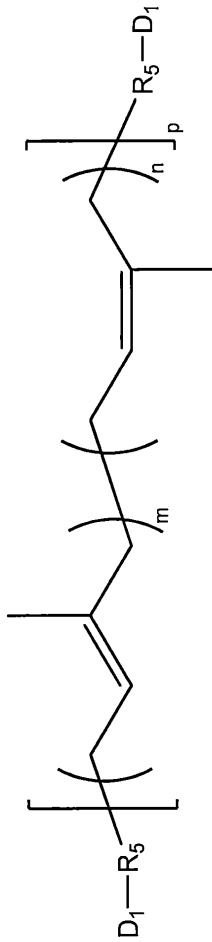
【0089】

50

【化18】

…化学式18

10



20

30

40

【化18】

【0090】

ここで、 m および n は0以上の整数であり、 m および n の合計が1以上の整数であり、 p は1以上の整数であり、 R_5 はアルカンジイル基、アルカントリイル基、オキシアルカンジイル基、オキシアルカントリイル基、およびそれらから導出されるエステル構造、ウレタン構造、エーテル構造、トリアジン構造を示し、 D_1 は反応性部位を示す。

【0091】

この反応性部位とは、熱または光などの外部エネルギーにより他の成分と反応する部位

50

を指す。このような反応性部位として、反応性の観点からアルコキシシリル基およびアルコキシシリル基が加水分解されたシラノール基や、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などが挙げられる。なかでも、反応性、ハンドリング性の観点から、水酸基、ビニル基、アリル基、アルコキシシリル基、シリルエーテル基あるいはシラノール基や、エポキシ基、アクリロイル(メタクリロイル)基が好ましい。

【0092】

より好ましくは、 R_5 がアルカンジイル基、またはウレタン結合、エステル構造で、 D_1 がアクリロイル(メタクリロイル)基または水酸基である。

【0093】

これらを用いることにより、表面層を構成する樹脂に(ポリ)ブタジエンセグメントおよび/または(ポリ)イソプレンセグメントを必要量導入できると共に、後述する表面層の製造方法において、適した粘度領域に合わせることができる。

【0094】

塗料組成物Aに好ましい(ポリ)ブタジエンセグメント、(ポリ)イソプレンセグメントを含む樹脂、または前駆体において、前述の化学式17、18で D_1 が水酸基の材料、すなわち(ポリ)ブタジエンポリオール、(ポリ)イソプレンポリオールの市販されている材料の例として、G-1000、G-2000、G-3000、GI-1000、GI-2000、GI-3000(日本曹達株式会社)、Poly Bd R-45HT R-15HT、Poly iP、エポール(出光興産株式会社)などを好適に挙げることができる。

【0095】

また、前述の化学式17、18で D_1 がアクリロイル(メタクリロイル)基の材料、すなわち(メタ)アクリル変性(ポリ)ブタジエン、(メタ)アクリル変性(ポリ)イソプレンの、市販されている材料の例として、BAC45、SPBDA-S30(大阪有機株式会社)、TEAI-1000、TE-2000、EMA-3000(日本曹達株式会社)、CN307(サートマー・ジャパン株式会社)、クラブレンUC203、UC102(クラレ株式会社)などを好適に挙げることができる。

【0096】

[トリシクロデシルセグメント、ジシクロペンタジニルセグメント、イソボニルセグメント]

本発明の積層フィルムにおいて、表面層、もしくは表面層の第1層を構成する樹脂がトリシクロデシルセグメント、ジシクロペンタジニルセグメントおよびイソボニルセグメントからなる群より選ばれる少なくとも一つを含むセグメントを有することが好ましい。

【0097】

さらに、トリシクロデシルセグメント、ジシクロペンタジニルセグメントおよびイソボニルセグメントからなる群より選ばれる少なくとも一つを含むセグメントを含む樹脂、もしくは前記前駆体を含む塗料組成物Aを用いて表面層を形成することにより、表面層、もしくは表面層の第1層を構成する樹脂がトリシクロデシルセグメント、ジシクロペンタジニルセグメントおよびイソボニルセグメントからなる群より選ばれる少なくとも一つを含むセグメントを有することができる。

【0098】

トリシクロデシルセグメント、ジシクロペンタジニルセグメント、イソボニルセグメントの構造については、前述の化学式6から8で述べた通りであるが、前述の塗料組成物Aとして好ましい化合物としては、トリシクロデシルセグメント、ジシクロペンタジニルセグメント、イソボニルセグメントを含む樹脂、または前駆体は化学式19、化学式20、化学式21で示される化合物である。

【0099】

10

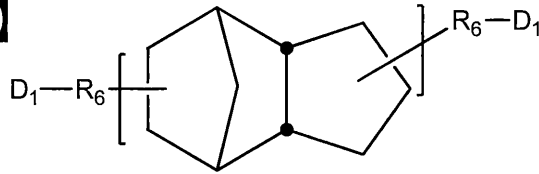
20

30

40

【化19】

【化19】

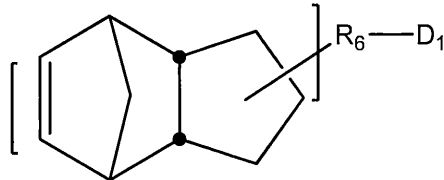


…化学式19

【0100】

【化20】

【化20】



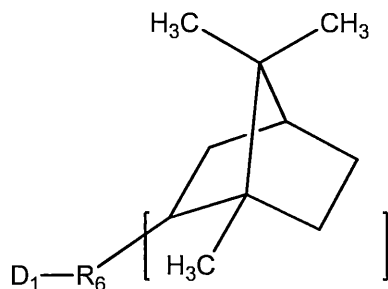
…化学式20

10

【0101】

【化21】

【化21】



…化学式21

20

【0102】

R₆ はアルカンジイル基、アルカントリイル基、オキシアルカンジイル基、オキシアルカントリイル基、およびそれらから導出されるエステル構造、ウレタン構造、エーテル構造、トリアジン構造を、D₁ は反応性部位を示す。

【0103】

この反応性部位とは、熱または光などの外部エネルギーにより他の成分と反応する部位を指す。このような反応性部位として、反応性の観点からアルコキシシリル基およびアルコキシシリル基が加水分解されたシラノール基や、カルボキシ基、水酸基、エポキシ基、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などが挙げられる。なかでも、反応性、ハンドリング性の観点から、ビニル基、アリル基、アルコキシシリル基、シリルエーテル基あるいはシラノール基や、エポキシ基、アクリロイル（メタクリロイル）基が好ましい。

30

【0104】

より好ましくは、R₆ がアルカンジイル基、またはウレタン結合、エステル構造で、D₁ がアクリロイル（メタクリロイル）基または水酸基である。

40

【0105】

前述の塗料組成物 A として好ましいトリシクロデシルセグメント含む樹脂、または前駆体として、前述の化学式 19 で D₁ がアクリロイル（メタクリロイル）基、すなわちトリシクロデシルセグメントを有する（メタ）アクリレートの市販されている材料の例としては I R R 2 1 4 - K（ダイセル・オルネクス株式会社）、S R 8 3 3 S（サートマー）、F A - 5 1 3 A S、F A - 5 1 3 M（日立化成株式会社）、A - D C P、D C P（新中村化学株式会社）、ライトアクリレート D C P - A（共栄社化学株式会社）などが挙げられる。

【0106】

また同様に、前述の化学式 20 で D₁ がジシクロペンタジニルセグメントを含む（メタ

50

) アクリレートの市販されている材料の例としては、FA-511AS、FA-512AS、FA-512M (日立化成株式会社) などが挙げられる。

【0107】

また同様に、前述の化学式21でD₁がイソボニルセグメントを含む(メタ)アクリレートの市販されている材料の例としては、ライトエステルIB-X、ライトアクリレートIB-XA (共栄社化学株式会社) などが挙げられる。

【0108】

[フッ素化合物セグメント、(ポリ)シロキサンセグメント、(ポリ)ジメチルシロキサンセグメント]

本発明の積層フィルムにおいて、表面層、もしくは表面層の第1層に含まれる樹脂が、フッ素化合物セグメント、(ポリ)シロキサンセグメントおよび(ポリ)ジメチルシロキサンセグメントからなる群より選ばれる少なくとも一つを含むセグメントを有していることが好ましい。

10

【0109】

さらに、フッ素化合物セグメント、(ポリ)シロキサンセグメントおよび(ポリ)ジメチルシロキサンセグメントからなる群より選ばれる少なくとも一つを含むセグメント含む樹脂、もしくは前駆体を含む塗料組成物Aを用いて表面層、もしくは表面層の第1層を形成することにより、表面層、もしくは表面層の第1層を構成する樹脂がこれらを有することができる。

【0110】

以下、これらフッ素化合物セグメント、(ポリ)シロキサンセグメント、(ポリ)ジメチルシロキサンセグメントについて説明する。

20

【0111】

まず、フッ素化合物セグメントは、フルオロアルキル基、フルオロオキシアルキル基、フルオロアルケニル基、フルオロアルカンジイル基およびフルオロオキシアルカンジイル基からなる群より選ばれる少なくとも一つを含むセグメントを指す。

【0112】

ここで、フルオロアルキル基、フルオロオキシアルキル基、フルオロアルケニル基、フルオロアルカンジイル基、フルオロオキシアルカンジイル基とはアルキル基、オキシアルキル基、アルケニル基、アルカンジイル基、オキシアルカンジイル基が持つ水素の一部、あるいは全てがフッ素に置き換わった置換基であり、いずれも主にフッ素原子と炭素原子から構成される置換基であり、構造中に分岐があってもよく、これらの部位を有する構造が複数連結したダイマー、トリマー、オリゴマー、ポリマー構造を形成していてもよい。

30

【0113】

また、前記フッ素化合物セグメントとしては、フルオロポリエーテルセグメントが好ましく、これはフルオロアルキル基、オキシフルオロアルキル基、オキシフルオロアルカンジイル基などからなる部位で、より好ましくは化学式(9)、(10)に代表されるフルオロポリエーテルセグメントであることはすでに述べたとおりである。

【0114】

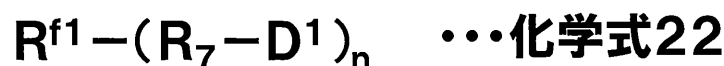
この表面層に含まれる樹脂がフッ素化合物セグメントを含むには、前述の塗料組成物Aが以下のフッ素化合物Dを含むことが好ましい。このフッ素化合物Dは化学式22で示される化合物である。

40

【0115】

【化22】

【化22】



【0116】

50

ここで R^{f1} はフッ素化合物セグメント、 R_7 はアルカンジイル基、アルカントリイル基、およびそれらから導出されるエステル構造、ウレタン構造、エーテル構造、トリアジン構造を、 D^1 は反応性部位を示し、 n は 1 または 2 である。

【0117】

この反応性部位とは、熱または光などの外部エネルギーにより他の成分と反応する部位を指す。このような反応性部位として、反応性の観点からアルコキシシリル基およびアルコキシシリル基が加水分解されたシラノール基や、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などが挙げられる。なかでも、反応性、ハンドリング性の観点から、ビニル基、アリル基、アルコキシシリル基、シリルエーテル基あるいはシラノール基や、エポキシ基、アクリロイル(メタクリロイル)基が好ましい。

10

【0118】

フッ素化合物 D の一例は次に示される化合物である。3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリイソプロポキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリクロロシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリイソシアネートシラン、2-パーフルオロオクチルトリメトキシシラン、2-パーフルオロオクチルエチルトリエトキシシラン、2-パーフルオロオクチルエチルトリイソプロポキシシラン、2-パーフルオロオクチルエチルトリクロロシラン、2-パーフルオロオクチルイソシアネートシラン、2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルアクリレート、2-パーフルオロブチルエチルアクリレート、3-パーフルオロブチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-パーフルオロヘキシルエチルアクリレート、3-パーフルオロヘキシル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-パーフルオロオクチルエチルアクリレート、3-パーフルオロオクチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-パーフルオロデシルエチルアクリレート、2-パーフルオロ-3-メチルブチルエチルアクリレート、3-パーフルオロ-3-メトキシブチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-パーフルオロ-5-メチルヘキシルエチルアクリレート、3-パーフルオロ-5-メチルヘキシル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-パーフルオロ-7-メチルオクチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラフルオロプロピルアクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、ドデカフルオロヘプチルアクリレート、ヘキサデカフルオロノニルアクリレート、ヘキサフルオロブチルアクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルメタクリレート、2-パーフルオロブチルエチルメタクリレート、3-パーフルオロブチル-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-パーフルオロオクチルエチルメタクリレート、3-パーフルオロオクチル-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-パーフルオロデシルエチルメタクリレート、2-パーフルオロ-3-メチルブチルエチルメタクリレート、3-パーフルオロ-3-メチルブチル-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-パーフルオロ-5-メチルヘキシルエチルメタクリレート、3-パーフルオロ-5-メチルヘキシル-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-パーフルオロ-7-メチルオクチルエチルメタクリレート、3-パーフルオロ-6-メチルオクチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、オクタフルオロペンチルメタクリレート、オクタフルオロペンチルメタクリレート、ドデカフルオロヘプチルメタクリレート、ヘキサデカフルオロノニルメタクリレート、1-トリフルオロメチルトリフルオロエチルメタクリレート、ヘキサフルオロブチルメタクリレート、トリアクリロイル-ヘプタデカフルオロノニル-ペンタエリスリトールなどが挙げられる。

20

30

40

【0119】

なお、フッ素化合物 D は 1 分子あたり複数のフルオロポリエーテル部位を有していてもよい。

上記フッ素化合物 D の市販されている例としては、RS-75 (DIC 株式会社)、オプツール DAC-HP (ダイキン工業株式会社)、C10GACRY、C8HGOL (油脂

50

製品株式会社)などを挙げることができ、これらの製品を利用することができる。

【0120】

次に(ポリ)シロキサンセグメントについて述べる。本発明において(ポリ)シロキサンセグメントとは、前述の化学式11で示されるセグメントを指す。本発明では、加水分解性シリル基を含有するシラン化合物の部分加水分解物、オルガノシリカゾルまたは該オルガノシリカゾルにラジカル重合体を有する加水分解性シラン化合物を付加させた塗料組成物を、(ポリ)シロキサンセグメントを含有する樹脂として用いることができる。

【0121】

(ポリ)シロキサンセグメントを含有する樹脂は、テトラアルコキシシラン、メチルトリアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシラン、 $\text{-Si(CH}_3\text{)}_2\text{-}$ グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、 $\text{-Si(CH}_3\text{)}_2\text{-}$ グリシドキシプロピルアルキルジアルコキシシラン、 $\text{-Si(CH}_3\text{)}_2\text{-}$ メタクリロキシプロピルトリアルコキシシラン、 $\text{-Si(CH}_3\text{)}_2\text{-}$ メタクリロキシプロピルアルキルジアルコキシシランなどの加水分解性シリル基を有するシラン化合物の完全もしくは部分加水分解物や有機溶媒に分散させたオルガノシリカゾル、オルガノシリカゾルの表面に加水分解性シリル基の加水分解シラン化合物を付加させたものなどを例示することができる。

10

【0122】

また、本発明において、(ポリ)シロキサンセグメントを含有する樹脂は、(ポリ)シロキサンセグメント以外に、他のセグメント等が含有(共重合)されていてもよい。たとえば、(ポリ)カプロラクトンセグメント、(ポリ)ジメチルシロキサンセグメントを有するモノマー成分が含有(共重合)されていてもよい。

20

【0123】

(ポリ)シロキサンセグメントを含有する樹脂が水酸基を有する共重合体である場合、水酸基を有する(ポリ)シロキサンセグメントを含有する樹脂(共重合体)とイソシアネート基を含有する化合物とを含む塗料組成物を用いて表面層を形成すると、効率的に、(ポリ)シロキサンセグメントとウレタン結合とを有する表面層とすることができる。

【0124】

次に(ポリ)ジメチルシロキサンセグメントについて述べる。本発明において、(ポリ)ジメチルシロキサンセグメントとは、前述の化学式12で示されるセグメントを指す。

【0125】

表面層、もしくは表面層の第1層に含まれる樹脂が、(ポリ)ジメチルシロキサンセグメントを有すると、(ポリ)ジメチルシロキサンセグメントが表面層の表面に配位することとなる。(ポリ)ジメチルシロキサンセグメントが表面層の表面に配位することにより、表面層表面の潤滑性が向上し、摩擦抵抗を低減することができる。この結果、耐擦傷性、耐ブロッキング性を付与することができる。

30

【0126】

本発明においては、(ポリ)ジメチルシロキサンセグメントを含有する樹脂としては、(ポリ)ジメチルシロキサンセグメントにビニルモノマーが共重合された共重合体を用いることが好ましい。

【0127】

表面層の強靱性を向上させる目的で、(ポリ)ジメチルシロキサンセグメントを含有する樹脂は、イソシアネート基と反応する水酸基を有するモノマー等が共重合されていることが好ましい。(ポリ)ジメチルシロキサンセグメントを含有する樹脂が水酸基を有する共重合体である場合、水酸基を有する(ポリ)ジメチルシロキサンセグメントを含有する樹脂(共重合体)とイソシアネート基を含有する化合物とを含む塗料組成物を用いて表面層を形成すると、効率的に(ポリ)ジメチルシロキサンセグメントとウレタン結合とを有する表面層とすることができる。

40

【0128】

(ポリ)ジメチルシロキサンセグメントを含有する樹脂が、ビニルモノマーとの共重合体の場合は、ブロック共重合体、グラフト共重合体、ランダム共重合体のいずれであってもよい。(ポリ)ジメチルシロキサンセグメントを含有する樹脂がビニルモノマーとの共

50

重合体の場合、これを、(ポリ)ジメチルシロキサン系共重合体という。(ポリ)ジメチルシロキサン系共重合体は、リビング重合法、高分子開始剤法、高分子連鎖移動法などにより製造することができるが、生産性を考慮すると高分子開始剤法、高分子連鎖移動法を用いるのが好ましい。

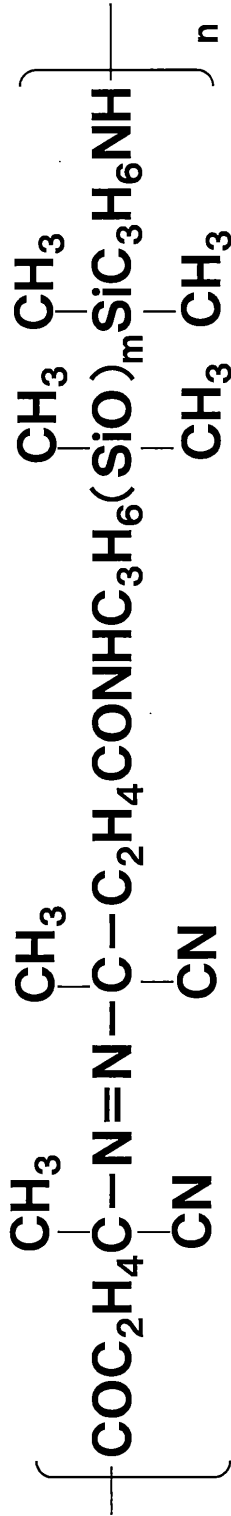
【 0 1 2 9 】

高分子開始剤法を用いる場合には化学式 2 3 で示される高分子アゾ系ラジカル重合開始剤を用いて他のビニルモノマーと共重合させることができる。またペルオキシモノマーと不飽和基を有する(ポリ)ジメチルシロキサンとを低温で共重合させて過酸化物基を側鎖に導入したプレポリマーを合成し、該プレポリマーをビニルモノマーと共重合させる二段階の重合を行うこともできる。

【 0 1 3 0 】

【化 2 3】

【化23】



…化学式23

10

20

30

40

50

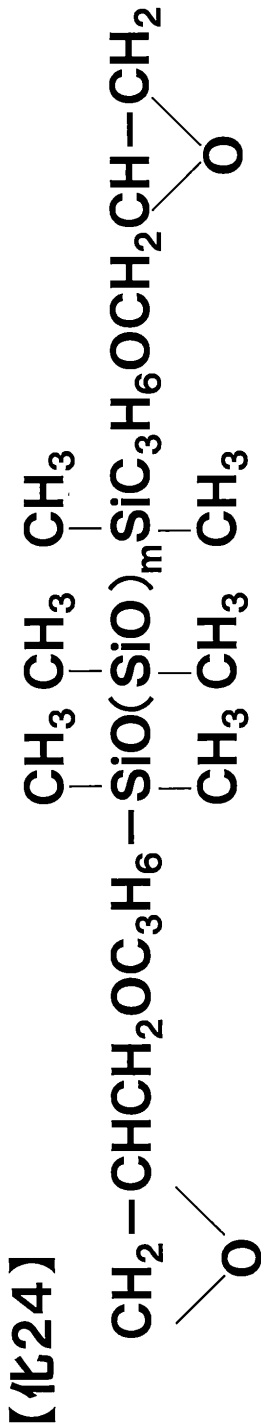
【0131】

mは10～300の整数、nは1～50の整数である。

高分子連鎖移動法を用いる場合は、例えば、化学式24に示すシリコンオイルに、HS-CH₂COOHやHS-CH₂CH₂COOH等を付加してSH基を有する化合物とした後、SH基の連鎖移動を利用して該シリコン化合物とビニルモノマーとを共重合させることでブロック共重合体を合成することができる。

【 0 1 3 2 】

【 化 2 4 】



…化学式24

10

20

30

40

【 0 1 3 3 】

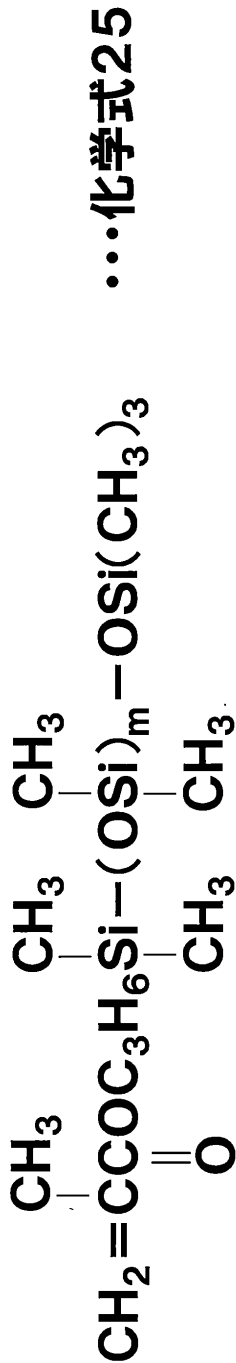
mは10～300の整数である。

(ポリ)ジメチルシロキサン系グラフト共重合体を合成するには、例えば、化学式25に示す化合物、すなわち(ポリ)ジメチルシロキサンのメタクリルエステルなどとビニルモノマーとを共重合させることにより容易にグラフト共重合体を得ることができる。

【 0 1 3 4 】

【化 2 5】

【化25】



10

20

30

【0135】

40

mは10～300の整数である。

【0136】

(ポリ)ジメチルシロキサンとの共重合体に用いられるビニルモノマーとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、オクチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、スチレン、n-メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビ

50

ニリデン、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド、N , N - ジメチルアクリルアミド、N , N - ジメチルアミノエチルメタクリレート、N , N - ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジアセチトンアクリルアミド、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、アリルアルコールなどを挙げる事ができる。

【0137】

また、(ポリ)ジメチルシロキサン系共重合体は、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶剤などを単独もしくは混合溶媒中で溶液重合法によって製造されることが好ましい。

10

【0138】

必要に応じてベンゾイルパーオキサイド、アゾビスイソブチルニトリルなどの重合開始剤を併用する。重合反応は50 ~ 150 で3 ~ 12時間行うのが好ましい。

【0139】

本発明における(ポリ)ジメチルシロキサン系共重合体中の(ポリ)ジメチルシロキサンセグメントの量は、表面層の潤滑性や耐汚染性の点で、(ポリ)ジメチルシロキサン系共重合体の全成分100質量%において1 ~ 30質量%であるのが好ましい。また(ポリ)ジメチルシロキサンセグメントの重量平均分子量は1,000 ~ 30,000とするのが好ましい。

20

【0140】

(ポリ)ジメチルシロキサンセグメントが共重合される場合であっても、別途添加される場合であっても、表面層を形成するために用いる塗料組成物の全成分100質量%において(ポリ)ジメチルシロキサンセグメントが1 ~ 20質量%であると、自己修復性、耐汚染性、耐候性、耐熱性の点で好ましい。塗料組成物の全成分100質量%には、反応に関与しない溶媒は含まない。反応に関与するモノマー成分は含む。

【0141】

本発明において、表面層を形成するために用いる塗料組成物として、(ポリ)ジメチルシロキサンセグメントを含有する樹脂を使用する場合は、(ポリ)ジメチルシロキサンセグメント以外に、他のセグメント等が含有(共重合)されていてもよい。たとえば、(ポリ)カプロラクトンセグメントや(ポリ)シロキサンセグメントが含有(共重合)されていてもよい。

30

【0142】

表面層を形成するために用いる塗料組成物には、(ポリ)カプロラクトンセグメントと(ポリ)ジメチルシロキサンセグメントの共重合体、(ポリ)カプロラクトンセグメントと(ポリ)シロキサンセグメントとの共重合体、(ポリ)カプロラクトンセグメントと(ポリ)ジメチルシロキサンセグメントと(ポリ)シロキサンセグメントとの共重合体などを用いることが可能である。このような塗料組成物を用いて得られる表面層は、(ポリ)カプロラクトンセグメントと(ポリ)ジメチルシロキサンセグメントおよび/または(ポリ)シロキサンセグメントとを有することが可能となる。

40

【0143】

(ポリ)カプロラクトンセグメント、(ポリ)シロキサンセグメントおよび(ポリ)ジメチルシロキサンセグメントを有する表面層を形成するために用いる塗料組成物中の、(ポリ)ジメチルシロキサン系共重合体、(ポリ)カプロラクトン、および(ポリ)シロキサンの反応は、ポリジメチルシロキサン系共重合体合成時に、適宜(ポリ)カプロラクトンセグメントおよび(ポリ)シロキサンセグメントを添加して共重合することができる。

【0144】

50

〔(ポリ)カプロラクトンセグメント、(ポリ)カーボネートセグメント、(ポリ)アルキレングリコールセグメント〕

本発明の積層フィルムにおいて、表面層が複数層で構成される場合に、前記第2層を構成する樹脂が(ポリ)カプロラクトンセグメント、(ポリ)カーボネートセグメントおよび(ポリ)アルキレングリコールセグメントからなる群より選ばれる少なくとも一つを含むセグメントを有することが好ましい。

【0145】

さらに、(ポリ)カプロラクトンセグメント、(ポリ)カーボネートセグメントおよび(ポリ)アルキレングリコールセグメントからなる群より選ばれる少なくとも一つを含むセグメントを含む樹脂、もしくは前記前駆体を含む塗料組成物Bを用いて表面層の第2層を形成することにより、これらを含むことができる。

10

【0146】

以下、(ポリ)カプロラクトンセグメント、(ポリ)カーボネートセグメント、(ポリ)アルキレングリコールセグメントの詳細について説明する。

【0147】

まず、(ポリ)カプロラクトンセグメントとは前述の化学式13で示されるセグメントを指す。

(ポリ)カプロラクトンセグメントを含有する樹脂は、少なくとも1以上の水酸基(ヒドロキシル基)を有することが好ましい。水酸基は(ポリ)カプロラクトンセグメントを含有する樹脂の末端にあることが好ましい。

20

【0148】

(ポリ)カプロラクトンセグメントを含有する樹脂としては、特に2~3官能の水酸基を有する(ポリ)カプロラクトンが好ましい。具体的には、化学式26で示される(ポリ)カプロラクトンジオール、

【0149】

【化 2 6】

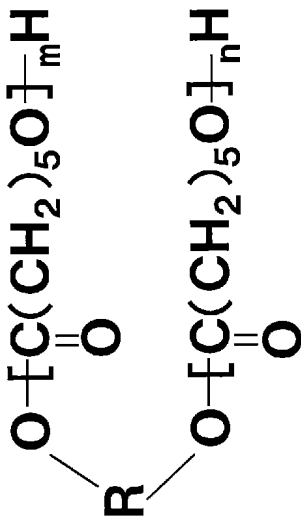
…化学式26

10

20

30

【化26】



【0150】

(ここで、m + nは4 ~ 35の整数で、RはC₂H₄、またはC₂H₄OC₂H₄、である。) 40

または化学式27で示される(ポリ)カプロラクトントリオール、

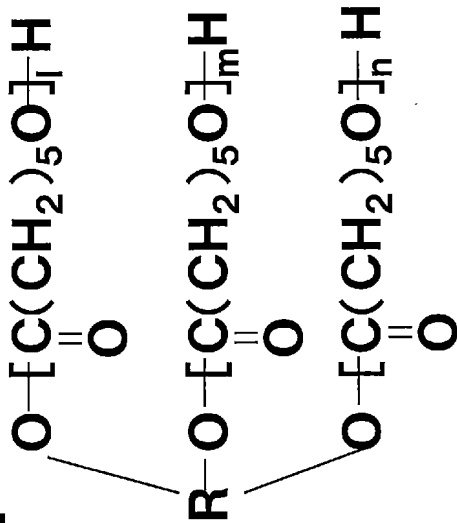
【0151】

【化27】

…化学式27

10

【化27】



20

30

【0152】

(ここで、 $l + m + n$ は3～30の整数で、Rは CH_2CHCH_2 、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3$ 、または $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3$ のいずれかである。)

などの(ポリ)カプロラクトンポリオールや化学式28で示される(ポリ)カプロラクトン変性ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート

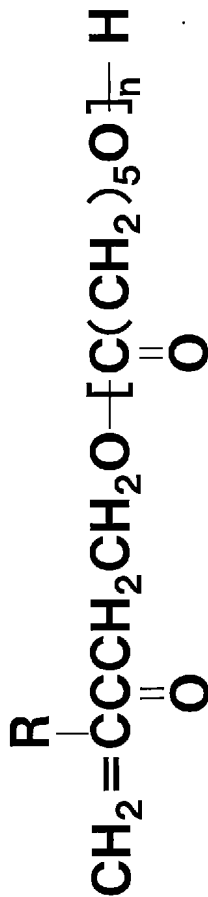
【0153】

40

【化 2 8】

…化学式28

【化28】



10

20

30

【0154】

(ここで、nは1～25の整数で、RはHまたはCH₃である。)などの活性エネルギー線重合性カプロラクトンを用いることができる。他の活性エネルギー線重合性カプロラクトンの例として、(ポリ)カプロラクトン変性ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、(ポリ)カプロラクトン変性ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

40

【0155】

さらに本発明において、(ポリ)カプロラクトンセグメントを含有する樹脂は、(ポリ)カプロラクトンセグメント以外に、他のセグメントやモノマーが含有(あるいは、共重合)されていてもよい。たとえば、後述する(ポリ)ジメチルシロキサンセグメントや(ポリ)シロキサンセグメント、イソシアネート化合物を含有する化合物が含有(あるいは、共重合)されていてもよい。

50

【0156】

また、本発明において、(ポリ)カプロラクトンセグメントを含有する樹脂中の、(ポリ)カプロラクトンセグメントの重量平均分子量は500~2,500であることが好ましく、より好ましい重量平均分子量は1,000~1,500である。(ポリ)カプロラクトンセグメントの重量平均分子量が500~2,500であると、自己修復性の効果がより発現し、また耐傷性がより向上するため好ましい。

【0157】

次に(ポリ)アルキレングリコールセグメントとは、前述の化学式14で示されるセグメントを指す。(ポリ)アルキレングリコールセグメントを含有する樹脂は、少なくとも1以上の水酸基(ヒドロキシル基)を有することが好ましい。水酸基は、(ポリ)アルキレングリコールセグメントを含有する樹脂の末端にあることが好ましい。

10

【0158】

(ポリ)アルキレングリコールセグメントを含有する樹脂としては、弾性を付与するために、末端にアクリレート基を有する(ポリ)アルキレングリコール(メタ)アクリレートであることが好ましい。(ポリ)アルキレングリコール(メタ)アクリレートのアクリレート官能基(またはメタクリレート官能基)数は限定されないが、硬化物の自己修復性の点から単官能であることが最も好ましい。

【0159】

表面層を形成するために用いる塗料組成物中に含有される(ポリ)アルキレングリコール(メタ)アクリレートとしては、(ポリ)エチレングリコール(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコール(メタ)アクリレート、(ポリ)ブチレングリコール(メタ)アクリレートが挙げられる。それぞれ次の化学式29、化学式30、化学式31に代表される構造である。

20

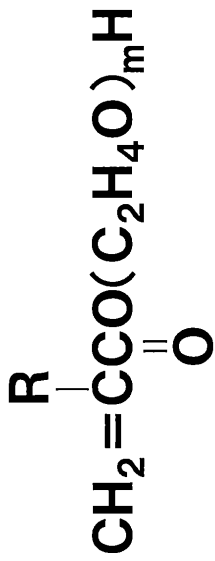
(ポリ)エチレングリコール(メタ)アクリレート：

【0160】

【化 2 9】

…化学式29

10



20

30

【化29】

40

【0161】

(ポリ)プロピレングリコール(メタ)アクリレート:

【0162】

【化30】

…化学式30

10



20

30

【化30】

40

【0163】

(ポリ)ブチレングリコール(メタ)アクリレート:

【0164】

【化 3 1】

…化学式31

10



20

30

【化31】

40

【0165】

化学式 29、化学式 30、化学式 31 で R は水素 (H) またはメチル基 (- C H ₃)、m は 2 ~ 11 と なる 整数 である。

【0166】

本 発 明 で は、好 ま し く は、後 述 す る イ ソ シ ア ネ ー ト 基 を 含 有 す る 化 合 物 と (ポ リ) ア ル キ レ ン グ リ コ ー ル (メ タ) ア ク リ レ ー ト の 水 酸 基 を 反 応 さ せ て ウ レ タ ン (メ タ) ア ク リ レ ー ト と し て 表 面 層 に 用 い る こ と に よ り、表 面 層 を 構 成 す る 樹 脂 が、(5) ウ レ タ ン 結 合 お

50

よび(4)(ポリ)アルキレングリコールセグメントを有することができ、結果として表面層の強靱性を向上させると共に自己修復性を向上することができて好ましい。

【0167】

イソシアネート基を含有する化合物と(ポリ)アルキレングリコール(メタ)アクリレートとのウレタン化反応の際に同時に配合するヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとしては、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等が例示される。

【0168】

次に(ポリ)カーボネートセグメントとは前述の化学式15で示されるセグメントを指す。

【0169】

(ポリ)カーボネートセグメントを含有する樹脂は、少なくとも1以上の水酸基(ヒドロキシル基)を有することが好ましい。水酸基は、(ポリ)カーボネートセグメントを含有する樹脂の末端にあることが好ましい。

【0170】

(ポリ)カーボネートセグメントを含有する樹脂としては、特に2官能の水酸基を有する(ポリ)カーボネートジオールが好ましい。具体的には化学式32で示される。

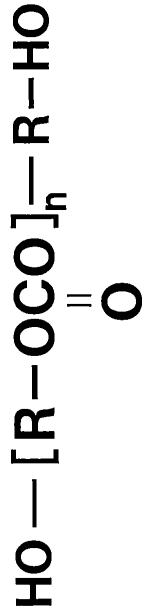
(ポリ)カーボネートジオール：

【0171】

【化 3 2】

…化学式32

10



20

【化32】

30

【0172】

40

nは2～16の整数である。

Rは炭素数1～8までのアルキレン基またはシクロアルキレン基を指す。

【0173】

(ポリ)カーボネートジオールは、カーボネート単位の繰り返し数がいくつであってもよいが、カーボネート単位の繰り返し数が大きすぎるとウレタン(メタ)アクリレートの硬化物の強度が低下するため、繰り返し数は10以下であることが好ましい。なお、(ポリ)カーボネートジオールは、カーボネート単位の繰り返し数が異なる2種以上の(ポリ)カーボネートジオールの混合物であってもよい。

50

【0174】

(ポリ)カーボネートジオールは、数平均分子量が500～10,000のものが好ましく、1,000～5,000のものがより好ましい。数平均分子量が500未満になると好適な柔軟性が得難くなる場合があり、また数平均分子量が10,000を超えると耐熱性や耐溶剤性が低下する場合があるので前記程度のものが好適である。

【0175】

また、本発明で用いられる(ポリ)カーボネートジオールとしては、UH-CARB、UD-CARB、UC-CARB(宇部興産株式会社)のPLACCEL CD-PL、PLACCEL CD-H(ダイセル化学工業株式会社)、クラレポリオールCシリーズ(クラレ株式会社)、デュラノールシリーズ(旭化成ケミカルズ株式会社)のなど製品を好適に例示することができる。これらの(ポリ)カーボネートジオールは、単独で、または二種類以上を組合せて用いることもできる。

10

【0176】

さらに本発明において、(ポリ)カプロラクトンセグメントを含有する樹脂は、(ポリ)カプロラクトンセグメント以外に、他のセグメントやモノマーが含有(あるいは、共重合)されていてもよい。たとえば、後述するポリジメチルシロキサンセグメントや(ポリ)シロキサンセグメント、イソシアネート化合物を含有する化合物が含有(あるいは、共重合)されていてもよい。

【0177】

本発明では、好ましくは、後述するイソシアネート基を含有する化合物と(ポリ)カーボネートジオールの水酸基を反応させてウレタン(メタ)アクリレートとして表面層の第2層に用いることにより、表面層の第2層を構成する樹脂が、(5)ウレタン結合および(4)(ポリ)カーボネートジオールセグメントを有することができ、結果として表面層の強靱性を向上させると共に自己修復性を向上することができて好ましい。

20

【0178】

[ウレタン結合、イソシアネート基を含有する化合物]

本発明において、ウレタン結合とは前述の化学式16で示される結合を指す。表面層の前記第2層を形成するために用いる塗料組成物Bが、市販のウレタン変性樹脂を含むことにより、表面層の前記第2層に含まれる樹脂はウレタン結合を有することが可能となる。また、表面層の前記第2層を形成する際に前駆体としてイソシアネート基を含有する化合物と水酸基を含有する化合物とを含む塗料組成物Bを塗布することにより、塗布工程にてウレタン結合を生成させて、表面層の前記第2層にウレタン結合を含有させることもできる。

30

【0179】

本発明では好ましくはイソシアネート基と水酸基とを反応させてウレタン結合を生成させることにより、表面層に含まれる樹脂はウレタン結合を有する。イソシアネート基と水酸基とを反応させてウレタン結合を生成させることにより、表面層の強靱性を向上させると共に自己修復性を向上させることができる。

【0180】

また、前述した(ポリ)カプロラクトンセグメント、(ポリ)カーボネートセグメント、(ポリ)アルキレングリコールセグメントを含有する樹脂や、水酸基を有する場合は、熱などによってこれら樹脂と前駆体としてイソシアネート基を含有する化合物との間にウレタン結合を生成させることも可能である。イソシアネート基を含有する化合物と、水酸基を有する(ポリ)シロキサンセグメントを含有する樹脂や水酸基を有する(ポリ)ジメチルシロキサンセグメントを含有する樹脂を用いて表面層を形成すると、表面層の強靱性および弾性回復性(自己修復性)および表面のすべり性を高めることができるため好ましい。

40

【0181】

本発明において、イソシアネート基を含有する化合物とは、イソシアネート基を含有する樹脂や、イソシアネート基を含有するモノマーやオリゴマーを指す。イソシアネート基

50

を含有する化合物は、例えば、メチレンビス - 4 - シクロヘキシルイソシアネート、トリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、ヘキサメチレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、イソホロンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、トリレンジイソシアネートのイソシアヌレート体、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体、ヘキサメチレンイソシアネートのビューレット体などの（ポリ）イソシアネート、および上記イソシアネートのブロック体などを挙げることができる。

【0182】

これらのイソシアネート基を含有する化合物の中でも、脂環族や芳香族のイソシアネートに比べて脂肪族のイソシアネートが、自己修復性が高く好ましい。イソシアネート基を含有する化合物は、より好ましくは、ヘキサメチレンジイソシアネートである。また、イソシアネート基を含有する化合物は、イソシアヌレート環を有するイソシアネートが耐熱性の点で特に好ましく、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体が最も好ましい。イソシアヌレート環を有するイソシアネートは、自己修復性と耐熱特性を併せ持つ表面層を形成する。

10

【0183】

[溶媒]

前記塗料組成物 A、塗料組成物 B は溶媒を含んでもよい。溶媒の種類数としては 1 種類以上 20 種類以下が好ましく、より好ましくは 1 種類以上 10 種類以下、さらに好ましくは 1 種類以上 6 種類以下である。ここで「溶媒」とは、塗布後の乾燥工程にてほぼ全量を蒸発させることが可能な、常温、常圧で液体である物質を指す。

20

【0184】

ここで、溶媒の種類とは溶媒を構成する分子構造によって決まる。すなわち、同一の元素組成で、かつ官能基の種類と数が同一であっても結合関係が異なるもの（構造異性体）、前記構造異性体ではないが、3次元空間内ではどのような配座をとらせてもぴったりとは重ならないもの（立体異性体）は、種類の異なる溶媒として取り扱う。例えば、2 - プロパノールと、n - プロパノールは異なる溶媒として取り扱う。

【0185】

[他の添加剤]

前記塗料組成物 A と塗料組成物 B は、重合開始剤や硬化剤や触媒を含むことが好ましい。重合開始剤および触媒は、表面層の硬化を促進するために用いられる。重合開始剤としては、塗料組成物に含まれる成分をアニオン、カチオン、ラジカル重合反応等による重合、縮合または架橋反応を開始あるいは促進できるものが好ましい。

30

【0186】

重合開始剤、硬化剤および触媒は種々のものを使用できる。また、重合開始剤、硬化剤および触媒はそれぞれ単独で用いてもよく、複数の重合開始剤、硬化剤および触媒を同時に用いてもよい。さらに、酸性触媒や、熱重合開始剤や光重合開始剤を併用してもよい。酸性触媒の例としては、塩酸水溶液、蟻酸、酢酸などが挙げられる。熱重合開始剤の例としては、過酸化物、アゾ化合物が挙げられる。また、光重合開始剤の例としては、アルキルフェノン系化合物、含硫黄系化合物、アシルホスフィンオキシド系化合物、アミン系化合物などが挙げられる。

40

【0187】

光重合開始剤としては、硬化性の点から、アルキルフェノン系化合物が好ましい。アルキルフェノン系化合物の具体例としては、1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトン、2, 2 - ジメトキシ - 1, 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン、2 - メチル - 1 - (4 - メチルチオフェニル) - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - フェニル) - 1 - ブタン、2 - (ジメチルアミノ) - 2 - [(4 - メチルフェニル)メチル] - 1 - (4 - フェニル) - 1 - ブタン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - 1 - ブタン、2 - (ジメチルアミノ) - 2 - [(4 - メチルフェニル)メチル] - 1 - [4 - (4 - モルフォリニル

50

フェニル] - 1 - ブタン、1 - シクロヒキシル - フェニルケトン、2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、1 - [4 - (2 - エトキシ) - フェニル] - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - プロパン - 1 - オン、ビス (2 - フェニル - 2 - オキソ酢酸) オキシビスエチレン、およびこれらの材料を高分子量化したものが挙げられる。

【 0 1 8 8 】

また、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、表面層を形成するために用いる塗料組成物 A、塗料組成物 B にレベリング剤、紫外線吸収剤、滑剤、帯電防止剤等を加えてもよい。これにより、表面層はレベリング剤、紫外線吸収剤、滑剤、帯電防止剤等を含むことができる。レベリング剤の例としては、アクリル共重合体またはシリコン系、フッ素系のレベリング剤が挙げられる。紫外線吸収剤の具体例としては、ベンゾフェノン系、
10
ベンゾトリアゾール系、シュウ酸アニリド系、トリアジン系およびヒンダードアミン系の紫外線吸収剤が挙げられる。帯電防止剤の例としてはリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、セシウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などの金属塩が挙げられる。

【 0 1 8 9 】

[積層フィルムの製造方法]

本発明の積層フィルムの表面に形成される表面層は、前述の塗料組成物 A を前述の支持基材上に塗布 - 乾燥 - 硬化することにより形成する製造方法を用いることが好ましい。また、前記表面層が 2 層以上から構成される場合には、支持基材側に前述の塗料組成物 B を塗布 - 乾燥 - 硬化して第 2 層を形成した上に、塗料組成物 A を塗布 - 乾燥 - 硬化して第
20
1 層を形成してもよいし、支持基材側に前述の塗料組成物 B を塗布 - 乾燥後、未硬化の状態に塗料組成物 A を塗布 - 乾燥 - 硬化して第 1 層と第 2 層を形成してもよいし、支持基材側に前述の塗料組成物 B を塗布後、未乾燥の状態に塗料組成物 A を塗布 - 乾燥 - 硬化して第 1 層と第 2 層を形成してもよいし、支持基材側に前述の塗料組成物 B を、その上に塗料組成物 A を同時に塗布 - 乾燥 - 硬化して第 1 層と第 2 層を形成してもよい。

【 0 1 9 0 】

塗布による積層フィルムの製造方法は特に限定されないが、塗料組成物をディップコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法やダイコート法 (米国特許第 2 6 8 1 2 9 4 号明細書) などにより支持基材等に塗布することにより表面層を形成することが好ましい。さらに、これらの塗布方式のうち、グラビアコート法または、
30
ダイコート法が塗布方法としてより好ましい。

【 0 1 9 1 】

次いで、支持基材等の上に塗布された液膜を乾燥する。得られる積層フィルム中から完全に溶媒を除去することに加え、塗布により形成された液膜中のフッ素化合物 D を表面へ移動させ、フッ素化合物セグメントを表面層の最表面に偏析させる観点からも、乾燥工程では液膜の加熱を伴うことが好ましい。

【 0 1 9 2 】

乾燥方法については、伝熱乾燥 (高熱物体への密着)、対流伝熱 (熱風)、輻射伝熱 (赤外線)、その他 (マイクロ波、誘導加熱) などが挙げられる。この中でも、本発明の製造方法では、精密に幅方向でも乾燥速度を均一にする必要から、対流伝熱、または輻射伝熱を使用した方式が好ましい。
40

【 0 1 9 3 】

乾燥過程は一般的に (A) 恒率乾燥期間、(B) 減率乾燥期間に分けられ、前者は、液膜表面において溶媒分子の大気中への拡散が乾燥の律速になっているため、乾燥速度は、この区間において一定で、乾燥速度は大気中の被蒸発溶媒分圧、風速、温度により支配され、膜面温度は熱風温度と大気中の被蒸発溶媒分圧により決まる値で一定になる。後者は、液膜中での溶媒の拡散が律速となっているため、乾燥速度はこの区間において一定値を示さず低下し続け、液膜中の溶媒の拡散係数により支配され、膜面温度は上昇する。ここで乾燥速度とは、単位時間、単位面積当たりの溶媒蒸発量を表わしたもので、 $g \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ の次元からなる。

10

20

30

40

50

【0194】

前記乾燥速度には、好ましい範囲があり、 $10 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 以下であることが好ましく、 $5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 以下であることがより好ましい。下限値は $0.1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上が好ましい。恒率乾燥区間における乾燥速度をこの範囲にすることにより、乾燥速度の不均一さに起因するムラを防ぐことができる。 $0.1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上 $10 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 以下の範囲の乾燥速度が得られるならば、特に特定の風速、温度に限定されない。

【0195】

本発明の積層フィルムの製造方法においては、減率乾燥期間では残存溶媒の蒸発と共に、フッ素化合物Dの配向が行われる。この過程においては配向のための時間を必要とするため、減率乾燥期間における膜面温度上昇速度には好ましい範囲が存在し、5 / 秒以下であることが好ましく、1 / 秒以下であることがより好ましい。

10

【0196】

さらに、熱またはエネルギー線を照射することによるさらなる硬化操作（硬化工程）を行ってもよい。硬化工程において、塗料組成物Aを用いる場合に熱で硬化する場合には、室温から200 以下であることが好ましく、硬化反応の活性化エネルギーの観点から、100 以上200 以下がより好ましく、130 以上200 以下であることがさらに好ましい。

【0197】

また、活性エネルギー線により硬化する場合には汎用性の点から電子線（EB線）および/または紫外線（UV線）であることが好ましい。また紫外線により硬化する場合は、酸素阻害を防ぐことができることから酸素濃度ができるだけ低い方が好ましく、窒素雰囲気下（窒素パージ）で硬化する方がより好ましい。酸素濃度が高い場合には、最表面の硬化が阻害され、表面の硬化が不十分となり、耐指紋性が不十分となる場合がある。また、紫外線を照射する際に用いる紫外線ランプの種類としては、例えば、放電ランプ方式、フラッシュ方式、レーザー方式、無電極ランプ方式等が挙げられる。放電ランプ方式である高圧水銀灯を用いて紫外線硬化させる場合、紫外線の照度が $100 \sim 3,000 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 、好ましくは $200 \sim 2,000 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 、さらに好ましくは $300 \sim 1,500 \text{ mW} / \text{cm}^2$ となる条件で紫外線照射を行うことが好ましく、紫外線の積算光量が $100 \sim 3,000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 、好ましくは $200 \sim 2,000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 、さらに好ましくは $300 \sim 1,500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ となる条件で紫外線照射を行うことがより好ましい。ここで、紫外線の照度とは、単位面積当たりを受ける照射強度で、ランプ出力、発光スペクトル効率、発光バルブの直径、反射鏡の設計および被照射物との光源距離によって変化する。しかし、搬送スピードによって照度は変化しない。また、紫外線積算光量とは単位面積当たりを受ける照射エネルギーで、その表面に到達するフォトンの総量である。積算光量は、光源下を通過する照射速度に反比例し、照射回数とランプ灯数に比例する。

20

30

【0198】

[用途例]

本発明の積層フィルムは、成型性、自己修復性、耐擦傷性、耐指紋性、耐染料移行性に優れているため、例えば電化製品や自動車の内装部材、建築部材等に幅広く用いることができる。

40

【0199】

一例を挙げると、メガネ・サングラス、化粧箱、食品容器などのプラスチック成型品、スマートフォンの筐体、タッチパネル、キーボード、テレビ・エアコンのリモコンなどの家電製品、建築物、ダッシュボード、カーナビ・タッチパネル、ルームミラーなどの車両内装品、および種々の印刷物のそれぞれの表面などに好適に用いることができる。

【0200】

特に、本発明の積層フィルムは耐染料移行性に優れているため、デニム等の色移りしやすい衣服と高い頻度で接触が予想される携帯電話、メガネ、時計等の装飾品に特に好適に用いることができる。

50

【実施例】

【0201】

次に、実施例に基づいて本発明を説明するが、本発明は必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0202】

<フッ素化合物D>

[フッ素化合物D1]

フッ素化合物D1としてフルオロポリエーテル部位（フルオロテトラエチレングリコール部位）を含むアクリレート化合物のメチルエチルケトン/メチルイソブチルケトン溶液（メガファックRS75 DIC株式会社製 固形分濃度40質量%）を使用した。

10

【0203】

[フッ素化合物D2]

フッ素化合物D2としてフルオロアルキル部位を含むアクリレート化合物（トリアクリロイル-ヘプタデカフルオロノネニル-ペンタエリスリトール 共栄社化学株式会社製 固形分濃度100質量%）を使用した。

【0204】

[フッ素化合物D3]

フッ素化合物D3としてフルオロポリエーテル部位を含むシロキサン化合物のヒドロフロオロエーテル溶液（KY-108 信越化学工業株式会社製 固形分濃度20質量%）を使用した。

20

【0205】

<ポリシロキサン化合物の合成>

[ポリシロキサン(a)]

攪拌機、温度計、コンデンサおよび窒素ガス導入管を備えた500ml容量のフラスコにエタノール106質量部、テトラエトキシシラン320質量部、脱イオン水21質量部、および1質量%塩酸1質量部を仕込み、85で2時間保持した後、昇温しながらエタノールを回収し、180で3時間保持した。その後、冷却し、粘調なポリシロキサン(a)（固形分濃度100質量%）を得た。

【0206】

<ポリジメチルシロキサン化合物の合成>

30

[ポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体(a)]

ポリシロキサン(a)の合成と同様の装置を用い、トルエン50質量部、およびメチルイソブチルケトン50質量部、ポリジメチルシロキサン系高分子重合開始剤（和光純薬株式会社製 VPS-0501 固形分濃度100質量%）20質量部、メタクリル酸メチル18質量部、メタクリル酸ブチル38質量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート23質量部、メタクリル酸1重量部および1-チオグリセリン0.5質量部を仕込み、180で8時間反応させてポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体(a)のトルエン/メチルイソブチルケトン溶液を得た。得られたブロック共重合体は、固形分濃度50質量%であった。

【0207】

40

[ポリジメチルシロキサン化合物(b)]

ポリジメチルシロキサン化合物(b)として、ダイセルサイテック株式会社製 EBECRYL350（2官能、シリコンアクリレート 固形分濃度100質量%）を用いた。

【0208】

<ウレタン(メタ)アクリレートBの合成>

[ウレタンアクリレートB1]

トルエン50質量部、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性タイプ（三井化学株式会社製 タケネートD-170N 固形分濃度100質量%）50質量部、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルアクリレート（ダイセル化学工業株式会社製

50

ブラクセルFA5 固形分濃度100質量%)76質量部、ジブチル錫ラウレート0.02質量部、およびハイドロキノンモノメチルエーテル0.02質量部を混合し、70で5時間保持した。その後、トルエン79質量部を加えて固形分濃度50質量%のウレタンアクリレートB1溶液を得た。

【0209】

[ウレタンアクリレートB2]

トルエン100質量部、メチル-2,6-ジイソシアネートヘキサノエート(協和発酵キリン株式会社製LDI 固形分濃度100質量%)50質量部およびポリカーボネートジオール(ダイセル化学工業株式会社製ブラクセルCD-210HL 固形分濃度100質量%)119質量部を混合し、40にまで昇温して8時間保持した。それから、2-ヒドロキシエチルアクリレート(共栄社化学株式会社製ライトエステルHOA 固形分濃度100質量%)28質量部、ジペンタエリストールヘキサアクリレート(東亜合成株式会社製M-400 固形分濃度100質量%)5質量部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.02質量部を加えて70で30分間保持した後、ジブチル錫ラウレート0.02質量部を加えて80で6時間保持した。そして、最後にトルエン97質量部を加えて固形分濃度50質量%のウレタンアクリレートB2のトルエン溶液を得た。

10

【0210】

<ウレタン(メタ)アクリレートCの合成>

[ウレタンアクリレートC1]

トルエン50質量部、ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット変性タイプ(旭化成ケミカルズ株式会社製デュラネート24A-90CX、固形分濃度90質量%、イソシアネート含有量:21.2質量%)50質量部、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルアクリレート(ダイセル化学工業株式会社製ブラクセルFA2D 固形分濃度100質量%)92質量部、ジブチル錫ラウレート0.02質量部、およびハイドロキノンモノメチルエーテル0.02質量部を混合し、70で5時間保持した。その後、トルエン82質量部を加えて固形分濃度50質量%のウレタンアクリレートC1のトルエン溶液を得た。なお、このウレタンアクリレートにおけるアクリレートモノマー残基当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数は2である。

20

【0211】

[ウレタンメタアクリレートC2]

ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性体(三井化学株式会社製タケネートD-170N、イソシアネート基含有量:20.9質量% 固形分濃度100質量%)50質量部、ポリエチレングリコールモノアクリレート(日油株式会社製プレナーAE-150、水酸基価:264(mg KOH/g) 固形分濃度100質量%)53質量部、ジブチルスズラウレート0.02質量部及びハイドロキノンモノメチルエーテル0.02質量部を仕込んだ。そして、70で5時間保持して反応を行った。反応終了後、反応液にメチルエチルケトン(以下MEKという)118質量部を加え、固形分濃度50質量%のウレタンアクリレートC2のメチルエチルケトン溶液を得た。

30

【0212】

<塗料組成物Aの調合>

[塗料組成物A1]

下記材料を混合し、メチルエチルケトンを用いて希釈し固形分濃度30質量%の塗料組成物A1を得た。

40

- ・ポリブタジエンアクリレートオリゴマー 80質量部
(BAC-45 大阪有機化学工業株式会社
固形分濃度100質量%)
- ・トリシクロデカンジメタノールジアクリレート 20質量部
(IRR214-K ダイセル・オルネクス株式会社
固形分濃度100質量%)
- ・フッ素化合物D1溶液(固形分濃度40質量%) 2.5質量部

50

・エチレングリコールモノブチルエーテル	10 質量部	
・光ラジカル重合開始剤 (イルガキュア184 BASFジャパン株式会社)。	3 質量部	
【0213】		
[塗料組成物A2]		
下記材料を混合し、メチルエチルケトンを用いて希釈し固形分濃度30質量%の塗料組成物A2を得た。		
・ポリブタジエンメタアクリレートオリゴマー (NISSO-PBEMA-3000 日本曹達株式会社 固形分濃度100質量%)	80 質量部	10
・トリシクロデカンジメタノールジアクリレート (IRR214-K ダイセル・オルネクス株式会社 固形分濃度100質量%)	20 質量部	
・フッ素化合物D1溶液(固形分濃度40質量%)	2.5 質量部	
・エチレングリコールモノブチルエーテル	10 質量部	
・光ラジカル重合開始剤 (イルガキュア184 BASFジャパン株式会社)。	3 質量部	
【0214】		
[塗料組成物A3]		
下記材料を混合し、メチルエチルケトンを用いて希釈し固形分濃度30質量%の塗料組成物A3を得た。		20
・ポリブタジエンアクリレートオリゴマー (BAC-45 大阪有機化学工業株式会社 固形分濃度100質量%)	80 質量部	
・トリシクロデカンジメタノールジアクリレート (IRR214-K ダイセル・オルネクス株式会社 固形分濃度100質量%)	20 質量部	
・フッ素化合物D2	1 質量部	
・エチレングリコールモノブチルエーテル	10 質量部	
・光ラジカル重合開始剤 (イルガキュア184 BASFジャパン株式会社)。	3 質量部	30
【0215】		
[塗料組成物A4]		
下記材料を混合し、メチルエチルケトンを用いて希釈し固形分濃度30質量%の塗料組成物A4を得た。		
・ポリブタジエンアクリレートオリゴマー (BAC-45 大阪有機化学工業株式会社 固形分濃度100質量%)	80 質量部	
・トリシクロデカンジメタノールジアクリレート (IRR214-K ダイセル・オルネクス株式会社 固形分濃度100質量%)	20 質量部	40
・フッ素化合物D3溶液(固形分濃度20質量%)	5 質量部	
・エチレングリコールモノブチルエーテル	10 質量部	
・光ラジカル重合開始剤 (イルガキュア184 BASFジャパン株式会社)。	3 質量部	
【0216】		
[塗料組成物A5]		
下記材料を混合し、メチルエチルケトンを用いて希釈し固形分濃度30質量%の塗料組成物A5を得た。		
・ポリイソブレンメタアクリレートオリゴマー	80 質量部	50

- (クラブレン UC 1 0 2 クラレ株式会社 固形分濃度 1 0 0 質量%)
- ・トリシクロデカンジメタノールジアクリレート 2 0 質量部
 - (I R R 2 1 4 - K ダイセル・オルネクス株式会社
固形分濃度 1 0 0 質量%)
 - ・フッ素化合物D1 溶液 (固形分濃度 4 0 質量%) 2 . 5 質量部
 - ・エチレングリコールモノブチルエーテル 1 0 質量部
 - ・光ラジカル重合開始剤 3 質量部
 - (イルガキュア 1 8 4 B A S F ジャパン株式会社) 。

【 0 2 1 7 】

[塗料組成物 A 6]

10

下記材料を混合し、メチルエチルケトンを用いて希釈し固形分濃度 3 0 質量% の塗料組成物 A 6 を得た。

- ・水添ポリブタジエンアクリレートオリゴマー 8 0 質量部
- (S P B D A 大阪有機化学工業株式会社 固形分濃度 1 0 0 質量%)
- ・トリシクロデカンジメタノールジアクリレート 2 0 質量部
- (I R R 2 1 4 - K ダイセル・オルネクス株式会社
固形分濃度 1 0 0 質量%)
- ・フッ素化合物D1 溶液 (固形分濃度 4 0 質量%) 2 . 5 質量部
- ・エチレングリコールモノブチルエーテル 1 0 質量部
- ・光ラジカル重合開始剤 3 質量部
- (イルガキュア 1 8 4 B A S F ジャパン株式会社) 。

20

【 0 2 1 8 】

[塗料組成物 A 7]

下記材料を混合し、メチルエチルケトンを用いて希釈し固形分濃度 3 0 質量% の塗料組成物 A 7 を得た。

- ・水添ポリブタジエンアクリレートオリゴマー 8 0 質量部
- (S P B D A 大阪有機化学工業株式会社 固形分濃度 1 0 0 質量%)
- ・トリシクロデカンジメタノールジアクリレート 2 0 質量部
- (I R R 2 1 4 - K ダイセル・オルネクス株式会社
固形分濃度 1 0 0 質量%)
- ・フッ素化合物D1 溶液 (固形分濃度 4 0 質量%) 2 . 5 質量部
- ・エチレングリコールモノブチルエーテル 1 0 質量部
- ・光ラジカル重合開始剤 3 質量部
- (イルガキュア 1 8 4 B A S F ジャパン株式会社) 。

30

【 0 2 1 9 】

[塗料組成物 A 8]

下記材料を混合し、メチルエチルケトンを用いて希釈し固形分濃度 3 0 質量% の塗料組成物 A 8 を得た。

- ・水添ポリブタジエンアクリレートオリゴマー 8 0 質量部
- (S P B D A 大阪有機化学工業株式会社 固形分濃度 1 0 0 質量%)
- ・トリシクロデカンジメタノールジアクリレート 2 0 質量部
- (I R R 2 1 4 - K ダイセル・オルネクス株式会社
固形分濃度 1 0 0 質量%)
- ・フッ素化合物D1 溶液 (固形分濃度 4 0 質量%) 2 . 5 質量部
- ・エチレングリコールモノブチルエーテル 1 0 質量部
- ・光ラジカル重合開始剤 3 質量部
- (イルガキュア 1 8 4 B A S F ジャパン株式会社) 。

40

【 0 2 2 0 】

[塗料組成物 A 9]

下記材料を混合し、メチルエチルケトンを用いて希釈し固形分濃度 3 0 質量% の塗料組

50

成物 A 9 を得た。

- ・水添ポリブタジエンアクリレートオリゴマー 80 質量部
(S P B D A 大阪有機化学工業株式会社 固形分濃度 100 質量%)
- ・トリシクロデカンジメタノールジアクリレート 20 質量部
(I R R 2 1 4 - K ダイセル・オルネクス株式会社
固形分濃度 100 質量%)
- ・フッ素化合物 D 1 溶液 (固形分濃度 40 質量%) 2.5 質量部
- ・エチレングリコールモノブチルエーテル 10 質量部
- ・光ラジカル重合開始剤 3 質量部
(イルガキュア 1 8 4 B A S F ジャパン株式会社)。

10

【 0 2 2 1 】

[塗料組成物 A 1 0]

下記材料を混合し、メチルエチルケトンを用いて希釈し固形分濃度 30 質量%の塗料組成物 A 1 0 を得た。

- ・水添ポリブタジエンアクリレートオリゴマー 80 質量部
(S P B D A 大阪有機化学工業株式会社 固形分濃度 100 質量%)
- ・トリシクロデカンジメタノールジアクリレート 20 質量部
(I R R 2 1 4 - K ダイセル・オルネクス株式会社
固形分濃度 100 質量%)
- ・フッ素化合物 D 1 溶液 (固形分濃度 40 質量%) 2.5 質量部
- ・エチレングリコールモノブチルエーテル 10 質量部
- ・光ラジカル重合開始剤 3 質量部
(イルガキュア 1 8 4 B A S F ジャパン株式会社)。

20

【 0 2 2 2 】

[塗料組成物 A 1 1]

下記材料を混合し、メチルエチルケトンを用いて希釈し固形分濃度 30 質量%の塗料組成物 A 1 1 を得た。

- ・ポリブタジエンアクリレートオリゴマー 80 質量部
(B A C - 4 5 大阪有機化学工業株式会社
固形分濃度 100 質量%)
- ・イソボニルアクリレート 20 質量部
(I B X A 大阪有機化学工業株式会社 固形分濃度 100 質量%)
- ・フッ素化合物 D 1 溶液 (固形分濃度 40 質量%) 2.5 質量部
- ・エチレングリコールモノブチルエーテル 10 質量部
- ・光ラジカル重合開始剤 3 質量部
(イルガキュア 1 8 4 B A S F ジャパン株式会社)。

30

【 0 2 2 3 】

[塗料組成物 A 1 2]

下記材料を混合し、メチルエチルケトンを用いて希釈し固形分濃度 30 質量%の塗料組成物 A 1 2 を得た。

- ・ポリブタジエンメタアクリレートオリゴマー 80 質量部
(B A C - 4 5 大阪有機化学工業株式会社
固形分濃度 100 質量%)
- ・ジシクロペンテニルアクリレート 20 質量部
(ファンクリル F A - 5 1 1 A S 日立化成株式会社
固形分濃度 100 質量%)
- ・フッ素化合物 D 1 溶液 (固形分濃度 40 質量%) 2.5 質量部
- ・エチレングリコールモノブチルエーテル 10 質量部
- ・光ラジカル重合開始剤 3 質量部
(イルガキュア 1 8 4 B A S F ジャパン株式会社)。

40

50

【 0 2 2 4 】

[塗料組成物 A 1 3]

下記材料を混合し、メチルエチルケトンを用いて希釈し固形分濃度 3 0 質量%の塗料組成物 A 1 3 を得た。

- ・ポリブタジエンアクリレートオリゴマー 8 0 質量部
(B A C - 4 5 大阪有機化学工業株式会社
固形分濃度 1 0 0 質量%)
- ・トリシクロデカンジメタノールジアクリレート 2 0 質量部
(I R R 2 1 4 - K ダイセル・オルネクス株式会社
固形分濃度 1 0 0 質量%)
- ・ポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体 (a) 1 0 質量部
- ・エチレングリコールモノブチルエーテル 1 0 質量部
- ・光ラジカル重合開始剤 3 質量部
(イルガキュア 1 8 4 B A S F ジャパン株式会社)。

10

【 0 2 2 5 】

[塗料組成物 A 1 4]

下記材料を混合し、メチルエチルケトンを用いて希釈し固形分濃度 3 0 質量%の塗料組成物 A 1 4 を得た。

- ・ポリブタジエンアクリレートオリゴマー 8 0 質量部
(B A C - 4 5 大阪有機化学工業株式会社
固形分濃度 1 0 0 質量%)
- ・トリシクロデカンジメタノールジアクリレート 2 0 質量部
(I R R 2 1 4 - K ダイセル・オルネクス株式会社
固形分濃度 1 0 0 質量%)
- ・ポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体 (b) 5 質量部
- ・エチレングリコールモノブチルエーテル 1 0 質量部
- ・光ラジカル重合開始剤 3 質量部
(イルガキュア 1 8 4 B A S F ジャパン株式会社)。

20

【 0 2 2 6 】

[塗料組成物 A 1 5]

下記材料を混合し、メチルエチルケトンを用いて希釈し固形分濃度 3 0 質量%の塗料組成物 A 1 5 を得た。

- ・ポリブタジエンアクリレートオリゴマー 8 0 質量部
(B A C - 4 5 大阪有機化学工業株式会社
固形分濃度 1 0 0 質量%)
- ・トリシクロデカンジメタノールジアクリレート 2 0 質量部
(I R R 2 1 4 - K ダイセル・オルネクス株式会社
固形分濃度 1 0 0 質量%)
- ・ポリシロキサン (a) 5 質量部
- ・エチレングリコールモノブチルエーテル 1 0 質量部
- ・光ラジカル重合開始剤 3 質量部
(イルガキュア 1 8 4 B A S F ジャパン株式会社)。

30

40

【 0 2 2 7 】

[塗料組成物 A 1 6]

下記材料を混合し、メチルエチルケトンを用いて希釈し固形分濃度 3 0 質量%の塗料組成物 A 1 6 を得た。

- ・ポリブタジエンアクリレートオリゴマー 1 0 0 質量部
(B A C - 4 5 大阪有機化学工業株式会社
固形分濃度 1 0 0 質量%)
- ・フッ素化合物 D 1 溶液 (固形分濃度 4 0 質量%) 2 . 5 質量部

50

・エチレングリコールモノブチルエーテル	10 質量部	
・光ラジカル重合開始剤 (イルガキュア184 BASFジャパン株式会社)。	3 質量部	
【0228】		
[塗料組成物A17]		
下記材料を混合し、メチルエチルケトンを用いて希釈し固形分濃度30質量%の塗料組成物A17を得た。		
・トリシクロデカンジメタノールジアクリレート (IRR214-K ダイセル・オルネクス株式会社 固形分濃度100質量%)	100 質量部	10
・フッ素化合物D1溶液(固形分濃度40質量%)	2.5 質量部	
・エチレングリコールモノブチルエーテル	10 質量部	
・光ラジカル重合開始剤 (イルガキュア184 BASFジャパン株式会社)。	3 質量部	
【0229】		
[塗料組成物A18]		
下記材料を混合し、メチルエチルケトンを用いて希釈し固形分濃度30質量%の塗料組成物A18を得た。		
・ポリブタジエンアクリレートオリゴマー (BAC-45 大阪有機化学工業株式会社 固形分濃度100質量%)	80 質量部	20
・トリシクロデカンジメタノールジアクリレート (IRR214-K ダイセル・オルネクス株式会社 固形分濃度100質量%)	20 質量部	
・エチレングリコールモノブチルエーテル	10 質量部	
・光ラジカル重合開始剤 (イルガキュア184 BASFジャパン株式会社)。	3 質量部	
【0230】		
[塗料組成物A19]		
下記材料を混合し、メチルエチルケトンを用いて希釈し固形分濃度30質量%の塗料組成物A19を得た。		30
・フッ素化合物D1溶液(固形分濃度40質量%)	2.5 質量部	
・ポリカプロラクトンポリオール (ポリカプロラクトントリオール ダイセル化学工業株式会社製 ブラクセル308、重量平均分子量850 固形分濃度100質量%)	15 質量部	
・イソシアネート基を有する化合物 (ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体 三井化学株式会社製 タケネートD-170N 固形分濃度100質量%)	15 質量部	
・ポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体(a)	75 質量部	
・ポリシロキサン(a)	10 質量部	40
・エチレングリコールモノブチルエーテル	10 質量部	
・光ラジカル重合開始剤 (イルガキュア184 BASFジャパン株式会社)。	1 質量部	
【0231】		
[塗料組成物A20]		
下記材料を混合し、メチルエチルケトンを用いて希釈し固形分濃度30質量%の塗料組成物A20を得た。		
・フッ素化合物D1溶液(固形分濃度40質量%)	2.5 質量部	
・ウレタンアクリレートB1溶液(固形分濃度50質量%)	50 質量部	
・ウレタンアクリレートC1溶液(固形分濃度50質量%)	50 質量部	50

- ・エチレングリコールモノブチルエーテル 10 質量部
- ・光ラジカル重合開始剤 1.5 質量部
(イルガキュア184 BASFジャパン株式会社)。
- 【0232】
- [塗料組成物A21]
- 下記材料を混合し、メチルエチルケトンを用いて希釈し固形分濃度30質量%の塗料組成物A21を得た。
- ・フッ素化合物D1溶液(固形分濃度40質量%) 2.5 質量部
- ・ウレタンアクリレートB1溶液(固形分濃度50質量%) 50 質量部
- ・ウレタンアクリレートC2溶液(固形分濃度50質量%) 50 質量部 10
- ・エチレングリコールモノブチルエーテル 10 質量部
- ・光ラジカル重合開始剤 1.5 質量部
(イルガキュア184 BASFジャパン株式会社)。
- 【0233】
- <塗料組成物Bの調合>
- [塗料組成物B1]
- 下記材料を混合し、メチルエチルケトンを用いて希釈し固形分濃度40質量%の塗料組成物B1を得た。
- ・ポリカプロラクトンポリオール 1.5 質量部
(ポリカプロラクトントリオール ダイセル化学工業株式会社製 20
プラクセル308、重量平均分子量850)
- ・イソシアネート基を有する化合物 1.5 質量部
(ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体
三井化学株式会社製 タケネートD-170N)
- ・ポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体(a)溶液(固形分濃度50質量%)
7.5 質量部
- ・ポリシロキサン(a) 1.0 質量部
- ・エチレングリコールモノブチルエーテル 1.0 質量部
- ・光ラジカル重合開始剤 1 質量部
(イルガキュア184 BASFジャパン株式会社)。
- 30
- 【0234】
- [塗料組成物B2]
- 下記材料を混合し、メチルエチルケトンを用いて希釈し固形分濃度50質量%の塗料組成物B2を得た。
- ・ウレタンアクリレートB2溶液(固形分濃度50質量%) 5.0 質量部
- ・ウレタンアクリレートC1溶液(固形分濃度50質量%) 5.0 質量部
- ・エチレングリコールモノブチルエーテル 1.0 質量部
- ・光ラジカル重合開始剤 1.5 質量部
(イルガキュア184 BASFジャパン株式会社)。
- 40
- 【0235】
- [塗料組成物B3]
- 下記材料を混合し、メチルエチルケトンを用いて希釈し固形分濃度50質量%の塗料組成物B3を得た。
- ・ウレタンアクリレートB1溶液(固形分濃度50質量%) 5.0 質量部
- ・ウレタンアクリレートC2溶液(固形分濃度50質量%) 5.0 質量部
- ・エチレングリコールモノブチルエーテル 1.0 質量部
- ・光ラジカル重合開始剤 1.5 質量部
(イルガキュア184 BASFジャパン株式会社)。
- 50
- 【0236】
- [塗料組成物B4]

下記材料を混合し、メチルエチルケトンを用いて希釈し固形分濃度 30 質量%の塗料組成物 B 4 を得た。

- ・水添ポリブタジエンアクリレートオリゴマー 80 質量部
(S P B D A 大阪有機化学工業株式会社 固形分濃度 100 質量%)
- ・トリシクロデカンジメタノールジアクリレート 20 質量部
(I R R 2 1 4 - K ダイセル・オルネクス株式会社
固形分濃度 100 質量%)
- ・エチレングリコールモノブチルエーテル 10 質量部
- ・光ラジカル重合開始剤 3 質量部
(イルガキュア 184 BASF ジャパン株式会社)。

10

【0237】

<積層フィルムの製造方法>

[積層フィルムの作成方法 1]

支持基材として P E T (ポリエチレンテレフタレート)樹脂フィルム上に易接着性塗料が塗布されている厚み 100 μm の“ルミラー”(登録商標)U46(東レ株式会社製)を用いた。当該支持基材上に前記塗料組成物 A をスロットダイコーターによる連続塗布装置を用い、乾燥後の表面層の厚みが指定の膜厚になるようにスロットからの吐出流量を調整して塗布した。塗布から乾燥、硬化までの間に液膜にあたる乾燥風の条件は下記の通りである。

乾燥工程

20

- 送風温湿度 : 温度 : 80 、 相対湿度 : 1% 以下
- 風速 : 塗布面側 : 5 m / 秒、反塗布面側 : 5 m / 秒
- 風向 : 塗布面側 : 基材の面に対して平行、反塗布面側 : 基材の面
に対して垂直
- 滞留時間 : 2 分間
- 硬化工程
- 照射出力 : 400 W / cm^2
- 積算光量 : 120 m J / cm^2
- 酸素濃度 : 0.1 体積%。

【0238】

30

[積層フィルムの作成方法 2]

支持基材として P E T 樹脂フィルム上に易接着性塗料が塗布されている厚み 100 μm の“ルミラー”(登録商標)U46(東レ株式会社製)を用いた。当該支持基材上に前記塗料組成物 A をスロットダイコーターによる連続塗布装置を用い、乾燥後の表面層の厚みが指定の膜厚になるようにスロットからの吐出流量を調整して塗布した。塗布から乾燥、硬化までの間に液膜にあたる乾燥風の条件は下記の通りである。

乾燥工程

- 送風温湿度 : 温度 : 140 、 相対湿度 : 1% 以下
- 風速 : 塗布面側 : 5 m / 秒、反塗布面側 : 5 m / 秒
- 風向 : 塗布面側 : 基材の面に対して平行、反塗布面側 : 基材の面
に対して垂直
- 滞留時間 : 2 分間
- 硬化工程
- 照射出力 : 400 W / cm^2
- 積算光量 : 120 m J / cm^2
- 酸素濃度 : 0.1 体積%。

40

【0239】

[積層フィルムの作成方法 3]

支持基材として P E T 樹脂フィルム上に易接着性塗料が塗布されている厚み 100 μm の“ルミラー”(登録商標)U46(東レ株式会社製)を用いた。当該支持基材上に前記

50

塗料組成物 B をスロットダイコーターによる連続塗布装置を用い、乾燥後の表面層の第 2 層の厚みが指定の膜厚になるようにスロットからの吐出流量を調整して塗布した。塗布から乾燥、硬化までの間に液膜にあたる乾燥風の条件は下記の通りである。

乾燥工程

送風温湿度 : 温度 : 80 、 相对湿度 : 1 % 以下
 風速 : 塗布面側 : 5 m / 秒、反塗布面側 : 5 m / 秒
 風向 : 塗布面側 : 基材の面に対して平行、反塗布面側 : 基材の面
 に対して垂直
 滞留時間 : 2 分間

硬化工程

照射出力 : 200 W / cm²
 積算光量 : 120 mJ / cm²
 酸素濃度 : 大気と同じ

次いで同装置を用いて、表面層の第 2 層が形成された積層フィルム上（つまり、第 2 層上）に、前記塗料組成物 A を、乾燥後の第 1 層の厚みが指定の膜厚になるようにスロットからの吐出流量を調整して塗布した。塗布から乾燥、硬化までの間に液膜にあたる乾燥風の条件は下記の通りである。

乾燥工程

送風温湿度 : 温度 : 80 、 相对湿度 : 1 % 以下
 風速 : 塗布面側 : 5 m / 秒、反塗布面側 : 5 m / 秒
 風向 : 塗布面側 : 基材の面に対して平行、反塗布面側 : 基材の面に対して垂直
 滞留時間 : 2 分間

硬化工程

照射出力 : 400 W / cm²
 積算光量 : 120 mJ / cm²
 酸素濃度 : 0.1 体積 %。

【 0 2 4 0 】

[積層フィルムの作成方法 4]

支持基材として PET 樹脂フィルム上に易接着性塗料が塗布されている厚み 100 μm の“ルミラー”（登録商標）U46（東レ株式会社製）を用いた。当該支持基材上に前記塗料組成物 B をスロットダイコーターによる連続塗布装置を用い、乾燥後の表面層の第 2 層の厚みが指定の膜厚になるようにスロットからの吐出流量を調整して塗布した。塗布から乾燥、硬化までの間に液膜にあたる乾燥風の条件は下記の通りである。

乾燥工程・硬化工程

送風温湿度 : 温度 : 140 、 相对湿度 : 1 % 以下
 風速 : 塗布面側 : 5 m / 秒、反塗布面側 : 5 m / 秒
 風向 : 塗布面側 : 基材の面に対して平行、反塗布面側 : 基材の面
 に対して垂直
 滞留時間 : 2 分間

次いで同装置を用いて、表面層の第 2 層が形成された積層フィルム上（つまり、第 2 層上）に、前記塗料組成物 A を、乾燥後の第 1 層の厚みが指定の膜厚になるようにスロットからの吐出流量を調整して塗布した。塗布から乾燥、硬化までの間に液膜にあたる乾燥風の条件は下記の通りである。

乾燥工程

送風温湿度 : 温度 : 80 、 相对湿度 : 1 % 以下
 風速 : 塗布面側 : 5 m / 秒、反塗布面側 : 5 m / 秒
 風向 : 塗布面側 : 基材の面に対して平行、反塗布面側 : 基材の面
 に対して垂直
 滞留時間 : 2 分間

硬化工程

10

20

30

40

50

照射出力 : 400 W / cm²
 積算光量 : 120 mJ / cm²
 酸素濃度 : 0.1 体積%。

【0241】

[積層フィルムの作成方法 5]

支持基材としてPET樹脂フィルム上に易接着性塗料が塗布されている厚み100 μmの“ルミラー”（登録商標）U46（東レ株式会社製）を用いた。当該支持基材上に前記塗料組成物Bをスロットダイコーターによる連続塗布装置を用い、乾燥後の表面層の第2層の厚みが指定の膜厚になるようにスロットからの吐出流量を調整して塗布した。塗布から乾燥、硬化までの間に液膜にあたる乾燥風の条件は下記の通りである。

乾燥工程

送風温湿度 : 温度 : 80 、 相対湿度 : 1% 以下
 風速 : 塗布面側 : 5 m / 秒、反塗布面側 : 5 m / 秒
 風向 : 塗布面側 : 基材の面に対して平行、反塗布面側 : 基材の面に対して垂直

滞留時間 : 2 分間

硬化工程

照射出力 : 200 W / cm²
 積算光量 : 120 mJ / cm²
 酸素濃度 : 大気と同じ

次いで同装置を用いて、表面層の第2層が形成された積層フィルム上（つまり、第2層上）に、前記塗料組成物Aを、乾燥後の第1層の厚みが指定の膜厚になるようにスロットからの吐出流量を調整して塗布した。塗布から乾燥、硬化までの間に液膜にあたる乾燥風の条件は下記の通りである。

乾燥工程

送風温湿度 : 温度 : 140 、 相対湿度 : 1% 以下
 風速 : 塗布面側 : 5 m / 秒、反塗布面側 : 5 m / 秒
 風向 : 塗布面側 : 基材の面に対して平行、反塗布面側 : 基材の面に対して垂直

滞留時間 : 2 分間

硬化工程

照射出力 : 400 W / cm²
 積算光量 : 120 mJ / cm²
 酸素濃度 : 0.1 体積%

なお、前記風速、温湿度は熱線式風速計（日本カノマックス株式会社製 アネモマスター風速・風量計 MODEL 6034）による測定値を使用した。

【0242】

以上の方法により実施例1～25、比較例1～8の積層フィルムを作成した。各実施例・比較例に対応する上記積層フィルムの作成方法、およびそれぞれの各層の膜厚は、表に記載した。

【0243】

< 積層フィルムの評価 >

作成した積層フィルムについて、次に示す性能評価を実施し、得られた結果を表に示す。特に断らない場合を除き、測定は各実施例・比較例において1つのサンプルについて場所を変えて3回測定を行い、その平均値を用いた。

【0244】

[表面層の厚み方向の最大変位量、および残存変位量]

平滑な金属板（ダイス鋼：SKD-11）に、東レ・ダウコーニング（株）社製「ハイバキュームグリース」を1g塗布し、それに積層フィルムの支持基材側をハイバキュームグリース塗布部分に貼り付け、表面に濾紙を挟んでハンドプレス機で空気が噛まないよう

10

20

30

40

50

にプレスした。このような方法で得られた静置された試料に対し、表面層側から以下の条件にて測定を実施し、正三角錐を用いた負荷 - 除荷試験法により、押し込み深さ線図（図4参照）を取得した。

【0245】

この線図から、荷重を加えてから除荷するまでの厚み方向の変位量（最大変位量）と、試験終了時の厚み方向の変位量（残存変位量）を求めた。

装置：ダイナミック超微小硬度計「DUH-201」（（株）島津製作所製）

使用圧子：ダイヤモンド製正三角錐圧子（稜間角115°）

測定モード：2（負荷 - 除荷試験法）

初期荷重：0.5 mN

10 mN 荷重に達したときの保持時間：10 秒

荷重（負荷）速度、除荷速度：0.1422 mN / 秒。

【0246】

〔表面層の破断伸度〕

各値および評価に必要な値は、以下の引張試験法により取得した。

【0247】

〔測定用試験片の作成〕

前述の積層フィルムの作成方法1から5を用い、支持基材としてPET樹脂フィルム（厚み100 μmの“ルミラー”（登録商標）T60（東レ株式会社製））を用い、前記実施例1～25、比較例1～8の積層フィルムを作成し、この積層フィルムをエタノールに浸し、25 の条件下10分間放置し、その後、積層フィルムの表面層を支持基材から剥離し、サンプルを採取した。

【0248】

〔引張試験法〕

表面層を長手方向および幅方向に長さ150 mm × 幅10 mmの矩形に切り出し、試験片とした。引張試験機（（株）オリエンテック製テンシロンUCT-100）を用いて、初期引張チャック間距離50 mmとし、特定の引張速度を設定し、予め特定の測定温度に設定した恒温層中に試験片をセットし、90秒間の予熱の後で引張試験を行った。引張速度と測定温度は評価項目により異なるため、項目別に記述する。

【0249】

チャック間距離がa（mm）のときのサンプルにかかる荷重b（N）を読み取り、以下の式から、ひずみ量x（%）と応力y（MPa）を算出した。ただし、試験前のサンプル（試験片）厚みをk（mm）とした。

ひずみ量： $x = (a - 50) / 50 \times 100$

応力： $y = b / (k \times 10)$ 。

【0250】

〔破断伸度〕

引張速度50 mm / 分、測定温度25 での引張試験法において、試験片が破断するときの伸度を破断伸度とした。測定は各サンプル5回ずつ行い、その平均値で評価を行った。

【0251】

〔弾性復元率〕

測定前にサンプル（試験片）表面に2つの印を付した。この2つの印はサンプルの長さ方向に沿って付され、一方の印と他方の印の間の距離は20 mmとした。この距離の長さを初期試長（20 mm）とした。

【0252】

次いで、引張速度50 mm / 分、測定温度25 での引張試験法において、ひずみ量20%までサンプル（試験片）を伸張後、サンプル（試験片）への引張荷重を解放した。（これを、変形量120%での引張試験法とした）。

【0253】

10

20

30

40

50

その後、サンプル表面の2つの印の間の距離を測定し1 (mm)として、以下の式から、弾性復元率z (%)を算出した。測定においては、10分の1mmまで測定し、10分の1mmの位を四捨五入した値を用いた。

弾性復元率： $z = (1 - ((1 - 50) / 100)) \times 100$ 。

【0254】

なお、前述の測定条件のため、破断伸度120%に満たないサンプル(試験片)は破断するため、弾性復元率は測定できなかった。

【0255】

[表面層の成型性(クラック伸度)]

積層フィルムを10mm幅×200mm長に切り出し、長手方向にチャックで把持してインストロン型引っ張り試験機(インストロン社製超精密材料試験機MODEL5848)にて引っ張り速度100mm/分で伸張した。測定温度は23で行った。伸張する際に、伸張中のサンプルを観察しておき、目視でクラック(亀裂)が生じたら停止する(停止するときの伸度は5の整数となるように調整する)。次から測定するサンプルは、停止時の伸度より、5%単位で伸張伸度を低くしていったサンプルを順次採取し、最終的に目視にてクラックが入らなくなる伸度まで行った。

【0256】

試験は最小10%、最大100%の範囲で実施し、10%以下でクラックが入ったものについては「10%以下」、100%以上でもクラックが入らないものは「100%以上」とした。

【0257】

採取したサンプルのクラック部分の薄膜断面を切り出し、透過型電子顕微鏡像のコントラストの違いから、基材部と表面層を区別し、クラック等の異常がない部分5箇所について、厚みを測定し表面層の平均厚みを求めた。そして、観察する表面層の厚みが、透過型電子顕微鏡の観察画面上において、30mm以上になるような倍率で表面層を観察し、表面層の厚みの50%以上のクラックが発生している場合をクラック有り(表面層の破壊有り)として、クラック有りとされたサンプルの中で、最も低い伸度を有するサンプルの伸度値をクラック伸度とした。そして、同一の測定を計3回行い、それらのクラック伸度の平均値を表面層のクラック伸度とした。

【0258】

[表面層の自己修復性]

積層フィルムを温度20で12時間放置した後、同環境にて表面層表面を、真鍮ブラシ(TRUSCO製)に下記の荷重をかけて、水平に5回引っ掻いたのち、5分間放置後の傷の回復状態を、以下の基準に則り目視で判定を行った。

10点：荷重1kgで傷が残らない

7点：荷重1kgでは傷が残るが、700gでは傷が残らない

4点：荷重700gでは傷が残るが、500gでは傷が残らない

1点：荷重500gで傷が残る。

【0259】

[耐指紋性(指紋付着性)]

耐指紋性(指紋付着性)は、積層フィルムの評価する面(表面層)を上にして黒画用紙上に置き、指紋を押し付ける指(人差し指)と親指を3回こすってから、前記表面層の表面にゆっくりと押し付け、付着した指紋の視認性を下記の評価基準で評価した。

10点：指紋が視認されない、もしくは未付着部との差がわからない

7点：指紋がほとんど視認できない、もしくは指紋だとは認識されない

5点：指紋が僅かに視認されるが、ほとんど気にならない

3点：指紋が視認される

1点：指紋が明確に視認され、非常に気になる

上記評価を10人の対象者について行い、その平均値を求めた。小数点以下については四捨五入して取り扱った。

10

20

30

40

50

【0260】

[耐指紋性(指紋拭き取り性)]

前述の方法で、指紋を付着させた後、次いで、折り上げ寸法が12.5cm×12.5cmのセルコース長繊維不織布ガーゼ(“ハイゼ”ガーゼ NT-4 川本産業株式会社製)を用いて拭き取りを行った。指紋拭き取り性は、この拭き取り方法で拭いた後の視認性を下記の評価基準で評価した。

10点： 1回拭くと、ほぼ視認されなくなる

7点： 1回拭くと、ほぼ気にならない程度になる

5点： 1回または2回拭いただけでは汚れが残るが、3回拭くと、ほぼ視認されなくなる

3点： 5回拭けば、ほぼ気にならない程度になる

1点： 5回以上拭いても、汚れが残る

上記評価を10人の対象者について行い、その平均値を求めた。小数点以下については四捨五入して取り扱った。

【0261】

[耐染料移行性]

9cm×6cmの大きさに切り出した積層フィルムの表面層に、6cm×6cmの水で濡らしたジーンズ(染料含有)を密着させ、6cm×6cmのガラス板で挟み込んだ。水分が蒸発しないようにポリエチレンフィルムで包み込み、ガラス板の上に3kgの重りを載せ、70°のオープンに入れ放置した。24時間後取り出し、積層フィルムを後述する汚染用グレースケールの白色部と同等の白紙上に置き、表面層の表面の汚染度合を汚染用グレースケール(JIS L0805(2005))にて、1~5級の等級(1級は汚れが汚染用グレースケール1号またはその程度を越えるもの(汚れが濃く残る)、2級は汚れが汚染用グレースケール2号程度のもの(かなり汚れが残る)、3級は汚れが汚染用グレースケール3号程度のもの(やや汚れが残る)、4級は汚れが汚染用グレースケール4号程度のもの(殆ど汚れが残らない)、5級は汚れが汚染用グレースケール5号程度のもの(汚れが残らない))で判定した。なおJIS L0805(2005)の表記に従い、各級の間、例えば1級と2級の間である場合には、「1-2」と表記している。

【0262】

表に最終的に得られた積層フィルムの評価結果をまとめた。

【0263】

10

20

30

【表 1 - 1】

【表1-1】

	表面層の構成	積層フィルムの製造方法	使用する塗料組成物	
			塗料組成物A	塗料組成物B
	単層/2層	用いられた作成方法 (作成方法1~5)	塗料組成物名	
実施例1	単層	作成方法1	A-1	-
実施例2	単層	作成方法1	A-2	-
実施例3	単層	作成方法1	A-3	-
実施例4	単層	作成方法2	A-4	-
実施例5	単層	作成方法1	A-5	-
実施例6	単層	作成方法1	A-6	-
実施例7	単層	作成方法1	A-6	-
実施例8	単層	作成方法1	A-6	-
実施例9	単層	作成方法1	A-7	-
実施例10	単層	作成方法1	A-8	-
実施例11	単層	作成方法1	A-9	-
実施例12	単層	作成方法1	A-10	-
実施例13	単層	作成方法1	A-11	-
実施例14	単層	作成方法1	A-12	-
実施例15	単層	作成方法1	A-13	-
実施例16	単層	作成方法1	A-14	-
実施例17	単層	作成方法1	A-15	-
実施例18	2層	作成方法4	A-6	B-1
実施例19	2層	作成方法3	A-6	B-2
実施例20	2層	作成方法3	A-6	B-3
実施例21	2層	作成方法3	A-6	B-3
実施例22	2層	作成方法3	A-6	B-3
実施例23	2層	作成方法5	A-19	B-4
実施例24	2層	作成方法3	A-20	B-4
実施例25	2層	作成方法3	A-21	B-4

【 0 2 6 4 】

10

20

30

40

【表 1 - 2】

【表1-2】

	表面層の膜厚			表面層を構成する樹脂が有するセグメントの種類		
	単層構成	2層構成 第1層	2層構成 第2層	単層構成	2層構成 第1層	2層構成 第2層
	μm	μm	μm	各層を構成する樹脂が有するセグメントの種類(セグメント(1)~(5))		
実施例1	20	-	-	(1),(2),(3)		
実施例2	20	-	-	(1),(2),(3)		
実施例3	20	-	-	(1),(2),(3)		
実施例4	20	-	-	(1),(2),(3)		
実施例5	20	-	-	(1),(2),(3)		
実施例6	20	-	-	(1),(2),(3)		
実施例7	10	-	-	(1),(2),(3)		
実施例8	30	-	-	(1),(2),(3)		
実施例9	20	-	-	(1),(2),(3)		
実施例10	20	-	-	(1),(2),(3)		
実施例11	20	-	-	(1),(2),(3)		
実施例12	20	-	-	(1),(2),(3)		
実施例13	20	-	-	(1),(2),(3)		
実施例14	20	-	-	(1),(2),(3)		
実施例15	20	-	-	(1),(2),(3)		
実施例16	20	-	-	(1),(2),(3)		
実施例17	20	-	-	(1),(2),(3)		
実施例18	-	3	15		(1),(2),(3)	(4),(5)
実施例19	-	3	15		(1),(2),(3)	(4),(5)
実施例20	-	3	15		(1),(2),(3)	(4),(5)
実施例21	-	10	10		(1),(2),(3)	(4),(5)
実施例22	-	15	3		(1),(2),(3)	(4),(5)
実施例23	-	3	15		(3),(4),(5)	(1),(2)
実施例24	-	3	15		(3),(4),(5)	(1),(2)
実施例25	-	3	15		(3),(4),(5)	(1),(2)

10

20

30

40

【 0 2 6 5 】

【表2】

【表2】

	最大変位量	残存変位量	破断伸度	弾性復元率	自己修復性	成型性 (クラック伸度)	耐指紋性 (指紋付着性)	耐指紋性 (指紋拭き取り性)	耐染料移行性
	μm	μm	%	%	1~10	%	1~10	1~10	1級~5級
実施例1	1.50	0.60	150	90	7	62	8	8	5
実施例2	1.50	0.60	150	90	7	63	8	8	4-5
実施例3	1.50	0.60	150	90	7	61	7	7	4
実施例4	1.50	0.60	150	90	7	64	7	7	4
実施例5	1.60	0.70	170	95	7	74	8	8	5
実施例6	1.40	0.60	140	85	7	51	8	8	5
実施例7	1.30	0.50	130	85	5	64	8	8	5
実施例8	1.50	0.60	160	90	7	43	8	8	5
実施例9	1.80	0.90	180	80	5	88	8	8	5
実施例10	1.20	0.80	120	80	5	35	8	8	5
実施例11	1.00	0.80	100	破断	4	30	8	8	5
実施例12	2.50	1.30	200	70	4	100以上	8	8	5
実施例13	1.80	0.80	160	85	6	52	8	8	4
実施例14	1.80	0.80	160	85	6	54	8	8	4
実施例15	1.50	0.60	150	80	7	59	6	6	4
実施例16	1.50	0.60	150	80	7	60	6	6	4
実施例17	1.50	0.60	150	80	7	58	6	6	4
実施例18	1.90	0.50	180	90	10	61	8	8	5
実施例19	1.50	0.60	150	90	9	61	8	8	5
実施例20	1.50	0.60	150	90	9	62	8	8	5
実施例21	1.50	0.60	150	90	9	63	8	8	5
実施例22	1.50	0.60	150	90	9	61	8	8	5
実施例23	1.90	0.50	180	90	10	88	5	5	3-4
実施例24	1.50	0.60	150	90	8	59	6	6	3-4
実施例25	1.50	0.60	150	90	8	100以上	6	6	3-4

【表3】

比較例	表面層の構成	積層フィルムの製造方法	使用する塗料組成物		表面層の膜厚			表面層を構成する樹脂が有するセグメントの種類		
			塗料組成物A	塗料組成物B	単層構成	2層構成第1層	2層構成第2層	単層構成	2層構成第1層	2層構成第2層
	単層/2層	作成方法1~5	塗料組成物名		μm	μm	μm	各層を構成する樹脂が有するセグメントの種類(セグメント(1)~(5))		
比較例1	単層	作成方法1	A-16	-	20	-	-	(1),(3)		
比較例2	単層	作成方法1	A-17	-	20	-	-	(2),(3)		
比較例3	単層	作成方法1	A-18	-	20	-	-	(1),(2)		
比較例4	単層	作成方法2	A-19	-	20	-	-	(3),(4),(5)		
比較例5	単層	作成方法1	A-20	-	20	-	-	(3),(4),(5)		
比較例6	単層	作成方法1	A-21	-	20	-	-	(3),(4),(5)		
比較例7	2層	作成方法4	A-16	B-1	-	3	15	(1),(3)	(3),(4),(5)	
比較例8	2層	作成方法3	A-20	B-2	-	3	15	(3),(4),(5)	(4),(5)	

【0267】

【表 4】

【表 4】

	最大変位量	残存変位量	破断伸度	弾性復元率	自己修復性	成型性 (クラック伸度)	耐指紋性 (指紋付着性)	耐指紋性 (指紋拭き取り性)	耐染料 移行性
	μm	μm	%	%	1~10	%	1~10	1~10	1級~5級
比較例1	3.00	2.50	300	20	1	100以上	5	5	3-4
比較例2	0.30	0.20	15	破断	1	10以下	7	7	4
比較例3	1.50	0.60	150	90	7	52	3	3	3
比較例4	1.90	0.70	250	90	8	100以上	4	4	2
比較例5	1.30	0.50	150	90	8	54	6	6	1-2
比較例6	1.50	0.60	150	90	8	49	6	6	1-2
比較例7	3.00	2.50	300	20	1	100以上	6	6	4
比較例8	1.30	0.50	150	90	8	62	6	6	2

【符号の説明】

10

20

30

40

50

【 0 2 6 8 】

- 1、 3、 7 : (1) から (3) のセグメントを含む層
- 2、 5、 8 : 支持基材
- 4、 6 : (4) と (5) のセグメントを有する樹脂を含む層
- 9 : 最大変位置
- 1 0 : クリープ変位置
- 1 1 : 残存変位置
- 1 2 : 厚み方向の変位置 h (μm)
- 1 3 : 荷重 P (mN)
- 1 4 : 加重工程
- 1 5 : 保持工程
- 1 6 : 除荷工程
- 1 7 : ひずみ量 (%)
- 1 8 : 応力 (MPa)
- 1 9 : 破断伸度 (%)
- 2 0 : 破壊エネルギー (MPa)
- 2 1 : 応力 - ひずみ曲線

10

【産業上の利用可能性】

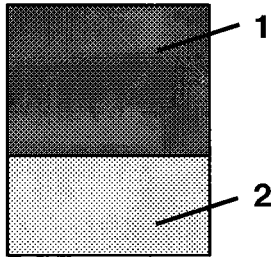
【 0 2 6 9 】

本発明に係る積層フィルムは、プラスチック成型品、家電製品、建築物や車両内装品および種々の印刷物のそれぞれの表面に同様の機能を付与するためにも用いることができる。

20

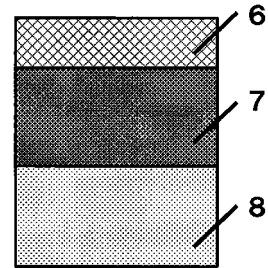
【 図 1 】

【図1】



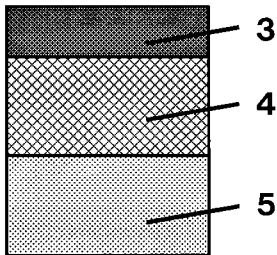
【 図 3 】

【図3】



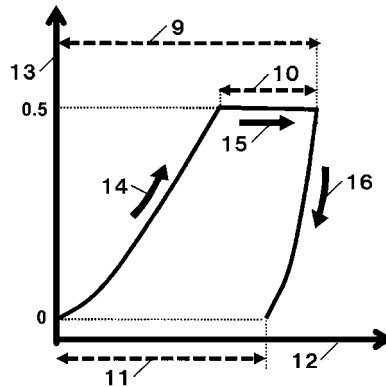
【 図 2 】

【図2】



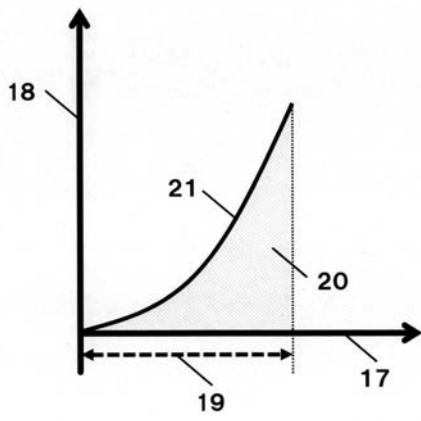
【 図 4 】

【図4】



【 図 5 】

【 図5】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2014/074266
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B32B27/00(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08F290/04(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i 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) B32B27/00, B32B27/30, C08F290/04, C08J7/04 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-115792 A (Kanto Denka Kogyo Co., Ltd.), 15 April 2004 (15.04.2004), entire text; particularly, claims; paragraphs [0001] to [0015], [0041] to [0052] (Family: none)	1-4
A	JP 2012-139951 A (Toray Industries, Inc.), 26 July 2012 (26.07.2012), entire text; particularly, claims (Family: none)	1-4
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 08 December, 2014 (08.12.14)		Date of mailing of the international search report 16 December, 2014 (16.12.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/074266

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/133235 A1 (Dainippon Printing Co., Ltd.), 04 October 2012 (04.10.2012), entire text; particularly, claims & JP 2012-213998 A & US 2014/0018495 A1 & EP 2692527 A1 & CN 103476587 A & KR 10-2014-0009417 A	1-4
A	JP 2009-007567 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 15 January 2009 (15.01.2009), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2005-307063 A (Kuraray Co., Ltd.), 04 November 2005 (04.11.2005), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2010-234768 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 21 October 2010 (21.10.2010), entire text (Family: none)	1-4

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 7 4 2 6 6									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B32B27/00(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08F290/04(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B32B27/00, B32B27/30, C08F290/04, C08J7/04											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2014年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2014年	日本国実用新案登録公報	1996-2014年	日本国登録実用新案公報	1994-2014年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2014年										
日本国実用新案登録公報	1996-2014年										
日本国登録実用新案公報	1994-2014年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
A	JP 2004-115792 A (関東電化工業株式会社) 2004.04.15, 文献全体、特に特許請求の範囲、段落【0001】-【0015】、【0041】-【0052】 (ファミリーなし)	1-4									
A	JP 2012-139951 A (東レ株式会社) 2012.07.26, 文献全体、特に特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。											
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献									
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの									
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの									
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 08.12.2014		国際調査報告の発送日 16.12.2014									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 大村 博一	4 S 3 9 7 3								
		電話番号 03-3581-1101 内線	3474								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 7 4 2 6 6
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2012/133235 A1 (大日本印刷株式会社) 2012. 10. 04, 文献全体、 特に請求の範囲 & JP 2012-213998 A & US 2014/0018495 A1 & EP 2692527 A1 & CN 103476587 A & KR 10-2014-0009417 A	1 - 4
A	JP 2009-007567 A (三洋化成工業株式会社) 2009. 01. 15, 文献全体 (ファミリーなし)	1 - 4
A	JP 2005-307063 A (株式会社クラレ) 2005. 11. 04, 文献全体 (ファ ミリーなし)	1 - 4
A	JP 2010-234768 A (大日本印刷株式会社) 2010. 10. 21, 文献全体 (フ ァミリーなし)	1 - 4

フロントページの続き

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

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。