

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4400230号
(P4400230)

(45) 発行日 平成22年1月20日(2010.1.20)

(24) 登録日 平成21年11月6日(2009.11.6)

(51) Int. Cl. F 1
B 3 2 B 27/36 (2006.01) B 3 2 B 27/36
B 3 2 B 27/20 (2006.01) B 3 2 B 27/20 Z

請求項の数 5 (全 21 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2004-20848 (P2004-20848) (22) 出願日 平成16年1月29日 (2004.1.29) (65) 公開番号 特開2005-212242 (P2005-212242A) (43) 公開日 平成17年8月11日 (2005.8.11) 審査請求日 平成19年1月19日 (2007.1.19)</p>	<p>(73) 特許権者 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 (72) 発明者 山根 延久 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 (72) 発明者 吉田 崇志 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 審査官 前田 知也</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸系フィルムおよび装飾シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリ乳酸系樹脂からなる層(A層)の少なくとも片面に、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、およびウレタン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂を主たる構成成分としてなる層(B層)を積層してなり、

B層が、無機粒子または有機粒子を含有し、これらのB層中への添加量が0.01~10重量%であり、

B層の厚みが0.01~5μmであり、

光線透過率が90%以上であることを特徴とするポリ乳酸系フィルム。

【請求項2】

A層中のポリ乳酸系樹脂中の滑剤含有量が0.08重量%以下である請求項1に記載のポリ乳酸系フィルム。

【請求項3】

少なくとも片面の2次元表面粗さ(Ra)が0.1~100nmの範囲の請求項1または2に記載のポリ乳酸系フィルム

【請求項4】

装飾シートとして用いられる請求項1~3に記載のポリ乳酸系フィルム。

【請求項5】

請求項1~3に記載のポリ乳酸系フィルムに、少なくとも印刷層、基材シートを順に配置してなる装飾シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、印刷インクや各種被覆物との良好な接着性を有するポリ乳酸系フィルムに関する。特に、本発明のポリ乳酸系フィルムは印刷適性に優れるので、印刷後に木質系基材、樹脂成型品、樹脂シート、金属鋼板、などからなる基材の表面を加飾する装飾シート、化粧シートとして使用するのに好適である。本発明の装飾シートは、建材、電気製品、自動車部品、カード、遊技機等の高度な意匠性の求められる用途に好適に使用することが可能である。

【背景技術】

10

【0002】

ポリエステルフィルムに各種樹脂を塗布して易接着性を発現させることは従来から行われている。

【0003】

例えば、特許文献1にはポリエチレンテレフタレートフィルムにアクリル樹脂、ポリエステル樹脂およびウレタン樹脂を塗布して積層した例が見られる。

【0004】

また、特許文献2にはポリ乳酸系フィルムに帯電防止剤、防曇剤を塗布した例が、特許文献3には、フィラー（シリカ系無機粒子）を10～50重量%添加した易接着層を積層したポリ乳酸延伸シートの例が見られる。

20

【0005】

さらには、近年の環境意識の高まりから、非石油系ポリマーとして普及し始めたポリ乳酸フィルムを化粧シートに使用した例が、特許文献4、5に見られる。

【特許文献1】特開2002-79635号公報（実施例1～12）

【特許文献2】特開平10-86307号公報（実施例1-1～1-8、2-1～2-8）

【特許文献3】特開平10-120811号公報（実施例1、2）

【特許文献4】特開平11-129426号公報（実施例1）

【特許文献5】特開平11-227147号公報（実施例）

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

環境意識の高まりから、特許文献4、5など、化粧シートへのポリ乳酸系フィルムの使用例がみられるものの、これらのフィルムでは、印刷適性（特に、インクとの密着性）の面で改善の望まれるものであった。

【0007】

一方、特許文献1、2、3は易接着コート例であるが、本発明で意図するポリ乳酸系装飾シートに必要な高い透明性については特に考慮されておらず、不十分であった。

【0008】

すなわち本発明での課題は、優れた意匠性を有する化粧シートを得るために、高い透明性と印刷適性を兼ね備える易接着性ポリ乳酸系フィルムを得ることである。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、上記課題を解決するため、次の構成を有する。すなわち本発明のポリ乳酸系フィルムは、ポリ乳酸系樹脂からなる層（A層）の少なくとも片面に、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂およびウレタン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂を主たる構成成分としてなる層（B層）を積層してなり、B層が、無機粒子または有機粒子を含有し、これらのB層中への添加量が0.01～10重量%であり、B層の厚みが0.01～5μmであり、光線透過率が90%以上である。

50

【発明の効果】

【0010】

本発明のポリ乳酸系フィルムは、高い透明性と印刷適性を兼ね備え、印刷して用いる装飾シート、化粧シートとして好適に用いることができる。本発明の装飾シートは、建材、電気製品、自動車部品、カード、遊技機等の高度な意匠性の求められる用途に好適に使用することが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明のポリ乳酸系フィルムは、ポリ乳酸系樹脂からなる層（A層）の少なくとも片面に、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂およびウレタン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂を主たる構成成分としてなる層（B層）を積層されたものである。

10

【0012】

A層で用いられるポリ乳酸系樹脂としては、ポリ乳酸またはL-乳酸、D-乳酸などの乳酸からなる重合体、あるいは他のヒドロキシカルボン酸との共重合体が挙げられる。他のヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸などが代表的に挙げられる。ポリ乳酸系樹脂は単独で用いても良いが、2種類以上の混合物であってもかまわない。

【0013】

高い耐熱性と透明性を発現する上で、また抗菌性、防かび性などの衛生性の点からも、本発明のポリ乳酸系フィルムは、ポリ乳酸系樹脂全体に対し、乳酸またはL-乳酸、D-乳酸などの乳酸からなる重合体の割合が90モル%以上であることが好ましく、特に物性の長期安定性を有する点、耐ブロッキング特性を良好とする面からは、なかでもL-乳酸の割合が95モル%以上であることが好ましい。

20

【0014】

また、本発明においては、ポリ乳酸系フィルムの融点が150以上であることが好ましい。特に成形加工時の耐熱性、印刷時の耐熱性の点から、ポリ乳酸系フィルムの融点はさらに好ましくは155以上であり、特に好ましくは160以上である。融点が低温であると耐熱性が悪く、印刷加工の乾燥工程などで皺が発生したり、射出成形の際のウェルド部分でシートに皺が発生したりなどの問題が発生するためである。なお、融点は特に上限はないが、エンボス加工、曲面成形、折り曲げ加工等を考慮すると、良好な加熱成形性を確保する点から好ましくは200以下である。

30

【0015】

ここで本発明における融点とは、ポリマーに起因する結晶融解ピークであり、ポリマー（5mg）をDSCにおいて窒素雰囲気下にて昇温測定したときのDSC曲線から求められる融解吸熱ピークの極小点、すなわち微分値が0となる点である。特にポリマーが複数の融解吸熱ピークを有する場合、融解熱量の最も大きい主融解ピークをそのポリマーの融点とする。

【0016】

また、本発明で使用するポリ乳酸系樹脂のカルボキシル末端基濃度は、40当量/トン以下であることが好ましい。さらに好ましくは30当量/トン以下、特に好ましくは20当量/トン以下である。これを越えると透明性の悪化などを引き起こすため好ましくない。カルボキシル末端基濃度を30当量/トン以下とする手法は、特に限定されるものではないが、ポリ乳酸系樹脂を熔融押出成型する前に十分乾燥させる方法や、ポリ乳酸系樹脂の固層重合による方法、またカルボキシル末端封鎖剤による方法などが挙げられる。これらの手法は、たとえば特開2003-25427号公報や特開2001-335626号公報などにも挙げられている。

40

【0017】

B層に使用するアクリル樹脂に関し、該アクリル樹脂を構成するモノマー成分としては、例えば、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート（アルキル基としてはメチル

50

基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、ラウリル基、ステアリル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、フェニルエチル基など)、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などのヒドロキシ基含有モノマー、アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチルアクリルアミド、*N*-メチルメタクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド、*N,N*-ジメチロールアクリルアミド、*N*-メトキシメチルアクリルアミド、*N*-メトキシメチルメタクリルアミド、*N*-フェニルアクリルアミドなどのアミド基含有モノマー、*N,N*-ジエチルアミノエチルアクリレート、*N,N*-ジエチルアミノエチルメタクリレートなどのアミノ基含有モノマー、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基含有モノマー、アクリル酸、メタクリル酸およびそれらの塩(リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩など)などのカルボキシル基またはその塩を含有するモノマーなどを用いることができ、これらは1種もしくは2種以上を用いて共重合される。更に、これらは他種のモノマーと併用することができる。

10

【0018】

ここで他種のモノマーとしては、例えば、アリルグリシジルエーテルなどのエポキシ基含有モノマー、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸およびそれらの塩(リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩など)などのスルホン酸基またはその塩を含有するモノマー、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸およびそれらの塩(リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩など)などのカルボキシル基またはその塩を含有するモノマー、無水マレイン酸、無水イタコン酸などの酸無水物を含有するモノマー、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、スチレン、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルトリスアルコキシシラン、アルキルマレイン酸モノエステル、アルキルフマル酸モノエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アルキルイタコン酸モノエステル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、塩化ビニルなどを用いることができる。

20

【0019】

また本発明のアクリル樹脂として、変性アクリル共重合体なども使用可能であり、例えば、ポリエステル、ウレタン、エポキシなどで変性したブロック共重合体、グラフト共重合体などが挙げられる。

30

【0020】

本発明において用いられるアクリル樹脂のガラス転移点(T_g)は特に限定されるものではないが、好ましくは $-10\sim 90$ 、より好ましくは $0\sim 50$ 、最も好ましくは $10\sim 40$ である。 T_g が低いアクリル樹脂を用いる場合は耐熱接着性が劣ったり、プロッキングしやすい傾向があり、逆に高すぎる場合は接着性が悪くなったり、造膜性が劣り、透明性が低下することがあり好ましくない。また、該アクリル樹脂の分子量は5万以上が好ましく、より好ましくは30万以上とすることが接着性の点で望ましい。

【0021】

本発明において用いられる好ましいアクリル樹脂としては、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、アクリル酸から選ばれる共重合体などである。

40

【0022】

本発明では、該アクリル樹脂を水に溶解、乳化、あるいは懸濁し、水系アクリル樹脂液として用いることが、環境汚染や塗布時の防爆性の点で好ましい。このような水系アクリル樹脂は、親水性基を有するモノマー(アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、ビニルスルホン酸およびその塩など)との共重合や反応性乳化剤や界面活性剤を用いた乳化重合、懸濁重合、ソープフリー重合などの方法によって作成することができる。

【0023】

50

B層に使用するポリエステル樹脂は、主鎖あるいは側鎖にエステル結合を有するものであり、好ましくはジカルボン酸とジオールを重縮合して得られるものである。

【0024】

該ポリエステル樹脂を構成するカルボン酸成分としては、芳香族、脂肪族、脂環族のジカルボン酸や3価以上の多価カルボン酸を使用することができる。

【0025】

芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、フタル酸、2,5-ジメチルテレフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,2-ビスフェノキシエタン-p, p'-ジカルボン酸、フェニルインダンジカルボン酸などを用いることができる。積層膜の強度や耐熱性の点から、これらの芳香族ジカルボン酸が、好ましくは全ジカルボン酸成分の30モル%以上、より好ましくは35モル%以上、最も好ましくは40モル%以上を占めるポリエステルを用いることが好ましい。

10

【0026】

また、脂肪族および脂環族のジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸など、およびそれらのエステル形成性誘導体を用いることができる。

【0027】

該ポリエステル樹脂のグリコール成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、2,4-ジメチル-2-エチルヘキサン-1,3-ジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-イソブチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール、4,4'-チオジフェノール、ビスフェノールA、4,4'-メチレンジフェノール、4,4'-(2-ノルボルニリデン)ジフェノール、4,4'-ジヒドロキシビフェノール、o-, m-, および p-ジヒドロキシベンゼン、4,4'-イソプロピリデンフェノール、4,4'-イソプロピリデンペンジオール、シクロペンタン-1,2-ジオール、シクロヘキサン-1,2-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジオールなどを用いることができる。

20

30

【0028】

また、B層に使用するポリエステル樹脂としてポリヒドロキシカルボン酸を使用することが可能である。ポリヒドロキシカルボン酸のモノマー単位としては、例えば、乳酸、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸などが代表的に挙げられる。ポリヒドロキシカルボン酸は単一のモノマー単位からの重合体でもよいし、複数のモノマー単位からなる共重合体でもよい。

40

【0029】

また、ポリエステル樹脂を水系液にして塗液として用いる場合には、ポリエステル樹脂の水溶性化あるいは水分散化を容易にするため、スルホン酸塩基を含む化合物や、カルボン酸塩基を含む化合物を共重合することが好ましい。

【0030】

カルボン酸塩基を含む化合物としては、例えば、トリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸、4-メチルシクロヘキセン-1,2,3-トリカルボン酸、トリメシン酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、1,2,3,4

50

-ペンタンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフルフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフルフリル)-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸、エチレングリコールビストリメリテート、2,2',3,3'-ジフェニルテトラカルボン酸、チオフェン-2,3,4,5-テトラカルボン酸、エチレンテトラカルボン酸など、あるいはこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0031】

スルホン酸塩基を含む化合物としては、例えば、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホイソフタル酸、4-スルホナフタレン-2,7-ジカルボン酸、スルホ-p-キシリレングリコール、2-スルホ-1,4-ビス(ヒドロキシエトキシ)ベンゼンなどあるいはこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩を用いることができるが、これに限定されるものではない。

【0032】

また、本発明においては、ポリエステル樹脂として、変性ポリエステル共重合体、例えば、アクリル、ウレタン、エポキシなどで変性したブロック共重合体、グラフト共重合体なども使用可能である。

【0033】

本発明のポリ乳酸系フィルムにおいて、好ましく用いることのできるポリエステル樹脂としては、酸成分としてテレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸、トリメリット酸、グリコール成分としてエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコールから選ばれる共重合体などが挙げられる。

【0034】

上記のポリエステルのうち、本発明のポリ乳酸系フィルムにおいては、トリメリット酸等の上記カルボン酸塩基を含む化合物を使用することがより好ましく、ポリエチレンテレフタレートへの積層塗膜では好ましく使用される5-ナトリウムスルホイソフタル酸などのスルホン酸塩基を含むポリエステルは、塗布斑、透明性の低下が見られるため好ましくない。

【0035】

また、カルボン酸を末端および/または側鎖に多く有するポリエステル樹脂を得る方法としては、特開昭54-46294号公報、特開昭60-209073号公報、特開昭62-240318号公報、特開昭53-26828号公報、特開昭53-26829号公報、特開昭53-98336号公報、特開昭56-116718号公報、特開昭61-124684号公報、特開昭62-240318号公報などに記載の3価以上の多価カルボン酸を共重合した樹脂により製造することができるが、むしろこれら以外の方法であってもよい。

【0036】

また、本発明にかかるB層に用いられるポリエステル樹脂の固有粘度は、特に限定されないが、接着性の点で0.3dl/g以上であることが好ましく、より好ましくは0.35dl/g以上、最も好ましくは0.4dl/g以上であることである。ポリエステル樹脂のガラス転移点(Tg)は、0~130であることが好ましく、より好ましくは10~85である。Tgが0未満では、例えば耐熱接着性が劣ったり、ブロッキング現象が発生したりし、逆に130を超える場合、樹脂の安定性や水分散性が劣り、透明性が低下する場合があるので好ましくない。

【0037】

本発明でB層に使用するウレタン樹脂は、アニオン性基を有する水溶性あるいは水分散性のウレタン樹脂であれば特に限定されるものではなく、主要構成成分としては、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物を共重合して得られるものである。

10

20

30

40

50

【0038】

該ウレタン樹脂としては、カルボン酸塩基、スルホン酸塩基、または硫酸半エステル塩基の導入により水への親和性が高められたウレタン樹脂などを用いることができる。カルボン酸塩基、スルホン酸塩基、または硫酸半エステル塩基などの含有量は、0.5～1.5重量%が好ましい。

【0039】

ポリオール化合物としては、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、ポリエチレン・プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、テトラメチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリカプロラクトン、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリテトラメチレンアジペート、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、アクリル系ポリオールなどを用いることができる。

10

【0040】

また、ポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールエタンの付加物などを用いることができる。

【0041】

ここで、ウレタン樹脂の主要な構成成分は、上記ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物の他に、鎖長延長剤や架橋剤などを含んでいてもよい。

20

【0042】

鎖延長剤あるいは架橋剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、エチレンジアミン、ジエチレントリアミンなどを用いることができる。

【0043】

アニオン性基を有するウレタン樹脂は、例えば、ポリオール、ポリイソシアネート、鎖延長剤などに、アニオン性基を有する化合物を用いる方法、生成したウレタン樹脂の未反応イソシアネート基とアニオン性基を有する化合物を反応させる方法、あるいはウレタン樹脂の活性水素を有する基と特定の化合物を反応させる方法などを用いて製造することができるが、特に限定されるものではない。

30

【0044】

また、アニオン性基を有するウレタン樹脂としては、分子量300～20000のポリオール、ポリイソシアネート、反応性水素原子を有する鎖長延長剤及びイソシアネート基と反応する基、及びアニオン性基を少なくとも1個有する化合物からなる樹脂が好ましい。

【0045】

ウレタン樹脂中のアニオン性基は、好ましくはスルホン酸基、カルボン酸基およびこれらのアンモニウム塩、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩あるいはマグネシウム塩として用いられ、特に好ましくは、スルホン酸塩基である。

40

【0046】

ウレタン樹脂中のアニオン性基の量は、0.05重量%～8重量%が好ましい。0.05重量%未満では、ウレタン樹脂の水分散性が悪くなる傾向があり、8重量%を超えると、樹脂の耐水性や耐ブロッキング性が劣る傾向がある。

【0047】

本発明のポリ乳酸系フィルムにおいては、上記のアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂のうち、高い光線透過率、透明性を達成する上で、特にアクリル樹脂が好ましい。アクリル樹脂を用いると、ポリ乳酸、アクリル樹脂の界面の光の反射、散乱をより低く抑えることができ、高い透明性を達成できる。さらには、アクリル樹脂を使用するとポリ乳酸フィルム中のラクチドオリゴマーの抑制性、表面への析出防止性を有するため好ま

50

しい。

【0048】

更に、B層にはアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂の内、任意の2種類または3種類の組み合わせで混合して用いることも可能である。特にA層との接着性を考慮すると、アクリル樹脂とウレタン樹脂、あるいはアクリル樹脂とポリエステル樹脂を混合する組み合わせが好ましく、この場合の両樹脂の混合比は任意に選ぶことができるが、アクリル樹脂が相対的に多く含まれる方が好ましい。この場合、アクリル樹脂の混合割合は、好ましくは60重量%以上、より好ましくは70重量%以上である。

【0049】

本発明のB層中には上記樹脂中に架橋剤を混合して用いることが可能である。架橋剤としては、特に限定されるものではないが、上記した樹脂に存在する官能基、例えば、カルボキシル基、ヒドロキシル基、メチロール基、アミド基などと架橋反応し得るものであればよく、例えば、メラミン系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、イソシアネート系架橋剤、アジリジン系架橋剤、エポキシ系架橋剤、メチロール化あるいはアルキロール化した尿素系、アクリルアミド系、ポリアミド系樹脂、アミドエポキシ化合物、各種シランカップリング剤、各種チタネート系カップリング剤などを用いることができる。特に、メラミン系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤が、上記樹脂との相溶性、接着性などの点から好適に用いることができる。

【0050】

本発明において用いられるメラミン系架橋剤は、特に限定されないが、メラミン、メラミンとホルムアルデヒドを縮合して得られるメチロール化メラミン誘導体、メチロール化メラミンに低級アルコールを反応させて部分的あるいは完全にエーテル化した化合物、あるいはこれらの混合物などを用いることができる。また、メラミン系架橋剤としては単量体、2量体以上の多量体からなる縮合物、あるいはこれらの混合物などを用いることができる。エーテル化に使用する低級アルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、イソブタノールなどを用いることができる。官能基としては、イミノ基、メチロール基、あるいはメトキシメチル基やプトキシメチル基などのアルコキシメチル基を1分子中に有するもので、イミノ基型メチル化メラミン樹脂、メチロール基型メラミン樹脂、メチロール基型メチル化メラミン樹脂、完全アルキル型メチル化メラミン樹脂などである。その中でも、イミノ基型メラミン樹脂、メチロール化メラミン樹脂が好ましく、最も好ましくは、イミノ基型メラミン樹脂である。更に、メラミン系架橋剤の熱硬化を促進するため、例えば、p-トルエンスルホン酸などの酸性触媒を用いてもよい。

【0051】

本発明において用いられるオキサゾリン系架橋剤は、該化合物中に官能基としてオキサゾリン基を有するものであれば特に限定されるものではないが、オキサゾリン基を含有するモノマーを少なくとも1種以上含み、かつ、少なくとも1種の他のモノマーを共重合させて得られるオキサゾリン基含有共重合体からなるものが好ましい。

【0052】

オキサゾリン基を含有するモノマーとしては、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリンなどを用いることができ、これらの1種または2種以上の混合物を使用することもできる。中でも、2-イソプロペニル-2-オキサゾリンが工業的にも入手しやすく好適である。

【0053】

オキサゾリン系架橋剤において、オキサゾリン基を含有するモノマーに対して用いられる少なくとも1種の他のモノマーとしては、該オキサゾリン基を含有するモノマーと共重合可能なモノマーであれば、特に限定されないが、例えば、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸

10

20

30

40

50

ブチル、アクリル酸 - 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸 - 2 - エチルヘキシルなどのアクリル酸エステルあるいはメタクリル酸エステル類、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸などの不飽和カルボン酸類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの不飽和ニトリル類、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 - メチロールメタクリルアミドなどの不飽和アミド類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類、エチレン、プロピレンなどのオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニルなどの含ハロゲン - ， - 不飽和モノマー類、スチレン、 - メチルスチレンなどの ， - 不飽和芳香族モノマー類などを用いることができ、これらは1種または2種以上の混合物を使用することもできる。

10

【0054】

本発明にかかるB層には、樹脂と架橋剤は任意の比率で混合して用いることができるが、本発明の効果をより顕著に発現させるには、架橋剤は、樹脂100重量部に対し、固形分重量比で2重量部以上、50重量部以下添加することが好ましく、より好ましくは3~25重量部添加である。架橋剤の添加量が、2重量部未満添加の場合、その添加効果が小さく、また、50重量部添加を超える場合は、接着性が低下する傾向がある。

【0055】

また、B層中には本発明の効果が損なわれない範囲内で、各種の添加剤、例えば、酸化防止剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、有機の易滑剤、顔料、染料、有機または無機の微粒子、充填剤、帯電防止剤、核剤などが配合されていてもよい。

20

【0056】

本発明のポリ乳酸系フィルムの120における30分加熱時の熱収縮率はフィルムの長手方向(MD方向)、および幅方向(TD)ともに、5%以下であることが好ましい。さらに好ましくは-1~3%の範囲である。熱収縮率が大きいと印刷や成形などのフィルム加工時にフィルムが大きく収縮し、この範囲より小さいと加熱加工時にフィルムが伸び、いずれにしても皺の発生などの不具合を発生させるため好ましくない。

【0057】

フィルムの熱収縮率を上記範囲とする方法については、特に限定されるものでないが、フィルムの融点(T_m)以下の比較的高い温度で、1~60秒程度、加熱処理するなどにより達成可能である。たとえばフィルム製造工程においてあらかじめフィルムを10%以下の範囲で弛緩させながら、T_m-50~T_m-20の温度、特に好ましくはT_m-35~T_m-25の温度にて、熱処理を行うことが好ましい。また、製膜後に一度巻き取ったフィルムを加熱オープン中で弛緩させながらT_m-80~T_m-20の温度で熱処理をする方法などが挙げられる。上記温度範囲内で、熱処理温度が高温である程、熱収縮率の絶対値を低下させることが可能であり、加熱時の平面性を向上させることが可能であるが、上記範囲以上の温度では、フィルム製膜の際に熱まけにより破れやすくなるため好ましくない。一方、上述の熱処理の時間は長い程熱収縮率の絶対値を低下させることが可能であり好ましいが、熱寸法安定性等の特性の他、熱処理装置の長さ、生産性(生産速度)等も考慮の上決定され、一般に5~30秒程度の範囲である。

30

【0058】

本発明のポリ乳酸系フィルムは、静摩擦係数が0.05~0.8の範囲であることが好ましい。より好ましくは0.1~0.6の範囲である。静摩擦係数が上記範囲を越える場合、また上記範囲未満である場合は取り扱い性が悪化し、印刷加工などの際に皺や巻きずれなどの原因となり好ましくない。

40

【0059】

本発明のポリ乳酸系フィルムの少なくとも片面の表面粗さR_aは0.1~100nmの範囲であることが好ましい。ここで、表面粗さR_aとは中心線平均粗さのことであり、この定義はたとえば奈良治郎著「表面粗さの評価法」(総合技術センタ、1983)などの文献に示されている。上記R_aの範囲はさらに好ましくは5~50nmであり、特に好ましくは15~40nmの範囲である。特に光沢の望まれる装飾シートについては、表面が

50

平滑であることが好ましく、すなわち表面粗さ R_a が小さいことが好ましい。一方、表面粗さが小さく特に上記範囲未満である場合は、加工時、使用時に表面にキズを発生させやすくなるので好ましくない。

【0060】

また、上記の静摩擦係数、表面粗さを達成する上で本発明のフィルムを構成するA層のポリ乳酸系樹脂、あるいはB層を構成する樹脂中には、無機粒子、有機粒子、有機滑剤等を含有させることができる。特に、優れた印刷適性、インク密着性を発現させる上では、無機粒子、有機粒子の添加によることが好ましい。

【0061】

好ましく添加できる無機粒子としては、湿式あるいは乾式シリカ、アルミナ、クレー、マイカ、酸化チタン、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、カオリン、タルク、ジルコニア、スピネル、などを挙げることができる。また、有機粒子としてはアクリル酸系ポリマー類、ポリスチレン等を構成成分とするものを挙げることができる。なかでも分散性等の点からシリカ、アルミナ等の無機粒子を好ましく用いることができる。これら無機粒子、有機粒子の粒子径は本発明の目的を阻害しない範囲であれば任意あるが、好ましくは0.01~5 μm 、より好ましくは0.1~3 μm である。粒径がこの大きさを越えると透明性が大きく低下し、特に光の遮蔽を伴うため光線透過率の低下を招く場合がある。また、この大きさ未満であれば滑剤としての効果を得ることが難しい。

10

【0062】

また、無機粒子、有機粒子のA層への添加量は、本発明の目的である透明性を達成する上で、好ましくは0.001~5重量%の範囲であり、より好ましくは0.01~0.08重量%の範囲である。また、同じくB層中への好ましい添加量は、0.01~10重量%、より好ましくは、0.01~1重量%である。A層、B層への粒子の添加量が上記範囲を超えると光の散乱の増大によるヘイズアップ、さらには近接した粒子が重なりあうような形で、上述の大きな粒子を添加した際と同じく光の遮蔽を伴い、光線透過率の低下を引き起こす場合があり好ましくない。

20

【0063】

好ましい有機滑剤としては、エチレンビスステアリン酸アミド等のアミド系有機滑剤、モノエステル系有機滑剤、脂肪酸塩、シリコン系化合物、カルナウバワックス、キャンデリラワックスなどが挙げられる。有機滑剤は、ベースポリマーであるポリ乳酸系樹脂に対する分散性に優れ、ポリ乳酸系樹脂と屈折率の近いものを選定すれば、透明性を比較的低下させることなく易滑性を付与できる。上記化合物のなかでは分散性の点で特にアミド系有機滑剤を好ましく使用できる。有機滑剤のA層への好ましい添加量としては、0.01~0.5重量%の範囲であり、特に好ましくは0.01~0.1重量%の範囲である。また、B層への好ましい添加量としては0.1~10重量%の範囲である。

30

【0064】

上記範囲内において有機滑剤の添加量が大きいと、静摩擦係数が低下し、耐傷性が向上するものの、印刷適性、インクとの密着性、A層/B層の密着性の低下を引き起こす場合があるため本発明のポリ乳酸系フィルムにおいては、有機滑剤は添加しないか、あるいは上記上限値以下とすることが好ましい。また、上記下限値は有機滑剤の効果が発現するために必要な添加量である。

40

【0065】

上記滑剤は、A層のみあるいはB層のみに添加しても良く、A層とB層の両方に添加しても良い。特にA層中に滑剤を添加せず、B層のみに添加するとフィルムの内部ヘイズが低下し、透明性が高まり、かつ取り扱い上重要となる静摩擦係数を低下させることができるので好ましい。

【0066】

また、本発明のポリ乳酸系フィルムには、好ましくは30重量%以下の範囲、特に好ましくは5重量%以下の範囲で、可塑剤、酸化防止剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、着色防止剤などの各種添加剤や改質剤、さらには脂肪族ポリエステル、芳香族ポリエステル、ポ

50

リオレフィンなどのポリマーを含有させてもよい。また、ポリ乳酸系フィルムの耐熱性向上の点からは、酢酸セルロースなどのセルロース誘導体、ポリメタクリル酸メチルなどのアクリル樹脂などのポリマーを好ましく添加することが可能である。

【0067】

本発明のポリ乳酸系フィルムは、光線透過率が90%以上であることが必要である。さらに好ましくは、92%以上であり、特に好ましくは94%以上である。また、本発明のポリ乳酸系フィルムは、ヘイズ10%以下であることが好ましい。さらに好ましくは5%以下、特に好ましくは3%以下である。光線透過率が高く、ヘイズが低いと透明性が良好であるので、装飾シートとした場合の美麗性が向上し、印刷の視認性が良好となるため好ましい。またフィルムの光沢度は、好ましくは120~180%の範囲であり、さらに好ましくは130~180%の範囲である。

10

【0068】

光線透過率、ヘイズ、光沢度を上記範囲に設定するためには、フィルム表面を構成する層に添加して用いる0.1 μ m以上の大きさ、分散径を有する添加剤、改質剤、また屈折率の大きく異なる非相溶な異種ポリマーの添加量を抑制し、たとえばポリ乳酸系樹脂に対して1重量%以下とするなどの方法が挙げられる。

【0069】

B層を形成する方法としては、特に限定されるものではないが、A層とB層を溶融押出により複合する方法、フィルムの製造工程中にA層上にB層塗液を塗布する方法(インラインコーティング)、一旦A層を単独で製造しロール状に巻き取った後に、B層を塗布する方法(オフラインコーティング)などが一般的手法として挙げられ、さらには接着剤を介してA層とB層を貼り合わせるドライラミネーションによる方法、また加熱ラミネーションによる方法、押し出しラミネーションによる方法が挙げられる。

20

【0070】

好ましい方法としては、本発明のポリ乳酸系フィルムの透明性、接着性を発現させさらに生産性を考慮するとインラインコーティングによる方法が好ましい。

【0071】

本発明においては、コーティングやラミネーションなどの手法によりB層を形成する前に、A層の表面にコロナ放電処理などを施し、該基材フィルム表面の濡れ張力を、好ましくは40mN/m以上、より好ましくは44mN/m以上とすることが、A層とB層との接着性を向上させることができるので好ましい。

30

【0072】

B層の厚みは、特に限定されないが、通常は0.01~5 μ mの範囲が好ましく、より好ましくは0.02~2 μ m、最も好ましくは0.05 μ m~0.5 μ mである。積層膜の厚みが上記範囲未満では、薄すぎるため接着性不良となる場合がある。一方、上記範囲を越えると、接着性の大きな向上は見られない上に、液状に塗布されたB層を乾燥固化させるための時間を長く設定しなければならず、塗工速度が低下させることにより生産性も低下するため好ましくない。

【0073】

B層の塗布方法は、各種の塗布方法、例えば、リバースコート法、グラビアコート法、ロッドコート法、バーコート法、マイヤーバーコート法、ダイコート法、スプレーコート法などを用いることができる。

40

【0074】

本発明においては、接着性向上の面で、塗布により形成されたB層上に窒素雰囲気下での放電加工処理を行うことを好ましく行うことが可能である。窒素雰囲気下とは、放電加工処理によって処理表面に有効に含窒素原子官能基が導入され得る雰囲気下であればよいが、好ましくは酸素濃度が15体積%以下、より好ましくは10体積%以下の雰囲気下である。

【0075】

本発明のポリ乳酸系フィルムは耐熱性の面、経時安定性の面で、1軸配向フィルムまた

50

は2軸配向フィルムであることが好ましい。これらの配向フィルムを製造方法は特に限定されるものではないが、溶融押出されたA層にインラインコーティングによりB層を形成する方法について、以下に一例を示す。

【0076】

ポリ乳酸系樹脂と無機粒子等添加剤のマスターペレットにより添加剤を希釈混合させ、適度な温度（たとえば60～140程度の温度）で乾燥し十分に水分を除去（300ppm以下、好ましくは100ppm以下の水分率）後、押出機内で180～250程度の好適な条件で溶融し、ポリマー流を形成させる。かかる溶融ポリマーは5～50μm程度の濾過精度を有するフィルターを通過させポリマーを濾過し粗大異物を除去する。濾過後のポリマーは、スリット状の口金からシート状に押し出し、静電印加法などの手法で10～50程度に温度制御したキャストドラムに密着させて冷却固化させ未延伸フィルムを作成する。このフィルムを連続して縦方向に1.1～5倍程度加熱延伸し、一軸延伸されたフィルムに連続的に塗液を塗布する。塗液が塗布されたフィルムは、引き続きテンター内に導入してクリップで把持しながら横方向に2～6倍加熱延伸して、適宜80～150、より好ましくは135～150程度の温度で、熱処理を行い延伸フィルムを得る。

10

【0077】

本発明のポリ乳酸系フィルムの厚み（A層厚みとB層厚みの和）としては特に限定されるものではないが、通常1～500μm程度、好ましくは10～200μm程度、特に好ましくは20～150μm程度である。上記範囲外では成形性の悪化を引き起こし好ましくない。特に成形転写箔に使用する場合には成形性を重視し10～50μm程度の範囲が好ましく、化粧シートに使用する際には表面に光沢、深みを持たせるために50～200μmの範囲が好ましい。

20

【0078】

また、ポリ乳酸系フィルムの美麗性、印刷抜け防止の点から、フィルムの製造工程において、フィルターによる溶融ポリマーの濾過工程を有することが好ましい。フィルターによる濾過により粗大異物、変性ポリマーが十分除去され、フィルム品位上問題となる粗大突起、フィッシュアイを防止するだけでなく、製造工程でも破れの減少となり安定した製膜が可能となる。

【0079】

また本発明のポリ乳酸系フィルムには、B層表層に印刷して用いることが可能であるが、さらに意匠性向上のために蒸着加工、エンボス加工、ヘアライン加工などの印刷以外の加工を施すことが可能である。また、本発明のポリ乳酸系フィルムは、ポリエチレンテレフタレートなどの既存の2軸配向フィルムと比較して、成形性も良好であるので、加飾成形用途にも好ましく使用することができる。

30

【0080】

本発明のポリ乳酸系フィルムは、印刷適性、透明性が特に良好であるため、装飾シート、化粧シートとして好適である。

【0081】

装飾シートの構成は、特に限定されるものではないが、好ましい構成例を図1に示す。本発明のポリ乳酸系フィルムに印刷層を配置した構成（図1）、本発明のポリ乳酸系フィルムに印刷層を配置し、さらに印刷層側に基材シートを配置した構成（図2）、図2の構成の表面に帯電防止、傷つき防止、汚れ防止等のその他の機能を有する表面機能膜層を配置した構成（図3）、さらに図3の構成の表面機能膜層とA層の間にB層を配置した構成（図4）などを挙げることができる。これらに記載の層の間には、層間の接着性付与やその他の機能性付与などの目的で、さらに別の層を構成することが可能である。

40

【0082】

基材シートとしては、装飾シートが他の基体に貼り合わされる際に、背面の板や成型品などの色目や凹凸を隠蔽する目的で使用されるものであり、素材としては特に限定されるものではないが、紙、熱可塑性樹脂から成るフィルム（シート）、織布、不織布、鉄、ア

50

ルミ、銅などの金属板、金属箔などを好ましく挙げることができる。上述の色目や凹凸を隠蔽する上では、特に紙および顔料や染料で着色した熱可塑性樹脂から成るフィルムが好ましい。

【0083】

基材シートとして用いる紙としては、特に限定されるものではないが、ケント紙、上質紙、クラフト紙、純白紙、奉書紙、グラシン紙、レーヨン紙、アート紙、コート紙、キャストコート紙、エンボス紙などの既存の製品を挙げることができる。

【0084】

基材シートに用いるフィルムとしては、特に限定されるものではないが、装飾シートのリサイクルの点からポリ乳酸系樹脂が好ましい。特に酸化チタンなどの白色顔料添加、および/または内層に空隙(ポイド)を形成することにより隠蔽性を付与した着色ポリ乳酸系フィルムを利用することが好ましい。

10

【0085】

表面機能膜層としては、帯電防止、傷つき防止、汚れ防止、光沢度アップなどの目的でオフラインコーティングやインラインコーティングなどの手法により形成することが可能である。

【0086】

印刷層としては、グラビア印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷等の既存の印刷手法、既存の印刷インクにより形成されるものである。

【0087】

また、本発明のポリ乳酸系フィルムはインクとの密着性のみならず、接着剤を介して貼り合わせる際の接着性も良好であるので、例えば印刷等の加飾が施された基体に直接貼り合わせて使用することも可能である。

20

【0088】

本発明の装飾シートは、たとえば自動車内装材・外装材、電化製品、建材・家具等の加飾用途に使用することができる。さらに具体的に例示すると、自動車インパネ周辺、スイッチ周辺の加飾部材、電化製品等のスイッチ材料、銘板、ラベル、看板、建材・家具の化粧ボード、ラミネート鋼板、遊技機のゲージ盤、クレジットカード等のカード材料などに好ましく挙げられる。

【0089】

装飾シートは貼り合わせて使用することができるが、貼り合わされる対象としては、木材、ガラス、金属、樹脂を素材とする板や成型品、あるいはこれらの素材の混合物による板や成型品などが好ましく挙げられる。

30

【0090】

特に、繊維材料に熱可塑性繊維を混在した繊維積層体を加熱加圧成型してなる繊維系ボードなどの表面加飾に好ましく使用することが可能である。

【0091】

該繊維系ボードにおいて好ましいものは、繊維材料として天然繊維であるセルロース系繊維にバインダーとして用いる熱可塑性繊維としてポリ乳酸系樹脂を使用したものが、繊維系ボードのリサイクルの際に、装飾シートを剥がすことなく粉碎などして再原料化でき、繊維系ボードの原料等に再利用が可能であるため、特に好ましい。

40

【0092】

繊維系ボードに用いるセルロース系繊維としては、1)木材パルプ、2)バガス、ムギワラ、アシ、パピルス、タケ類等のイネ科植物パルプ、3)木綿、4)ケナフ、ローゼル、アサ、アマ、ラミー、ジュート、ヘンプ等の靱皮繊維、5)サイザルアサ、マニラアサ等の葉脈繊維等が挙げられる。これらのうちでも、一年草であって熱帯地方および温帯地方での成長が極めて早く容易に栽培できる草本類に属するケナフから採取される繊維を採用することが、天然資源の有効活用の面、リサイクルの面から好ましい。

【0093】

また、本発明のポリ乳酸フィルムおよび本発明の装飾シート、また本発明の装飾シート

50

を上述の繊維系ボードに貼り合わせた構成は、構成する材料の大部分が天然素材からなるものであり、従来のポリエチレンテレフタレート等の石油系合成樹脂を用いた場合と比べ環境対応素材として優れるものである。

【実施例】

【0094】

以下、実施例により本発明をさらに説明する。

[特性の測定方法]

(1) 表面粗さ

小坂研究所製 E T - 1 0 を用いて触針先端半径 $0.5 \mu\text{m}$ 、針圧 5mg 、測定長 1mm 、カットオフ 0.08mm の条件にて中心線平均粗さ (R a) を測定した。測定はフィルムの長手方向に 5 点行い、その平均値を表面粗さの測定値とした。

10

【0095】

(2) 全光線透過率

スガ試験器製ヘイズメーターを使用し、J I S - K 7 1 0 5 に準じて測定を行った。

【0096】

(3) インク密着性

下記 3 種類のインクをロールコート法で、フィルム B 層表面に $1.5 \mu\text{m}$ の厚みに塗布した。インク A、B については、紫外線ランプにて、照射強度 80W/cm 、照射距離 9cm 、照射時間 5 秒で硬化させた。インク C は 40×30 分の条件で乾燥させた。

20

【0097】

インク A : 十条ケミカル (株) 製レイキュア - S L 6 1 0 0

インク B : 東洋インキ製造 (株) 製 " F L A S H D R Y " F D カルトン P 墨

インク C : (株) セイコーアドバンス製 C A V メイバン。

【0098】

形成したインク膜に 1mm^2 のクロスカットを 100 個入れ、ニチバン (株) 製セロハンテープをその上に貼り付け、ゴムローラーを用いて、荷重 19.6N で 3 往復させ、押しつけた後、 90° 方向に剥離し、該インク膜の残存した個数により下記 4 段階評価により判定した。

【0099】

: 100 (合格)

: 80 ~ 99 (合格)

: 50 ~ 79 (合格)

x : 0 ~ 49 (不合格)。

30

【0100】

[ポリ乳酸系フィルムの原料]

(A 層作成用原料 : 溶融押出製膜用樹脂)

・ポリ乳酸 A

重量平均分子量 20 万、L - 乳酸成分量 98.5%、D - 乳酸成分量 1.5%、融点 169 、カルボキシル末端基濃度 35 当量 / トンのポリ乳酸樹脂。

【0101】

・ポリ乳酸 B

ポリ乳酸 A に対し、平均粒径 $1.6 \mu\text{m}$ のシリカ粒子 水澤化学工業 (株) 製ミズカシル P - 527 を 210 で二軸押出機を用いて、シリカ濃度 5 重量% 混合したポリ乳酸樹脂。

40

【0102】

(B 層作成用原料 : 塗液)

・塗液 1 (アクリル A)

下に示す (A) / (D) / (E) / (F) を固形分重量比で 75 / 25 / 5 / 0.5 で配合し、水で希釈混合して固形分濃度を 4 重量% としたアクリルエマルジョンである。

【0103】

50

・塗液 2 (アクリル B)

下に示す (A) / (D) を固形分重量比で 75 / 25 で配合し、水で希釈混合して固形分濃度を 4 重量% としたアクリルエマルジョンである。

【0104】

・塗液 3 (ポリエステル A)

下に示す (B) / (E) / (F) を固形分重量比 : 100 / 5 / 0.5 で配合し、水で希釈混合して固形分濃度を 4 重量% としたポリエステルエマルジョンである。

【0105】

・塗液 4 (ポリエステル B)

下に示す (B) / (E) / (F) を固形分重量比 : 100 / 5 / 5 で配合し、水で希釈混合して固形分濃度を 4 重量% としたポリエステルエマルジョンである。

【0106】

・塗液 5 (ウレタン)

下に示す (C) / (E) / (F) を固形分重量比 : 100 / 5 / 0.5 で配合し、水で希釈して固形分濃度 4% に調整したポリウレタンプレポリマー水分散体である。

【0107】

(A) アクリル樹脂 :

メチルメタクリレート	60 重量%	
ブチルアクリレート	38 重量%	
アクリル酸	1 重量%	20
N - メチロールアクリルアミド	1 重量%	

の共重合体の水性エマルジョン。

【0108】

(B) ポリエステル樹脂 :

酸成分

テレフタル酸	60 モル%	
イソフタル酸	14 モル%	
セバシン酸	6 モル%	
トリメリット酸	20 モル%	

ジオール成分

エチレングリコール	28 モル%	
ネオペンチルグリコール	38 モル%	
1, 4 - ブタンジオール	34 モル%	30

上記酸性分とジオールからなるポリエステル樹脂をアンモニア水で水性化した水分散体。

【0109】

(C) ウレタン樹脂 :

ポリブタジエンポリオール	70 重量部	
ポリエチレングリコール	30 重量部	
ヘキサメチレンジイソシアネート	17 重量部	
ブタノンオキシム	4.4 重量部	40
ジメチロールプロピオン酸	3.3 重量部	
トリエチルアミン	2.5 重量部	

の組成比のポリウレタンプレポリマーの水分散体。

【0110】

(D) 帯電防止剤 :

ポリスチレンスルホン酸アンモニウム塩 (分子量 = 約 4 万) の水分散体。

【0111】

(E) メラミン系架橋剤 :

メチロール化メラミンをイソプロピルアルコール / 水の混合溶媒 = 10 / 90 (重量比) に希釈した塗液。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 2 】

(F) シリカ粒子 :

日産化学工業社製 : スノーテック O L 、 平均粒径 4 0 n m の水分散体。

【 0 1 1 3 】

【 表 1 】

名称	配合比(重量部)					
	(A) アクリル	(B) ポリエステル	(C) ウレタン	(D) 帯電防止	(E) 架橋剤	(F) シリカ
塗液1 (アクリルA)	75			25	5	0.5
塗液2 (アクリルB)	75			25		
塗液3 (ポリエステルA)		100			5	0.5
塗液4 (ポリエステルB)		100			5	5
塗液5 (ウレタン)			100		5	0.5

【 0 1 1 4 】

[ポリ乳酸系フィルムの作成]

(実施例 1)

ポリ乳酸 A を 1 2 0 、 2 K P a 以下の真空条件下で 5 時間乾燥した。乾燥後の樹脂をスクリー径 5 0 m m の単軸押出機に供給し、押出機シリンダ温度 2 3 0 で熔融させた。熔融ポリマーは 2 0 μ m の濾過精度を有する焼結ディスクフィルターを通過せしめ、引き続き口金温度 2 2 0 でフィルム状に押し出し、3 0 に冷却した鏡面ドラム上に静電印加キャストして無配向フィルムを作成した。引き続き連続して 8 0 の加熱ロール間で長手方向に 3 倍延伸した後、フィルム両面に塗液 1 (アクリル A) をメタバーにて塗布した。さらに引き続きフィルム端部をクリップで把持してテンター内に導き、7 8 の温度で加熱しつつ横方向に 3 . 2 倍延伸し、幅方向に 2 % 弛緩させながら 1 4 0 、 1 2 秒間の熱処理を行い、全厚み 1 5 0 μ m 、 B 層の厚み片面当たり 0 . 1 2 μ m のポリ乳酸系フィルムを得た。表 1 に得られたフィルムの特性を示す。透明性に優れ、インク密着性にも優れるフィルムであった。

【 0 1 1 5 】

(参考例 2)

使用する樹脂をポリ乳酸 A : ポリ乳酸 B = 9 9 : 1 の重量比率で混合したものとした。また、B 層を形成するための塗液をフィルム片面に塗液 2 (アクリル B) とした以外は実施例 1 と同じ条件にて、全厚み 1 5 0 μ m 、 B 層厚み 0 . 1 2 μ m のポリ乳酸系フィルムを得た。

【 0 1 1 6 】

(実施例 3)

塗布液を塗液 3 (ポリエステル A) とした以外は参考例 2 と同様の手法にて、ポリ乳酸系フィルムを得た。

【 0 1 1 7 】

(実施例 4)

長手方向に延伸した後に、塗液を塗布せず、横方向の延伸を行った以外は参考例 2 と同様の手法にて、ポリ乳酸系フィルムを作成した。

【 0 1 1 8 】

一旦ロール状に巻き取られた上記ポリ乳酸系フィルムには片面にコロナ放電処理を施し、さらに塗液 3 (ポリエステル A) をグラビアコーターにて塗布、乾燥し、全フィルム厚み 1 5 0 μ m 、 B 層厚みが 1 . 2 μ m のポリ乳酸系フィルムを得た。

【 0 1 1 9 】

(実施例 5)

塗布液を塗液 5 (ウレタン) とした以外は、参考例 2 と同様の手法にて、ポリ乳酸系フィルムを得た。特にインク密着性に優れるフィルムであった。

【 0 1 2 0 】

(比較例 1)

使用する樹脂をポリ乳酸 A : ポリ乳酸 B = 9 6 : 4 の重量比率で混合したものとした。塗布液を塗液 4 (ポリエステル B) とした以外は参考例 2と同様の手法にて、ポリ乳酸系フィルムを得た。

【 0 1 2 1 】

(比較例 2)

長手方向に延伸した後に、塗液を塗布せず、横方向の延伸を行った以外は実施例 1 と同様の手法にて、150 μm の厚みのポリ乳酸系フィルムを得た。

【 0 1 2 2 】

(参考例)

実施例 1 との比較のため、ポリ乳酸系樹脂の代わりにポリエチレンテレフタレート樹脂を A 層とした構成のフィルムを以下の手順にて作成した。

【 0 1 2 3 】

エチレングリコールとテレフタル酸を重縮合してなる、ポリエチレンテレフタレート樹脂 (融点 256 、滑剤添加無し、固有粘度 0.65 dl / g、カルボキシル末端基 25 当量 / トン) を 180 、2 K P a 以下の真空条件下で 4 時間乾燥した。乾燥後の樹脂をスクリー径 50 mm の単軸押出機に供給し、押出機シリンダ温度 285 で熔融させた。熔融ポリマーは 20 μm の濾過精度を有する焼結ディスクフィルターを通過せしめ、引き続き口金温度 285 でフィルム状に押し出し、30 に冷却した鏡面ドラム上に静電印加キャストして無配向フィルムを作成した。引き続き連続して 98 の加熱ロール間で長手方向に 3.3 倍延伸した後、フィルム両面に塗液 1 (アクリル A) をメタバーにて塗布した。さらに引き続きフィルム端部をクリップで把持してテンター内に導き、120 の温度で加熱しつつ横方向に 3.5 倍延伸し、幅方向に 3% 弛緩させながら 220 、12 秒間の熱処理を行い、全厚み 150 μm、B 層の厚み片面当たり 0.12 μm のポリエチレンテレフタレートフィルムを得た。透明性、インク密着性ともに良好であるが、ポリ乳酸系樹脂にて同様に製膜した実施例 1 と比較すると光線透過率で劣る。

【 0 1 2 4 】

【表 2】

【表2】

	組成		構成	フィルム 厚み (μm)	B層 厚み (μm)	A層中 滑剤含有量 (重量%)	表面粗さ Ra (nm)	全光線 透過率 (%)	インク 密着性		
	A層	B層							A	B	C
実施例1	ポリ乳酸	アクリルA	B層/A層/B層	150	0.12	0	23	94.6	◎	◎	○
参考例2	ポリ乳酸	アクリルB	A層/B層	150	0.12	0.05	35	93.3	◎	○	○
実施例3	ポリ乳酸	ポリエステルA	A層/B層	150	0.12	0.05	43	92.5	△	△	◎
実施例4	ポリ乳酸	ポリエステルA	A層/B層	150	1.2	0.05	50	91.2	○	○	◎
実施例5	ポリ乳酸	ウレタン	A層/B層	150	0.12	0.05	45	90.5	◎	◎	◎
比較例1	ポリ乳酸	ポリエステルB	A層/B層	150	0.12	0.2	110	85.5	○	△	○
比較例2	ポリ乳酸	—	A層	150	—	0.05	45	94.7	×	×	×
参考例	PET	アクリルA	B層/A層/B層	150	0.12	0	26	92.1	○	◎	○

【 0 1 2 5 】

[装飾シートの作成・評価]

評価の基準フィルムとして、“ルミラー” T60 (厚み 188 μm) の片面にコロナ放電処理を施し、さらに上記塗液塗液 2 をグラビアコーターにて塗布、乾燥し、厚み 1.2 μm の B 層を形成したフィルムを準備した。

【 0 1 2 6 】

実施例 1、3 ~ 5 および比較例 1, 2、参考例 2 で作成したポリ乳酸系フィルム、および上述の基準フィルムの B 層表面 (比較例 2 のフィルムに対しては任意の片面) に上記イン

10

20

30

40

50

クAを用いて4色シルク印刷を施した。さらに、印刷面には上質紙（秤量128g/m²、厚み0.13mm）をドライラミネート（接着剤：大日本インキ製、ディックドライLX-75A/KW-40）により貼り合わせた装飾シートを作成した。

【0127】

基準サンプルの印刷物から得られる装飾シートと比較して、外観（透明性、印刷の鮮明性）を比較して同等以上のものを○、劣るものを×として評価した。

【0128】

実施例1、3のフィルムについては良好な仕上がりで、印刷抜け、インクの剥がれなどなく、また透明性にも優れるため装飾シートとして優れている。また、実施例1は特に透明性に優れ質感も良好である。

10

【0129】

比較例1のフィルムは透明性に劣るため、印刷の鮮明さに劣り、本発明の装飾シートとしては不適当なものである。

【0130】

また、比較例2のフィルムはインク密着性に劣るため、ラミネート加工中などにインクが容易に剥がれるため、結果として外観も悪化し本発明の装飾シートとしては不適当である。

【0131】

【表3】

【表3】

20

	装飾シート 外観評価
実施例1	○
参考例2	○
実施例3	○
実施例4	○
実施例5	○
比較例1	×
比較例2	×

30

【産業上の利用可能性】

【0132】

本発明のポリ乳酸系フィルムは、印刷インクや各種被覆物との良好な接着性を有するポリ乳酸系フィルムに関する。特に、本発明のポリ乳酸系フィルムは印刷適性に優れるので、印刷後に木質系基材、樹脂成型品、樹脂シート、金属鋼板、などからなる基材の表面を加飾する装飾シート、化粧シートとして使用するのに好適である。本発明の装飾シートは、建材、電気製品、自動車部品、カード、遊技機等の高度な意匠性の求められる用途に好適に使用することが可能である。

40

【図面の簡単な説明】

【0133】

【図1】本発明の装飾シートの代表的な構成の断面を示したものである。

【図2】本発明の装飾シートの代表的な構成の断面を示したものである。

【図3】本発明の装飾シートの代表的な構成の断面を示したものである。

【図4】本発明の装飾シートの代表的な構成の断面を示したものである。

【符号の説明】

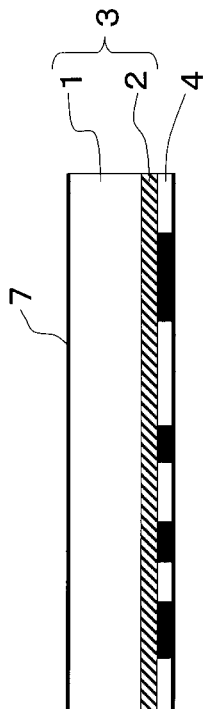
【0134】

- 1 A層：ポリ乳酸系樹脂からなる層
- 2 B層：易接着層

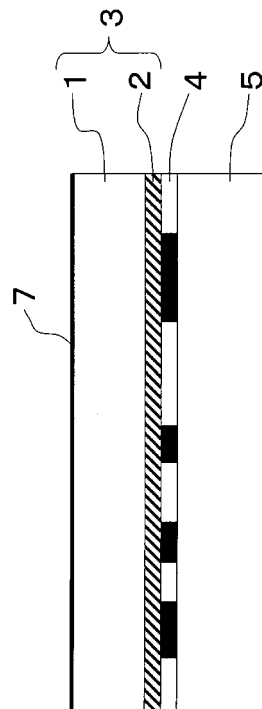
50

- 3 ポリ乳酸系フィルム
- 4 印刷層
- 5 基材シート
- 6 表面機能膜層
- 7 装飾シートの表面

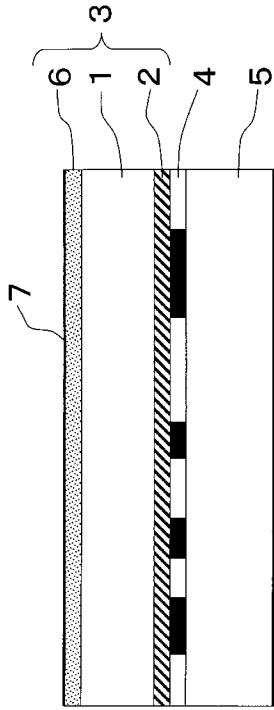
【図1】



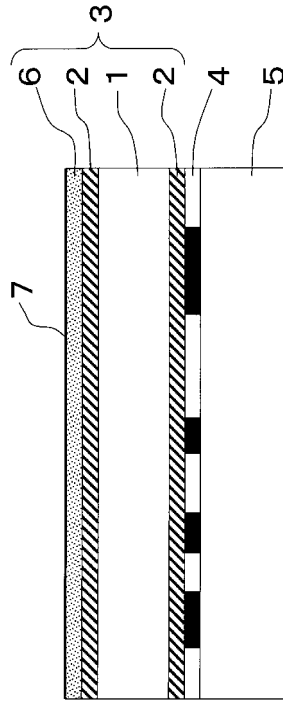
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2001-310412(JP,A)
特開平10-100353(JP,A)
特開平11-157012(JP,A)
特開2001-122289(JP,A)
特開平11-129426(JP,A)
特開2001-129950(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B1/00-43/00