

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6911648号
(P6911648)

(45) 発行日 令和3年7月28日(2021.7.28)

(24) 登録日 令和3年7月12日(2021.7.12)

(51) Int.Cl.	F I
B 3 2 B 27/30 (2006.01)	B 3 2 B 27/30 A
B 3 2 B 27/40 (2006.01)	B 3 2 B 27/40
B 3 2 B 7/027 (2019.01)	B 3 2 B 7/027
C 0 9 J 7/29 (2018.01)	C 0 9 J 7/29

請求項の数 4 (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2017-166838 (P2017-166838)	(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
(22) 出願日	平成29年8月31日(2017.8.31)	(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
(65) 公開番号	特開2019-42983 (P2019-42983A)	(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
(43) 公開日	平成31年3月22日(2019.3.22)	(72) 発明者	小野 祐樹 福島県岩瀬郡鏡石町諏訪町380番地の8 東レフィルム加工株式会社福島事業所内
審査請求日	令和2年3月25日(2020.3.25)	(72) 発明者	楢形 昌 福島県岩瀬郡鏡石町諏訪町380番地の8 東レフィルム加工株式会社福島事業所内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリウレタン樹脂を構成成分とする支持基材の少なくとも一方に、アクリル樹脂を構成成分とする表面層を有する積層フィルムであって、以下の条件1、2、および条件3を満たすことを特徴とする、積層フィルム。

条件1：積層フィルムの100%ひずみ応力 F_{100} が20MPa以下

条件2：表面層の純水における後退接触角が75°以上

条件3：表面層のガラス転移温度 T_{g1} (K) と支持基材のガラス転移温度 T_{g2} (K) について、下記式1および式2が成り立つ。

$$\frac{233}{T_{g1}} \leq \frac{313}{T_{g2}} \quad (\text{式1})$$

$$\frac{T_{g1}}{T_{g2}} \leq 1.15 \quad (\text{式2})$$

【請求項2】

以下の条件4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4：298Kにおける、表面層の貯蔵弾性率が1,000MPa以下

【請求項3】

支持基材の表面層を有する面とは反対の面に粘着層を有することを特徴とする、請求項1または請求項2に記載の積層フィルム。

【請求項4】

表面保護フィルムとして用いられることを特徴とする、請求項1から請求項3のいずれかに記載の積層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、柔軟性、耐傷性、防汚性に優れた積層フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

加飾成形などの成形材料では、成形時の傷防止や成形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、成形に追従する伸びが不足するため、成形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、一般的には成形後に表面硬化層を形成したり、セミ硬化状態で成形した後、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。しかしながら成形後の物品は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形する場合には、成形条件によっては金型の汚れを誘発する場合がある。以上の点より成形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って自己修復できる「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。

10

【0003】

一方で、エネルギーコスト削減や環境負荷低減の観点から、物品の表面を保護するための表面保護用フィルムによる被覆で行う場合、室温で被覆が可能であることが求められている。したがって、表面保護用フィルムは室温でも十分に柔軟であることが重要となる。

20

【0004】

室温でも柔軟な表面保護用フィルムとして、特許文献3に「自動車の外装に使用されるフィルムであって、接着機能を有するオレフィン系樹脂の基材と、該基材によって支持された2液型ウレタン樹脂のトップコート層とを含んでなり、該基材及び該トップコート層が、他の層を介することなく直接隣接しており、前記基材を介して、オレフィン系樹脂からなる自動車の外装部品に貼付されるフィルムであり、かつ前記基材に前記トップコート層をコーティングした後、キャリアフィルムを前記トップコート層の表面にラミネートしたことを特徴とする自動車外装用フィルム。」が提案されており、特許文献4には「ポリウレタンを含む第1の層で、該ポリウレタンはポリエステルベースのポリウレタン、ポリカーボネートベースのポリウレタン又は両方の組み合わせであり、ポリカプロラクトンベースの熱可塑性ポリウレタンを含む第2の層、及び感圧接着剤を含むPSA層を含み、前記第1の層は、前記第2の層の1つの主表面に結合し、前記PSA層は前記第2の層の反対側主表面に結合して、前記第2の層が前記第1の層と前記PSA層とによって挟まれ、且つ、乗り物の車体部分の塗装面を保護する、塗料保護多層膜。」が提案されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】国際公開第2011/136042号パンフレット

【特許文献2】特許第3926461号公報

【特許文献3】特許第4225730号公報

【特許文献4】特許第5426159号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

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の技術については、本発明者らが確認したところ、自己修復性は認められるものの、防汚性が不十分であった。

【0007】

また、特許文献1の技術については、室温では柔軟性が不十分であり、表面保護用フィルムとして室温で用いるには不適であった。特許文献2の技術については、表面保護用フ

50

ィルムに用いる概念はなく、特に室温で被覆することは想定されていなかった。

【0008】

特許文献3や特許文献4の技術については、室温で一定の柔軟性を示したものの、耐傷性や防汚性が不十分であった。

【0009】

そこで、本発明の目的は柔軟性、耐傷性、防汚性に優れる積層フィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

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。

10

< 1 >

ポリウレタンを構成成分とする支持基材の少なくとも一方に、アクリル樹脂を構成成分とする表面層を有する積層フィルムであって、以下の条件1および条件2を満たすことを特徴とする、積層フィルム。

条件1：積層フィルムの100%ひずみ応力 F_{100} が20MPa以下。

条件2：表面層の純水における後退接触角が75°以上。

< 2 >

以下の条件3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3：表面層のガラス転移温度 T_{g1} (K)と支持基材のガラス転移温度 T_{g2} (K)について、下記式1および式2が成り立つ。

20

$$T_{g1} / T_{g2} \geq 1.15 \quad (\text{式1})$$

$$T_{g1} / T_{g2} \leq 1.15 \quad (\text{式2})$$

< 3 >

以下の条件4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4：298Kにおける、表面層の貯蔵弾性率が1,000MPa以下。

< 4 >

支持基材の表面層を有する面とは反対の面に粘着層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。

< 5 >

30

表面保護フィルムとして用いられることを特徴とする、< 1 >からの< 4 >のいずれかに記載の積層フィルム。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、柔軟性、耐傷性、防汚性が良好な積層フィルムを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明における積層体の例である。

【図2】本発明における表面層の形成方法の一例を示す断面図である。

【図3】本発明における表面層の形成方法の一例を示す断面図である。

40

【図4】本発明における表面層の形成方法の一例を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の実施形態を説明する前に、従来技術の問題点、すなわち柔軟性、耐傷性、防汚性について、本発明者の視点で考察する。

【0014】

[本発明と従来技術の比較]

まず、特許文献1および特許文献2に記載の従来技術の自己修復性材料が、耐傷性と防汚性とを両立できない理由は、従来技術では塗膜を柔軟にするため、塗膜中の架橋構造の密度(以下、架橋密度)を下げることにより、自己修復性を得ている。しかし、副作用的

50

効果として、表面に過酷な汚れ成分が付着した際に、内部への浸透を防ぐことが困難となると考えられる。また、撥水性添加剤や撥油性添加剤等のいわゆる防汚添加剤と組み合わせた際に、塗膜中の架橋密度が低下されているため、表面に防汚性添加剤を固定化することが困難となり、防汚性の付与が困難になったものと考えられる。また、これらは室温で物品の表面に被覆することは想定されていないため、室温で変形させるには柔軟性が不十分であり、室温で表面保護フィルムとして用いるには不適であるという問題もあった。

【0015】

また、特許文献3や特許文献4に記載の技術では、室温で一定の柔軟性を示すが、これらの技術も塗膜中の架橋密度を低下させているため、上記と同じ理由で防汚性を付与することが困難であったものと考えられる。また、耐傷性に一定の効果を示したが、十分とは言えなかった。これは積層フィルム全体として柔軟性を付与するため、支持基材に柔軟な材料を用いているが、負荷を与えた際に積層フィルム全体の变形量が大きくなり、また、表面層と支持基材の变形挙動が異なるため、過酷な負荷が加えられた際には耐傷性が不十分になったものと考えられる。

10

【0016】

そこで、本発明者らは室温で好ましく用いられる表面保護フィルムの検討を進める上で、最適な構成について考察した。室温での柔軟性を付与するには支持基材がポリウレタン樹脂を構成成分とすることが有効であり、さらに防汚性と両立させるためには、表面層がアクリル樹脂を構成成分とすることが有効であることを見出した。これは支持基材が柔軟なポリウレタン樹脂を構成成分とすることで積層フィルム全体が柔軟性を有し、さらに表面層が比較的架橋密度の高いアクリル樹脂を構成成分とすることで、汚れ成分が表面層に浸透することを抑制し、防汚性を向上させる効果による。また、表面層の架橋密度が比較的高いため、防汚性添加剤を表面層に組み合わせた場合、防汚性添加剤を表面に固定化する効果が強くなり、防汚性の底上げ効果があったものと考えている。

20

【0017】

本発明の積層フィルムの好適な用途である、表面保護フィルムにおいては、積層フィルムが十分に柔軟であり、保護する物品が複雑な形状であっても変形・追従できることが重要である。特に、エネルギーコスト削減や環境負荷低減の観点から、物品の表面を本発明の積層フィルムで被覆を行う場合、室温かつ特別な装置なしで被覆を行えることが好ましい。本発明者らが検証したところ、積層フィルムを一定以上に柔軟にすることで、上記被覆が可能であることが分かった。

30

【0018】

具体的には、積層フィルムの100%ひずみ応力を一定以下の値とすることが好ましい。

【0019】

さらに、本発明者らは積層フィルムの防汚性を検討する際、表面層に付着した汚れ成分の動きに着目した。自己修復材料のような柔軟な材料では、硬質な材料よりもオイルのような汚れ成分が比較的浸透しやすいため、過酷な汚れに対しては防汚性が不十分となる場合がある。そのため、汚れ成分が浸透する前に素早く表面から除去することが有効であるが、単に表面の接触角(=静的な接触角)を向上するだけでは必ずしも防汚性の向上には対応していなかった。そこで、汚れ成分の動的挙動に着目した結果、表面の動的接触角を制御することが防汚性の向上に有力であることを見出した。特に、後退接触角を制御することにより、表面層内部に汚れ成分が浸透する前に除去することができ、防汚性の向上に有効であることが分かった。

40

【0020】

具体的には、表面層の後退接触角を一定以上の値にすることが好ましい。

【0021】

また、耐傷性の向上を追求するにあたり、本発明者らは表面層の特性に着目した。柔軟性と耐傷性を両立するには、表面層に自己修復性を有する材料を適用することが有効であるが、自己修復性を発現するには表面層のガラス転移温度を一定範囲にすることが有効で

50

ある。ガラス転移温度は機械特性の温度依存性を示しており、ガラス転移温度を一定範囲とすることで、日常的な使用温度における表面層の良好な変形性・復元性を有することができ、結果として自己修復性を発現することが可能となる。表面層のガラス転移温度が低いほど、日常的な使用温度における表面層の変形性・復元性は向上するため、自己修復性の効果は向上する。一方、極端に表面層のガラス転移温度が低い場合、表面層の変形性が大きくなりすぎるため、復元できないほど変形してしまう場合がある。また、表面層のガラス転移温度が極端に低い場合、表面層が粘着性を帯びてしまうため、本発明の用途の一つである物品の表面を保護するフィルムとして好ましくない場合がある。そこで本発明者らが詳細に検証した結果、前述の通り、表面層のガラス転移温度を一定範囲にすることが好ましいとの結論に至った。

10

【0022】

ここで、表面層と支持基材の変形に対する挙動に着目した。それぞれの負荷に対する応答を追求した結果、表面層と支持基材それぞれのガラス転移温度について、その関係を一定範囲とすることで、耐傷性をより向上できることを見出した。本来、自己修復性による耐傷性の付与は表面層に期待される性能であるが、表面層と支持基材のガラス転移温度の違いを一定範囲に抑えることで、積層フィルム全体で負荷に対する変形・復元が可能となるため、結果として積層フィルム全体で自己修復性の効果を発現できるためと考えている。この効果により、単に表面層がアクリル樹脂を構成成分とし、支持基材がポリウレタン樹脂を構成成分とする構成よりも、耐傷性を大幅に向上することが可能となる。

【0023】

具体的には、表面層のガラス転移温度と支持基材のガラス転移温度が、後述の式を満たすことが好ましい。

20

【0024】

さらに、本発明者らは積層フィルムの耐傷性を検討するに当たり、表面層の負荷に対する応答に着目した。表面層が外部から負荷を受ける際、その力学的応答は前述の粘弾性特性に依存する。損失正接が低い材料、すなわち弾性的性質が強い材料では、負荷の大部分を力学的エネルギーで蓄えようとするため、負荷が大きいと貯蔵可能な範囲を超えてしまい材料が破壊する。このような場合、表面層には傷が発生するなど、耐傷性が不十分となってしまう場合がある。一方、損失正接が高い材料、すなわち粘性的性質が強い材料では、負荷を損失エネルギー、すなわち熱エネルギーとして逃がす効果が大きく、貯蔵する力学的エネルギーが相対的に小さい。そのため、負荷が大きくても貯蔵可能な範囲を下回る可能性が高くなり、材料が破壊しづらくなる。結果として、表面層への傷の発生などを抑制でき、耐傷性に優れる。

30

【0025】

以上から、表面層の損失正接を高くする方法として、貯蔵弾性率を下げる方法があり、貯蔵弾性率を下げることで、前記表面層の耐傷性が向上し好ましい。

【0026】

具体的には、前記表面層の貯蔵弾性率を一定の値以下にすることが好ましい。

【0027】

さらに、本発明の積層フィルムが、支持基材の表面層を有する面とは反対の面に粘着層を有することで、前記積層フィルムを物品の表面へ容易に貼合することが可能となる。言い換えると、粘着層を有することで室温でも貼合が可能となるため、物品の表面保護するのに特殊な装置が不要となるため好ましい。また、本発明の積層フィルムは室温でも十分な柔軟性を有するため、室温でも複雑な物品形状に追従可能となり、様々な物品に適用可能となり好ましい。

40

【0028】

[本発明の形態]

以下、本発明の実施の形態について具体的に述べる。

【0029】

上記課題、すなわち柔軟性、耐傷性、防汚性を満足するために、本発明の積層フィルム

50

は、ポリウレタンを構成成分とする支持基材の少なくとも一方に、アクリル樹脂を構成成分とする表面層を有する積層フィルムであって、以下の条件1および条件2を満たすことを特徴とする、積層フィルムである。

条件1：積層フィルムの100%ひずみ応力 F_{100} が20MPa以下

条件2：表面層の純水における後退接触角が75°以上

100%ひずみ応力 F_{100} および後退接触角の測定方法は後述する。

【0030】

耐傷性、柔軟性、防汚性の観点から、表面層がアクリル樹脂を構成成分とし、かつ、支持基材がポリウレタン樹脂を構成成分とすることが好ましい。

【0031】

支持基材がポリウレタン樹脂を構成成分とすると、積層フィルムの柔軟性が向上するため、室温でも十分な柔軟性を付与することができる。

【0032】

ここで、支持基材がポリウレタンを構成成分とするとは、支持基材がポリウレタンを含むことをいい、支持基材全体を100質量%としたとき、ポリウレタンを60質量%以上含むことがより好ましく、70質量%以上含むことがさらに好ましい。同様に、表面層がアクリル樹脂を構成成分とするとは、表面層がアクリル樹脂を含むことをいい、表面層全体を100質量%としたとき、アクリル樹脂を60質量%以上含むことがより好ましく、70質量%以上含むことがさらに好ましい。

【0033】

表面層がアクリル樹脂を構成成分とすると、積層フィルムの防汚性を向上することができる。柔軟性の観点から、本発明の積層フィルムは、100%ひずみ応力 F_{100} が20MPa以下であることが好ましく、より好ましくは15MPa以下である。ここで、100%ひずみ応力 F_{100} は積層体の柔軟性を表す指標であり、より小さい値であればあるほど、柔軟性が高いことを意味している。

【0034】

100%ひずみ応力 F_{100} が20MPa以下であると、柔軟性が向上して好ましい。一方、 F_{100} が20MPaより大きくなると、柔軟性が不十分となる場合がある。

【0035】

100%ひずみ応力 F_{100} を20MPa以下とするためには、例えば支持基材をポリウレタン樹脂を構成成分とすることで可能となる。

【0036】

防汚性の観点から、本発明の積層フィルムは、表面層の後退接触角が75°以上であることが好ましく、より好ましくは80°以上であり、特に好ましくは85°以上である。後退接触角は防汚性と相関があり、後退接触角を特定の値にすることで防汚性を高めることができる。

【0037】

後退接触角が一定の値を取ると、オイル等の汚れ成分を弾く効果が大きくなるため、防汚性が向上し好ましい。後退接触角が75°より小さくなると、防汚性が不十分となる場合がある。

【0038】

後退接触角を75°以上とするためには、例えば表面層がアクリル樹脂を構成成分とし、撥水性添加剤や発油性の添加剤を使用することで可能となる。

【0039】

さらに、耐傷性の観点から、前記積層フィルムは、以下の条件3を満たすことが好ましい。

条件3：表面層のガラス転移温度 T_{g1} (K)と支持基材のガラス転移温度 T_{g2} (K)について、下記式1および式2が成り立つ。

$$233 \leq T_{g1} \leq 313 \quad (\text{式1})$$

$$T_{g1} / T_{g2} \geq 1.15 \quad (\text{式2})$$

10

20

30

40

50

ガラス転移温度の測定方法は後述する。

【0040】

耐傷性の観点から、表面層のガラス転移温度 T_{g1} と、支持基材のガラス転移温度 T_{g2} が、式1および式2を満たすことが好ましい。式1および式2は耐傷性と相関があり、これらの式を満たすことで耐傷性を高めることができる。

【0041】

式1を満たすと、前述の通り、表面層の柔軟性が向上して自己修復による効果が大きくなるため、耐傷性を高めることができるため好ましい。式1を満たさない場合、上記効果が不足し、耐傷性が不十分となる場合がある。

【0042】

式1について、表面層のガラス転移温度 T_{g1} が小さいほど、自己修復による効果が大きくなるため、耐傷性が向上し好ましい。 T_{g1} が小さいほどこの効果は大きくなるが、極端に低い場合、剛性が不足して耐傷性が低下したり、表面層が粘着性を帯びてきたりし、好ましくない場合がある。そのため、 T_{g1} の好ましい範囲としては、上限は313Kであり、下限は233Kである。

【0043】

式2を満たすと、前述の通り、表面層と支持基材の追従性が向上するため、耐傷性を高めることができ好ましい。式2を満たさない場合、上記効果が不足し、耐傷性が不十分となる場合がある。

【0044】

式1や式2を満たすためには、例えば目的のガラス転移温度に応じて表面層や支持基材に使用する材料を組み合わせたり、公知の材料を選択したりすることで可能となる。

【0045】

さらに、耐傷性の観点から、前記積層フィルムは、以下の条件4を満たすことが好ましい。

【0046】

条件4：298Kにおける、表面層の貯蔵弾性率が1,000MPa以下
貯蔵弾性率の測定方法は後述する。

【0047】

耐傷性の観点から、本発明の積層フィルムは、表面層の貯蔵弾性率が1,000MPa以下であることが好ましく、より好ましくは500MPa以下であり、特に好ましくは200MPa以下である。貯蔵弾性率は耐傷性と相関があり、貯蔵弾性率を一定以下の値にすることで耐傷性を高めることができる。

【0048】

貯蔵弾性率が一定以下の値を取ると、自己修復による効果が大きくなるため、耐傷性が向上し好ましい。貯蔵弾性率が1,000MPaより大きくなると、自己修復の効果が不足し、耐傷性が不十分となる場合がある。

【0049】

貯蔵弾性率を1,000MPa以下とするためには、例えば(式1)を満たすことで可能となる。

【0050】

さらに、本発明の積層フィルムを表面保護フィルムとして用いる観点から、前記積層フィルムは、支持基材の表面層を有する面とは反対の面に粘着層を有することが好ましい。粘着層の詳細は後述する。

【0051】

本発明の積層フィルムが、支持基材の表面層を有する面とは反対の面に粘着層を有することで、前記積層フィルムを物品の表面へ容易に貼合することが可能となる。言い換えると、粘着層を有することで室温でも貼合が可能となるため、物品の表面保護をするのに特殊な装置が不要となるため好ましい。また、本発明の積層フィルムは室温でも十分な柔軟性を有するため、室温でも複雑な物品形状に追従可能となり、様々な物品に適用可能とな

10

20

30

40

50

り好ましい。

【0052】

[積層フィルム、および表面層]

本発明の積層フィルムは、前述の物性を示す表面層を有していれば平面状態、または成形された後の3次元形状のいずれであってもよい。前記表面層の層数に特に限定はなく、1層から形成されていてもよいし、2層以上の層から形成されていてもよい。

【0053】

前記表面層の厚みは特に限定はないが、その下限値として1 μm以上が好ましく、5 μm以上がより好ましく、10 μm以上がさらに好ましい。また、その上限値として、100 μm以下が好ましく、50 μm以下がより好ましく、40 μm以下がさらに好ましく、30 μm以下が特に好ましい。前記表面層の厚みは、前述した他の機能に応じてその厚みを選択することができる。

10

【0054】

本発明において、柔軟性や耐傷性および防汚性の観点から、前記表面層はアクリル樹脂を構成成分とすることが好ましい。前記表面層がアクリル樹脂を構成成分とするためには、例えば、表面層を構成するのに用いられる塗料組成物が、アクリル樹脂を含むことや、アクリレート/メタクリレートに代表されるアクリル樹脂の前駆体となる物質を含むことで、可能となる。

【0055】

前記表面層は、本発明の課題としている自己修復性や耐傷性や防汚性の他に、光沢性、耐指紋性、成型性、意匠性、密着耐久性、反射防止、帯電防止、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。

20

【0056】

[支持基材]

本発明における支持基材はポリウレタン樹脂を構成成分とすることが好ましい。支持基材を構成する樹脂がポリウレタン樹脂であると、良好な柔軟性を有するため、室温でも十分な変形が可能となる。さらに、ポリウレタン樹脂は強度・耐熱性・透明性の観点から特に、熱可塑性ポリウレタン樹脂であることがより好ましい。さらに、ポリウレタン樹脂が熱可塑性を有することで、加熱することでより変形性が向上するため、非常に複雑な形状にも変形が可能となるため好ましい。

30

【0057】

また、支持基材は上記ポリウレタン樹脂以外の樹脂を構成樹脂として含んでもよく、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、ホモ樹脂であってもよく、共重合または2種類以上のブレンドであってもよい。支持基材を構成する樹脂は、成形性が良好であるため、熱可塑性樹脂がより好ましい。

【0058】

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、ポリイミド樹脂、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。熱硬化性樹脂の例としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、シリコン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。

40

【0059】

支持基材を形成する方法は特に限定されないが、ポリウレタン樹脂を構成成分とする支持基材の形成方法として、ウレタン樹脂を溶融してフィルム形状にする溶融製膜法、ウレ

50

タン樹脂を溶媒に溶解してフィルム形状にした後溶媒を揮発させる溶液製膜法、ポリオールとイソシアネートを溶媒に溶解して、別のフィルム上に塗布して重合することでフィルム形状にするコーティング法、等が挙げられる。また、溶液製膜法やコーティング法であれば、後述する多層スライドダイコート、多層スロットダイコートおよびウェット-オン-ウェットコートと組み合わせることで、支持基材と表面層を一つの製造プロセスで一気に形成することも可能である。

【0060】

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パ剤などが添加されていてもよい。支持基材は、単層構成、積層構成のいずれであってよい。

10

【0061】

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。

【0062】

本発明に用いられる支持基材 A としては、“シルクロン”（登録商標）シリーズ（大倉工業株式会社）、“ハイグレス”（登録商標）シリーズ（シーダム化成株式会社）、“エスマー”（登録商標）シリーズ（日本マタイ株式会社）などの製品を好適に例示することができる。

20

【0063】

[塗料組成物]

本発明の積層フィルムの製造方法は特に限定されないが、本発明の積層フィルムは、前述の支持基材の少なくとも一方に、塗料組成物を塗布する工程、必要に応じて乾燥する工程や硬化する工程を経て、得ることができる。ここで「塗料組成物」とは、溶媒と溶質からなる液体であり、前述の支持基材上に塗布し、溶媒を乾燥工程で揮発、除去、硬化することにより表面層を形成可能な材料を指す。ここで、塗料組成物の「種類」とは、塗料組成物を構成する溶質の種類が一部でも異なる液体を指す。この溶質は、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）、粒子、および重合開始剤、硬化剤、触媒、レベリング剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等の各種添加剤からなる。

30

【0064】

また、本発明の積層フィルムにおいて、塗料組成物 A を用い、支持基材上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。

【0065】

[塗料組成物 A]

塗料組成物 A は、本発明の表面層を構成するのに適した材料を含む、もしくは形成可能な前駆体を含む液体であり、アクリル樹脂やアクリレート/メタクリレートに代表されるアクリル樹脂の前駆体となる物質を含むことが好ましい。

40

【0066】

さらに、耐傷性や防汚性および柔軟性の観点から、塗料組成物 A は、溶質として次の（1）から（3）のセグメントを含む樹脂もしくは前駆体を含むことが好ましい。

（1）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

（2）ウレタン結合

（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。

50

【0067】

この表面層の表面におけるA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。

【0068】

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 ~ 50/50/15 が好ましく、(1)/(2)/(3) = 90/10/1 ~ 60/40/10 がより好ましい。以下、(1)、(2)、(3)の詳細について説明する。

【0069】

アクリル樹脂やアクリル樹脂の前駆体を構成する樹脂は、前記(1)や(2)や(3)と独立して存在していてもよいし、共重合されていてもよい。共重合する場合、後述のように、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを用いることや、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)アクリレートを用いることや、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用いること等を例示することができる。

10

【0070】

前記(1)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、前記表面層の表面におけるA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、表面層の自己修復性を向上させることにより耐傷性を向上させることができ、また、反復擦過耐性を向上させることができる。

20

【0071】

前記ウレタン結合の詳細については後述するが、前記表面層の表面におけるA層を構成する樹脂がこの結合を有することで、表面層全体の強靱性を向上させることができる。

【0072】

前記フッ素化合物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ることができ、表面の耐傷性が向上する。

【0073】

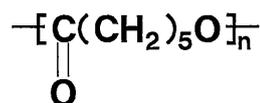
[ポリカプロラクトンセグメント、ポリカーボネートセグメント、ポリアルキレングリコールセグメント]

30

まず、ポリカプロラクトンセグメントとは化学式1で示されるセグメントを指す。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。

【0074】

【化1】



…化学式1

40

【0075】

nは1~35の整数である。

【0076】

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。

【0077】

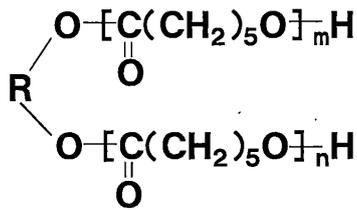
ポリカプロラクトンセグメントを含有する樹脂としては、特に2~3官能の水酸基を有

50

するポリカプロラクトンが好ましい。具体的には、化学式 2 で示されるポリカプロラクトンジオール、

【 0 0 7 8 】

【 化 2 】



…化学式2

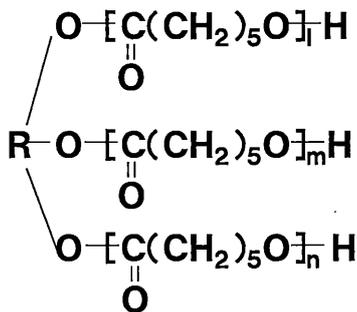
10

【 0 0 7 9 】

ここで、 $m + n$ は 4 ~ 35 の整数で、 m 、 n はそれぞれ 1 ~ 34 の整数、 R は C_2H_4 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4$ または $\text{C}(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2)_2$ または化学式 3 で示されるポリカプロラクトントリオール、

【 0 0 8 0 】

【 化 3 】



…化学式3

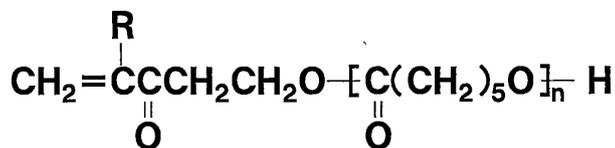
20

【 0 0 8 1 】

ここで、 $1 + m + n$ は 3 ~ 30 の整数で、 1 、 m 、 n はそれぞれ 1 ~ 28 の整数、 R は CH_2CHCH_2 、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3$ または $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3$ などのポリカプロラクトンポリオールや化学式 4 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

【 0 0 8 2 】

【 化 4 】



…化学式4

30

【 0 0 8 3 】

ここで、 n は 1 ~ 25 の整数で、 R は H または CH_3 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

【 0 0 8 4 】

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。

【 0 0 8 5 】

50

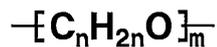
また、本発明において、ポリカプロラクトンセグメントを含有する樹脂中の、ポリカプロラクトンセグメントの重量平均分子量は500～2,500であることが好ましく、より好ましい重量平均分子量は1,000～1,500である。ポリカプロラクトンセグメントの重量平均分子量が500～2,500であると、自己修復性の効果がより発現し耐傷性が向上し、また、反復擦過耐性がより向上するため好ましい。

【0086】

次にポリアルキレングリコールセグメントとは、化学式5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。

【0087】

【化5】



…化学式5

【0088】

nは2～4の整数、mは2～11の整数である。

【0089】

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。

【0090】

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。

【0091】

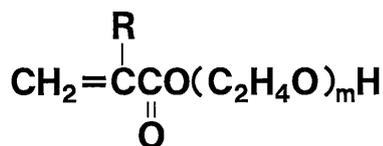
表面層を形成するために用いる塗料組成物中に含有されるポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートとしては、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ポリブチレングリコール（メタ）アクリレートが挙げられる。それぞれ次の化学式6、化学式7、化学式8に代表される構造である。

【0092】

ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート：

【0093】

【化6】



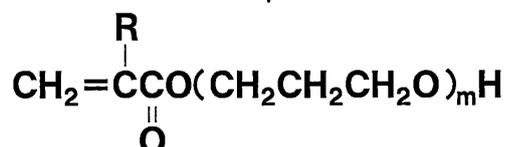
…化学式6

【0094】

ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート：

【0095】

【化7】



…化学式7

10

20

30

40

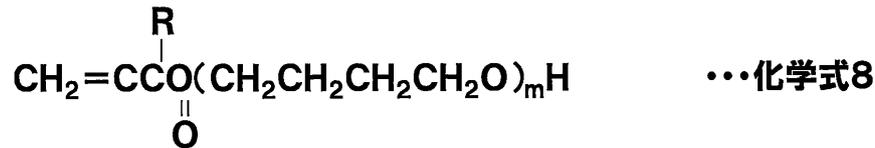
50

【 0 0 9 6 】

ポリブチレングリコール（メタ）アクリレート：

【 0 0 9 7 】

【化 8】



【 0 0 9 8 】

化学式 6、化学式 7、化学式 8 で R は水素（H）またはメチル基（-CH₃）、m は 2 ~ 11 となる整数である。

10

【 0 0 9 9 】

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、（2）ウレタン結合および（3）（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靭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。

【 0 1 0 0 】

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。

20

【 0 1 0 1 】

次に、ポリカーボネートセグメントとは化学式 9 で示されるセグメントを指す。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。

【 0 1 0 2 】

【化 9】



30

【 0 1 0 3 】

n は 2 ~ 16 の整数である。

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。

【 0 1 0 4 】

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。

40

【 0 1 0 5 】

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 10 で示される。

ポリカーボネートジオール：

【 0 1 0 6 】

【化 10】



50

【0107】

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。

【0108】

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。

【0109】

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。

【0110】

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)、PLACCCEL CD-PL、PLACCCEL 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(株式会社クラレ)、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。

【0111】

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。

【0112】

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に用いることにより、表面層を構成する樹脂が、前述の(2)ウレタン結合および(1)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る。

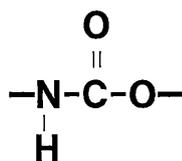
【0113】

[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」とは化学式11で示される結合を指す。

【0114】

【化11】



…化学式11

【0115】

前記表面層を構成する樹脂がこの結合を有することで、表面層全体の強靱性を向上させることができる。

【0116】

塗料組成物Aが市販のウレタン変性樹脂を含むことにより、表面層を構成する樹脂がウレタン結合を有することが可能となる。また、表面層を形成する際に前駆体としてイソシ

10

20

30

40

50

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Aを塗布、乾燥、硬化することにより、ウレタン結合を生成させて、表面層にウレタン結合を含有させることもできる。

【0117】

本発明で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、表面層を構成する樹脂にウレタン結合を導入することが好ましい。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で、耐傷性を向上させることができる。

【0118】

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。

【0119】

イソシアネート基を含有する化合物と、後述する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自己修復性に加えて、表面のすべり性を高めることができ、また、反復擦過耐性の観点からもより好ましい。

【0120】

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。

【0121】

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。

【0122】

[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、表面層を構成する樹脂が、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。

【0123】

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を含む樹脂、もしくは前駆体を含む塗料組成物Aを、表面層を形成する塗料祖生物の一つに用いることにより、表面層を構成する樹脂がこれらを有することができる。

【0124】

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。

【 0 1 2 5 】

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。

【 0 1 2 6 】

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。

10

【 0 1 2 7 】

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 5、化学式 6 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。

【 0 1 2 8 】

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 1 2、化学式 1 3 に代表される構造である。

20

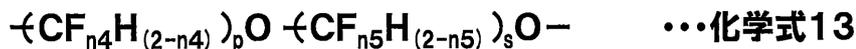
【 0 1 2 9 】

【 化 1 2 】



【 0 1 3 0 】

【 化 1 3 】



30

【 0 1 3 1 】

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。

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ります。

40

【 0 1 3 2 】

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場合には、前述の塗料組成物 A が以下のフッ素化合物を含むことが好ましい。このフッ素化合物は化学式 1 4 で示される化合物である。

【 0 1 3 3 】

【 化 1 4 】



【 0 1 3 4 】

ここで $\text{R}^f\text{1}$ 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

50

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。

【0135】

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

【0136】

フッ素化合物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-メチルブチル-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ネニル-ペンタエリスリトールなどが挙げられる。

20

30

40

【0137】

なお、フッ素化合物は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、C8HGO(油脂製品株式会社)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。

50

【 0 1 3 8 】

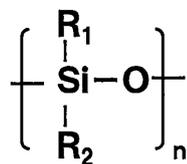
次にポリシロキサンセグメントについて述べる。本発明においてポリシロキサンセグメントとは、後述の化学式 15 で示されるセグメントを指す。

【 0 1 3 9 】

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。

【 0 1 4 0 】

【 化 1 5 】



…化学式15

10

【 0 1 4 1 】

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、式中においてそれぞれを少なくとも 1 つ以上有するものであり、 n は 100 ~ 300 の整数である。

【 0 1 4 2 】

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傷性を向上することができる。より好ましくは後述する化学式 16 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。

20

【 0 1 4 3 】

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。

【 0 1 4 4 】

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、 γ -グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルアルキルジアルコキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリアルコキシシラン、 γ -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。

30

【 0 1 4 5 】

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。

40

【 0 1 4 6 】

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。

【 0 1 4 7 】

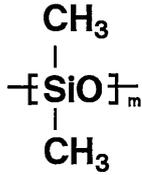
次にポリジメチルシロキサンセグメントについて述べる。本発明において、ポリジメチルシロキサンセグメントとは、化学式 16 で示されるセグメントを指す。ポリジメチルシロキサンには、ジメチルシロキサンの繰り返し単位が 10 ~ 100 である低分子量のもの

50

(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。

【0148】

【化16】



…化学式16

10

【0149】

mは10～300の整数である。

【0150】

表面層を構成する樹脂が、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、耐傷性を向上させることができる。

【0151】

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。

20

【0152】

表面層の強靭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。

【0153】

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。

30

【0154】

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。

【0155】

高分子開始剤法を用いる場合には化学式17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。

40

【0156】

【化17】



…化学式17

【0157】

mは10～300の整数、nは1～50の整数である。

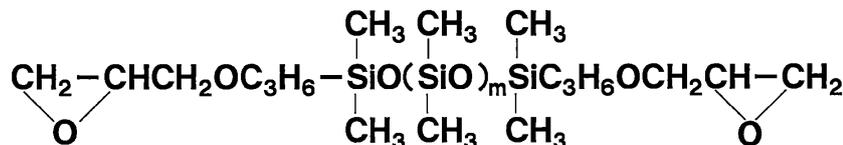
10

【0158】

高分子連鎖移動法を用いる場合は、例えば、化学式18に示すシリコンオイルに、 $\text{HS}-\text{CH}_2\text{COOH}$ や $\text{HS}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 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。

【0159】

【化18】



20

…化学式18

【0160】

mは10～300の整数である。

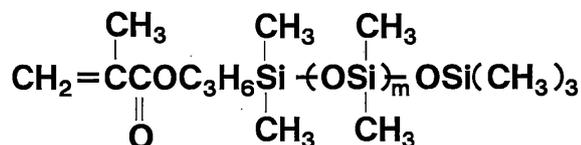
【0161】

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19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。

30

【0162】

【化19】



…化学式19

【0163】

mは10～300の整数である。

【0164】

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、-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、

50

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ことができる。

【0165】

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

【0166】

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時間行うことが好ましい。

【0167】

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%であることが好ましい。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とすることが好ましい。

20

【0168】

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。

【0169】

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。

30

【0170】

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。

【0171】

[溶媒]

前記塗料組成物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、特に好ましくは1種類以上4種類以下である。

40

【0172】

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。

【0173】

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）

50

、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。

【0174】

さらに、溶媒を含む場合には以下の特性を示す溶媒であることが好ましい。

【0175】

条件1 酢酸n-ブチルを基準とした相対蒸発速度(ASTM D3539-87(2004))が最も低い溶媒を溶媒Bとした際に、溶媒Bの相対蒸発速度が0.4以下。

【0176】

ここで、溶媒の酢酸n-ブチルを基準とした相対蒸発速度とは、ASTMD3539-87(2004)に準拠して測定される蒸発速度である。具体的には、乾燥空気下で酢酸n-ブチルが90質量%蒸発するのに要する時間を基準とする蒸発速度の相対値として定義される値である。

10

【0177】

前記溶媒の相対蒸発速度が0.4よりも大きい場合には、前述のポリシロキサンセグメントおよび/またはポリジメチルシロキサンセグメント、およびフッ素化合物セグメントの表面層中の最表面への配向に要する時間が短くなるため、得られる積層フィルムの自己修復性および防汚性の低下を生じる場合がある。また、前記溶媒の相対蒸発速度の下限は、乾燥工程において蒸発して塗膜から除去できる溶媒であれば問題なく、一般的な塗布工程においては、0.005以上であればよい。

20

【0178】

溶媒としては、イソブチルケトン(相対蒸発速度:0.2)、イソホロン(相対蒸発速度:0.026)、ジエチレングリコールモノブチルエーテル(相対蒸発速度:0.004)、ジアセトンアルコール(相対蒸発速度:0.15)、オレイルアルコール(相対蒸発速度:0.003)、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート(相対蒸発速度:0.2)、ノニルフェノキシエタノール(相対蒸発速度:0.25)、プロピレングリコールモノエチルエーテル(相対蒸発速度:0.1)、シクロヘキサノン(相対蒸発速度:0.32)などがある。

【0179】

[塗料組成物中のその他の成分]

30

また、前記塗料組成物A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。

【0180】

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、過酸化合物、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。また、ウレタン結合の形成反応を促進させる架橋触媒の例としては、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジエチルヘキサエートなどが挙げられる。

40

【0181】

また、前記塗料組成物は、アルコキシメチロールメラミンなどのメラミン架橋剤、3-メチル-ヘキサヒドロ無水フタル酸などの酸無水物系架橋剤、ジエチルアミノプロピルアミンなどのアミン系架橋剤などの他の架橋剤を含むことも可能である。

【0182】

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-

50

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)フェニル]-1-ブタン、1-シクロヘキシル-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。

10

【0183】

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、帯電防止剤等を含有することができる。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ーン系、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、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。

【0184】

20

[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、前述の表面層用塗料組成物を前述の支持基材上に塗布し、乾燥し、硬化することにより形成することが好ましい。以下、塗料組成物を塗布する工程を塗布工程、乾燥する工程を乾燥工程、硬化する工程を硬化工程と記述する。表面層用塗料組成物として、2種類以上の塗料組成物を逐次にまたは同時に塗布して、2層以上の層からなる表面層を形成してもよい。

【0185】

ここで「逐次に塗布する」とは、支持基材上に、1種類の塗料組成物を塗布し、乾燥し、硬化した後、その上に、他の塗料組成物を、塗布し、乾燥し、硬化することにより2層以上の層からなる表面層を形成することを意味している。用いる塗料組成物の種類を適宜選択することにより、表面層の表面層側-支持基材側の接触剛性の大小や勾配、支持基材と表面層の接触剛性の大小などを制御することができる。さらに塗料組成物の種類、組成、乾燥条件および硬化条件を適宜選択することにより、表面層内の接触剛性分布の形態を段階的、または連続的に制御することができる。

30

【0186】

また、「同時に塗布する」とは塗布工程において、支持基材上に、2種類以上の塗料組成物を同時に塗布した後、乾燥および硬化することを意味している。

【0187】

塗布工程において、塗料組成物を塗布する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2681294号明細書)などにより支持基材に塗布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、ダイコート法が塗布方法としてより好ましい。

40

【0188】

また、2種類以上の塗料組成物を同時塗布する場合には、特に限定されないが、多層スライドダイコート、多層スロットダイコート、ウェット-オン-ウェットコートなどの方法を用いることができる。

【0189】

多層スライドダイコートの例を図2に示す。多層スライドダイコートにおいては、2種類以上の塗料組成物からなる液膜を、多層スライドダイ3を用いて順に積層した後、支持

50

基材上に塗布する。

【0190】

多層スロットダイコート例を図3に示す。多層スロットダイコートにおいては、2種類以上の塗料組成物からなる液膜を、多層スロットダイ4を用いて、支持基材上に塗布と同時に積層する。

【0191】

ウェット-オン-ウェットコート例を図4に示す。ウェット-オン-ウェットコートにおいては、支持基材上に、単層スロットダイ5から吐出された塗料組成物からなる1層の液膜を形成した後、該液膜が未乾燥状態で、他の単層スロットダイ5から吐出された他の塗料組成物からなる液膜を積層させる。

10

【0192】

塗布工程に次いで、乾燥工程によって、支持基材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観点から、乾燥工程は、液膜の加熱を伴うことが好ましい。

【0193】

乾燥工程における加熱方法については、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）などの方法が挙げられる。この中でも、精密に幅方向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法が好ましい。

【0194】

乾燥工程における液膜の乾燥過程は、一般的に（A）恒率乾燥期間、（B）減率乾燥期間に分けられる。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、風速および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、液膜中における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、膜面温度は次第に上昇する。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。

20

【0195】

乾燥速度は、 $0.1 g \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ 以上 $10 g \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ 以下であることが好ましく、 $0.1 g \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ 以上 $5 g \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ 以下であることがより好ましい。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。

30

【0196】

好ましい乾燥速度が得られるならば、特に限定されないが、上記乾燥速度を得るためには、温度が15 から129 であることが好ましく、50 から129 であることがより好ましく、50 から99 であることが特に好ましい。

【0197】

減率乾燥期間においては、残存溶媒の蒸発と共に、前述のポリシロキサンセグメントおよび/またはポリジメチルシロキサンセグメントやフッ素化合物セグメントの配向が行われる。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は、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。

40

【0198】

乾燥工程に続いて、熱または活性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。

【0199】

活性エネルギー線としては、汎用性の点から電子線（EB線）および/または紫外線（UV線）が好ましい。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）で硬化すること

50

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、表面の硬化が弱くなり、自己修復性および耐傷性が低くなる場合がある。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る場合、紫外線の照度が好ましくは $100 \sim 3,000 \text{ mW/cm}^2$ 、より好ましくは $200 \sim 2,000 \text{ mW/cm}^2$ 、さらに好ましくは $300 \sim 1,500 \text{ mW/cm}^2$ となる条件で紫外線照射を行うことが好ましい。紫外線の積算光量は、好ましくは $100 \sim 3,000 \text{ mJ/cm}^2$ 、より好ましくは $200 \sim 2,000 \text{ mJ/cm}^2$ 、さらに好ましくは $300 \sim 1,500 \text{ mJ/cm}^2$ となる条件で紫外線照射を行うことが好ましい。ここで、紫外線の照度とは、単位面積当たりに受ける照射強度で、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に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。

10

【0200】

[粘着層]

本発明において、積層フィルムが、支持基材の表面層を有する面とは反対の面に粘着層を有することが好ましい。前記積層フィルムが粘着層を有すると、前述のように、前記積層フィルムを物品の表面へ容易に貼合することが可能となる。言い換えると、粘着層を有することで室温でも貼合が可能となるため、物品の表面保護をするのに特殊な装置が不要となるため好ましい。また、本発明の積層フィルムは例えば室温でも十分な柔軟性を有するため、室温でも複雑な物品形状に追従可能となり、様々な物品に適用可能となり好ましい。

20

【0201】

粘着層は、いわゆる感圧接着剤を含有する層であり、室温で粘着性があることが好ましい。

【0202】

粘着層を形成する方法として、粘着剤や粘着剤の前駆体となる物質を溶媒に溶かし、支持基材に塗布して硬化させる方法、透明光学粘着シートや両面粘着シートを支持基材に貼合する方法等を例示することができる。

30

【0203】

粘着剤や粘着剤の前駆体としては、各種の粘着付与剤が好ましく用いられる。例えば、アクリル系樹脂、テルペン系樹脂、フェノール系樹脂、テルペンフェノール系樹脂、シリコーン樹脂、クマロン系樹脂、ロジン系化合物（ロジン若しくはロジンエステル、水添化ロジンのエステル類）、石油樹脂、キシレン樹脂、又はスチレン系樹脂等を挙げることができる。これらの中でも、アクリル系粘着剤が好ましく用いられる。

【0204】

アクリル系粘着剤としては、例えば、アクリル酸エステルを主体とするモノマー成分に、カルボキシル基等の官能基を有するモノマー成分を共重合したアクリル系粘着剤を用いることができる。

40

【0205】

アクリル酸エステル系モノマー成分に、カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマーを共重合成分したアクリル系粘着剤を用いることができる。

【0206】

粘着剤層の厚みとしては、特に限定されるものではないが、 $10 \mu\text{m}$ 以上 $200 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $20 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $30 \mu\text{m}$ 以上 $70 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。また、耐候性の観点から、粘着層は無黄変性であることが好ましい。

【0207】

アクリル酸エステル系モノマーとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート

50

、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、又はメトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート等を挙げることができ、中でもアルキルエステル部分の炭素数が1~12の(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートをを用いることが好ましい。

【0208】

カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、アクリル酸ダイマー、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、グルタコン酸、イタコン酸、アクリルアミドN-グリコール酸、ケイ皮酸等を挙げることができ、中でも(メタ)アクリル酸を用いることが好ましい。

【0209】

[用途例]

本発明の積層フィルムは、柔軟性、耐傷性、防汚性に優れるといった利点を活かし、特に高い耐傷性が求められ、傷や割れを目立ちにくくしたい用途に好適に用いることができる。特に、本発明の積層フィルムは物品の表面を保護するためのフィルム(表面保護フィルム)として好適に用いることができる。

【0210】

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形品、水槽、展示用などのショーケース、スマートフォンの筐体、タッチパネル、カラーフィルター、フラットパネルディスプレイ、キーボード、テレビ・エアコンのリモコンなどの家電製品、ミラー、窓ガラス、建築物、ダッシュボード、カーナビ・タッチパネル、ルームミラーやウィンドウなどの車両部品、航空機・船舶・自動車・バイク・自転車などの内外装、および種々の印刷物のそれぞれの表面や内部に好適に用いることができる。

【実施例】

【0211】

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。なお、以下では実施例8を参考例8と読み替えるものとする。

【0212】

[ウレタン(メタ)アクリレートa]

[ウレタン(メタ)アクリレートa1の合成]

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”(登録商標)D-170N)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 プラクセルFA5)76質量部、ジブチル錫ラウレート0.02質量部、およびヒ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(メタ)アクリレートa1のトルエン溶液を得た。

【0213】

[ウレタン(メタ)アクリレートb]

[ウレタン(メタ)アクリレートb1の合成]

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”(登録商標)D-170N、イソシアネート基含有量:20.9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”(登録商標)AE-150、水酸基価:264(mg KOH/g))53質量部、ジブチルスズラウレート0.02質量部およびヒ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

10

20

30

40

50

チルエチルケトン（以下MEKということもある）102質量部を加え、固形分濃度50質量%のウレタン（メタ）アクリレートb1を得た。

【0214】

〔ウレタン（メタ）アクリレートb2の合成〕

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”（登録商標）D-170N、イソシアネート基含有量：20.9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 “ブレンマー”（登録商標）AE-400、水酸基価：98（mg KOH/g））142質量部、ジブチルスズラウレート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ということもある）192質量部を加え、固形分濃度50質量%のウレタン（メタ）アクリレートb2を得た。

10

【0215】

〔ウレタン（メタ）アクリレートc〕

〔ウレタン（メタ）アクリレートc1の合成〕

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）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 “プラクセル”（登録商標）CD-210HL）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）28質量部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（東亜合成株式会社製 M-400）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（メタ）アクリレートc1のトルエン溶液を得た。

20

【0216】

〔アクリレート化合物〕

〔アクリレート化合物1〕

アクリレート化合物1としてトリシクロデシルセグメントを含むアクリレート化合物（IRR214-K ダイセル・オルネクス株式会社製 固形分濃度100質量%）を使用した。

30

【0217】

〔ポリオール化合物〕

〔ポリオール化合物1〕

ポリオール化合物1としてポリカプロラクトントリオールを含むポリオール化合物（“プラクセル”（登録商標）308 ダイセル化学工業株式会社製 固形分濃度100質量%）を使用した。

【0218】

〔イソシアネート化合物〕

〔イソシアネート化合物1〕

イソシアネート化合物1としてヘキサメチレンジイソシアネートを含むイソシアネート化合物（“タケネート”（登録商標）D-170 三井化学株式会社製）を使用した。

40

【0219】

〔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）を得た。

【0220】

50

〔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)20質量部、メタクリル酸メチル30質量部、メタクリル酸ブチル26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質量部および1-チオグリセリン0.5質量部を仕込み、80℃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)を得た。得られた溶液中のブロック共重合体(a)の割合は、溶液100質量%中に50質量%であった。

【0221】

〔フッ素化合物〕

10

〔フッ素化合物1〕

フッ素化合物1としてフルオロポリエーテルセグメントを含むアクリレート化合物(“メガファック”(登録商標)RS-75DIC株式会社製 固形分濃度40質量% 溶媒(トルエンおよびメチルエチルケトン)60質量%)を使用した。

【0222】

〔光ラジカル重合開始剤〕

〔光ラジカル重合開始剤1〕

光ラジカル重合開始剤1として“イルガキュア”(登録商標)184(BASFジャパン株式会社製 固形分濃度100質量%)を使用した。

【0223】

20

〔塗料組成物Aの調合〕

〔塗料組成物A1〕

以下の材料を混合し、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。

- ・ウレタン(メタ)アクリレートa1溶液(固形分濃度50質量%) 100質量部
- ・フッ素化合物1溶液(固形分濃度40質量%) 0.6質量部
- ・光ラジカル重合開始剤1 1.5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。

【0224】

〔塗料組成物A2〕

30

以下の材料を混合し、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。

- ・ウレタン(メタ)アクリレートb1溶液(固形分濃度50質量%) 100質量部
- ・フッ素化合物1溶液(固形分濃度40質量%) 3.8質量部
- ・光ラジカル重合開始剤1 1.5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。

【0225】

〔塗料組成物A3〕

以下の材料を混合し、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。

40

- ・ウレタン(メタ)アクリレートc1溶液(固形分濃度50質量%) 100質量部
- ・フッ素化合物1溶液(固形分濃度40質量%) 3.8質量部
- ・光ラジカル重合開始剤1 1.5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。

【0226】

〔塗料組成物A4〕

以下の材料を混合し、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。

- ・ウレタン(メタ)アクリレートb2溶液(固形分濃度50質量%) 100質量部
- ・フッ素化合物1溶液(固形分濃度40質量%) 3.8質量部

50

- ・光ラジカル重合開始剤 1 1 . 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。

【 0 2 2 7 】

〔 塗料組成物 A 5 〕

以下の材料を混合し、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 5 を得た。

- ・ウレタン(メタ)アクリレート b 1 溶液(固形分濃度 5 0 質量%) 5 0 質量部
- ・ウレタン(メタ)アクリレート c 1 溶液(固形分濃度 5 0 質量%) 5 0 質量部
- ・フッ素化合物 1 溶液(固形分濃度 4 0 質量%) 3 . 8 質量部
- ・光ラジカル重合開始剤 1 1 . 5 質量部 10
- ・エチレングリコールモノブチルエーテル 1 0 質量部。

【 0 2 2 8 】

〔 塗料組成物 A 6 〕

以下の材料を混合し、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。

- ・ウレタン(メタ)アクリレート b 1 溶液(固形分濃度 5 0 質量%) 9 0 質量部
- ・アクリレート化合物 1 5 質量部
- ・フッ素化合物 1 溶液(固形分濃度 4 0 質量%) 3 . 8 質量部
- ・光ラジカル重合開始剤 1 1 . 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。 20

【 0 2 2 9 】

〔 塗料組成物 B の調合 〕

〔 塗料組成物 B 1 〕

以下の材料を混合し、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 B 1 得た。

- ・ウレタン(メタ)アクリレート b 1 溶液(固形分濃度 5 0 質量%) 8 0 質量部
- ・アクリレート化合物 1 1 0 質量部
- ・フッ素化合物 1 溶液(固形分濃度 4 0 質量%) 3 . 8 質量部
- ・光ラジカル重合開始剤 1 1 . 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。 30

【 0 2 3 0 】

〔 塗料組成物 C の調合 〕

〔 塗料組成物 C 1 〕

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

- ・ポリオール化合物 1 1 5 質量部
- ・イソシアネート化合物 1 1 5 質量部
- ・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 5 0 質量%) 7 5 質量部
- ・ポリシロキサン (a) 1 0 質量部。 40

【 0 2 3 1 】

〔 塗料組成物 C 2 〕

以下の材料を混合し、メチルエチルケトンを用いて希釈し固形分濃度 4 0 質量%の塗料組成物 C 2 を得た。

- ・ポリオール化合物 1 1 5 質量部
- ・イソシアネート化合物 1 1 5 質量部
- ・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 5 0 質量%) 7 5 質量部
- ・ポリシロキサン (a) 1 0 質量部
- ・フッ素化合物 1 溶液(固形分濃度 4 0 質量%) 5 . 8 質量部 50

・光ラジカル重合開始剤 1

2 . 3 質量部。

【 0 2 3 2 】

〔 支持基材 〕

〔 支持基材 X 1 〕

支持基材 X 1 として、“ エスマー ” (登録商標) U R S P X (厚み 1 5 0 μ m 、日本マタイ株式会社製) を使用した。本製品はポリウレタン樹脂を構成成分として含むものである。

【 0 2 3 3 】

〔 支持基材 X 2 〕

支持基材 X 2 として、“ ハイグレス ” (登録商標) D U S 6 0 5 - C E R (厚み 1 0 0 μ m 、シーダム株式会社製) を使用した。本製品はポリウレタン樹脂を構成成分として含むものである。

10

【 0 2 3 4 】

〔 支持基材 Y 1 〕

支持基材 Y 1 として、“ ルミラー ” (登録商標) U 4 8 (厚み 1 2 5 μ m 、東レ株式会社製) を使用した。本製品はポリエチレンテレフタレート樹脂を構成成分として含むものである。

【 0 2 3 5 】

〔 積層フィルムの製造方法 〕

〔 積層フィルムの作製 1 〕

支持基材上に、前記塗料組成物 A 、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以下の通りである。

20

【 0 2 3 6 】

〔 乾燥工程 〕

送風温湿度 : 温度 : 8 0 、 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

30

滞留時間 : 2 分間

〔 硬化工程 〕

照射出力 : 4 0 0 W / c m ²

積算光量 : 1 2 0 m J / c m ²

酸素濃度 : 0 . 1 体積 % 。

【 0 2 3 7 】

〔 積層フィルムの作製 2 〕

支持基材上に、前記塗料組成物 C (C 1) 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以下の通りである。

40

【 0 2 3 8 】

〔 乾燥工程 〕

送風温湿度 : 温度 : 8 0 、 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 : 1 分間

〔 硬化工程 〕

送風温湿度 : 温度 : 1 0 0 、 相对湿度 : 1 % 以下

50

風速 : 塗布面側 : 10 m / 秒、反塗布面側 : 10 m / 秒
 風向 : 塗布面側 : 基材の面に対して垂直、反塗布面側 : 基材の面に対して垂直

滞留時間 : 2 分間

さらに、作成した積層フィルムを室温で1週間静地し、エイジング処理とした。

【0239】

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。

【0240】

以上の方法により実施例1～8、比較例1～4の積層フィルムを作成した。塗料組成物 A1～A6およびB1を用いた実施例、比較例は表面層にアクリル樹脂を構成成分として含むものである。また、未処理の支持基材X1を用いた積層フィルムを比較例5とした。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、後述の表1、2に記載した。

【0241】

〔支持基材、積層フィルムの評価〕

支持基材および作製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1、2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。

【0242】

〔支持基材、表面層の厚み〕

電子顕微鏡（SEM）を用いて断面を観察することにより、支持基材および支持基材上の表面層の厚みを測定した。各層の厚みは、以下の方法に従い測定した。積層フィルムの断面の切片をSEMにより3,000倍の倍率で撮影した画像から、ソフトウェア（画像処理ソフトImageJ）にて各層の厚みを読み取った。合計で30点の層厚みを測定して求めた平均値を、測定値とした。

【0243】

〔100%ひずみ応力 F_{100} 〕

積層フィルムを10mm幅×150mm長の矩形に切り出し試験片とした。なお、150mm長の方向を積層フィルムの長手方向に合わせた。引張試験機（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50mmとし、引張速度300mm/minに設定し、測定温度23℃で引張試験を行った。

【0244】

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、試験前のサンプル厚みをk（mm）とする。

$$\text{ひずみ量} : x = ((a - 50) / 50) \times 100$$

$$\text{応力} : y = b / (k \times 10)$$

なお、積層フィルムから試験片を切り出す際に、試験片の切り出す方向による影響を平均化するため、最初に切り出した試験片の向きを角度0°と見なし、平面方向に角度45°傾けた試験片、平面方向に角度90°傾けた試験片、平面方向に角度135°傾けた試験片の計4つの試験片について同様の評価を行い、それぞれの試験片についてひずみ量100%での応力を測定した。これら4つの試験片について得られたひずみ量100%での応力を平均し、100%ひずみ応力 F_{100} とした。

【0245】

〔後退接触角〕

後退接触角の測定は拡張-収縮法により測定を行い、協和界面科学製接触角計DropMaster DM-501を用いて、同装置の拡張-収縮法測定マニュアルに従った。

【0246】

10

20

30

40

50

後退接触角は、シリンジから純水を、初期液滴量 $50 \mu\text{L}$ 、液吐出速度 $8.5 \mu\text{L}/\text{秒}$ で液滴を連続的に吸引し、同液滴の縮小過程の形状を吸引開始前から吸引終了後まで 0.5 秒毎に 30 回撮影し、同画像から、同装置付属の統合解析ソフト“FAMAS”を用いて接触角を求めた。

【0247】

なお、吸引開始前および吸引終了後も一定時間撮影はされるが、解析ソフトでは吸引開始前および吸引終了後の撮影データは接触角を算出するための5点のデータからは除外されるようになっている。液滴の収縮過程の接触角は最初、収縮につれて変化し、次いでほぼ一定になる挙動を示すため、液滴の収縮していく方向に接触角を並べ、その順に連続した5点を選択したとき、連続した5点の標準偏差が最初に 1° 以下になったときの平均値をその測定の後退接触角とし、この測定を1サンプルについて5回行い、その平均値を試料の後退接触角とした。なお、サンプルによっては液滴の収縮過程の接触角が一定にならず、連続的に低下し続けるものもあるが、これについては後退接触角を 0° とした。

10

【0248】

〔ガラス転移温度〕

積層フィルムから、表面層および支持基材を刃ナイフで削りだして試験片とし、アルミ製のパンに封入して測定サンプルとした。測定には示差走査熱量計（セイコーインスツル（株）製 DSC6220）を用い、測定条件は JIS-K-7121（1987年）に従い、測定・算出を行った。ただし、測定温度と昇温速度は下記の通りとした。

測定温度： 173K から 373K まで

20

昇温速度： $10\text{K}/\text{min}$

サンプル質量： 5mg 。

【0249】

〔表面層の貯蔵弾性率〕

表面層の厚みを評価する際に観察した断面SEM画像を参考に、積層フィルムから表面層のみを剥離し、試験片とした。

【0250】

JIS K7244（1998）の引張振動 - 非共振法に基づき（これを動的粘弾性法とする）、セイコーインスツルメンツ株式会社製の動的粘弾性測定装置“DMS6100”を用いて表面層の貯蔵弾性率を求めた。

30

測定モード：引張

チャック間距離： 20mm

試験片の幅： 10mm

周波数： 1Hz

歪振幅： $10\mu\text{m}$

力振幅初期値： 50mN

測定温度： 123K から 523K まで

昇温速度： $5\text{K}/\text{分}$ 。

【0251】

〔積層フィルムの柔軟性〕

40

温度 23°C で 12 時間放置した後、積層フィルムを 10mm 幅 \times 150mm 長の矩形に切り出して試験片とし、 150mm 長の方向を長手方向とした。試験片の長手方向へ手で引張を行い、以下の基準に則り判定を行った。

10点：非常に軽い力で変形することができる

7点：軽い力をかければ、変形することができる

4点：やや強めの力をかければ、変形することができる

1点：その他（変形するのに強い力が必要、ほとんど変形しない、等）。

【0252】

なお、積層フィルムから試験片を切り出す際に、試験片の切り出す方向による影響を平均化するため、最初に切り出した試験片の向きを角度 0° と見なし、平面方向に角度 45°

50

°傾けた試験片、平面方向に角度90°傾けた試験片、平面方向に角度135°傾けた試験片、以上の計4つの試験片について同様の評価を行い、その平均を評価結果とした。

【0253】

〔積層フィルムの耐傷性〕

温度23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、10秒以内に傷の回復状態を、下記の基準に則り目視で判定を行った。

10点：荷重9.8N（1kg重）で傷が残らない

7点：荷重9.8N（1kg重）では傷が残るが、6.9N（700g重）では傷が残らない

4点：荷重6.9N（700g重）では傷が残るが、4.9N（500g重）では傷が残らない

1点：荷重4.9N（500g重）で傷が残る。

【0254】

〔積層フィルムの防汚性〕

温度23で12時間放置した後、積層フィルムを50mm幅×100mmに切り出し、試験片とした。試験片を、表面層が表向きとなるようにガラス板にテープで固定した後、ガラス板を傾け、試験片が地面に対して30°の傾きとなるように固定した。

【0255】

次いで、試験片に上から水滴を連続的に滴下し、試験片上での水滴の挙動を目視観察し、以下の基準に則り判定を行った。

10点：水滴が勢いよく弾かれる。

7点：水滴が弾かれる。

4点：水滴が少し弾かれるが、一部水滴が残る。

1点：その他（水滴が弾かれない、等）。

【0256】

表2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。

【0257】

【表1】

【表1】

	処方		
	塗料組成物	支持基材	作製方法
実施例1	A1	X1	作製1
実施例2	A2	X1	作製1
実施例3	A3	X1	作製1
実施例4	A4	X1	作製1
実施例5	A2	X2	作製1
実施例6	A2	X1	作製1
実施例7	A5	X1	作製1
実施例8	A6	X1	作製1
比較例1	A2	Y1	作製1
比較例2	B1	X1	作製1
比較例3	C1	X1	作製2
比較例4	C2	X1	作製2
比較例5	-	X1	-

【0258】

10

20

30

40

【表 2】

【表2】	表面層の評価				支持基材の評価		積層フィルムの評価		課題項目		
	厚み μm	後退 接触角 °	貯蔵 弾性率 MPa	ガラス転移温度 T_{g1} K	ガラス転移温度 T_{g2} K	T_{g1}/T_{g2}	100%ひずみ応力 F_{100} MPa	耐傷性	柔軟性	防汚性	-
実施例1	15	81	52	258	228	1.13	8	10	10	10	10
実施例2	15	90	46	253	228	1.11	8	10	10	10	10
実施例3	15	82	11	253	228	1.11	7	10	10	10	7
実施例4	15	87	48	258	228	1.13	7	10	10	10	10
実施例5	15	86	52	258	238	1.08	14	7	7	7	10
実施例6	5	79	52	258	238	1.08	9	7	10	10	7
実施例7	30	88	35	253	228	1.11	8	10	10	10	10
実施例8	15	90	350	273	228	1.20	20	4	4	4	10
比較例1	15	91	52	253	365	0.69	115	7	1	1	10
比較例2	15	92	1,300	303	228	1.33	53	1	1	1	10
比較例3	15	69	15	253	228	1.11	7	7	10	10	4
比較例4	15	73	18	253	228	1.11	7	7	10	10	4
比較例5	-	51	-	-	228	-	10	1	10	10	1

【符号の説明】

【0259】

10

20

30

40

50

- 1 表面層
- 2 支持基材
- 3 多層スライドダイ
- 4 多層スロットダイ
- 5 単層スロットダイ

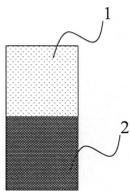
【産業上の利用可能性】

【0260】

本発明の積層フィルムは、柔軟性、耐傷性、防汚性に優れる利点を活かし、特に高い耐傷性や防汚性が求められ、傷や割れを目立ちにくくしたい用途に好適に用いることができる。

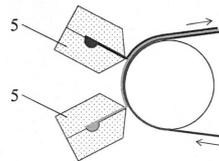
【図1】

【図1】



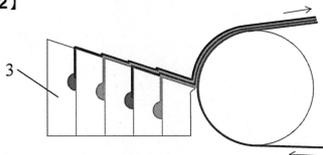
【図4】

【図4】



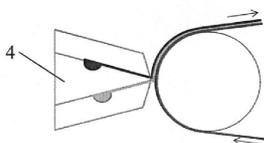
【図2】

【図2】



【図3】

【図3】



フロントページの続き

審査官 増田 亮子

(56)参考文献 国際公開第2016/159023(WO, A1)
特開2018-053194(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B	1/00 - 43/00
C09J	7/00 - 7/50
C08J	7/04
B05D	1/00 - 7/26