(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 10 月 22 日(22.10.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/159748 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 7/02 (2006.01) *B05D 1/34* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/060702

(22) 国際出願日: 2015 年 4 月 6 日(06.04.2015)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2014-083448 2014 年 4 月 15 日(15.04.2014) JP
特願 2015-024956 2015 年 2 月 12 日(12.02.2015) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大橋 純平(OHASHI, Junpei); 〒5208558 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 Shiga (JP). 三羽 規文(MIWA, Norifumi); 〒5208558 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 Shiga (JP). 石田 康之(ISHIDA, Yasuyuki); 〒5208558 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 Shiga (JP). 高田 育(TAKADA, Yasushi); 〒5208558 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 Shiga (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

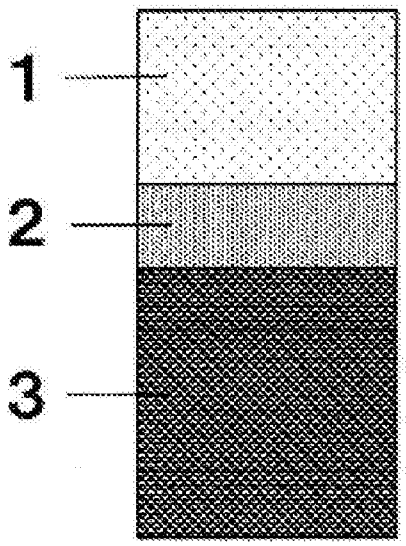
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[続葉有]

(54) **Title**: LAYERED FILM AND PROCESS FOR PRODUCING LAYERED FILM

(54) 発明の名称 : 積層フィルム、および積層フィルムの製造方法

[図1]



(57) **Abstract**: A layered film which comprises a supporting base and, formed on at least one surface thereof, a surface layer comprising a layer A and a layer B, characterized in that the layer B and the layer A are in contact with each other and disposed in this order from the supporting base side and that the layer A, layer B, and supporting base have 25°C storage moduli (hereinafter, referred to as E_{A25}, E_{B25}, and E_{C25}) and 120°C storage moduli (hereinafter, referred to as E_{A120}, E_{B120}, and E_{C120}), as measured with a microhardness meter, which satisfy the following requirements. Requirement 1 $E_{A25}<E_{B25}\leq E_{C25}$ Requirement 2 $E_{B120}\leq E_{A120}<E_{C120}$ Requirement 3 $E_{A25}\leq 100$ MPa This layered film combines scratch resistance, in particular, resistance to repeated abrasion, with moldability.

(57) 要約: 支持基材の少なくとも一方の面に、Ａ層とＢ層とを含む表面層が形成された積層フィルムにおいて、支持基材側からＢ層、Ａ層がこの順で接しており、Ａ層、Ｂ層、支持基材の微小硬度計により測定された２５℃の貯蔵弾性率（以下、E_{A25}、E_{B25}、E_{C25}）、１２０℃の貯蔵弾性率（以下、E_{A120}、E_{B120}、E_{C120}）が、以下の条件を満たすことを特徴とする積層フィルム。条件１ $E_{A25}<E_{B25}\leqq E_{C25}$ 条件２ $E_{B120}\leqq E_{A120}<E_{C120}$ 条件３ $E_{A25}\leqq$１００ＭＰａ 耐擦傷性、特に反復擦過耐性と成型性を両立した積層フィルムを提供する。

WO 2015/159748 A1

MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 積層フィルム、および積層フィルムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は耐擦傷性、特に反復擦過耐性と成型性を両立した積層フィルムに関する。

背景技術

[0002] 近年、カラーフィルターなどの光学材料やフラットパネルディスプレー、自動車ボディの表面保護（傷付き防止や防汚性付与等）を目的として、合成樹脂等からなる表面層が設けられたプラスチックフィルムが用いられている。

[0003] これらの表面層には、表面保護の観点で耐擦傷性が重要な特性として要求されるため、一般的には、非特許文献１に記載のオルガノシラン系や多官能アクリル系などの各種プレポリマー、オリゴマー等を含む塗料組成物を、塗布－乾燥－熱もしくはＵＶ硬化させることによる「高架橋密度材料」や、さらに各種表面修飾フィラーを組み合わせた「有機－無機ハイブリッド材料」などを用いて塗膜の表面硬度を高めた、いわゆる「ハードコート材料」を用いることで耐擦傷性を付与している。

[0004] 一方、表面層には、表面保護の観点で耐擦傷性が必須の特性として要求される他、用途に応じて、耐薬品性、耐油性、成型性など様々な特性が要求される。特に成型性は単に塗膜を硬くするだけでは変形に対して「ひび割れ」や「剥離」などが生じ易くなるため、傷付きにくいが柔軟である、耐擦傷性と成型性の両立が要求されている。

[0005] ハードコート材料において、耐擦傷性と成型性を両立した積層フィルムとして、特許文献１には「基材フィルムの少なくとも片面にハードコート層が設けられた積層フィルムであって、超微小硬度計におけるハードコート層の表面硬度の最大値が０．０５ＧＰａ以上４．０ＧＰａ以下であり、１００℃雰囲気下のクラック伸度が１５％以上２５０％未満であることを特徴とする

積層フィルム」が提案されている。

[0006] 一方で、表面についた傷を表面層の材料の弾性回復範囲の変形により修復し、耐擦傷性を達成する、いわゆる「自己修復材料」を用いたフィルムが、特許文献２および３に提案されており、さらに、自己修復材料の伸長性を向上させることにより成型性を向上させた材料として、特許文献４には「エポキシ樹脂、オキセタン樹脂、ビニルエーテル樹脂から選ばれた少なくとも１つの樹脂（Ａ）と、数平均分子量が４００以上のポリオール（Ｂ）、および活性エネルギー線感応触媒（Ｃ）からなる樹脂組成物であって、ポリオール（Ｂ）が炭素－炭素結合からなる主鎖を有するポリオール（Ｂ１）、ポリカーボネートポリオール（Ｂ２）、ポリエステルポリオール（Ｂ３）、ポリエーテルポリオール（Ｂ４）から選ばれた少なくとも１つのポリオールであることを特徴とする活性エネルギー線硬化性コーティング剤」が提案されている。

[0007] また、自己修復材料の成型性を向上させる他の方法として、積層構造に着目した発明として、特許文献５では「樹脂基材の少なくとも一方の面に、応力緩和層と自己修復層とをこの順で積層した自己修復層付積層体において、該自己修復層は少なくとも軟質合成樹脂から構成され、該自己修復層に接する該応力緩和層のナノインデンテーションによる硬度Ｈが、自己修復層のナノインデンテーションによる硬度Ｈと同等または低いことを特徴とする自己修復層付積層体」が提案されている。

先行技術文献

非特許文献

[0008] 非特許文献1：プラスチックハードコート応用技術　株式会社シーエムシー出版　２００４年

特許文献

[0009] 特許文献1：特開２００９－１８４２８４号公報

特許文献2：国際公開第２０１１／１３６０４２号

特許文献3：特開平１１－２２８９０５号公報

特許文献4：特開２００７－２８４６１３号公報

特許文献5：特開２０１１－５７６６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、前記表面層に前記「ハードコート材料」を用いた成型体は、表面硬度が極めて高いにもかかわらず、日常生活においては傷が付き、外観を損ねることが多く、これについて本発明者らが調べたところ、「ハードコート材料」は表面の硬度が高いが、やわらかい布などで反復擦過すると表面に微細な傷を生じて、表面が白濁することがわかった。

[0011] これに対して、特許文献２、特許文献３に提案されている材料について本発明者らが確認したところ、日常生活においては傷が付きにくく、反復擦過しても自己修復機能により傷が回復することで、ハードコート材料同等以上の耐擦傷性が得られていることがわかった。

[0012] しかしながら、自己修復材料は柔軟な材料であるため、一見、成型性が優れているように見えるが、実際に成型を行うと成型直後に、または成型後の保管時に表面層に、表面層にひび（クラック）や、これを起点として表面層が剥離することがあることがわかった。

[0013] また、特許文献４、５には自己修復性と成型性を両立することを課題の一つとした提案がなされているが、本発明者らが確認したところ、いずれもその効果は成型時のクラック、または反復擦過の面で不十分であった。また、特許文献１から５のいずれもが本発明の構造について着想には至っていない。そこで本発明の目的は耐擦傷性、特に反復擦過耐性と成型性を両立した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

[0014] 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）支持基材の少なくとも一方の面に、Ａ層とＢ層とを含む表面層を有する積層フィルムであって、支持基材側からＢ層、Ａ層がこの順で接しており

、Ａ層、Ｂ層、支持基材の微小硬度計により測定された２５℃の貯蔵弾性率（以下、E_{A25}、E_{B25}、E_{C25}）、１２０℃の貯蔵弾性率（以下、E_{A120}、E_{B120}、E_{C120}）が、以下の条件を満たすことを特徴とする積層フィルム。

条件１　$E_{A25}＜E_{B25}≦E_{C25}$

条件２　$E_{B120}≦E_{A120}＜E_{C120}$

条件３　$E_{A25}≦１００MPa$

（２）前記Ａ層、Ｂ層、支持基材が、以下の条件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４　$０＜E_{C25}－E_{B25}＜５GPa$

条件５　$０＜E_{A120}－E_{B120}＜５０MPa$

（３）前記Ｂ層のガラス転移温度（以下、Tg_B）が、以下の条件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６　$６０℃≦Tg_B≦１３０℃$

（４）前記Ｂ層の厚み（以下、T_B）が、以下の条件を満たすことを特徴とする（１）から（３）のいずれかに記載の積層フィルム。

条件７　$０．１\mu m≦T_B≦５\mu m$

（５）前記表面層の基材に垂直な断面において、表面層の表面から、表面層厚みの１０％の位置（以降、位置１とする）、５０％（以降、位置２とする）、９９％（以降、位置３とする）の各位置における、原子間力顕微鏡による弾性率Ｅ１、Ｅ２、Ｅ３が、以下の条件を満たすことを特徴とする（１）から（４）のいずれかに記載の積層フィルム。

条件８　　Ｅ１≦Ｅ２＜Ｅ３

条件９　　Ｅ１≦１００MPａ

条件１０　Ｅ３≧１GPａ

（６）前記（１）から（５）のいずれかに記載の積層フィルムの製造方法であって、前記表面層が、２種類以上の塗料組成物を支持基材上に逐次に塗布、乾燥、硬化することにより形成されることを特徴とする積層フィルムの製造方法。

（７）前記（１）から（５）のいずれかに記載の積層フィルムの製造方法であって、前記表面層が、２種類以上の塗料組成物を支持基材上に同時に塗布し、乾燥、硬化することにより形成されることを特徴とする積層フィルムの製造方法。

発明の効果

[0015] 本発明によれば耐擦傷性、特に反復擦過耐性と成型性とを両立した積層フィルムを提供できる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の積層フィルムの構成を示す断面図の一例である。

[図2]本発明の積層フィルムの構成を示す断面図の一例である。

[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。

[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。

[図5]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

[0017] 上記課題を達成するにあたり、本発明者らは（１）実使用環境で、自己修復材料がハードコート材料よりも耐擦傷性に優れる理由、（２）柔軟な自己修復材料が成型直後、または成型後の保管時に表面層にひび（クラック）が入ることや、クラックを起点として表面層が剥離する理由、について詳細に検討し以下の考察に至った。

[0018] まず、前述の（１）について述べる。プラスチック表面への傷の形成は、「圧力」、「擦過するものの硬度」、「擦過回数」の３つの要素が影響している。ハードコート材料が実使用環境で傷が入りやすい理由は、実使用環境における傷形成メカニズム、すなわち「実使用環境では、表面を擦過するものの硬度は低い一方で、接触する回数は非常に多い」ことに起因する。ハードコート材料では、擦過するものの硬度が低い、もしくは擦過時の圧力が低く、１回の擦過で表面に傷がつかない条件であっても、材料表面に傷には至らない内部ひずみが残り、これが「擦過回数」が多くなることでひずみとし

て蓄積される。この結果、硬度が高く、弾性変形可能なひずみ範囲が小さい、ハードコート材料には、ひずみの許容範囲を超えて最終的に傷が形成されると考えられる。一方で、自己修復材料が実使用環境に強く、反復擦過に対して有効である原因は、材料の弾性回復範囲が大きいため、前述の条件で擦過してもひずみを解放でき、傷が形成しないと考えられる。

[0019] 次に前述の（２）について述べる。特許文献２から３に記載の、弾性回復により自己修復性を発現する材料を表面層に、一般的な熱可塑性樹脂を基材に用いた積層フィルムは、表面層が「エントロピー弾性体＝ゴム弾性体」、支持基材が「エネルギー弾性体」となるため、熱に対する力学的挙動が大きく異なる材料により形成されているともいえる。このようなフィルムを加熱、成型すると、支持基材は塑性変形し固定化されるが、自己修復層は弾性変形範囲で変形するため、支持基材によって伸長方法に引っ張られた状態になり、表面層内に残留応力が発生する。そして、後工程、例えば射出成型により更なる加熱を受けたり、または使用環境において高い温度になったりすると、表面層はエントロピー弾性体であるが故、成型時よりも弾性率が上昇し、成型時の伸長が大きい場合には破断限界に達して、クラックが生じると考えられる。

[0020] そこで、本発明者らは積層フィルムの表面層として、前述のように優れた耐擦傷性、特に実使用環境における反復擦過耐性を有しながら十分な成型適性を両立する、以下の構造をもつ表面層有する積層フィルムを見出した。

[0021] まず、本発明の積層フィルムは、図１に示すように支持基材３の少なくとも一方の面に、Ａ層とＢ層とを含む表面層を有し、支持基材側からＢ層、Ａ層がこの順で接している。

[0022] 前記表面層で支持基材側から２層目にある層（図１中の１、すなわちＡ層）、支持基材に接している層（図１中の２、すなわちＢ層）、支持基材（図１中の３、以下、Ｃ層とする）の微小硬度計により測定された２５℃の貯蔵弾性率（以下、E_{A25}、E_{B25}、E_{C25}）、１２０℃の貯蔵弾性率（以下、E_{A120}、E_{B120}、E_{C120}）が以下の条件を満たすことが好ましい。

条件１　$E_{A25} < E_{B25} \leqq E_{C25}$

条件２　$E_{B120} \leqq E_{A120} < E_{C120}$

条件３　$E_{A25} \leqq 100MPa$。

[0023] ここで条件１は、２５℃における弾性率、すなわち積層フィルムを実使用において使用する温度におけるＡ層（表面層においてＢ層に接する層）、Ｂ層（表面層において支持基材に接している層）、Ｃ層（支持基材）の貯蔵弾性率の関係を示している。Ｃ層は最も貯蔵弾性率が高く、Ｂ層はＡ層より貯蔵弾性率が高く、かつＣ層と同じかＣ層より貯蔵弾性率が低く、Ａ層は最も貯蔵弾性率が低いことを意味しており、より好ましくは、$E_{A25} < E_{B25} < E_{C25}$である。

[0024] このような構成にすることで、Ｂ層は十分な凝集力を有することになり、表面層はＣ層に対し十分な密着力を有し、実使用において反復擦過しても剥離を生じにくいため好ましい。

[0025] 表面層はＡ層とＢ層とを含んでいれば他の層を含んでいてもよい。すなわち、表面層の構成は、図３のように３層以上で構成されていてもよく、この場合のＡ層よりも表面側にある層（Ｚ層とする）の弾性率は特に限定されないが、Ｚ層はＡ層に近い弾性率であることが好ましい。ここでＺ層は防汚性、耐指紋性、耐染着性、反射防止性、防眩性、帯電防止性、など他の機能を有していてもよい。

[0026] 前述の微小硬度計により測定された貯蔵弾性率とは、積層フィルムの表面層の断面の超薄切片を作製して、微小硬度計により測定した値を示す。具体的な測定方法、計算方法の詳細については後述する。

[0027] この弾性率の順番が逆、すなわち$E_{A25} > E_{B25} > E_{C25}$になると、表面層の弾性回復によるひずみ解放ができなくなるため反復擦過に弱くなる場合がある。また、順番が入れ替わる、すなわち$E_{B25} > E_{A25} > E_{B25}$などになると、層内に応力集中部が形成されて、その近傍で剥離が起こる場合がある。

[0028] また条件２は、１２０℃における弾性率、すなわち積層フィルムの成型温度付近におけるＡ層、Ｂ層、Ｃ層の弾性率の関係を示しており、Ｂ層がもっ

とも弾性率が低い、もしくはＡ層と同じで、Ａ層はＣ層よりも弾性率が低く、Ｃ層が最も弾性率が高いことを意味している。より好ましくは、E_{B120}＜E_{A120}＜E_{C120}である。

[0029] このような構成にすることにより、成型時にＢ層の弾性率がＡ層よりも低くなることによって、Ａ層に残留応力を残さず、その後の工程における加熱、使用環境における高温においてもクラックを生じにくいため好ましい。

[0030] この弾性率の順番が入れ替わる、すなわちE_{A120}≦E_{B120}＜E_{C120}になると、前述のメカニズムにより、成型時に残留応力が蓄積し、その後の工程における加熱、使用環境における高温においてクラックを生じる場合がある。

[0031] ここで、条件３は、Ａ層の２５℃における弾性率（E_{A25}）の好ましい範囲を示している。E_{A25}の値は１００ＭＰａ以下が好ましく、５０ＭＰａ以下がより好ましく、２０ＭＰａ以下が特に好ましい。E_{A25}の値は１００ＭＰａを超えると、反復擦過時に弾性回復によるひずみの解放が不十分になる場合がある。またE_{A}の値は小さい分には本課題を達成する上では特に支障はないが、１ＭＰａ以下になると表面に粘着性を発生する場合があり、表面保護の観点からは実用的ではない場合がある。

[0032] さらに以下の条件４、条件５を満たすことが好ましい。

条件４　０＜E_{C25}－E_{B25}＜５ＧＰａ

条件５　０＜E_{A120}－E_{B120}＜５０ＭＰａ。

[0033] ここで、条件４は、積層フィルムの実使用環境における温度でのＢ層とＣ層の好ましい貯蔵弾性率の差の範囲を示しており、より好ましくは１００ＭＰａ＜E_{C25}－E_{B25}＜３ＧＰａである。

[0034] E_{C25}－E_{B25}が５ＧＰａ以上になると、表面層の支持基材に対する密着力が不十分になるため、反復擦過耐性が低下する場合がある。E_{C25}－E_{B25}がゼロになると、結果としてＡ層とＢ層の弾性率差が大きくなることによりＡ層とＢ層の層間界面での応力集中が大きくなり、硬い材料による擦過で傷が残りやすくなる場合がある。

[0035] また、条件５は、成型温度におけるＡ層とＢ層の好ましい貯蔵弾性率の差の範囲を示しており、より好ましくは０＜$E_{A120}-E_{B120}$＜３０ＭＰａ、さらに好ましくは０＜$E_{A120}-E_{B120}$＜１０ＭＰａである。

[0036] $E_{A120}-E_{B120}$が５０ＭＰａ以上になると、成型過程において、表面層と支持基材との密着力が不十分になり、皺を生じる場合がある。また、E_{B120}の方がE_{A120}よりも大きくなると、成型時にＡ層とＢ層との界面で残留応力が発生し、クラックや剥離を生じやすくなる場合がある。

[0037] さらに、前記表面層は、以下の条件６を満たすことが好ましい。

条件６ ６０℃≦Tg_B≦１３０℃

ここで、条件６は、表面層のなかで支持基材に接する層（Ｂ層）のガラス転移温度の好ましい範囲を示しており、より好ましくは、６０℃≦Tg_B≦１００℃である。

[0038] 前記ガラス転移温度は、前述の微小硬度計により測定された貯蔵弾性率と損失弾性率の比（損失正接）の温度分散の極大値から求めた値を示す。測定方法の詳細については後述する。

[0039] Ｂ層のガラス転移温度が６０℃よりも低くなると、表面層と支持基材間の密着力が低下するため、室温での剥離や、硬い材料による擦過で傷が残りやすくなる場合がある。また、Ｂ層のガラス転移温度が１３０℃よりも高い場合には、条件によっては成型時にクラックや剥離を生じやすくなる場合がある。

[0040] さらに、前記表面層は、以下の条件７を満たすことが好ましい、

条件７ ０．１μｍ ≦T_B≦ ５μｍ。

[0041] ここで条件７は、表面層において支持基材に接する層（Ｂ層）の厚み（T_B）の好ましい範囲を示しており、より好ましくは０．５μｍ ≦T_B≦ ３μｍである。Ｂ層の厚みが、０．１μｍよりも薄くなると、成型時に表面層と支持基材間で生じる残留応力を吸収する能力がやや弱くなる場合があり、５μｍよりも厚くなると、表面層と支持基材間の密着力がやや弱くなる場合がある。

[0042] 本発明の積層フィルムは、図２に示すように支持基材の少なくとも一方の面に、Ａ層とＢ層とを含む表面層を有する積層フィルムであって、前記表面層の基材に垂直な断面において、表面層の表面から、表面層厚みの１０％の位置（以降、位置１とする。図２中の５の位置）、５０％（以降、位置２とする。図２中の６の位置）、９９％（以降、位置３とする。図２中の７の位置）の各位置における、原子間力顕微鏡による弾性率Ｅ１、Ｅ２、Ｅ３が、以下の条件８、条件９、条件１０を満たすことが好ましい。

条件８　　Ｅ１≦Ｅ２＜Ｅ３

条件９　　Ｅ１≦１００ＭＰａ

条件１０　Ｅ３≧１ＧＰａ

条件８は、表面層の厚み方向において表面側から基材側に向かって弾性率が高くなることが好ましいことを意図しており、Ｅ１≦Ｅ２＜Ｅ３であることが好ましく、Ｅ１＜Ｅ２＜Ｅ３であることがより好ましい。

[0043] この順番が逆、すなわちＥ１＞Ｅ２＞Ｅ３になると、最表面で弾性回復によるひずみ解放ができなくなるため反復擦過に弱く、また、最表面は硬度が高くても下部の弾性率が低いためにひずみが大きくなるので、高い圧力や硬度が高い材料により擦過する場合に、耐擦傷性が低下する場合がある。

[0044] 条件９は表面層の表面側の弾性率（Ｅ１）の好ましい範囲を示している。Ｅ１の値は１００ＭＰａ以下が好ましく、５０ＭＰａ以下がより好ましく、２０ＭＰａ以下が特に好ましい。Ｅ１の値は１００ＭＰａを超えると、反復擦過時に弾性回復によるひずみの解放が不十分になる場合がある。またＥ１の値は小さい分には本課題を達成する上では特に支障はないが、１ＭＰａ以下になると表面に粘着性を発生する場合があり、表面保護の観点からは実用的ではない場合がある。

[0045] 条件１０は、表面層の支持基材側の弾性率（Ｅ３）の好ましい範囲を示している。Ｅ３の値は１ＧＰａ以上が好ましく、２ＧＰａ以上がより好ましく、３ＧＰａ以上が特に好ましい。Ｅ３の値は１ＧＰａより小さいと表面硬度が不十分になり、硬い材料による擦過に対する耐久性が不十分になる場合が

ある。Ｅ３の値は耐擦傷性については高いほど好ましいが、実用的に耐折性や加工性等の観点から積層フィルム上の表面層として使用可能な材料としては１００ＧＰａ程度が限度である。

[0046] ここで、表面層の貯蔵弾性率、損失弾性率、およびガラス転移温度の測定について述べる。これらの測定は、超微小硬度計（Ｈｙｓｉｔｒｏｎ　社製Ｔｒｉｂｏ　Ｉｎｄｅｎｔｅｒ）を用いてモジュラスマッピング像［貯蔵弾性率（Ｅ’）像・損失弾性率（Ｅ’’）像］を取得して行うことができる。

[0047] 例えば、積層フィルムを電顕用エポキシ樹脂（日新ＥＭ社製Ｑｕｅｔｏｌ８１２）で包埋し硬化させた後、ウルトラミクロトーム（ライカ社製Ｕｌｔｒａｃｕｔ　Ｓ）で積層フィルムの表面層の断面の超薄切片を作製し測定サンプルとし、以下の条件で測定し、ヘルツの接触理論を用いて弾性率を算出する。

測定装置：Ｈｙｓｉｔｒｏｎ社製Ｔｒｉｂｏ　Ｉｎｄｅｎｔｅｒ

使用圧子：ダイヤモンド製Ｃｕｂｅｃｏｒｎｅｒ圧子（曲率半径５０ｎｍ）

測定視野：約３０ｍｍ角

測定周波数：２００Ｈｚ

測定雰囲気：室温・大気中

接触荷重：０．３μＮ

以下に超微小硬度計による測定原理を説明する。

[0048] 軸対称圧子を試料に押し込んだ際の、測定系のスチフネス（Ｋ）は式（１）で表される

ことが知られている。

[0049] [数1]

$$K = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{A}E^{*} \qquad \cdots(\text{式}1)$$

[0050] ここで、Ａは、試料と圧子が接触してできる圧痕の投影面積、Ｅ*は圧子系と試料系の複合弾性率である。

[0051] 一方、圧子が試料のごく表面に接触した際には、圧子先端を球形状とみなし、球形と半無限平板の接触に関するヘルツの接触理論を適用できると考えられる。ヘルツの接触理論では、圧子と試料が接触している際の圧痕投影面の半径ａは式（２）で表される。

[0052] [数2]

$$a=\left(\frac{3PR}{4E^{*}}\right)^{\frac{1}{3}} \qquad \cdots(式2)$$

[0053] ここで、Ｐは荷重、Ｒは圧子先端の曲率半径である。

[0054] よって、試料と圧子が接触してできる圧痕の投影面積Ａは式（３）で表され、式（１）～式（３）を用いて、Ｅ*を算出することができる。

[0055] [数3]

$$A=\pi a^{2}=\pi\left(\frac{3PR}{4E^{*}}\right)^{\frac{2}{3}} \qquad \cdots(式3)$$

[0056] モジュラスマッピングとは、上記ヘルツの接触理論に基づき、試料のごく表面に圧子を接触させ、試験中に圧子を微小振動させ、振動に対する応答振幅、位相差を時間の関数として取得し、Ｋ（測定系スチフネス）およびＤ（試料ダンピング）を求める方法である。

[0057] この振動が単純調和振動子であると、試料へ圧子が侵入する方向の力の総和（検出荷重成分）Ｆ（ｔ）は、式（４）で表される。

[0058] [数4]

$$F(t)=m\frac{d^{2}h}{dt^{2}}+D\left(\frac{dh}{dt}\right)+Kh \qquad \cdots(式4)$$

[0059] ここで、式（４）第１項は圧子軸由来の力（ｍ：圧子軸の質量）、式（４）第２項は試料の粘性的成分由来の力を、式（４）第３項は試料系の剛性を

表し、ｔは時間を表している。式（４）のＦ（ｔ）は、時間に依存することから、式（５）のように表される。

[0060] [数5]

$$F(t) = F_0 exp(i\omega t) \qquad \cdots(式5)$$

[0061] ここで、F_0は定数、ωは角振動数である。式（５）を式（４）に代入して、常微分方程式の特別解である式（６）を代入し、方程式を解くと、式（７）～（１０）の関係式を得ることができる。

[0062] [数6]

$$h = h_0 exp\{i(\omega t - \phi)\} \qquad \cdots(式6)$$

[0063] [数7]

$$\left|\frac{F_0}{h_0}\right| = \sqrt{(K - m\omega^2)^2 + (D\omega^2)} \qquad \cdots(式7)$$

[0064] [数8]

$$\tan\phi = \frac{D\omega}{K - m\omega^2} \qquad \cdots(式8)$$

[0065] [数9]

$$K = \frac{F_0}{h_0}\cos\phi + m\omega^2 \qquad \cdots(式9)$$

[0066] [数10]

$$D = \frac{F_0}{h_0\omega}\sin\phi \qquad \cdots(式10)$$

[0067] ここで、φは位相差である。ｍは測定時に既知であることから、供試体の測定時に、変位の振動振幅（h_0）、位相差（φ）と励起振動振幅（F_0）を

計測することによって、式（７）～式（１０）より、ＫおよびＤを算出することができる。

[0068] Ｅ*を貯蔵弾性率（Ｅ’）とみなして式（１）～式（１０）をまとめ、測定系スチフネスのうち、試料由来であるＫｓ（＝Ｋ－ｍω²）を用いて式（１１）から貯蔵弾性率を算出した。

[0069] [数11]

$$E' = \frac{K_s\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} \qquad \cdots(式11)$$

[0070] 本発明中の損失弾性率も前述した貯蔵弾性率の測定と同様に測定でき、前述の式（８）における測定系スチフネスのうち、試料由来であるＫｓを用い、式（１１）とあわせてまとめた式（１２）から損失弾性率を算出した。

[0071] [数12]

$$E'' = \frac{\omega D\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} \qquad \cdots(式12)$$

[0072] 本発明におけるガラス転移温度も前述した貯蔵弾性率の測定と同様に測定でき、前途で算出された貯蔵弾性率、損失弾性率の比から損失正接（ｔａｎδ）を求め、得られた損失正接（ｔａｎδ）のピーク値の温度を、ガラス転移温度（Ｔｇ）とした。

[0073] 本発明における原子間力顕微鏡による弾性率測定は、極微小部分の探針による圧縮試験であり、押し付け力による変形度合いであるため、ばね定数が既知のカンチレバーを用いて、表面層の厚み方向の各位置の断面における弾性率を測定する。具体的には積層フィルムを切断し、表面層の厚み方向の各位置の断面における弾性率を原子間力顕微鏡により測定する。詳細は実施例の項で記載するが、下記に示す原子間力顕微鏡を用い、カンチレバー先端の探針を、表面層の断面に接触させ、最大２μＮの押し込み荷重によりフォースカーブを測定して求めたカンチレバーの撓み量より測定することができる。詳細については後述する。

[0074] 原子間力顕微鏡：アサイラムテクノロジー社製　ＭＦＰ－３ＤＳＡ－Ｊ
カンチレバー：ＮＡＮＯＳＥＮＳＯＲＳ製のカンチレバー「Ｒ１５０－ＮＣＬ－１０（材質Ｓｉ、ばね定数４８Ｎ／ｍ、先端の曲率半径１５０ｎｍ）。

[0075] 以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

[0076] ［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、または成型された後の３次元形状のいずれであってもよい。ここで本発明における「表面層」は、少なくとも２以上の層から形成されていることが好ましい。

[0077] 前記表面層全体の厚みは特に限定はないが、５μｍ以上２００μｍ以下が好ましく、１０μｍ以上１００μｍ以下がより好ましい。

[0078] 前述の２以上の層として、少なくとも前記表面層においてＢ層と接する層（Ａ層）、支持基材に接している層（Ｂ層）を有し、Ａ層、Ｂ層、支持基材が、前述の関係を満たすことが好ましい。

[0079] 前記表面層は本発明の課題としている耐擦傷性、特に反復擦過耐性と成型性の両立のほかに、防汚性、反射防止性、帯電防止性、導電性、熱線反射性、近赤外線吸収性、電磁波遮蔽性、易接着等の他の機能を有してもよい。

[0080] ［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材料は、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。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。

[0081] 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。

[0082] 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。

[0083] 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プ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もよい。

[0084] 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、火焔処理、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焔処理が好ましく、グロー放電処理と紫外線処理がさらに好ましい。

[0085] 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、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、特に易接着層を設けることが好ましい。

[0086] ［塗料組成物］

本発明の積層フィルムは支持基材上に後述する積層フィルムの製造方法を用いて、塗料組成物を塗布、乾燥、硬化することで、前述の物性を達成可能な構造を持つ表面層を形成できる。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。

[0087] 本発明の積層フィルムは、前述のように少なくとも２種類の塗料組成物（以下塗料組成物Ａ、塗料組成物Ｂとする）を用い、支持基材上に逐次に塗布、または同時塗布することにより形成することが好ましい。

[0088] ここで塗料組成物Ａは、表面層の支持基材側から２層目、すなわち前述のＡ層を形成するのに適した樹脂、または前駆体を含む液体であり、あらかじめＢ層が形成された支持基材上に、塗布、乾燥、硬化、もしくは支持基材上にＢ層の形成と同時に塗布、乾燥、硬化することによりＡ層を形成できる。

[0089] 塗料組成物Ｂは、表面層の支持基材と接している層、すなわち前述のＢ層を形成するのに適した樹脂、または前駆体を含む液体であり、支持基材上に塗布、乾燥、硬化、もしくは表面側にＡ層と同時に塗布、乾燥、硬化することにより、Ｂ層を形成できる。

[0090] ［塗料組成物Ａ］

塗料組成物Ａは、表面層におけるＡ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、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。

[0091] 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できる。

[0092] 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。

[0093] 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、反復擦過性を向上させることができる。

[0094] 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、表面層全体の強靭性を向上させることができる。

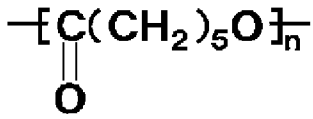
[0095] 前記フルオロポリエーテルセグメントの詳細については後述するが、表面層を構成する樹脂がこれらを含むことにより最表面に低表面エネルギーを示す分子を高密度に存在させることができ、表面の反復擦過性が向上する。

[0096] ［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］

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。

[0097] [化1]



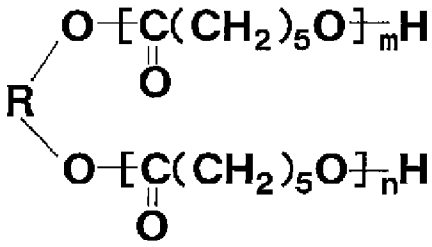
・・・化学式１

[0098] ｎは１～３５の整数である。

[0099] 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。

[0100] 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２で示されるポリカプロラクトンジオール、

[0101] [化2]



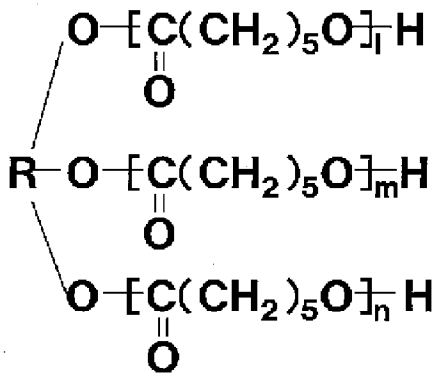
・・・化学式２

[0102] 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、$C_2H_4OC_2H_4$、$C(CH_3)_3(CH_2)_2$

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、

[0103] [化3]

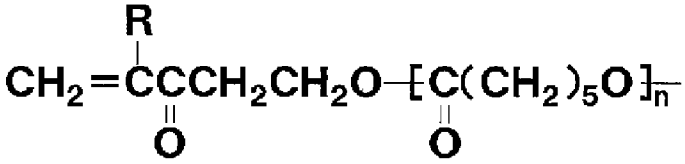


・・・化学式３

[0104] ここで、ｌ＋ｍ＋ｎは３～３０の整数で、ｌ、ｍ、ｎはそれぞれ１～２８の整数、ＲはＣＨ$_2$ＣＨＣＨ$_2$、ＣＨ$_3$Ｃ（ＣＨ$_2$）$_3$、ＣＨ$_3$ＣＨ$_2$Ｃ（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

[0105] [化4]



・・・化学式4

[0106] 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。

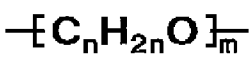
[0107] さらに本発明において、ポリカプロラクトンセグメントを含有する樹脂は、ポリカプロラクトンセグメント以外に、他のセグメントやモノマーが含有（あるいは、共重合）されていてもよい。たとえば、後述するポリジメチルシロキサンセグメントやポリシロキサンセグメント、イソシアネート化合物を含有する化合物が含有（あるいは、共重合）されていてもよい。

[0108] 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、また反復擦過性がより向上するため好ましい。

[0109] 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。

[0110] [化5]



・・・化学式５

[0111] ｎは２～４の整数、ｍは２～１１の整数である。

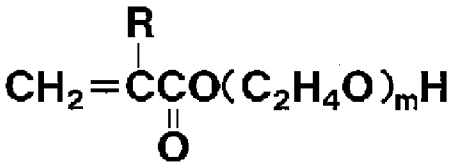
[0112] ポリアルキレングリコールセグメントを含有する樹脂は、少なくとも１以上の水酸基（ヒドロキシル基）を有することが好ましい。水酸基はポリアルキレングリコールセグメントを含有する樹脂の末端にあることが好ましい。

[0113] 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。

[0114] 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。

[0115] ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート：

[0116] [化6]

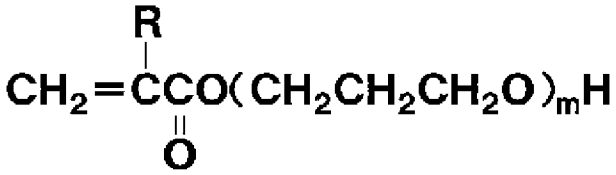


・・・化学式６

[0117] ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート：

[0118]

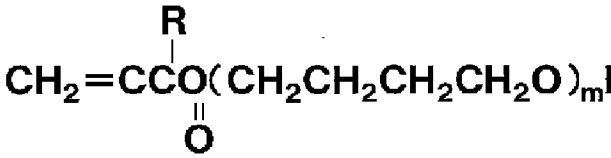
[化7]



・・・化学式7

[0119] ポリブチレングリコール（メタ）アクリレート：

[0120] [化8]



・・・化学式8

[0121] 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（－CH_3）、ｍは２～１１となる整数である。

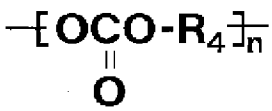
[0122] 本発明では、好ましくは、後述するイソシアネート基を含有する化合物と（ポリ）アルキレングリコール（メタ）アクリレートの水酸基を反応させてウレタン（メタ）アクリレートとして表面層に用いることにより、表面層を構成する樹脂が、（２）ウレタン結合および（３）（ポリ）アルキレングリコールセグメントを有することができ、結果として表面層の強靭性を向上させると共に自己修復性を向上することができて好ましい。

[0123] 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。

[0124] 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。

[0125]

[化9]



・・・化学式９

[0126] ｎは２～１６の整数である。

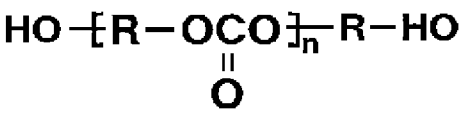
R_4は炭素数１～８までのアルキレン基またはシクロアルキレン基を指す。

[0127] 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。

[0128] 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：

[0129] [化10]



・・・化学式１０

[0130] 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。

[0131] 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。

[0132] 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。

[0133] 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）、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（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。

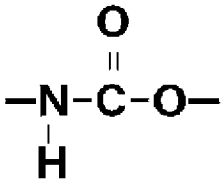
[0134] さらに本発明において、ポリカプロラクトンセグメントを含有する樹脂は、ポリカプロラクトンセグメント以外に、他のセグメントやモノマーが含有（あるいは、共重合）されていてもよい。たとえば、後述するポリジメチルシロキサンセグメントやポリシロキサンセグメント、イソシアネート化合物を含有する化合物が含有（あるいは、共重合）されていてもよい。

[0135] 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、表面層の表面側に用いることにより、表面層の表面側を構成する樹脂が、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、反復擦過性を向上させることができる。

[0136] ［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。

[0137] [化11]



・・・化学式１１

[0138] 前記表面層の表面側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。

[0139] 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、表面層の表面側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、表面層の表面側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、表面層の表面側にウレタン結合を含有させることもできる。

[0140] 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、表面層の表面側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、表面層の強靭性を向上させると共に自己修復性を向上させることで、反復擦過性を向上させることができる。

[0141] 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。

[0142] 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、表面層の強靭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、反復擦過性の観点からもより好ましい。

[0143] 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。

[0144] 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。

[0145] ［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、もしくは表面層の表面側を構成する樹脂が、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。

[0146] 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、表面層の表面側を構成する樹脂がこれらを有することができる。

[0147] 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。

[0148] 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。

[0149] 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。

[0150] 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。

[0151] 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１２、化学式１３に代表される構造である。

[0152] [化12]

$$CF_{n1}H_{(3-n1)}\{CF_{n2}H_{(2-n2)}\}_kO\{CF_{n3}H_{(2-n3)}\}_mO- \quad \cdots \text{化学式12}$$

[0153] [化13]

$$\{CF_{n4}H_{(2-n4)}\}_pO\{CF_{n5}H_{(2-n5)}\}_sO- \quad \cdots \text{化学式13}$$

[0154] ここで、ｎ１は１～３の整数、ｎ２～ｎ５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、ｎ１は２以上、ｎ２～ｎ５は１または２の整数であり、より好ましくは、ｎ１は３、ｎ２とｎ４は２、ｎ３とｎ５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、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。

[0155] 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Ｄを含むことが好ましい。このフッ素化合物Ｄは化学式１４で示される化合物である。

[0156] [化14]

$R^{f1}-R_7-D^1$ ・・・化学式１４

[0157] 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は反応性部位を示す。

[0158] 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。

[0159] 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－ペンタフロ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

ロノネニル－ペンタエリスリトールなどが挙げられる。

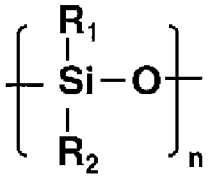
[0160] なお、フッ素化合物Ｄは１分子あたり複数のフルオロポリエーテル部位を有していてもよい。

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。

[0161] 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。

[0162] 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。

[0163] [化15]



・・・化学式15

[0164] 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。

[0165] 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。

[0166] 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。

[0167] 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。

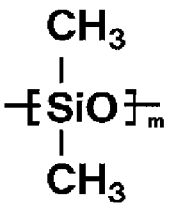
[0168] また、本発明において、ポリシロキサンセグメントを含有する樹脂は、ポリシロキサンセグメント以外に、他のセグメント等が含有（共重合）されていてもよい。たとえば、ポリカプロラクトンセグメント、ポリジメチルシロキサンセグメントを有するモノマー成分が含有（共重合）されていてもよい。

[0169] 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。

[0170] 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（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。

[0171]

[化16]



・・・化学式16

[0172] mは１０～３００の整数である。

[0173] 表面層の表面側を構成する樹脂が、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、反復擦過性を向上させることができる。

[0174] 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。

[0175] 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。

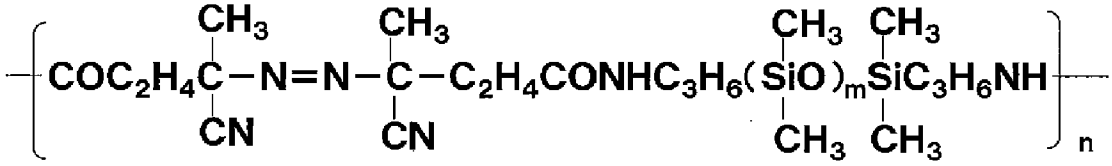
[0176] ポリジメチルシロキサンセグメントを含有する樹脂が水酸基を有する共重合体である場合、水酸基を有するポリジメチルシロキサンセグメントを含有する樹脂（共重合体）とイソシアネート基を含有する化合物とを含む塗料組成物を用いて表面層を形成すると、効率的にポリジメチルシロキサンセグメントとウレタン結合とを有する表面層とすることができる。

[0177] 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。

[0178] 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。

[0179] [化17]

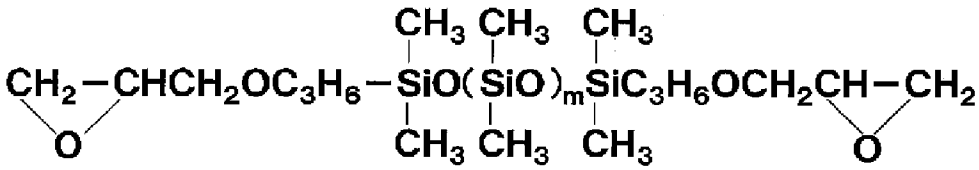


・・・化学式17

[0180] mは１０～３００の整数、nは１～５０の整数である。

[0181] 高分子連鎖移動法を用いる場合は、例えば、化学式１８に示すシリコーンオイルに、ＨＳ－ＣＨ$_2$ＣＯＯＨやＨＳ－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$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ー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。

[0182] [化18]



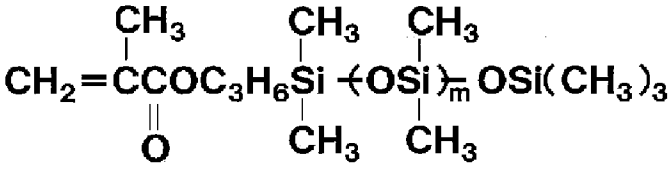
・・・化学式18

[0183] mは１０～３００の整数である。

[0184] 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。

[0185] [化19]



・・・化学式19

[0186] mは１０～３００の整数である。

[0187] 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、α－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、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。

[0188] 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。

[0189] 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。

[0190] 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。

[0191] 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。

[0192] 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。

[0193] 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。

[0194] ［塗料組成物Ｂ］

塗料組成物Ｂは支持基材上に塗布、乾燥、硬化することにより、Ａ層よりも表面硬度が高く、材料を形成可能な液体で、Ｂ層を形成するのに適した樹脂、または前駆体を含む。

[0195] 塗料組成物Ｂは熱硬化型樹脂、紫外線硬化型樹脂のいずれでもよく、２種類以上のブレンドであってもよい。

[0196] 本発明における熱硬化型樹脂は、水酸基を含有する樹脂とポリイソシアネート化合物とからなり、水酸基を含有する樹脂としてアクリルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリオレフィン系ポリオール、ポリカーボネートポリオール、ウレタンポリオール等が挙げられ、これらは１種類、もしくは２種類以上のブレンドであってもよい。水酸基を含有する樹脂の水酸基価は１～２００ｍｇＫＯＨ/ｇの範囲であれば、塗膜とした時の耐久性、耐加水分解性、密着性の観点から好ましい。水酸基価が１ｍｇＫＯＨ/ｇより小さい場合は塗膜の硬化がほとんど進まず、耐久性や強度が低下する場合がある。一方、水酸基価が２００ｍｇＫＯＨ/ｇより大きい場合は、硬化収縮が大きすぎるために、密着性を低下させる場合がある。

[0197] 本発明における水酸基を含有するアクリルポリオールとは、例えば、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルを成分として重合して得られる。この様なアクリル樹脂は、例えば、（メタ）アクリル酸エステルを成分として、必要に応じて（メタ）アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸等のカルボキシル酸基含有モノマーを共重合することで容易に製造することが出来る。（メタ）アクリル酸エステルとしては、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、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ｔｅｒｔ－ブチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、メ

チルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロドデシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。この様な水酸基を含有するアクリルポリオールとしては、例えば、ＤＩＣ株式会社；（商品名“アクリディック”（登録商標）シリーズなど）、大成ファインケミカル株式会社；（商品名“アクリット”（登録商標）シリーズなど）、株式会社日本触媒；（商品名“アクリセット”（登録商標）シリーズなど）、三井化学株式会社；（商品名“タケラック”（登録商標）ＵＡシリーズ）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。

[0198] 本発明における水酸基を含有するポリエーテルポリオールとしては、ポリエチレングリコールあるいはトリオール、ポリプロピレングリコールあるいはトリオール、ポリブチレングリコールあるいはトリオール、ポリテトラメチレングリコールあるいはトリオール、さらには、これら炭素数の異なるオキシアルキレン化合物の付加重合体やブロック共重合体等が挙げられる。この様な水酸基を含有するポリエーテルポリオールとしては、旭硝子株式会社；（商品名“エクセノール”（登録商標）シリーズなど）、三井化学株式会社；（商品名“アクトコール”（登録商標）シリーズなど）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。

[0199] 本発明における水酸基を含有するポリエステルポリオールとしては、例えば、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、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ヘプタンジオール、デカンジオール、シクロヘキサンジメタノール等の脂肪族グリコールと、例えばコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フマル酸、スベリン酸、アゼライン酸、１，１０－デカメチレンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂肪族二塩基酸との必須原料成分として反応させた脂肪族ポリエステルポリオールや、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール等の脂肪族グリコールと、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族二塩基酸とを必須原料成分として反応させた芳香族ポリエステルポリオールが挙げられる。

[0200] このような水酸基を含有するポリエステルポリオールとしては、ＤＩＣ株式会社；（商品名“ポリライト”（登録商標）シリーズなど）、株式会社クラレ；（商品名“クラレポリオール”（登録商標）シリーズなど）、武田薬品工業株式会社；（商品名“タケラック”（登録商標）Ｕシリーズ）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。

[0201] 本発明における水酸基を含有するポリオレフィン系ポリオールとしては、ブタジエンやイソプレンなどの炭素数４から１２個のジオレフィン類の重合体および共重合体、炭素数４から１２のジオレフィンと炭素数２から２２のα－オレフィン類の共重合体のうち、水酸基を含有している化合物である。水酸基を含有させる方法としては、特に制限されないが、例えば、ジエンモノマーを過酸化水素と反応させる方法がある。さらに、残存する二重結合を水素結合することで、飽和脂肪族化してもよい。このような水酸基を含有するポリオレフィン系ポリオールとしては、日本曹達株式会社；（商品名“ＮＩＳＳＯ－ＰＢ”（登録商標）Ｇシリーズなど）、出光興産株式会社；（商品名“Ｐｏｌｙ　ｂｄ”（登録商標）シリーズ、“エポール”（登録商標）シリーズなど）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。

[0202] 本発明における水酸基を含有するポリカーボネートポリオールとしては、例えば、炭酸ジアルキルと１，６－ヘキサンジオールのみを用いて得たポリカーボネートポリオールを用いることもできるが、より結晶性が低い点で、ジオールとして、１，６－ヘキサンジオールと、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオールまたは１，４－シクロヘキサンジメタノールとを共重合させて得られるポリカーボネートポリオールを用いることが好ましい。

[0203] このような水酸基を含有するポリカーボネートポリオールとしては、共重合ポリカーボネートポリオールである旭化成ケミカルズ株式会社；（商品名“Ｔ５６５０Ｊ”、“Ｔ５６５２”、“Ｔ４６７１”、“Ｔ４６７２”など）、宇部興産株式会社；（商品名“ＥＴＥＲＮＡＣＬＬ”（登録商標）ＵＭ

シリーズなど）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。

[0204] 本発明における水酸基を含有するウレタンポリオールとは、例えば、ポリイソシアネート化合物と１分子中に少なくとも２個の水酸基を含有する化合物とを、水酸基がイソシアネート基に対して過剰となるような比率で反応させて得られる。その際に使用されるポリイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ｍ－キシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等が挙げられる。また、１分子中に少なくとも２個の水酸基を含有する化合物としては、多価アルコール類、ポリエステルジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリカーボネートジオール等が挙げられる。

[0205] 本発明における熱硬化型樹脂に用いられるポリイソシアネート化合物としては、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。この様な熱硬化型樹脂に用いられるポリイソシアネート化合物としては、三井化学株式会社；（商品名“タケネート”（登録商標）シリーズなど）、日本ポリウレタン工業株式会社；（商品名“コロネート”（登録商標）シリーズなど）、旭化成ケミカルズ株式会社；（商品名“デュラネート”（登録商標）シリーズなど）、ＤＩＣ株式会社；（商品名“バーノック”（登録商標）シリーズなど）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。

[0206] 本発明における紫外線硬化型樹脂としては、多官能アクリレートモノマー

、オリゴマー、アルコキシシラン、アルコキシシラン加水分解物、アルコキシシランオリゴマー、ウレタンアクリレートオリゴマー等が好ましく、多官能アクリレートモノマー、オリゴマー、ウレタンアクリレートオリゴマーがより好ましい。

[0207] 多官能アクリレートモノマーの例としては、１分子中に２個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する多官能アクリレートおよびその変性ポリマー、具体的な例としては、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサンメチレンジイソシアネートウレタンポリマーなどを用いることができる。これらの単量体は、１種または２種以上を混合して使用することができる。

[0208] また、市販されている多官能アクリル系組成物としては三菱レイヨン株式会社；（商品名“ダイヤビーム”（登録商標）シリーズなど）、日本合成化学工業株式会社；（商品名“ＳＨＩＫＯＨ”（登録商標）シリーズなど）、長瀬産業株式会社；（商品名“デナコール”（登録商標）シリーズなど）、新中村化学株式会社；（商品名“ＮＫエステル”シリーズなど）、ＤＩＣ株式会社；（商品名“ＵＮＩＤＩＣ”（登録商標）など）、東亞合成株式会社；（“アロニックス”（登録商標）シリーズなど）、日油株式会社；（“ブレンマー”（登録商標）シリーズなど）、日本化薬株式会社；（商品名“ＫＡＹＡＲＡＤ”（登録商標）シリーズなど）、共栄社化学株式会社；（商品名“ライトエステル”シリーズなど）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。

[0209] また、前述の特性を付与するために、アクリルポリマーを用いてもよい。該アクリルポリマーは不飽和基を含有せず、重量平均分子量が５，０００～２００，０００であり、ガラス転移温度が２０～２００℃であることがより

好ましい。アクリルポリマーのガラス転移温度が２０℃未満では硬度が低下する場合があり、２００℃を超えるとの伸度が十分でない場合がある。より好ましいガラス転移温度の範囲は５０～１５０℃である。

[0210] また、前記アクリルポリマーは親水性官能基を有することで、硬度を付与することができる。具体的には、カルボキシル基を有する（メタ）アクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等、あるいは水酸基を有する２－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）アクリレート等の親水性官能基を有する不飽和単量体を前記不飽和単量体と共重合することにより、アクリルポリマーに親水性官能基を導入することができる。

[0211] 前記アクリルポリマーの重量平均分子量は５，０００～２００，０００であることが好ましい。重量平均分子量が５，０００未満である場合、硬度が不十分となる場合があり、重量平均分子量が２００，０００を超える場合、塗工性を含めた成型性や強靭性が不十分となる場合がある。また、重量平均分子量は重合触媒、連鎖移動剤の配合量および使用する溶媒の種別により調整できる。

[0212] 前記アクリルポリマー含有割合は、塗料組成物Ｂの総固形分中１～５０質量％が好ましく、より好ましくは５～３０質量％である。１質量％以上とすることで伸度が顕著に向上し、５０質量％以下にすることで硬度を維持できるため好ましい。

[0213] ［溶媒］

前記塗料組成物Ａ、塗料組成物Ｂは溶媒を含むことが好ましい。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、塗膜から除去することが可能な、常温、常圧で液体である物質を指す。

[0214] 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。

[0215] ［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。

[0216] 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。

[0217] 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）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などが挙げられる。

[0218] 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。

[0219] ［積層フィルムの製造方法］

本発明の積層フィルムの製造方法は、少なくとも前述の塗料組成物Ａと塗料組成物Ｂを、逐次または同時に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より好ましい。

[0220] ここで「逐次に塗布する」とは、１種類の塗料組成物を塗布－乾燥－硬化後、次いで種類の異なる塗料組成物を、塗布－乾燥－硬化することにより表面層を形成することを意図している。本製造方法において用いる塗料組成物の種類、数を適宜選択することにより、表面層の表面側－基材側の弾性率の大小や勾配、基材と表面層の弾性率の大小を制御することができ、さらに塗料組成物の種類、組成、乾燥条件、硬化条件を適宜選択することにより、表面層内の弾性率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。

[0221] もう１つの製造方法としては、２種類以上の塗料組成物を支持基材上に「同時に」塗布、乾燥、硬化することにより形成する方法である。塗料組成物

の種類の数は２種類以上であれば特に制約はない。ここで「同時塗布する」とは塗布工程において支持基材上に、２種類以上の液膜を塗布後、乾燥、硬化することを意図している。

[0222] 本製造方法において、塗布方法は、前述の塗料組成物を逐次に塗布する場合には、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

また、前述の２種類以上の塗料組成物を同時塗布する場合には、塗布前の状態で液膜を順に積層後塗布する「多層スライドダイコート」（図３）や、基材上に塗布と同時に積層する「多層スロットダイコート」（図４）、支持基材上に１層の液膜を形成後、未乾燥の状態でもう１層を積層させる「ウェットーオンーウェットコート」（図５）等のいずれでもよい。

[0223] 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、乾燥工程では液膜の加熱を伴うことが好ましい。

[0224] 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。

[0225] 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および塗料組成物Ｂを用い、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、８０℃以上２００℃以下がより好ましく、１００℃以上２００℃以下であることがさらに好ましい。

[0226] 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。

[0227] 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１００～３，０００ｍＷ／ｃｍ^2、好ましくは２００～２，０００ｍＷ／ｃｍ^2、さらに好ましくは３００～１，５００ｍＷ／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１００～３，０００ｍＪ／ｃｍ^2、好ましくは２００～２，０００ｍＪ／ｃｍ^2、さらに好ましくは３００～１，５００ｍＪ／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。

[0228] ［用途例］

本発明の積層フィルムは、耐擦傷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。

[0229] 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。

実施例

[0230] 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。

[0231] ＜フッ素化合物Ｄ＞

［フッ素化合物Ｄ１　メチルエチルケトン／メチルイソブチルケトン溶液］

フッ素化合物Ｄ１としてフルオロポリエーテル部位を含むアクリレート化合物（“メガファック”（登録商標）　ＲＳ－７５　ＤＩＣ株式会社製　固形分濃度４０質量％のメチルエチルケトン／メチルイソブチルケトン溶液）を使用した。

[0232] ＜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）を得た。

[0233] ＜ポリジメチルシロキサン化合物の合成＞

［ポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体（ａ）トルエン溶液］

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）の固形分濃度５０質量％のトルエン溶液を得た。

[0234] ［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、シリコーンアクリレート）を用いた

。

[0235] ＜ウレタンアクリレートの合成＞

［ウレタンアクリレート１のトルエン溶液］

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１のトルエン溶液を得た。

[0236] ［ウレタンアクリレート２のトルエン溶液］

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５０質量部、及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２８質量部、ジペンタエリストールヘキサアクリレート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２のトルエン溶液を得た。

[0237] ［ウレタンアクリレート３のトルエン溶液］

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－１５０（水酸基価：２６４（ｍｇＫＯＨ／ｇ））５３質量部、ジブチル錫ラウレート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）１０２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３のトルエン溶液を得た。

[0238] ［アクリルポリオール１］

アクリルポリオール１として、水酸基を含有するアクリルポリオール（“タケラック”（登録商標）ＵＡ－７０２　三井化学株式会社製　固形分濃度５０質量％　水酸基価：５０ｍｇＫＯＨ／ｇ）を使用した。

[0239] ［アクリルポリオール２］

アクリルポリオール２として、水酸基を含有するアクリルポリオール（“アクリディック”（登録商標）Ａ－８２３　ＤＩＣ株式会社製　固形分濃度５０質量％　水酸基価３０ｍｇＫＯＨ／ｇ）を使用した。

[0240] ［イソシアネート化合物１］

イソシアネート化合物として、トリレンジジイソシアネート（“コロネート”（登録商標）コロネートＬ　日本ポリウレタン工業株式会社　固形分濃度７５質量％　ＮＣＯ含有量１３．５質量％）を使用した。

[0241] ［多官能アクリレート１］

多官能アクリレートモノマー１として、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（“ＫＡＹＡＲＡＤ”ＤＰＨＡ　日本化薬株式会社製、固形分濃度１００質量％）を使用した。

[0242] ［多官能アクリレート２］

多官能アクリレート２として、ウレタンアクリレートオリゴマー（“ＳＨＩＫＯＨ”（登録商標）ＵＶ－３３１０Ｂ　日本合成化学工業株式会社製、固形分濃度１００質量％）を使用した。

[0243] ［多官能アクリレート３］

多官能アクリレート３として、ウレタンアクリレートオリゴマー（“ＳＨＩＫＯＨ”（登録商標）ＵＶ－１７００Ｂ　日本合成化学工業株式会社製、固形分濃度１００質量％）を使用した。

[0244] ［多官能アクリレート４］

多官能アクリレート４として、ウレタンアクリレートオリゴマー（“ＳＨＩＫＯＨ”（登録商標）ＵＶ－２７５０Ｂ　日本合成化学工業株式会社製、固形分濃度１００質量％）を使用した。

[0245] ［アクリルポリマー１の合成］

ジラウロイルパーオキサイド（パーロイルＬ　日油株式会社製）２４質量部をメチルエチルケトン４９５質量部に加えて７０℃で３０分間加温して溶解させ、メタクリル酸５０質量部、ブチルアクリレート９０質量部、メチルメタクリレート１００質量部および４－メチル－２，４－ジフェニルペンテン－１（ノフマーＭＳＤ　日油株式会社製）２．４質量部を混合した溶液を４時間かけて滴下して撹拌重合させた。その後、さらに８０℃で２時間撹拌を行い、親水性官能基を含有した固形分濃度３５質量％のアクリルポリマー１のメチルエチルケトン溶液（重量平均分子量６，０００）を得た。

[0246] ＜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４０質量％の塗料組成物Ａ１を得た。

・フッ素化合物Ｄ１の固形分濃度４０質量％－メチルエチルケトン／メチルイソブチルケトン溶液

３．８質量部

・ウレタンアクリレート１の固形分濃度５０質量％－トルエン溶液

５０質量部

・ウレタンアクリレート３の固形分濃度５０質量％－トルエン溶液

５０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 1

．５質量部

（“イルガキュア”（登録商標）１８４　ＢＡＳＦジャパン株式会社）。

[0247] ［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４０質量％の塗料組成物Ａ２を得た。

[0248] ・フッ素化合物Ｄ１の固形分濃度４０質量％－メチルエチルケトン／メチルイソブチルケトン溶液

３．８質量部

・ウレタンアクリレート１の固形分濃度５０質量％－トルエン溶液

２５質量部

・ウレタンアクリレート３の固形分濃度５０質量％－トルエン溶液

７５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 1

．５質量部

（“イルガキュア”（登録商標）１８４　ＢＡＳＦジャパン株式会社）。

[0249] ［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４０質量％の塗料組成物Ａ３を得た。

・フッ素化合物Ｄ１の固形分濃度４０質量％－メチルエチルケトン／メチルイソブチルケトン溶液

３．８質量部

・ウレタンアクリレート２の固形分濃度５０質量％－トルエン溶液

７５質量部

・ウレタンアクリレート３の固形分濃度５０質量％－トルエン溶液

２５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 1

．５質量部

（“イルガキュア”（登録商標）１８４　ＢＡＳＦジャパン株式会社）。

[0250] ［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４０質量％の塗料組成物Ａ４を得た。

・多官能アクリレート１　１００質量部

・光ラジカル重合開始剤　０．７５質量部

（“イルガキュア”（登録商標）１８４　ＢＡＳＦジャパン株式会社）。

[0251] ［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２０質量％の塗料組成物Ｂ１を得た。

・アクリルポリオール１　１００質量部

・イソシアネート化合物　１８．８質量部

・多官能アクリレート２　２２．９質量部

・アクリルポリマー１　１３質量部

・光ラジカル重合開始剤　０．６９質量部

（“イルガキュア”（登録商標）１８４　ＢＡＳＦジャパン株式会社）。

[0252] ［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２０質量％の塗料組成物Ｂ２を得た。

・アクリルポリオール１　１

００質量部

・イソシアネート化合物 １８

．８質量部

・アクリルポリマー１ ９

．６質量部。

[0253] ［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２０質量％の塗料組成物Ｂ３を得た。

・アクリルポリオール２ １

００質量部

・イソシアネート化合物 １１

．８質量部

・アクリルポリマー１ ８

．８質量部。

[0254] ［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２０質量％の塗料組成物Ｂ４を得た。

・アクリルポリオール１ １

００質量部

・イソシアネート化合物 １８

．８質量部

・多官能アクリレート３

１２質量部

・アクリルポリマー１ １１

．４質量部

・光ラジカル重合開始剤 ０．

３６質量部

（“イルガキュア”（登録商標）１８４　ＢＡＳＦジャパン株式会社）。

[0255] ［塗料組成物Ｂ５］

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２０質量％の塗料組成物Ｂ５を得た。

・多官能アクリレート４　１００質量部

・アクリルポリマー１　１５質量部

・光ラジカル重合開始剤　３質量部

（“イルガキュア”（登録商標）１８４　ＢＡＳＦジャパン株式会社）。

[0256] ［塗料組成物Ｂ６］

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２０質量％の塗料組成物Ｂ６を得た。

・アクリルポリオール１　１００質量部

・イソシアネート化合物　１８．８質量部

・多官能アクリレート３　３．６質量部

・アクリルポリマー１　１０．１質量部

・光ラジカル重合開始剤　０．１１質量部

（“イルガキュア”（登録商標）１８４　ＢＡＳＦジャパン株式会社）。

[0257] ＜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（Ｃ層となる層）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１００μｍの“ルミラー”（登録商標）Ｕ４８（東レ株

式会社製）を用いた。支持基材上に塗料組成物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、次いで下記の条件で乾燥工程、硬化工程を行い、支持基材上にＢ層を形成した。

「乾燥工程」

送風温湿度　：　温度：８０℃

風速　　：　塗布面側：５ｍ／秒、反塗布面側：５ｍ／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」

積算光量　：　１２０ｍＪ／ｃｍ^2

酸素濃度　：　大気雰囲気。

[0258]　さらに、同装置を用い、上記で得られたＢ層上に塗料組成物Ａを、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、次いで下記の条件で乾燥工程、硬化工程を行い、積層フィルムを得た。

「乾燥工程」

送風温湿度　：　温度：８０℃

風速　　：　塗布面側：５ｍ／秒、反塗布面側：５ｍ／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」

積算光量　：　１２０ｍＪ／ｃｍ^2

酸素濃度　：　２００ｐｐｍ（体積比率）以下。

[0259]　［積層フィルムの作成方法２］

支持基材（Ｃ層となる層）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１００μｍの“ルミラー”（登録商標）Ｕ４８（東レ株式会社製）を用いた。支持基材上に塗料組成物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、次いで下記の条件で乾燥工程、硬化工程を行い、支持基材上にＢ層を形成した。

「乾燥工程」

送風温湿度　：　温度：８０℃

風速　　：　塗布面側：５ｍ／秒、反塗布面側：５ｍ／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

さらに、同装置を用い、上記で得られたＢ層上に塗料組成物Ａを、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、次いで下記の条件で乾燥工程、硬化工程を行い、積層フィルムを得た。

「乾燥工程」

送風温湿度　：　温度：８０℃

風速　　：　塗布面側：５ｍ／秒、反塗布面側：５ｍ／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」

積算光量　：　１２０ｍＪ／ｃｍ^2

酸素濃度　：　２００ｐｐｍ（体積比率）以下。

[0260]　［積層フィルムの作成方法３］

支持基材（Ｃ層となる層）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１００μｍの“ルミラー”（登録商標）Ｕ４８（東レ株式会社製）を用いた。支持基材上に塗料組成物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、次いで下記の条件で乾燥工程、硬化工程を行い、支持基材上にＡ層を形成した。

「乾燥工程」

送風温湿度　：　温度：８０℃

風速　　：　塗布面側：５ｍ／秒、反塗布面側：５ｍ／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」

積算光量　：　１２０ｍＪ／ｃｍ^2

酸素濃度　：　２００ｐｐｍ（体積比率）以下。

[0261] 以上の方法により実施例１～１３、比較例１～２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、使用する塗料組成物、各層の膜厚を表１に記載した。

[0262] ＜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。

[0263] ［貯蔵弾性率、ガラス転移温度の測定］

Ａ．積層フィルム断面の確認

積層フィルムをカッターで切り出し、電顕用エポキシ樹脂（日新ＥＭ社製Ｑｕｅｔｏｌ８１２）で包埋し、６０℃のオーブン中で４８時間かけて該エポキシ樹脂を硬化させた後、ウルトラミクロトーム（ライカ社製Ｕｌｔｒａｃｕｔ　Ｓ）で厚さ約１００ｎｍの超薄切片を作製した。

[0264] 作製した超薄切片を応研商事社製１００メッシュのＣｕグリッドに搭載して、日立製透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）Ｈ－７１００ＦＡを使用し加速電圧

１００ｋＶでＴＥＭ観察を行い、積層フィルム断面の観察を行い、表面層と支持基材の場所を確認した。

[0265] Ｂ．超微小硬度計による測定

上記、超薄切片をサンプルとし、超微小硬度計（Ｈｙｓｉｔｒｏｎ社製Ｔｒｉｂｏ　Ｉｎｄｅｎｔｅｒ）を用いて、表面層と支持基材のモジュラスマッピング像を取得し、貯蔵弾性率、損失弾性率を算出し、貯蔵弾性率と損失弾性率の比から損失正接（ｔａｎδ）を求め、得られた損失正接（ｔａｎδ）のピーク値の温度を、ガラス転移温度（Ｔｇ）とした。

測定条件は下記に示す。

測定装置：　Ｈｙｓｉｔｒｏｎ社製Ｔｒｉｂｏ　Ｉｎｄｅｎｔｅｒ

使用圧子：　ダイヤモンド製Ｃｕｂｅｃｏｒｎｅｒ圧子（曲率半径５０ｎｍ）

測定視野：　約３０ｍｍ角

測定周波数：１０Ｈｚ

測定雰囲気：－２０℃～１２０℃・大気中

接触荷重：　０．３μＮ。

[0266] ［原子間力顕微鏡による弾性率の測定］

実施例１～１３、比較例１～２の積層フィルムを凍結ミクロトーム法により断面を切り出し、当該断面を測定面として専用のサンプル固定台に固定し、アサイラムテクノロジー製の原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）「ＭＦＰ－３ＤＳＡ－Ｊ」とＮＡＮＯＳＥＮＳＯＲＳ製のカンチレバー「Ｒ１５０－ＮＣＬ－１０（材質Ｓｉ、ばね定数４８Ｎ／ｍ、先端の曲率半径１５０ｎｍ）」を用い、表面層の厚み方向に垂直にＣｏｎｔａｃｔモードでフォースカーブ　（カンチレバーの移動速度２μｍ／ｓ、最大押し込み荷重２μＮ）を測定した。

[0267] 上記測定方法に基づき、表面層の厚み方向に対し、表面層の表面から１０％の位置（位置１）の弾性率（Ｅ１）、５０％の位置（位置２）の弾性率（Ｅ２）、９９％の位置（位置３）の弾性率（Ｅ３）を求めた。具体的には積

層フィルムを切断し、表面層断面における厚み方向の各位置の弾性率を測定した。

[0268] ［クラック伸度］

積層フィルムを長手方向および幅方向に長さ１５０ｍｍ×幅１０ｍｍの短形に切り出し、サンプルとした。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、引張速度を１０ｍｍ／分として引張試験を行った。この時の測定雰囲気は２３℃・６５ＲＨ％である。伸張する際に、伸張中のサンプルを観察しておき、サンプルのいずれかの箇所に目視でクラック（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、最終的にサンプルのいずれかの箇所に目視にてクラックが入らなくなる伸度まで行った。

[0269] 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、断面を透過型電子顕微鏡にて倍率３，０００倍で観察し、表面層の平均厚みの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。

[0270] そして、同一の水準の異なる箇所から切り出した３サンプルで測定を行い、それらのクラック伸度の平均値を採用した。

[0271] ［熱成型性］

得られた積層フィルムを、真空成型機「ＦＯＲＭＥＣＨ３００Ｘ」（成光産業株式会社製）を用いて、遠赤外線ヒーターを用いて、フィルム表面温度が所定の温度になるように１分間加熱し円柱状の金型（底面直径５０ｍｍ）を用いて真空成型を行い積層フィルムを成型した。また、その後、硬化を完全に終わらせるために、温度を１８０～２００℃にして引き続き１分間加熱を行った。金型に沿って成型できた状態を成型度合い（絞り比：成型高さ／底面直径）を用いて以下の基準で評価した。

Ａ級：絞り比１．０以上で成型できた。

Ｂ級：絞り比０．６以上、１．０未満で成型できたが、１．０以上では成型できなかった。

Ｃ級：絞り比０．３以上、０．６未満で成型できたが、０．６以上では成型できなかった。

Ｄ級：絞り比０．３未満の曲面成型のみ可能であり、０．３以上では成型できなかった。

Ｅ級：わずかに折り曲げるだけでも、フィルム破れ・クラックが発生した。

[0272] ［表面層の低硬度材料による反復擦過耐性］

積層フィルムを温度２０℃で１２時間放置した後、同環境にて本光製作所製消しゴム摩耗試験機の先端（先端部面積１ｃｍ^2）に、白ネル生地〔６００番　興和（株）製〕を取り付け、５００ｇの荷重をかけて積層フィルム上を５ｃｍ、５，０００回往復、及び１，０００ｇ荷重をかけて、積層フィルム上を５ｃｍ、２００回往復摩擦し、下記のクラス分けを行った。なお、同一の水準の異なる箇所から切り出した３サンプルで測定を行い、以下のクラス分けを行った。クラス分けを行った３サンプルの値の平均値を採用した。

１０点：　傷なし

７点：　　１～１０本の傷

４点：　　１１～２０本の傷

１点：　　試験部分の表面層が全面剥離。

[0273] ［表面層の自己修復性］

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、下記の基準に則り目視で判定を行った。なお、同一の水準の異なる箇所から切り出した３サンプルで測定を行い、それらの平均値を採用した。

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。

[0274] [表1]

【表1】

	積層フィルムの作成方法	使用する塗料組成物		表面層の膜厚	
		塗料組成物A	塗料組成物B	A層	B層(T_B)
				μm	μm
実施例1	作成方法1	塗料組成物A1	塗料組成物B1	17	1
実施例2	作成方法2	塗料組成物A2	塗料組成物B2	17	1
実施例3	作成方法2	塗料組成物A3	塗料組成物B2	17	1
実施例4	作成方法2	塗料組成物A1	塗料組成物B2	17	1
実施例5	作成方法2	塗料組成物A1	塗料組成物B2	17	2
実施例6	作成方法2	塗料組成物A1	塗料組成物B2	17	3
実施例7	作成方法2	塗料組成物A1	塗料組成物B3	17	1
実施例8	作成方法1	塗料組成物A1	塗料組成物B4	17	1
実施例9	作成方法2	塗料組成物A1	塗料組成物B2	17	0.2
実施例10	作成方法2	塗料組成物A1	塗料組成物B2	17	5
実施例11	作成方法1	塗料組成物A1	塗料組成物B5	17	1
実施例12	作成方法2	塗料組成物A1	塗料組成物B2	17	10
実施例13	作成方法1	塗料組成物A1	塗料組成物B6	17	1
比較例1	作成方法1	塗料組成物A4	塗料組成物B2	17	1
比較例2	作成方法3	塗料組成物A1	なし	17	なし

[0275]

[表2]

【表2】

	25℃の貯蔵弾性率			120℃の貯蔵弾性率			ガラス転移温度	原子間力顕微鏡による弾性率			積層フィルムのクラック伸度	熱成型性	表面層の反復擦過耐性	表面層の自己修復性
	A層	B層	C層	A層	B層	C層	B層	位置1	位置2	位置3				
	E_{A25}	E_{B25}	E_{C25}	E_{A120}	E_{B120}	E_{C120}	Tg_B	E1	E2	E3				
	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	℃	MPa	MPa	MPa	%			
実施例1	20	2,500	5,000	50	30	1,500	70	20	20	2,500	40	B	8	9
実施例2	5	2,000	5,000	50	40	1,500	75	5	5	2,000	55	B	5	8
実施例3	90	2,000	5,000	50	40	1,500	75	90	90	2,000	45	C	5	8
実施例4	20	2,000	5,000	50	40	1,500	75	20	20	2,000	50	A	8	9
実施例5	20	1,500	5,000	50	40	1,500	75	20	20	1,500	55	A	8	9
実施例6	20	1,500	5,000	50	40	1,500	75	20	20	1,500	50	A	8	9
実施例7	20	2,000	5,000	50	35	1,500	60	20	20	2,000	50	A	8	9
実施例8	20	1,500	5,000	50	50	1,500	130	20	20	1,500	50	A	8	9
実施例9	20	1,500	5,000	50	40	1,500	75	20	20	1,500	45	B	8	9
実施例10	20	1,500	5,000	50	40	1,500	75	20	20	1,500	45	B	7	8
実施例11	20	1,500	5,000	50	20	1,500	55	20	20	1,500	55	C	5	7
実施例12	20	1,500	5,000	50	40	1,500	75	20	50	1,500	43	C	6	7
実施例13	20	1,500	5,000	50	45	1,500	100	20	20	1,500	52	A	8	9
比較例1	4,000	2,000	5,000	50	40	1,500	75	4,000	4,000	2,000	5	E	2	1
比較例2	20	—	5,000	50	—	1,500	75	20	20	20	35	D	8	9

符号の説明

[0276] １　表面層でＢ層と接する層（Ａ層）

２　支持基材に接している層（Ｂ層）

３　支持基材（Ｃ層）

４　Ａ層とＢ層を含む表面層

５　表面層の表面から、表面層厚みの１０％の位置（位置１）

６　表面層の表面から、表面層厚みの５０％の位置（位置２）

７　表面層の表面から、表面層厚みの９９％の位置（位置３）

８　多層スライドダイ

９　多層スロットダイ

１０　単層スロットダイ

産業上の利用可能性

[0277] 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耐擦傷性、特に反復擦過性と成型性とを両立した機能を付与するために用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] 支持基材の少なくとも一方の面に、Ａ層とＢ層とを含む表面層を有する積層フィルムであって、支持基材側からＢ層、Ａ層がこの順で接しており、Ａ層、Ｂ層、支持基材の微小硬度計により測定された２５℃の貯蔵弾性率（以下、E_{A25}、E_{B25}、E_{C25}）、１２０℃の貯蔵弾性率（以下、E_{A120}、E_{B120}、E_{C120}）が、以下の条件を満たすことを特徴とする積層フィルム。

条件１　$E_{A25}<E_{B25}\leqq E_{C25}$

条件２　$E_{B120}\leqq E_{A120}<E_{C120}$

条件３　$E_{A25}\leqq 100MPa$

[請求項2] 前記Ａ層、Ｂ層、支持基材が、以下の条件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　$0<E_{C25}-E_{B25}<5GPa$

条件５　$0<E_{A120}-E_{B120}<50MPa$

[請求項3] 前記Ｂ層のガラス転移温度（以下、Tg_B）が、以下の条件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６　$60℃\leqq Tg_B\leqq 130℃$

[請求項4] 前記Ｂ層の厚み（以下、T_B）が、以下の条件を満たす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。

条件７　$0.1\mu m\leqq T_B\leqq 5\mu m$

[請求項5] 前記表面層の基材に垂直な断面において、表面層の表面から、表面層厚みの１０％の位置（以降、位置１とする）、５０％（以降、位置２とする）、９９％（以降、位置３とする）の各位置における、原子間力顕微鏡による弾性率Ｅ１、Ｅ２、Ｅ３が、以下の条件を満たすことを特徴とする請求項１から請求項４のいずれかに記載の積層フィルム。

条件８　$E1\leqq E2<E3$

条件９　$E1\leqq 100MPa$

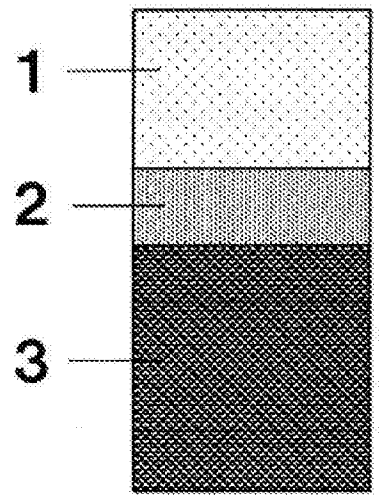
条件１０　Ｅ３≧１ＧＰａ

[請求項6] 請求項１から請求項５のいずれかに記載の積層フィルムの製造方法であって、前記表面層が、２種類以上の塗料組成物を支持基材上に逐次に塗布、乾燥、硬化することにより形成されることを特徴とする積層フィルムの製造方法。

[請求項7] 請求項１から請求項５のいずれかに記載の積層フィルムの製造方法であって、前記表面層が、２種類以上の塗料組成物を支持基材上に同時に塗布し、乾燥、硬化することにより形成されることを特徴とする積層フィルムの製造方法。

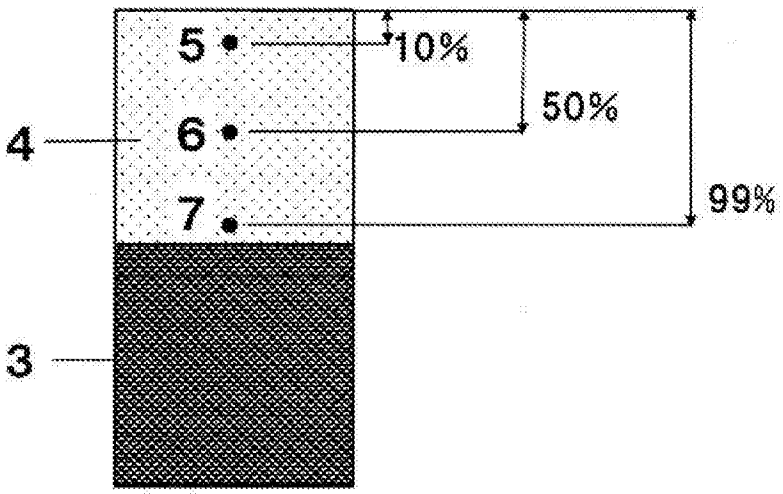
[図1]

【図1】



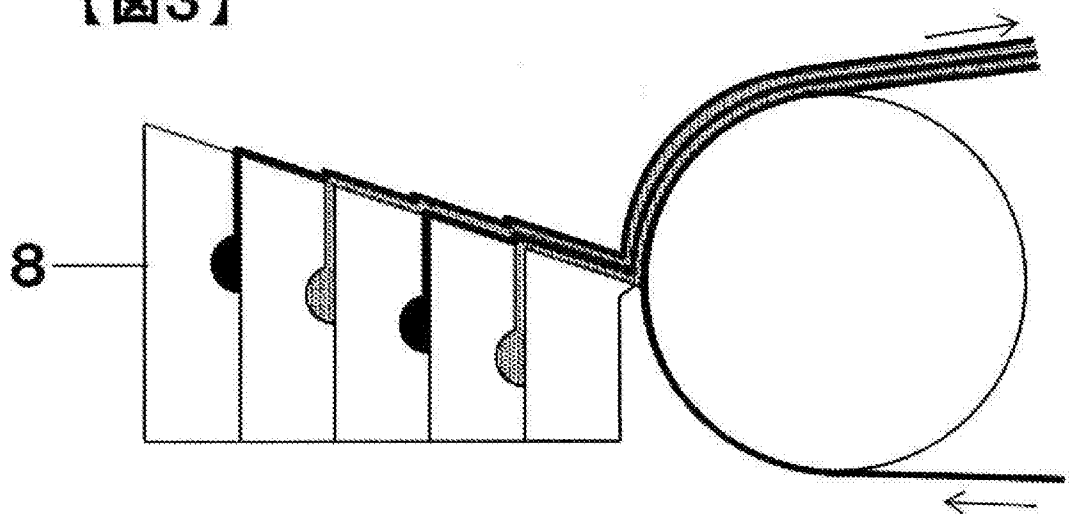
[図2]

【図2】



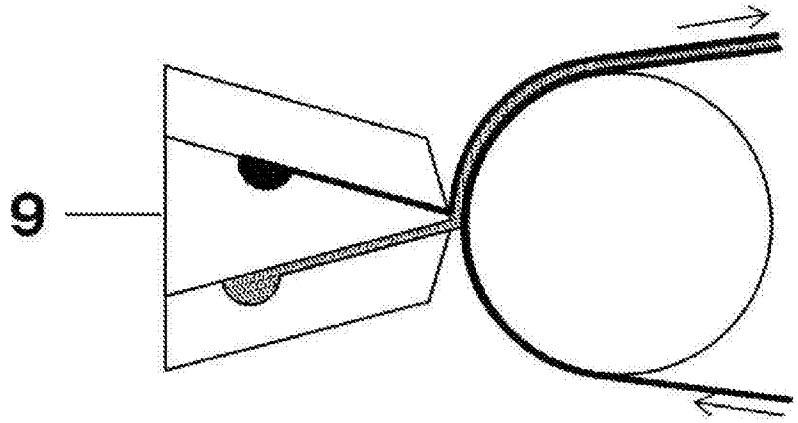
[図3]

【図3】



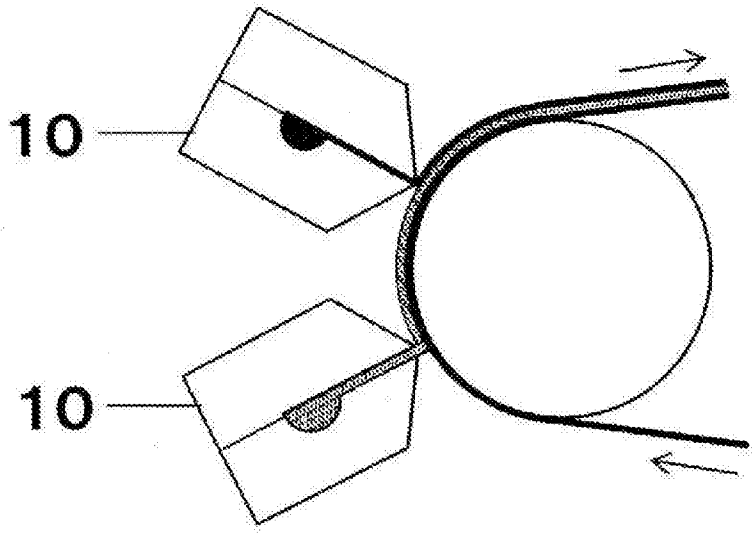
[図4]

【図4】



[図5]

【図5】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/060702

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B7/02(2006.01)i, *B05D1/34*(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)
B32B1/00-43/00, B05D1/00-7/26

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 2010-123802 A (Nitto Denko Corp.), 03 June 2010 (03.06.2010), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2012-164891 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 30 August 2012 (30.08.2012), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2006-123497 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 18 May 2006 (18.05.2006), entire text (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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	Date of mailing of the international search report
26 June 2015 (26.06.15)	07 July 2015 (07.07.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/060702

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-2592 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 08 January 2004 (08.01.2004), entire text & JP 2008-133481 A & JP 2011-32486 A	1-7
A	JP 2000-158892 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 13 June 2000 (13.06.2000), entire text (Family: none)	1-7
A	WO 2013/183489 A1 (Toray Industries, Inc.), 12 December 2013 (12.12.2013), entire text & EP 2860029 A1 & CN 104321192 A	1-7
E,A	JP 2015-104881 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 08 June 2015 (08.06.2015), entire text (Family: none)	1-7

Claims 1-7:

The invention in claims 1-7 involves layered films in which the layer A, layer B, and supporting base are constituted of any materials which each may be an inorganic substance, organic substance, etc.

However, the modes disclosed in the meaning of PCT Article 5 are limited to layered films in which the layer A, layer B, and supporting base are each constituted of a resin (paragraphs [0080], [0090], [0091], [0194], [0195], etc.). The claim is hence not sufficiently supported in the meaning of PCT Article 6.

Therefore, a search was made for the part which is disclosed in and supported by the description, i.e., the layered film in which the layer A, layer B, and supporting base are each constituted of a resin.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０６０７０２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B7/02(2006.01)i, B05D1/34(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.　B32B1/00-43/00, B05D1/00-7/26

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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５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 2010-123802 A（日東電工株式会社）2010.06.03, 全文（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2012-164891 A（日立化成工業株式会社）2012.08.30, 全文（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2006-123497 A（積水化学工業株式会社）2006.05.18, 全文（ファミリーなし）	1-7

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　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
「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
「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
「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）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「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
「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
「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
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２６．０６．２０１５	０７．０７．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｓ　９６１７
松岡　美和
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

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	JP 2004-2592 A (積水化学工業株式会社) 2004.01.08, 全文 & JP 2008-133481 A & JP 2011-32486 A	1-7
A	JP 2000-158892 A (大日本印刷株式会社) 2000.06.13, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	WO 2013/183489 A1 (東レ株式会社) 2013.12.12, 全文 & EP 2860029 A1 & CN 104321192 A	1-7
E,A	JP 2015-104881 A (三菱樹脂株式会社) 2015.06.08, 全文 (ファミリーなし)	1-7

＜請求項 1-7＞

請求項 1-7 に係る発明においては、Ａ層、Ｂ層及び支持基材が、無機物、有機物等を問わない任意の素材からなるものを包含している。

しかしながら、PCT 第 5 条の意味において開示されているのは、何れも樹脂からなるもののみであり（段落[0080], [0090], [0091], [0194], [0195]等）、PCT 第 6 条の意味で十分に裏付けられていない。

よって、調査は、明細書に開示され、裏付けられている部分、すなわち、Ａ層、Ｂ層及び支持基材が何れも樹脂からなるものについて行った。