

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7323321号
(P7323321)

(45)発行日 令和5年8月8日(2023.8.8)

(24)登録日 令和5年7月31日(2023.7.31)

(51)国際特許分類

B 3 2 B	33/00 (2006.01)	B 3 2 B	33/00
B 3 2 B	27/00 (2006.01)	B 3 2 B	27/00
B 3 2 B	27/20 (2006.01)	B 3 2 B	27/20

F I

		E
		Z

請求項の数 8 (全17頁)

(21)出願番号	特願2019-77734(P2019-77734)
(22)出願日	平成31年4月16日(2019.4.16)
(65)公開番号	特開2020-175539(P2020-175539)
	A)
(43)公開日	令和2年10月29日(2020.10.29)
審査請求日	令和4年3月22日(2022.3.22)

(73)特許権者	505005049 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133 - 3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター 100099759
(74)代理人	弁理士 青木 篤 100123582
(74)代理人	弁理士 三橋 真二 100146466
(74)代理人	弁理士 高橋 正俊 胡田 尚則

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フィルム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

表面層を有するフィルムであって、
前記表面層が、
ウレタン樹脂を含むバインダーと、4 μ m以上、20 μ m以下の平均粒径を有するウレタン樹脂ビーズと、ナノシリカ粒子とを含む低光沢層と、

前記低光沢層を部分的に被覆する印刷パターンと
を含み、

前記低光沢層が、前記バインダー100質量部を基準として、前記ウレタン樹脂ビーズを100質量部以上、240質量部以下含み、

前記低光沢層の前記印刷パターンで被覆されていない領域が、表面光沢度が60度で1.5GU以下であるマット外観を示し、前記印刷パターンの領域の表面光沢度が、前記印刷パターンで被覆されていない領域の表面光沢度より高い、テクスチャ視認性を有する、フィルム。

【請求項2】

前記印刷パターンがインクジェット印刷パターンである、請求項1に記載のフィルム。

【請求項3】

前記印刷パターンの領域の表面光沢度と、前記低光沢層の前記印刷パターンで被覆されていない領域の表面光沢度との比が、60度で5以上である、請求項1又は2のいずれかに記載のフィルム。

【請求項 4】

前記ナノシリカ粒子の平均粒径が 10 nm 以上、100 nm 以下である、請求項 1～3 のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項 5】

前記低光沢層が、前記バインダー 100 質量部を基準として、前記ナノシリカ粒子を 5 質量部以上、120 質量部以下含む、請求項 1～4 のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項 6】

前記低光沢層の前記印刷パターンで被覆されていない領域の表面光沢度が、60 度で 0.7 GU 以下である、請求項 1～5 のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項 7】

前記ウレタン樹脂が 2 液型ウレタン樹脂組成物の硬化物を含む、請求項 1～6 のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項 8】

建造物又は車両の内装材又は外装材である、請求項 1～7 のいずれか一項に記載のフィルム。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本開示は、装飾などの用途に用いることができるフィルムに関する。

【背景技術】**【0002】**

建造物、車両などの内外装の加飾を目的として装飾フィルムが使用されている。例えば、印刷層を備えたポリ塩化ビニルフィルムと透明ポリ塩化ビニルフィルムとが積層され、エンボス加工が施された装飾フィルムが知られている。積層及びエンボス加工の様々な組み合わせにより、木目調、金属、布帛、マーブルなどの様々な材料のテクスチャを表現することができる。

【0003】

例えば、特許文献 1（特開 2011-255552 号公報）には「化粧シートの表面にエンボス加工が施されてなるエンボス化粧シートにおいて、該化粧シート表面側に合成樹脂ビーズを含有した硬化型樹脂からなる表面保護層を設けてなり、前記エンボス加工が平均振幅 15～50 μm であり、前記合成樹脂ビーズが平均粒径 8～20 μm の合成樹脂ビーズであることを特徴とするエンボス化粧シート」が記載されている。

【0004】

特許文献 2（国際公開第 2008/129667 号）には、「印刷シートに設けた印刷層の表面に、透明な樹脂成分を主成分とする保護層が設けられてなる化粧シートにおいて、前記保護層が、印刷シートの印刷層上に設けられた第 1 保護層と、透明又は半透明の球状粒子を含有し前記第 1 保護層上の所定部分に設けられた第 2 保護層とからなり、第 1 保護層の突出した表面の艶が第 2 保護層表面の艶より低くなっていることを特徴とする化粧シート」が記載されている。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【文献】特開 2011-255552 号公報
国際公開第 2008/129667 号

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

近年、乾燥仕上げ木材、マット塗装などの表面を再現することができる、より低光沢な外観を持つ、装飾目的に使用可能なフィルムが求められている。表面層として微粒子又はビーズを含む樹脂をコーティングすることで、表面が低光沢である外観を持つ装飾フィル

10

20

30

40

50

ムを形成する方法は知られている。これらの装飾フィルムは、建築外装又は内装、車両内装、家具、物品表装等に使用することが可能である。

【0007】

しかし、低光沢の外観を示す表面は光拡散又は不規則な光反射の性質を有することから、そのような低光沢表面において凹凸のあるテクスチャを表現することは難しい。低光沢表面に例えばエンボス加工を施したとしても、表面全体の光沢度が低いことからエンボス加工により形成されたテクスチャの明暗を識別することが難しく、その結果テクスチャの視認性は低くなる。このことは低光沢表面の光沢度が低いほどより顕著である。

【0008】

本開示は、低光沢外観を有し、かつ視認可能なテクスチャを有するフィルムを提供する。
【課題を解決するための手段】

【0009】

一実施態様によれば、表面層を有するフィルムであって、前記表面層が、樹脂を含むバインダーと、4 μm以上、20 μm以下の平均粒径を有する樹脂ビーズとを含む低光沢層と、前記低光沢層を部分的に被覆する印刷パターンとを含み、前記低光沢層の前記印刷パターンで被覆されていない領域が、表面光沢度が60度で1.5GU以下であるマット外観を示し、前記印刷パターンの領域の表面光沢度が、前記印刷パターンで被覆されていない領域の表面光沢度より高い、テクスチャ視認性を有するフィルムが提供される。

【発明の効果】

【0010】

本開示のフィルムは低光沢外観を有し、かつ視認可能なテクスチャを有することから高い意匠性を有する。そのため、本開示のフィルムを建造物、車両などの内外装に好適に使用することができる。

【0011】

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

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】一実施態様のフィルムの概略断面図である。

【図2】左から順に例1、比較例1、比較例2及び比較例3のフィルムの外観を示す写真である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明の代表的な実施態様を例示する目的でより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施態様に限定されない。

【0014】

本開示において、「透明」とは、ある材料又は物品の波長範囲400～700nmにおける全光線透過率が約85%以上であることを意味し、「半透明」とは、ある材料又は物品の波長範囲400～700nmにおける全光線透過率が約20%以上、約85%未満であることを意味し、「不透明」とは、ある材料又は物品の波長範囲400～700nmにおける全光線透過率が約20%未満であることを意味する。全光線透過率はJIS K 7361-1:1997 (ISO 13468-1:1996)に準拠して決定される。

【0015】

一実施態様において、フィルムの表面層は、樹脂を含むバインダーと、4 μm以上、20 μm以下の平均粒径を有する樹脂ビーズとを含む低光沢層と、低光沢層を部分的に被覆する印刷パターンとを含む。低光沢層の印刷パターンで被覆されていない領域は、表面光沢度が60度で約1.5GU以下であるマット外観を示し、印刷パターンの領域の表面光沢度は印刷パターンで被覆されていない領域の表面光沢度より高い。低光沢層が上記範囲の平均粒径を有する樹脂ビーズを含むことで低光沢外観がフィルムに付与される。低光沢層を部分的に被覆する印刷パターンを用いることで、低光沢層の被覆されていない領域と

10

20

30

40

50

印刷パターンとが協働して生じる光沢度の変化が、観察者にはテクスチャ（凹凸）として認識される。このようにして、フィルムに低光沢表面であっても視認可能なテクスチャを形成することができる。

【 0 0 1 6 】

一実施態様では、低光沢層にナノシリカ粒子を含ませることで、フィルムを伸長可能とすることができる。この実施態様のフィルムは、貼り付ける物品の形状に追従させるためにフィルムを伸長させることができる。いくつかの実施態様のフィルムは、伸長後に低光沢外観を維持することができる。

【 0 0 1 7 】

一実施態様のフィルムの概略断面図を図1に示す。図1のフィルム100は、表面層10、及び任意の構成要素である基材層40及び接着層50を含む。フィルム100は表面層10のみから形成される、すなわち表面層10自体がフィルムであってもよい。表面層10は、樹脂を含むバインダー22と、4μm以上、20μm以下の平均粒径を有する樹脂ビーズ24と、任意にナノシリカ粒子26とを含む低光沢層20と、低光沢層20を部分的に被覆する印刷パターン30とを含む。

【 0 0 1 8 】

バインダーに含まれる樹脂として、様々な樹脂を使用することができる。一実施態様では、バインダーはウレタン樹脂を含む。ウレタン樹脂として公知の様々なウレタン樹脂を使用することができる。ウレタン樹脂はウレタン樹脂組成物を乾燥又は硬化して得ることができる。ウレタン樹脂組成物は水系であってもよく非水系であってもよい。ウレタン樹脂は2液型ウレタン樹脂組成物の硬化物であることが有利である。2液型ウレタン樹脂組成物は一般に非水系ウレタン樹脂組成物である。2液型ウレタン樹脂組成物を用いることで、低光沢層の形成時に低光沢層の他の成分、例えば樹脂ビーズ、特にウレタン樹脂ビーズ、ナノシリカ粒子などがウレタン樹脂と化学結合を形成して、低光沢層からこれら粒子の脱落、成分のブリードアウトを防止又は抑制することができる。

【 0 0 1 9 】

2液型ウレタン樹脂組成物は、一般に主剤としてポリオール及び硬化剤として多官能イソシアネートを含み、必要に応じて触媒及び/又は溶剤を含む。

【 0 0 2 0 】

ポリオールとして、ポリカプロラクトンジオール、ポリカプロラクトントリオールなどのポリエステルポリオール；シクロヘキサンジメタノールカーボネート、1,6-ヘキサンジオールカーボネートなどのポリカーボネートポリオール、及びそれらの組み合わせを使用することができる。これらのポリオールは透明性、耐候性、強度、耐薬品性などを低光沢層に付与することができる。特に、ポリカーボネートポリオールは高い透明性及び耐薬品性を有する低光沢層を形成することができる。過度の架橋構造を形成せずに低光沢層に伸長性を付与する観点からは、ポリオールはジオールであることが望ましく、ポリエステルジオール及びポリカーボネートジオール、特にポリカーボネートジオールを有利に使用することができる。

【 0 0 2 1 】

ポリオールのOH値は、一般に約10mg/KOH以上、約20mg/KOH以上、又は約30mg/KOH以上、約150mg/KOH以下、約130mg/KOH以下、又は約120mg/KOH以下であってもよい。

【 0 0 2 2 】

多官能イソシアネートとして、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネートなど、及びこれらのポリイソシアネートの多量体（ダイマー、トリマーなど）、ビウレット変性体、アロファネート変性体、ポリオール変性体、オキサジアジントリオン変性体、カルボジイミド変性体などが挙げられる。過度の架橋構造を形成せずに低光沢層に伸長性を付与する観点から、多官能イソシアネートはジイソシアネートであることが望ましい。そのようなジイソシアネートとして、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）

10

20

30

40

50

)などの脂肪族ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、*trans*, *trans*-、*trans*, *cis*-、及び*cis*, *cis*-ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート及びこれらの混合物(水添MDI)などの脂環式ジイソシアネート；2, 4'-トリレンジイソシアネート及び2, 6'-トリレンジイソシアネート、並びにこれらトリレンジイソシアネートの異性体混合物(TDI)、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート及び2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、並びにこれらジフェニルメタンジイソシアネートの異性体混合物(MDI)などの芳香族ジイソシアネート；1, 3-若しくは1, 4-キシリレンジイソシアネート又はその混合物(XDI)、1, 3-若しくは1, 4-テトラメチルキシリレンジイソシアネート又はその混合物(TMXDI)などの芳香脂肪族ジイソシアネートが挙げられる。

10

【0023】

ポリオールとポリイソシアネートとの当量比は、一般に、ポリオール1当量に対して、ポリイソシアネートが約0.6当量以上、約0.7当量以上、約2当量以下、又は約1.2当量以下であってもよい。

【0024】

触媒としてウレタン樹脂形成に一般に使用されるもの、例えばジ-*n*-ブチルスズジラウレート、ナフテン酸亜鉛、オクテン酸亜鉛、トリエチレンジアミンなどを用いることができる。触媒の使用量は、一般に2液型ウレタン樹脂組成物100質量部を基準として、約0.005質量部以上、又は約0.01質量部以上、約0.5質量部以下又は約0.2質量部以下であってもよい。

20

【0025】

バインダーはセルロースエステルをさらに含んでもよい。セルロースエステルをバインダーに含有させることで、乾燥過程でのバインダーの粘度を上げ、表面流動性を下げることができるため、樹脂ビーズを含むバインダー前駆体を均一に塗布することが可能になる。セルロースエステルとして、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセートブチレートなどが挙げられる。

【0026】

セルロースエステルの数平均分子量は、溶剤への溶解性を考慮して、一般に約12000以上、約16000以上又は約20000以上、約110000以下、約100000以下又は約90000以下としてよい。セルロースエステルの数平均分子量は標準ポリスチレンを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により決定される。

30

【0027】

セルロースエステルのガラス転移温度(T_g)は、使用温度での形状維持性を考慮して、一般に約85以上、約96以上又は約101以上、約190以下、約180以下又は約160以下としてよい。セルロースエステルのガラス転移温度は示差走査熱量測定(DSC)を用いて決定される。

【0028】

いくつかの実施態様では、セルロースエステルは、バインダー100質量部を基準として、約5質量部以上、約10質量部以上又は約15質量部以上、約35質量部以下、約30質量部以下又は約25質量部以下の量でバインダーに含まれてもよい。セルロースエステルの配合量を上記範囲とすることで、樹脂ビーズを低光沢層により均一に分散させて均一な低光沢外観をフィルムに付与することができる。

40

【0029】

低光沢層は樹脂ビーズを含む。樹脂ビーズとして、様々な樹脂ビーズを使用することができる。樹脂ビーズは、フィルム表面にビーズの存在による微細な凹凸を形成し、フィルム表面に低光沢構造を形成することができる。

【0030】

一実施態様では、樹脂ビーズはウレタン樹脂ビーズである。ウレタン樹脂ビーズは樹脂を含むバインダー、特にウレタン樹脂を含むバインダーとの親和性が良いため、バインダ

50

ーとの密着性が高い。その結果、フィルムを伸長又は変形した場合にバインダーからのウレタン樹脂ビーズの脱離を抑制することができる。ウレタン樹脂ビーズとして、懸濁重合、シード重合、乳化重合などにより得られる架橋ポリウレタン微粒子を用いることができる。ウレタン樹脂ビーズは柔軟性、強靭性、耐擦傷性などに優れしており、これらの特性を低光沢層に付与することができる。

【0031】

樹脂ビーズの平均粒径は約 4 μm 以上、約 20 μm 以下であることが好ましい。いくつかの実施態様では、樹脂ビーズの平均粒径は、約 6 μm 以上、又は約 10 μm 以上であつてもよく、約 10 μm 以下、又は約 15 μm 以下であつてもよい。樹脂ビーズの平均粒径が約 4 μm 未満の場合は、光の散乱によるフィルム表面の白化を生じやすくなる。樹脂ビーズの平均粒径が約 20 μm を超えると、光沢が生じやすくなり、低光沢性が得られにくくなる。上記範囲の平均粒径を有する樹脂ビーズは、低光沢層に入射した光を適度に散乱することで、低光沢層に明度の低い、すなわち白みの少ない低光沢性を付与することができる。樹脂ビーズの平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて測定される累積体積 50 % 粒子径である。

【0032】

いくつかの実施態様では、樹脂ビーズは、低光沢層において、バインダー 100 質量部を基準として約 70 質量部以上、約 80 質量部以上、又は約 100 質量部以上、約 240 質量部以下、約 230 質量部以下、又は約 200 質量部以下の量で含まれてもよい。樹脂ビーズの配合量が約 70 質量部未満であると、低光沢性が得られにくく、約 240 質量部を超えると、白化しやすくなる。樹脂ビーズの配合量を上記範囲とすることで、幅広い視角、例えば 20 度～85 度にわたって低光沢を示す低光沢層を得ることができる。

【0033】

低光沢層は、ナノシリカ粒子をさらに含んでもよい。ナノシリカ粒子がバインダー中に存在することで、樹脂ビーズのみではフィルムを延伸した場合に生じやすい低光沢性の変化を抑制し、フィルムの白化を効果的に防止することができる。

【0034】

ナノシリカ粒子として、例えば水ガラス（ケイ酸ナトリウム溶液）を出発原料として得られるシリカゾルを使用することができる。ナノシリカ粒子は、シラン、アルコール、アミン、カルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、チタネートなどの表面処理剤を用いてその表面が改質されていてもよい。

【0035】

いくつかの実施態様では、ナノシリカ粒子の平均粒径は約 10 nm 以上、約 20 nm 以上、又は約 30 nm 以上、約 100 nm 以下、約 75 nm 以下、又は約 45 nm 以下である。このように、微小なサイズのナノシリカ粒子を使用することで、ナノシリカ粒子を低光沢層中に高度に分散させることができる。フィルムを伸長した場合にも、微小なナノシリカ粒子は延伸部に分散して残留するので、低光沢性の消失が抑えられ、フィルムの白化を効果的に防止することができる。樹脂ビーズに隣接して存在するナノシリカ粒子が、樹脂ビーズ、特にウレタン樹脂ビーズとバインダー間のある種の物理的架橋点として働く可能性もある。このような物理的架橋点として作用しうるナノシリカ粒子の存在により、フィルムを伸長した際の樹脂ビーズの脱落が抑制され、フィルムの白化を効果的に防止することができる。ナノシリカ粒子の平均粒径は、 BET 法を用いて測定される比表面積からの換算値である。

【0036】

いくつかの実施態様では、ナノシリカ粒子は、低光沢層において、バインダー 100 質量部を基準として約 5 質量部以上、約 10 質量部以上、又は約 20 質量部以上、約 120 質量部以下、約 110 質量部以下、又は約 100 質量部以下の量で含まれてよい。ナノシリカ粒子の配合量を上記範囲とすることで、低光沢層の光沢性をより低下させることができる。ナノシリカ粒子の配合量を上記範囲とすることで、フィルムの伸長時にも低光沢の外観を維持し、例えば 150 % 伸長時に、明度の上昇すなわち白化を防止又は抑制するこ

10

20

30

40

50

ともできる。ナノシリカ粒子の配合量を上記範囲とすることで低光沢層に優れた耐擦傷性を付与することもできる。

【0037】

低光沢層は、イソシアネート又は水酸基と反応可能な官能基を有するシリコーン変性ポリマーをさらに含んでもよい。低光沢の表面に指脂が付着するとその痕跡は容易に観察される。イソシアネート又は水酸基と反応可能な官能基を有するシリコーン変性ポリマーを低光沢層に含ませることで、低光沢層の耐指紋性を高めることができる。シリコーン変性ポリマーは、低光沢層の摩擦係数を低下させて滑りによる耐擦傷性を低光沢層に付与することもできる。シリコーン変性ポリマーのイソシアネート又は水酸基が、バインダーに含まれるウレタン樹脂又はウレタン樹脂ビーズの水酸基又はイソシアネート基と反応して、シリコーン変性ポリマーがウレタン樹脂又はウレタン樹脂ビーズに結合していくてもよい。この実施態様ではシリコーン変性ポリマーの低光沢層からのブリードアウトを防止又は抑制することができる。

10

【0038】

イソシアネート又は水酸基と反応可能な官能基を有するシリコーン変性ポリマーとして、ポリエーテル変性シリコーン、ポリエステル変性シリコーン、アラルキル変性シリコーン、アクリル変性シリコーン、シリコーン変性ポリアクリレート、ウレタン変性シリコーンなどのシリコーン変性ポリマーを使用することができる。シリコーン変性ポリマーのイソシアネート又は水酸基と反応可能な官能基として、水酸基、活性水素を有するアミノ基、イソシアネート基、エポキシ基、酸無水物基などが挙げられる。耐指紋性に特に優れることから、シリコーン変性ポリマーは、シリコーン変性ポリアクリレートであることが有利である。シリコーン変性ポリマーは、イソシアネート又は水酸基との反応性が高い水酸基又はイソシアネート基、特に水酸基を有することが望ましい。

20

【0039】

いくつかの実施態様では、イソシアネート又は水酸基と反応可能な官能基を有するシリコーン変性ポリマー、例えばシリコーン変性ポリアクリレートは、低光沢層において、バインダー100質量部を基準として約0.1質量部以上、約0.5質量部以上、又は約1.0質量部以上、約1.5質量部以下、約1.2質量部以下、又は約1.0質量部以下の量で含まれてよい。シリコーン変性ポリマーの配合量を上記範囲とすることで、低光沢層の耐指紋性及び/又は耐擦傷性をより高めることができる。

30

【0040】

低光沢層は、その他の任意成分として、樹脂ビーズ及びナノシリカ粒子以外のフィラー、紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤、分散剤、可塑剤、フロー向上剤、レベリング剤などの添加剤を含んでもよい。これらの添加剤の個々の及び合計の配合量は、低光沢層に必要な特性を損なわない範囲で決定することができる。

【0041】

一実施態様では、低光沢層は、低光沢外観を損なわない範囲で、平均粒径約30μm超、約1000μm未満のフレーク状フィラーを含む。フレーク状フィラーとして、例えば、膨張性黒鉛、アルミニウム箔粉末顔料、ガラスフレーク粉末顔料、樹脂フィルム箔粉末顔料などが挙げられる。フレーク状フィラーの平均粒径はレーザー回折式粒度分布測定装置を用いて測定される累積体積50%粒子径である。フレーク状フィラーの厚みは0.5μm~30μmであってよい。フレーク状フィラーのアスペクト比は1.0~2000であってよい。

40

【0042】

低光沢層は、樹脂組成物を含むバインダー前駆体と、4μm以上、20μm以下の平均粒径を有する樹脂ビーズと、任意にナノシリカ粒子とを含む、表面コーティング組成物を用いて形成することができる。一実施態様では、樹脂組成物はウレタン樹脂組成物である。一実施態様では、樹脂ビーズはウレタン樹脂ビーズである。

【0043】

バインダー前駆体は、樹脂組成物に加えて、バインダーに関して上述したセルロースエ

50

ステルを含んでもよい。セルロースエステルは、表面コーティング組成物に速乾性、指触乾燥性、フロー性、又はレベリング性などを付与することができる。セルロースエステルを、表面コーティング組成物の粘度調整を目的として使用することもできる。

【0044】

表面コーティング組成物は、上述したイソシアネート又は水酸基と反応可能な官能基を有するシリコーン変性ポリマーをさらに含んでもよい。シリコーン変性ポリマーのイソシアネート又は水酸基は、ウレタン樹脂組成物又はウレタン樹脂ビーズの水酸基又はイソシアネート基と反応することで、シリコーン変性ポリマーをウレタン樹脂又はウレタン樹脂ビーズに結合させることができる。これにより、シリコーン変性ポリマーの低光沢層からのブリードアウトを防止又は抑制することができる。シリコーン変性ポリマーを用いる場合、反応性の観点からウレタン樹脂組成物は2液型ウレタン樹脂組成物であることが有利である。

10

【0045】

表面コーティング組成物の配合は低光沢層について説明したとおりである。セルロースエステル、樹脂ビーズ、ナノシリカ粒子、及びイソシアネート又は水酸基と反応可能な官能基を有するシリコーン変性ポリマーの配合量は、基準としてバインダー100質量部をバインダー前駆体100質量部に読み替えて適用される。

【0046】

表面コーティング組成物は、作業性、塗工性などを改善するために、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトンなどのケトン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(1-メトキシ-2-プロピルアセテート)、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエーテルなどの溶剤をさらに含んでもよい。表面コーティング組成物中の溶剤の配合量は、一般にバインダー前駆体100質量部を基準として、約20質量部以上、又は約30質量部以上、約60質量部以下又は約50質量部以下である。

20

【0047】

表面コーティング組成物の粘度は、一般に約20mPa·s以上、約50mPa·s以上、又は約100mPa·s以上、約1000mPa·s以下、約800mPa·s以下、又は約600mPa·s以下である。表面コーティング組成物の粘度はB型粘度計を用い、適当なスピンドルを選択して回転数60rpmで測定される。

30

【0048】

低光沢層は、表面コーティング組成物を、ナイフコート、バーコート、ブレードコート、ドクターコート、ロールコート、キャストコートなどによって基材上にコーティングし、必要に応じて約80～150に加熱して乾燥及び/又は硬化することによって形成することができる。

【0049】

低光沢層の厚みは、例えば約3μm以上、約5μm以上、又は約10μm以上、約50μm以下、約30μm以下、又は約20μm以下とすることができます。本開示における低光沢層の厚みとは、最も厚い部分の厚み、すなわち最大厚みを意味する。

40

【0050】

いくつかの実施態様では、低光沢層は透明又は半透明である。これらの実施態様において、低光沢層の波長範囲400～700nmにおける全光線透過率は、約80%以上、約85%以上、又は約90%以上であってもよい。これらの実施態様では基材に付与された印刷などの装飾を、低光沢層を通して視認することができる。

【0051】

印刷パターンは、低光沢層の上に光沢領域を設けて、低光沢層の光沢度との差による視認可能なテクスチャをフィルムに付与するために使用される。印刷パターンは、インクジェット印刷、グラビア印刷、静電印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷などの印刷技術

50

を用いることにより低光沢層の上に形成することができる。

【0052】

印刷インクとして、溶剤系インク、水系インク又はUV硬化型インクを用いることができる。印刷インクは透明、半透明、又は不透明であってよく、無色又は有色であってよい。

【0053】

印刷パターンの厚みは様々であってよく、一般に溶剤系インクを用いた場合は、約1μm以上、又は約2μm以上、約10μm以下、又は約5μm以下とすることができる。UV硬化型インクを用いた場合は、約1μm以上、又は約5μm以上、約50μm以下、又は約30μm以下とすることができる。本開示における印刷パターンの厚みとは、最も厚い部分の厚み、すなわち最大厚みを意味する。

10

【0054】

印刷パターンは連続であってもよく、不連続であってもよい。印刷パターンは、フィルムの全面に対応するように配置されていてもよく、一部又は複数の部分に対応するように配置されていてもよい。印刷パターンとしては、例えば、木目、石目、ロゴ、絵柄、文字、記号などが挙げられる。

【0055】

一実施態様では印刷パターンはインクジェット印刷パターンである。インクジェット印刷は、短納期のオンデマンド製造を可能にする。

【0056】

一実施態様では印刷インクはUV硬化型インクであり、有利にはインクジェット印刷により印刷される。UV硬化型インクは、高低差が大きく滑らかな表面を有する印刷パターンを形成することができ、低光沢層の印刷パターンで被覆されていない領域と、印刷パターンの領域との表面光沢度の差を大きくして、テクスチャをより鮮明に視認可能なものとすることができる。

20

【0057】

UV硬化型インクとして、ラジカル重合型、カチオン重合型のいずれも使用することができる。UV硬化型インクとして、重合性モノマー及び/又は重合性オリゴマー、光重合開始剤、並びにその他の任意成分（光安定剤、重合禁止剤、UV吸収剤、消泡剤、防汚剤など）を含む無溶剤インクを有利に使用することができる。UV硬化型インクとして水系インク又は溶剤系インクを使用することもできる。

30

【0058】

一実施態様ではUV硬化型インクはラジカル重合型のアクリル系インクである。アクリル系インクを用いて形成された印刷パターンは、透明性、強度、耐候性などに優れており、例えば装飾フィルムを内装材として用いる場合に有利である。

【0059】

UV硬化型インクの粘度は、25において約5mPa·s以上、又は約15mPa·s以上、約60mPa·s以下、又は約50mPa·s以下とすることができます、インク射出時、例えば45において約1mPa·s以上、又は約5mPa·s以上、約20mPa·s以下、又は約15mPa·s以下とすることができます。UV硬化型インクの粘度を上記範囲とすることにより、インク液滴射出時のインク流動性を確保しつつインク液滴着弾時にインク液滴の形状を維持して、高低差の大きい印刷パターンを形成することができる。

40

【0060】

低光沢層の上に、UV硬化型インクをインクジェット印刷し、紫外線を照射して硬化することにより、印刷パターンを形成することができる。UV硬化型インクは、低光沢層の少なくとも一部を被覆するように印刷される。UV硬化型インクを繰り返し印刷して、印刷パターンの厚みを大きくしてもよい。

【0061】

フィルムは、基材として基材層をさらに含んでもよい。基材層は伸長可能であってよい。基材層として、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩

50

化ビニル・酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂、セルロース樹脂、及びフッ素樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の樹脂層を用いることができる。

【0062】

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

【0063】

一実施態様では、基材層は透明ポリ塩化ビニル樹脂層と、有色ポリ塩化ビニル樹脂層とを含む。この実施態様のフィルムでは、透明ポリ塩化ビニル樹脂層により有色ポリ塩化ビニル樹脂層が支持又は保護されて、フィルムの装飾性に耐久性を付与することができる。この実施態様のフィルムは、例えば建造物又は車両の内装材又は外装材に貼り付ける用途に好適に使用することができる。

10

【0064】

基材層の厚みは、例えば約25μm以上、約50μm以上、又は約80μm以上、約5mm以下、約1mm以下、又は約0.5mm以下とすることができます。

【0065】

いくつかの実施態様において、基材層の引張伸長率は、約10%以上、約20%以上、又は約30%以上、約40%以下、約35%以下、又は約30%以下である。基材層の引張伸長率は、幅25mm、長さ150mmのサンプルを用意し、引張試験機を用いて、温度20、引張速度300mm/分、チャック間隔100mmでサンプルを破断するまで伸長したときの、[破断時のチャック間隔(mm) - 伸長前のチャック間隔(mm)] (= 100mm) / 伸長前のチャック間隔(mm) (= 100mm) × 100(%)で計算される値である。

20

【0066】

基材層は、表面層とは反対側に接着層を有してもよい。接着層として、一般に使用されるアクリル系、ポリオレフィン系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ゴム系などの、溶剤型、エマルジョン型、感圧型、感熱型、熱硬化型又は紫外線硬化型の接着剤を使用することができます。接着層の厚さは、一般に、約5μm以上、約10μm以上、又は約20μm以上、約100μm以下、約80μm以下、又は約50μm以下とすることができます。

30

【0067】

接着層の表面にライナーが付与されていてもよい。ライナーとして、例えば、紙；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、酢酸セルロースなどのプラスチック材料；このようなプラスチック材料で被覆された紙などを挙げることができる。これらのライナーは、シリコーンなどにより剥離処理した表面を有してもよい。ライナーの厚さは、一般に、約5μm以上、約15μm以上又は約25μm以上、約500μm以下、約300μm以下又は約250μm以下である。

【0068】

一実施態様では、低光沢層の印刷パターンで被覆されていない領域の表面光沢度は、測定角を60度としたときに約1.5GU以下であり、マット外観を示す。いくつかの実施態様では、低光沢層の印刷パターンで被覆されていない領域の表面光沢度は、60度で約0.7GU以下、約0.5GU以下、又は約0.3GU以下である。

40

【0069】

一実施態様では、印刷パターンの領域の表面光沢度は、上記低光沢層の印刷パターンで被覆されていない領域の表面光沢度よりも高い。いくつかの実施態様では、印刷パターンの領域の表面光沢度は、測定角を60度としたときに、約1.9GU以上、約4GU以上、約7GU以上、又は約10GU以上である。

【0070】

一実施態様では、印刷パターンの領域の表面光沢度と、低光沢層の印刷パターンで被覆されていない領域の表面光沢度との比は、測定角を60度としたときに、約5以上、約1

50

0以上、又は約15以上である。

【0071】

一実施態様では、低光沢層の印刷パターンで被覆されていない領域の表面光沢度は、20度で約0.2GU以下、60度で約0.7GU以下、85度で約5.0GU以下である。いくつかの実施態様では、低光沢層の印刷パターンで被覆されていない領域の表面光沢度は、20度で約0.2GU以下、60度で約0.5GU以下、85度で約4.5GU以下であるか、20度で約0.1GU以下、60度で約0.3GU以下、85度で約4.0GU以下である。低光沢層の印刷パターンで被覆されていない領域の表面光沢度が上記範囲の組み合わせであることにより、フィルムに様々な角度で入射する光の反射を抑制し、幅広い視角からフィルムの装飾を認識することができる。

10

【0072】

いくつかの実施態様では、低光沢層の印刷パターンで被覆されていない領域の明度 L^* は、分光測色計を用いて光源D65/10度、正反射処理SCI、UV反射0%にて測定したときに、約23以下、約22.5以下、又は約22.0以下である。

【0073】

いくつかの実施態様では、低光沢層の印刷パターンで被覆されていない領域の伸長前の明度を L^*_1 、150%伸長後の明度を L^*_2 、明度差を $L^* = L^*_2 - L^*_1$ としたときに、明度差 L^* が約3以下、約2.5以下、又は約2.0以下である。この実施態様では、フィルムを伸長したときの白化が抑制されている。そのため、フィルムを曲げたり伸ばしたりして表面に適用したときに、屈曲部又は伸長部においてもフィルムの装飾性を維持することができる。

20

【0074】

本開示のフィルムの用途は特に限定されない。例えば、本開示のフィルムは、ビル、マンション、住宅等の建造物の壁、階段、天井、柱、仕切り等の内装材、又は外壁等の外装材として使用できる。また、鉄道車両、船舶、飛行機、二輪、四輪を含む自動車等の各種車両の内装材又は外装材として使用できる。さらに、道路標識、看板、家具、電化製品等あらゆる物品の表装材として使用することも可能である。

【実施例】

【0075】

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

30

【0076】

本実施例で使用した材料、試薬等を表1に示す。

【0077】

40

50

【表1】

表1

名称又は略称	説明	供給元
Art pearl CE-800T	ウレタン樹脂ビーズ、平均粒径 6 μm	根上工業株式会社 (日本国石川県能美市)
MIBK ST L	ナノシリカ粒子、平均粒径 40 ~ 50 nm、30質量%メチルイソブチルケトン (MIBK) 分散液	日産化学工業株式会社 (日本国東京都千代田区)
T 5652	ポリカーボネートジオール、OH値 5.1 ~ 6.1 mg KOH/g、粘度 7000 ~ 16000 mPa·s (50°C)	旭化成株式会社 (日本国東京都千代田区)
CAB-381-20	セルロースアセテートブチレート	Eastman Chemical Company (米国テネシー州キングスポート)
SILCLEAN 3700	水酸基含有シリコーン変性ポリマー	ビックケミー・ジャパン株式会社 (日本国東京都新宿区)
D 110N	キシリレンジイソシアネート	三井化学株式会社 (日本国東京都港区)
1-メトキシ-2-プロピルアセテート	溶剤	Sigma-Aldrich Co. LLC (米国ミズーリ州セントルイス)
透明樹脂基材 1	0.08 mm 厚透明ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニル/エステル系可塑剤/有機系安定剤 (アクリル樹脂、ステアリン酸亜鉛等) = 72/16/12 (質量比)	スリーエムジャパン株式会社 (日本国東京都品川区)
着色樹脂基材 1	0.08 mm 厚黒色ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニル/エステル系可塑剤/有機系安定剤、顔料等 (アクリル樹脂、ステアリン酸亜鉛等) = 72/16/12 (質量比)	スリーエムジャパン株式会社 (日本国東京都品川区)

【0078】

低光沢層コーティング組成物の調製

15.0 g の Art pearl CE-800T、8.4 g の T 5652、15.0 g の MIBK ST L、2.1 g の CAB-381-20、2.52 g の D 110N、及び 1.2 g の SILCLEAN 3700 を混合した。混合物に 59.5 g の 1-メトキシ-2-プロピルアセテートを添加して固形分を 32.51 質量% に調製した後、自公転型遠心攪拌機 THINKY AR-250 (株式会社シンキー、日本国東京都千代田区) を用いて 3.5 分間攪拌して低光沢層コーティング組成物を得た。

【0079】

低光沢層の形成

低光沢層コーティング組成物を透明樹脂基材 1 上にナイフコーティング用いギャップを 40 μm として塗布し、温度 65 のオーブンに 1.5 分間置いて溶剤をコーティング層から除去し、その後温度 120 のオーブンに 5 分間置いて熱硬化させて、乾燥厚み約 12 μm の低光沢層を形成した。

【0080】

積層及びエンボス加工

基材層の上に低光沢層が形成されたフィルムに、着色樹脂基材 1 を積層し、加熱加工ロールによりライン速度 7 m / 分、ニップ圧力 0.2 MPa、温度 60 の条件で梨地エンボスロール (均一なマット) 又はアッシュ柄エンボスロール (木目) を押圧した。

【0081】

インクジェット印刷

エンボス加工したフィルムの低光沢層の上に以下の表 2 の記載の条件で印刷した。

10

20

30

40

50

【0082】

【表2】

表2

プリンタ	U J F - 3 0 4 2 F X (株式会社ミマキエンジニアリング、日本国長野県東御市)
UV硬化型インクジェットインク	CMY KWインク : L U S - 2 0 0 (株式会社ミマキエンジニアリング、日本国長野県東御市) 透明インク : L H - 1 0 0 クリア (株式会社ミマキエンジニアリング、日本国長野県東御市)
印刷条件	7 2 0 × 6 0 0 d p i 、 1 6 パス、一方向印刷、UV レベル高 レイダウン CMY KWインク : 1 0 0 %、透明インク : 1 0 0 %
インク L / M / S ドロップモード	3 / 2 / 1
印刷層数	1
印刷画像	木目テクスチャパターン (0 ~ 1 0 0 %のグレースケールで 木目を表現) CMY KWバー (レイダウン各色 1 0 0 %) 透明インクバー (グレースケールにてレイダウン 1 0 0 %)
備考	印刷画像を透明インク又はCMY KWインクのいずれかで 印刷した。

10

20

【0083】

例1、比較例1～3並びに参考例1及び1a～1e

例1、比較例1～3並びに参考例1及び1a～1eのフィルムを作製した。低光沢層及びインクジェット印刷パターン種類とその有無、並びにエンボス加工の種類を表3に記載する。参考例1～参考例1eでは、低光沢層全面を印刷で被覆した。

【0084】

【表3】

表3

	低光沢層	エンボス加工	インクジェット印刷
例1	あり	梨地	木目テクスチャパターン印刷 (透明インク)
比較例1	あり	アッシュ柄	なし
比較例2	なし	アッシュ柄	なし
比較例3	なし	梨地	木目テクスチャパターン印刷 (透明インク)
参考例1	あり	梨地	透明インクバー (透明インク 100 %) 全面印刷
参考例1a	あり	梨地	CMY KWバー (ホワイト 100 %) 全面印刷
参考例1b	あり	梨地	CMY KWバー (ブラック 100 %) 全面印刷
参考例1c	あり	梨地	CMY KWバー (イエロー 100 %) 全面印刷
参考例1d	あり	梨地	CMY KWバー (マゼンタ 100 %) 全面印刷
参考例1e	あり	梨地	CMY KWバー (シアン 100 %) 全面印刷

30

40

【0085】

表面光沢度

例1、比較例1～3並びに参考例1及び1a～1eのフィルムの低光沢層について、携帯型光沢計BYKガードナー・マイクロ・トリ・グロス(ピックケミー・ジャパン株式会社、日本国東京都新宿区)を用いて、表面光沢度を測定角20度/60度/85度にて測定した。表面光沢度が60度で1.5GU以下である場合、実用的な低光沢条件を充たすと評価できる。また、測定角20度で0.2GU以下、60度で0.7GU以下、85度

50

で 5.0 GU 以下の 3 つを満たす場合、極めて良好な低光沢表面外観を示すと評価できる。

【0086】

テクスチャ視認性

例 1 及び比較例 1 ~ 3 のフィルムの表面層のテクスチャ視認性を目視で観察した。

【0087】

例 1 及び比較例 1 ~ 3 のフィルムの評価結果を表 4 に示す。また、図 2 に、左から順に、例 1、比較例 1、比較例 2 及び比較例 3 のフィルムの外観をそれぞれ写真で示す。

【0088】

【表 4】

表 4

	表面光沢度			テクスチャ 視認性
	20度	60度	85度	
例 1	0.0	0.9	3.2	視認できる
比較例 1	0.0	0.2	3.1	視認できない
比較例 2	0.6	7.8	22.5	視認できる
比較例 3	0.7	7.8	13.6	わずかに視認できる
参考例 1	0.3	3.4	7.3	—
参考例 1 a	0.8	3.7	4.8	—
参考例 1 b	0.3	3.4	5.8	—
参考例 1 c	0.1	1.9	4.9	—
参考例 1 d	0.3	4.2	7.0	—
参考例 1 e	0.4	4.8	9.1	—

10

20

30

40

【0089】

例 1 a ~ 例 1 e

表 2 の条件のうちインクを透明インクからホワイト (W) インク、ブラック (K) インク、イエロー (Y) インク、マゼンタ (M) インク又はシアン (C) インクに変更した以外は例 1 と同様の手順でフィルムを作製した。例 1 a ~ 1 e のフィルムの評価結果を表 5 に示す。

【0090】

【表 5】

表 5

	インク	表面光沢度			テクスチャ 視認性
		20度	60度	85度	
例 1 a	ホワイト	0.3	1.9	4.2	視認できる
例 1 b	ブラック	0.1	0.8	3.2	視認できる
例 1 c	イエロー	0.1	0.6	2.9	視認できる
例 1 d	マゼンタ	0.1	0.8	3.2	視認できる
例 1 e	シアン	0.1	0.9	3.6	視認できる

【0091】

本発明の様々な改良及び変更が本発明の範囲及び趣旨から逸脱することなく可能であることは当業者にとって自明である。

本発明の実施態様の一部を以下記載する。

【態様 1】

表面層を有するフィルムであって、

前記表面層が、

50

樹脂を含むバインダーと、4 μm以上、20 μm以下の平均粒径を有する樹脂ビーズとを含む低光沢層と、

前記低光沢層を部分的に被覆する印刷パターンとを含み、

前記低光沢層の前記印刷パターンで被覆されていない領域が、表面光沢度が60度で1.5 GU以下であるマット外観を示し、前記印刷パターンの領域の表面光沢度が、前記印刷パターンで被覆されていない領域の表面光沢度より高い、テクスチャ視認性を有する、フィルム。

〔態様2〕

前記印刷パターンがインクジェット印刷パターンである、態様1に記載のフィルム。

10

〔態様3〕

前記印刷パターンの領域の表面光沢度と、前記低光沢層の前記印刷パターンで被覆されていない領域の表面光沢度との比が、60度で5以上である、態様1又は2のいずれかに記載のフィルム。

〔態様4〕

前記低光沢層がナノシリカ粒子をさらに含む、態様1～3のいずれかに記載のフィルム。

〔態様5〕

前記ナノシリカ粒子の平均粒径が10 nm以上、100 nm以下である、態様4に記載のフィルム。

〔態様6〕

20

前記低光沢層が、前記バインダー100質量部を基準として、前記ナノシリカ粒子を5質量部以上、120質量部以下含む、態様4又は5のいずれかに記載のフィルム。

〔態様7〕

前記低光沢層が、前記バインダー100質量部を基準として、前記樹脂ビーズを70質量部以上、240質量部以下含む、態様1～6のいずれかに記載のフィルム。

〔態様8〕

前記バインダーがウレタン樹脂を含む、態様1～7のいずれかに記載のフィルム。

〔態様9〕

前記樹脂ビーズがウレタン樹脂ビーズである、態様1～8のいずれかに記載のフィルム。

〔態様10〕

30

前記低光沢層の前記印刷パターンで被覆されていない領域の表面光沢度が、60度で0.7 GU以下である、態様1～9のいずれかに記載のフィルム。

〔態様11〕

前記バインダーがセルロースエスチルをさらに含む、態様1～10のいずれかに記載のフィルム。

〔態様12〕

前記ウレタン樹脂が2液型ウレタン樹脂組成物の硬化物を含む、態様8に記載のフィルム。

〔態様13〕

基材層をさらに含む、態様1～12のいずれかに記載のフィルム。

〔態様14〕

40

前記基材層が、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニル-酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂、セルロース樹脂、及びフッ素樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の樹脂層を含む、態様13に記載のフィルム。

〔態様15〕

建造物又は車両の内装材又は外装材である、態様1～14のいずれかに記載のフィルム。

【符号の説明】

【0092】

100 フィルム

10 表面層

20 低光沢層

50

- 2 2 バインダー
- 2 4 樹脂ビーズ
- 2 6 ナノシリカ粒子
- 3 0 印刷パターン
- 4 0 基材層
- 5 0 接着層

【図面】

【図1】

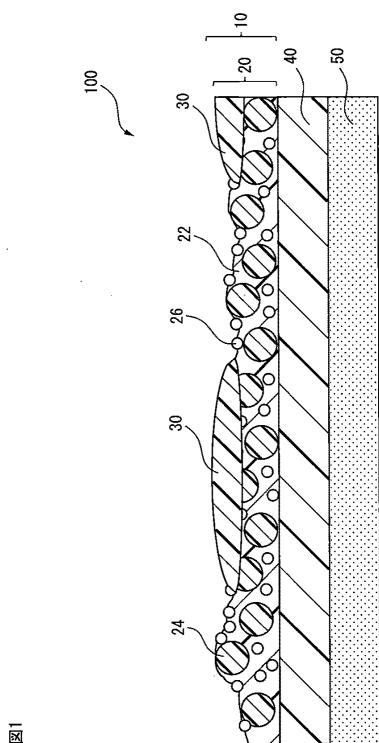
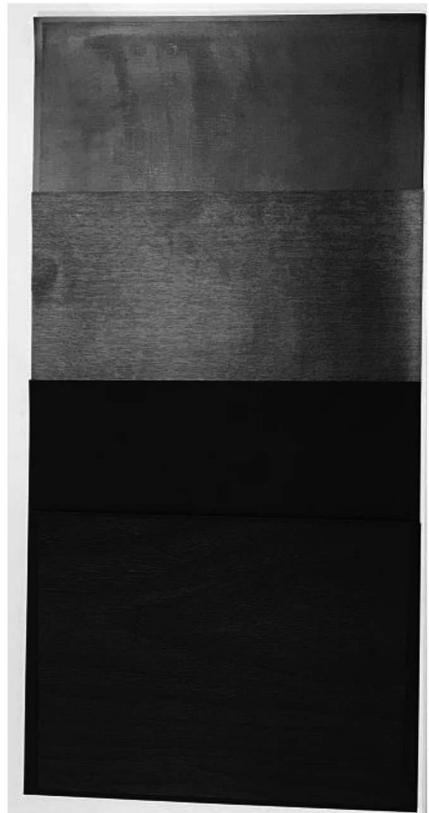


図1

【図2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(74)代理人 100202418
弁理士 河原 肇

(72)発明者 齊藤 公二
山形県東根市大字若木5500番地 スリーエム ジャパン プロダクツ株式会社内

(72)発明者 杉山 直大
神奈川県相模原市中央区南橋本3丁目8-8 スリーエム ジャパン株式会社内

(72)発明者 近藤 紳介
山形県東根市大字若木5500番地 スリーエム ジャパン プロダクツ株式会社内

審査官 青木 太一
(56)参考文献 特開2008-120031 (JP, A)
特開平08-027399 (JP, A)
特開2018-144359 (JP, A)
特開2017-185641 (JP, A)
国際公開第2017/204362 (WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , DB名)
B32B 1/00 - 43/00
C09D 1/00 - 10/00 ;
101/00 - 201/10