

(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8月6日(06.08.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/115227 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) C09D 167/04 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01) C09D 175/04 (2006.01)
B32B 27/40 (2006.01) C09D 183/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/051209
- (22) 国際出願日: 2015年1月19日(19.01.2015)
- (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 2014-016969 2014年1月31日(31.01.2014) 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: 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). 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). 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).

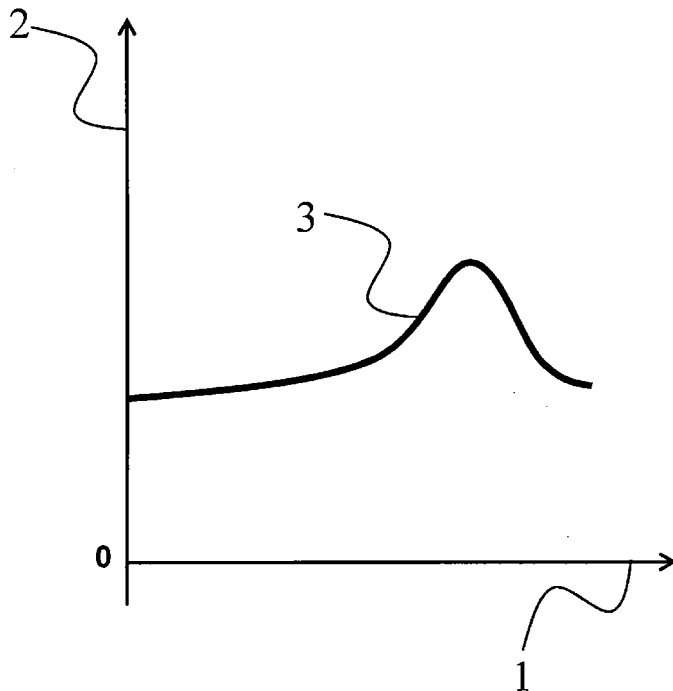
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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

[続葉有]

(54) Title: MULTILAYER FILM

(54) 発明の名称: 積層フィルム

【図1】



(57) Abstract: A multilayer film which has a surface layer on at least one surface of a supporting base, and which is characterized by satisfying the following condition 1 and condition 2. Condition 1: The logarithmic decrement of the surface layer at 25°C as determined by a rigid pendulum test is 0.1 or more. Condition 2: A resin contained in the surface layer contains the following (1)-(4). (1) a polycaprolactone segment (2) a urethane bond (3) a polysiloxane segment and/or a polydimethyl siloxane segment (4) a tricyclodecyl segment Provided is a multilayer film which achieves a good balance between moldability required for molding materials and scratch resistance due to self-healing properties, while having satisfactory adhesion durability and antifouling properties.

(57) 要約: 支持基材の少なくとも一方に、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: 剛体振り子試験法における、前記表面層の25°Cでの対数減衰率が0.1以上。条件2: 前記表面層に含まれる樹脂が以下の(1)から(4)を含む。(1) ポリカプロラクトンセグメント (2) ウレタン結合 (3) 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 (4) トリシクロデシルセグメント 成型材料に求められる成型性と自己修復性による耐擦傷性の両立に加えて、密着耐久性、防汚性を満足する積層フィルムを提供する。



ロシア (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, 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

技術分野

[0001] 本発明は、成型材料に求められる成型性と耐擦傷性の両立に加えて、密着耐久性と防汚性に優れた積層フィルムに関する。

背景技術

[0002] 加飾成型などの成型材料では、成型時の傷防止や成型後の物品使用過程での傷を防止するために表面硬化化層が設けられる。しかしながら表面硬化化層は、成型に追従する伸びが不足するため、成型時にクラックが発生したり、極端な場合にはフィルムが破断したり、表面硬化化層が剥離したりするために、一般的には成型後に表面硬化化層を形成したり、セミ硬化状態で成型した後、加熱や活性線照射などで完全硬化させるなどの手段が適用されている。しかしながら成型後の物品は3次元に加工されているため、後加工で表面硬化化層を設けるのは非常に困難であり、またセミ硬化状態で成型する場合には、成型条件によっては金型の汚れを誘発する場合がある。以上の点より成型に追従する耐擦傷性材料が囑望され、軽度の傷を自身の弾性回復範囲の変形によ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。

[0003] 一方で、スマートフォン筐体やタブレットPC筐体など、これらの成型体を表面材料として使う場合、長期使用時における耐久性が求められる。特に、空気中に存在する水分が成型材料内部に浸透し、成型材料の特に表面を攻撃するため、成型材料の表面が破壊、もしくは表面層の剥離が発生するという問題がある。このような問題に対し、表面硬化化層に耐久性を付与する技術として、特許文献3の材料が提案されている。また、基材への密着強度と耐久性を両立した層を形成する技術として、特許文献4の材料が提案されている。

[0004] さらに、防汚性の一面として、一般的な軟質樹脂からなるシートが、ジー

ンズや衣料または染料を含有する天然皮革、合成皮革が接すると表面にこれらの染料が移行する問題があり、これに対する耐性（以降、これを耐染料移行性という）を付与する方法として、特許文献5の材料が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2011／136042号

特許文献2：特許第3926461号公報

特許文献3：特開2013－166889号公報

特許文献4：特開2012－233079号公報

特許文献5：特開2008－62408号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[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、成型性と自己修復性は認められるものの、密着耐久性や防汚性はハードコート材料に比べて大幅に劣るものであった。

[0007] また、前述の特許文献3の技術について、本発明者らが確認したところ、密着耐久性の効果はある程度認められたものの、成型性や自己修復性を示すものではなかった。また、前述の特許文献1および2の技術と組み合わせることが不可能であり、自己修復性と両立するものではなかった。

[0008] さらに、前述の特許文献4の技術については、密着耐久性については有効であったが、成型性や自己修復性を示すものではなく、また、前述の特許文献1から3の技術と組み合わせることは不可能であった。

[0009] また、前述の特許文献5に記載の手法は耐染料移行性については有効であったが、成型性や自己修復性を示すものでなく、また前述の特許文献1から4の技術と組み合わせることが不可能であり、自己修復性と両立しないことがわかった。

[0010] そこで、本発明が解決しようとする課題は、成型材料に求められる成型性と自己修復性による耐擦傷性の両立に加えて、密着耐久性、防汚性を満足す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

[0011] 上記課題を解決するために本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、以下の発明を完成させた。すなわち、本発明は以下の通りである。

<1> 支持基材の少なくとも一方に、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。

[0012] 条件1：剛体振り子試験法における、前記表面層の25℃での対数減衰率が0.1以上。

[0013] 条件2：前記表面層に含まれる樹脂が以下の(1)から(4)を含む。

[0014] (1) ポリカプロラクトンセグメント

(2) ウレタン結合

(3) 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

(4) トリシクロデシルセグメント

<2> 前記積層フィルムにおいて、以下の条件3を満たすことを特徴とする、前記<1>に記載の積層フィルム。

[0015] 条件3：延伸－煮沸密着試験法における、前記表面層の密着指数が3以上。

<3> 前記積層フィルムにおいて、以下の条件4を満たすことを特徴とする、前記<1>または<2>に記載の積層フィルム。

[0016] 条件4：剛体振り子試験法における、前記表面層の100℃での相対貯蔵弾性率が、25℃での相対貯蔵弾性率より高い。

<4> 前記積層フィルムにおいて、以下の条件5から条件7を満たすことを特徴とする、前記<1>から<3>のいずれかに記載の積層フィルム。

[0017] 条件5：動的粘弾性法における、前記表面層の25℃での貯蔵弾性率が10MPa以上1,000MPa以下。

[0018] 条件 6 : 動的粘弾性法における、前記表面層の 100℃での貯蔵弾性率が、25℃での貯蔵弾性率より高い。

[0019] 条件 7 : 動的粘弾性法における、前記表面層の 25℃での損失正接が 0.15 以上。

<5> 前記積層フィルムにおいて、以下の条件 8 を満たすことを特徴とする、前記<1>から<4>のいずれかに記載の積層フィルム。

[0020] 条件 8 : 引張試験法における、前記表面層の 23℃でのクラック伸度が 20%以上。

<6> 前記積層フィルムにおいて、表面層を形成する支持基材が以下の条件 9 を満たすことを特徴とする、前記<1>から<5>のいずれかに記載の積層フィルム。

[0021] 条件 9 : 支持基材の膨潤度指数が 0.01 以上。

<7> 前記積層フィルムにおいて、以下の条件 10 を満たすことを特徴とする、前記<1>から<6>のいずれかに記載の積層フィルム。

[0022] 条件 10 : 前記表面層に含まれる樹脂が以下の (5) を含む。

[0023] (5) フッ素化合物セグメント

<8> 前記積層フィルムにおいて、以下の条件 11 を満たすことを特徴とする、前記<1>から<7>のいずれかに記載の積層フィルム。

[0024] 条件 11 : 前記表面層に含まれる樹脂が以下の (6) を含む。

[0025] (6) ポリカーボネートセグメント

発明の効果

[0026] 本発明によれば、成型性、自己修復性、密着耐久性、防汚性を満足する積層フィルムを得ることができる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]剛体振り子試験法で得られる対数減衰率データの一例である。

[図2]動的粘弾性法で得られる貯蔵弾性率データの一例である。

[図3]動的粘弾性法で得られる損失弾性率データの一例である。

[図4]動的粘弾性法で得られる損失正接データの一例である。

発明を実施するための形態

[0028] 本発明の実施形態を説明する前に、従来技術の問題点、すなわち成型性、自己修復性、密着耐久性と防汚性の両立について、本発明者の視点で考察する。

[0029] 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、密着耐久性と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を下げることにより、自己修復性や成型性を得ている。しかし、副作用的効果として、空気中の水分が塗膜へ浸透する量が多くなり、長期使用条件下においては塗膜の破壊、もしくは塗膜が基材から剥離するなど、密着耐久性は十分ではなかった。

[0030] また、特許文献3～5の技術は、材料表面の架橋密度を高め、空気中の水分の浸透量もしくは染料の浸透を防ぐため、優れた密着耐久性や耐染料移行性を示す一方で、成型性や自己修復性は示さない。さらに特許文献1や2の材料に特許文献3や4の材料を組み合わせても、自己修復性と成型性および密着耐久性や防汚性がトレードオフの関係になるため、両立することができない。さらに、特許文献4の技術では材料の強度に劣るため、成型材料に求められる耐擦傷性は不十分である。

[0031] そこで、本発明者らは成型材料に求められる成型性と自己修復性による耐擦傷性の検討を進める上で、表面層の力学的特性として粘弾性特性、すなわち弾性的性質を示す貯蔵弾性率と、粘性的性質を示す損失弾性率、損失弾性率を貯蔵弾性率で除した損失正接に着目した。また、損失正接と同等の意味を持つ、対数減衰率にも着目した。

[0032] 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、耐擦傷性が不十分となってしまう。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、耐擦傷性に優れる。

[0033] また、貯蔵弾性率を一定の範囲にすることで、前述の損失正接の効果がさらに高まるため、前記表面層の貯蔵弾性率と損失正接を特定の範囲にすると、前記表面層の成型性と自己修復性が向上し好ましい。

[0034] 具体的には、剛体振り子試験法における表面層の対数減衰率を特定の範囲にすること、および／または動的粘弾性法における表面層の貯蔵弾性率と損失正接を特定の範囲にすることが好ましい。

[0035] さらに、積層フィルムの表面層の自己修復性に対し、表面層の粘弾性挙動の温度依存性に着目した理由は、ある温度における貯蔵弾性率よりも高温での貯蔵弾性率が高い自己修復材料において、加熱による表面層の貯蔵弾性率の上昇に伴い、自己修復性が向上することを発見したことに基づく。

[0036] 本発明者らが上記現象の解析を進めたところ、表面層に擦傷が発生すると、その変位に伴い発生した残留応力と貯蔵弾性率に相関があることを見出した。すなわち、表面層の貯蔵弾性率が上昇すると、表面層内部の弾性力が擦傷に伴う残留応力を解放する力となり、結果として擦傷が修復することが判明した。

[0037] この性質の利用を実使用状況で想定した場合、本発明の積層フィルムはスマートフォンなどの成型材料として好適に用いられるため、スマートフォンなどの各種電子機器が内部で発生する熱を筐体表面から放熱することに起因して、表面温度が上昇した際、自己修復材料も連動して温度が上昇し、室温で発生した擦傷が修復するため、自己修復性が向上することが期待される。

[0038] 具体的には、剛体振り子試験法における表面層の100℃での相対貯蔵弾性率が、25℃での相対貯蔵弾性率より高いことが好ましい。また、動的粘弾性法における、表面層の100℃での貯蔵弾性率が25℃での貯蔵弾性率より高いことが好ましい。

[0039] さらに、本発明者らは密着耐久性を解析するにあたり、表面層に浸入する空気中の水分に着目した。特に長期使用条件下において、浸入した水分が表面層－支持基材界面まで到達し、界面を破壊することが原因となって、表面層が支持基材から剥離することを見出した。特に、自己修復材料では表面層の架橋密度を下げているため、表面層に侵入する水分が多かったとみられる。

[0040] 表面層－支持基材界面の破壊を防ぐ方法の検討を進めたが、当初、表面層中の架橋構造の密度を上げたところ密着耐久性は向上したが、前述の通り成型性や自己修復性と両立しなかった。

[0041] そこで、成型性と自己修復性、および密着耐久性を両立する方法を検討したところ、表面層に含まれる樹脂への疎水性セグメントの導入が有効であることを見出した。

[0042] 表面層に含まれる樹脂が疎水性セグメントを含むと、表面層に浸入する空気中の水分が減少する。また、浸入した水分に着目すると、表面層表面から表面層－支持基材界面に到達するまで疎水セグメントに繰返し接触するため、界面に到達する水分量はさらに減少する。したがって、浸入した水分を原因とする表面層－支持基材界面の破壊を抑制することができ、結果として密着耐久性を向上することが可能となる。

[0043] また、前記効果について検証を重ねたところ、特に、脂環構造に由来する疎水性セグメントの導入が有効であることを見出した。脂環構造は立体的な構造を有するため、鎖状構造に由来するセグメントよりも相対的に運動性が低い。そのため、成型時や外部からの負荷により表面層が変形を受ける場合においても、表面層中の疎水性セグメントの分布状態に粗密が発生することを抑制できるため、密着耐久性の低下を防ぐことが可能となる。なお、この効果は表面層の架橋構造密度を変化させるものではないため、脂環構造により成型性や自己修復性が低下しにくい。

[0044] 具体的には、前記表面層に含まれる樹脂がトリシクロデシルセグメントを含むことが好ましい。

- [0045] さらに、本発明者らは染料移行性の解析にあたり、染料の移行プロセスに着目した。すると、表面層への染料移行性に関しては、染料が浸入するプロセス、染料が定着するプロセス、それぞれの切り分けが重要であることを見出した。
- [0046] まず、染料が浸入するプロセスについて、染料の浸入においては水が媒介となるため、表面層への水の浸入を防ぐことで、染料の浸入を抑制することが可能である。染料の浸入を抑制することで、後述の染料の定着が起こる機会を減らすことが可能であり、結果として耐染料移行性を向上させることができる。このような方法として、前述の表面層に含まれる樹脂へ疎水性セグメント、特に脂環構造に由来する疎水性セグメントを導入することが有効である。
- [0047] 具体的には、染料の浸入に対しては前記表面層に含まれる樹脂がトリシクロデシルセグメントを含むことが好ましい。
- [0048] 次に、染料が定着するプロセスについて、表面層に含まれる樹脂と染料の親和性が高いと、染料の定着する確率が高くなる。したがって、表面層に含まれる樹脂と染料の親和性を下げることで、染料の定着を抑制することが可能となり、結果として耐染料移行性を向上させることができる。このような方法として、前述の表面層に含まれる樹脂へ染料との親和性が低いセグメントを導入することが有効である。
- [0049] 具体的には、前記表面層に含まれる樹脂がトリシクロデシルセグメント、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を含むことが好ましい。
- [0050] さらに本発明者らは、成型時の負荷や長期使用条件下など、表面層－支持基材の界面に生じる負荷に着目した。成型時においては、表面層－支持基材の界面に力学的な負荷、つまり応力や変形が発生し、表面層－支持基材界面に局所的な密着破壊が生じることがあり、これが成型性を低下させる原因であることを見出した。また、長期使用条件下においては、空気中の水分が表面層に浸入し、表面層－支持基材の界面を破壊するため支持基材から表面層

が剥離し、これが密着耐久性を低下させる原因であることを見出した。そこで、これらの表面層－支持基材界面の密着破壊を防ぐ方法を検討したところ、溶媒との親和性が一定以上の表面を有する支持基材の選択が有効であることを見出した。

[0051] 支持基材表面と溶媒の親和性が高いと、支持基材上に表面層を形成する際、表面層の成分が支持基材上に浸透するため、表面層－支持基材界面の密着力を向上することができる。これは、表面層－支持基材界面の局所的な密着破壊抑制や基材からの表面層剥離抑制に有効であるため、成型性や密着耐久性を向上させることができる。具体的には、支持基材の膨潤度指数を特定の範囲にすることが好ましい。

[0052] 以下、本発明の実施の形態について具体的に述べる。

[0053] 上記課題、すなわち成型性、自己修復性、密着耐久性および防汚性を満足するために、本発明の積層フィルムは、支持基材の少なくとも一方に、表面層を有する積層フィルムであって、以下の条件 1 から条件 3 を満たすことが好ましい。

[0054] 条件 1：剛体振り子試験法における、前記表面層の 25℃での対数減衰率が 0.1 以上。

[0055] 条件 2：前記表面層に含まれる樹脂が以下の (1) から (4) を含む。

[0056] (1) ポリカプロラクトンセグメント

(2) ウレタン結合

(3) 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

(4) トリシクロデシルセグメント

なお、剛体振り子試験法については後述する。

[0057] ここで樹脂とは高分子化合物を含む物質を指す。

[0058] 成型性と自己修復性の観点から、本発明の積層フィルムは、剛体振り子試験法において、前記表面層の 25℃での対数減衰率が 0.1 以上であることが好ましいが、より好ましくは 0.2 以上であり、特に好ましくは 0.4 以

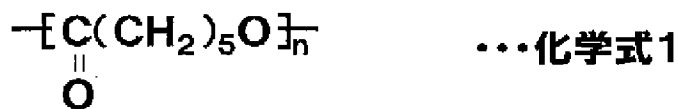
上である。対数減衰率は力学的負荷を受けた際の応答性を表し、対数減衰率を特定の値にすることで成型性および自己修復性を高めることができる。

[0059] 対数減衰率が大きいと、前述の外部からの負荷を熱エネルギーとして逃がす効果が高まるため、成型性と自己修復性が向上し好ましい。対数減衰率が大きいほどこの効果は大きいが、自己修復材料は架橋ネットワークを有するため限界があり、上限値は1.0程度と考えられる。一方で、対数減衰率が0.1より小さくなると、外部からの負荷によって表面層が破壊され、成型性および自己修復性が低下する場合がある。

[0060] 剛体振り子試験法における、前記表面層の25℃での対数減衰率を0.1以上とするためには、前記表面層に含まれる樹脂が前述の条件2を満たすことで可能となる。

[0061] 前記(1)ポリカプロラクトンセグメントは化学式1で示されるセグメントを指し、(2)ウレタン結合は化学式2で示される結合を指し、(3)ポリシロキサンセグメントは化学式3で示されるセグメントを指し、ポリジメチルシロキサンセグメントは化学式4で示されるセグメントを指し、(4)トリシクロデシルセグメントは化学式5で示されるセグメントを指す。これらの詳細は後述する。

[0062] [化1]



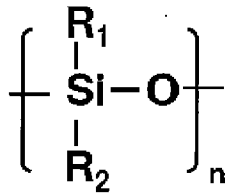
[0063] (nは1～35の整数である。)

[0064] [化2]



[0065]

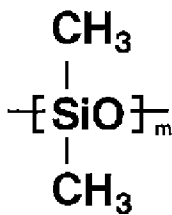
[化3]



…化学式3

[0066] (R₁、R₂は、OH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。)

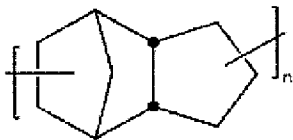
[0067] [化4]



…化学式4

[0068] (mは10～300の整数である。)

[0069] [化5]



…化学式5

[0070] (nは1から50の整数である。)

前記表面層に含まれる樹脂が(1)ポリカプロラクトンセグメントを有すると、得られる表面層の自己修復性を向上することができ好ましい。

[0071] 前記表面層に含まれる樹脂が(2)ウレタン結合を有すると、得られる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好ましい。

[0072] 前記表面層に含まれる樹脂が(3)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を有すると、得られる表面層の耐熱性、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好ましい。

- [0073] 前記表面層に含まれる樹脂が（４）トリシクロデシルセグメントを含むと、得られる表面層の成型性、密着耐久性、耐染料移行性、塗膜の強靱性を向上することができ好ましい。
- [0074] さらに、密着耐久性の観点から、前記積層フィルムにおいて、以下の条件３を満たすことが好ましい。
- [0075] 条件３：延伸－煮沸密着試験法における、前記表面層の密着指数が３以上。
- [0076] なお、延伸－煮沸密着試験法については後述する。
- [0077] 密着耐久性の観点から延伸－煮沸密着試験法において、前記表面層の密着指数が３以上であることが好ましいが、４以上がより好ましく、５が特に好ましい。密着指数は表面層と支持層との密着性を表し、密着指数の高さは密着性および密着耐久性の高さを表す。
- [0078] 密着指数が高いと、特に長期使用条件下においても支持基材からの表面層剥離を抑制することができ、密着耐久性が向上するため好ましい。一方で、密着指数が３より小さくなると、特に長期使用条件下において、支持基材から表面層が剥離することがあり、密着耐久性が低下する場合がある。
- [0079] 延伸－煮沸密着試験法において、前記表面層の密着指数を３以上とするためには、前記表面層に含まれる樹脂が前述の条件２を満たすことで可能となる。
- [0080] さらに、自己修復性および成型性の観点から、前記積層フィルムにおいて、以下の条件４を満たすことが好ましい。
- [0081] 条件４：剛体振り子試験法における、前記表面層の１００℃での相対貯蔵弾性率が、２５℃での相対貯蔵弾性率より高い。
- [0082] なお、剛体振り子試験法については後述する。
- [0083] 自己修復性および成型性の観点から、剛体振り子試験法における、前記表面層の１００℃での相対貯蔵弾性率が、２５℃での相対貯蔵弾性率より高いことが好ましい。相対貯蔵弾性率は負荷がかかったとき材料がどの程度回復できるかを表し、相対貯蔵弾性率が上昇することは自己修復性が向上するこ

とを表す。

[0084] 前記表面層の100℃での相対貯蔵弾性率が、25℃での相対貯蔵弾性率より高いと、前述の効果により、自己修復性が向上する。

前記表面層の100℃での相対貯蔵弾性率を、25℃での相対貯蔵弾性率より高くするためには、表面層に含まれる樹脂が条件2を満たすことで可能となる。

[0085] さらに、自己修復性および成型性の観点から、前記積層フィルムにおいて、以下の条件5から条件7を満たすことが好ましい。

[0086] 条件5：動的粘弾性法における、前記表面層の25℃での貯蔵弾性率が10MPa以上1,000MPa以下。

[0087] 条件6：動的粘弾性法における、前記表面層の100℃での貯蔵弾性率が、25℃での貯蔵弾性率より高い。

[0088] 条件7：動的粘弾性法における、前記表面層の25℃での損失正接が0.15以上。

[0089] なお、動的粘弾性法については後述する。

[0090] 自己修復性および成型性の観点から、動的粘弾性法において、前記表面層の25℃での貯蔵弾性率が10MPa以上1,000MPa以下であることが好ましく、10MPa以上800MPa以下がより好ましく、150MPa以上500MPa以下が特に好ましい。貯蔵弾性率は力学的負荷を受けた際の弾性的応答性を表し、貯蔵弾性率を特定の値にすることで成型性および自己修復性を高めることができる。

[0091] 貯蔵弾性率がある程度小さいと、前述の損失正接の効果を高め、外部からの負荷を熱エネルギーとして逃がす効果が高まるため、成型性と自己修復性が向上し好ましい。貯蔵弾性率が小さいほどこの効果は大きいですが、小さくなりすぎると表面層の強靱性が低下してしまうため、下限値は10MPa程度と考えられる。一方で、貯蔵弾性率が1,000MPaよりも大きくなると、外部からの負荷によって表面層が破壊され、成型性および自己修復性が低下する場合がある。

- [0092] 動的粘弾性法における、前記表面層の25℃での貯蔵弾性率を10MPa以上1,000MPa以下とするためには、前記表面層に含まれる樹脂が前述の条件2を満たすことで可能となる。
- [0093] 自己修復性の観点から、動的粘弾性法における、前記表面層の100℃での貯蔵弾性率が、25℃での貯蔵弾性率より高いことが好ましい。貯蔵弾性率は負荷がかかったとき材料がどの程度回復できるかを表し、貯蔵弾性率が上昇することは自己修復性が向上することを表す。
- [0094] 前記表面層の100℃での貯蔵弾性率が、25℃での貯蔵弾性率より高いと、前述の効果により、自己修復性が向上する。前記表面層の100℃での貯蔵弾性率を、25℃での貯蔵弾性率より高くするためには、前記表面層に含まれる樹脂が前述の条件2を満たすことで可能となる。
- [0095] 成型性と自己修復性の観点から、本発明の積層フィルムは、動的粘弾性法において、前記表面層の25℃での損失正接が0.15以上であることが好ましく、0.20以上がより好ましく、0.30以上が特に好ましい。損失正接は力学的負荷を受けた際の応答性を表し、損失正接を特定の値にすることで成型性および自己修復性を高めることができる。
- [0096] 損失正接が大きいと、前述の外部からの負荷を熱エネルギーとして逃がす効果が高まるため、成型性と自己修復性が向上し好ましい。損失正接が大きいほどこの効果は大きい、自己修復材料は架橋ネットワークを有するため限界があり、上限値は1.00程度と考えられる。一方で、損失正接が0.15より小さくなると、外部からの負荷によって表面層が破壊され、成型性および自己修復性が低下する場合がある。
- [0097] 動的粘弾性法における、前記表面層の25℃での損失正接を0.15以上とするためには、前記表面層に含まれる樹脂が前述の条件2を満たすことで可能となる。
- [0098] さらに、成型性の観点から、前記積層フィルムにおいて、以下の条件8を満たすことが好ましい。
- [0099] 条件8：引張試験法における、前記表面層の23℃でのクラック伸度が2

0%以上。

[0100] なお、引張試験法については後述する。

[0101] 成型性の観点から、引張試験法における、前記表面層の23℃でのクラック伸度は20%以上が好ましく、30%がより好ましく、40%以上がさらに好ましい。クラック伸度は成型時の追従性を表しており、クラック伸度の大きさは成型性の高さを表す。

[0102] 25℃でのクラック伸度が大きいと、成型される物品の形状に前記積層フィルムが追従することができるため、成型性が向上する。23℃でのクラック伸度は大きいほど好ましいが、表面層と支持基材には成型時の柔軟性に差があるため、上限値は500%程度と考えられる。一方で、25℃でのクラック伸度が20%より小さい場合、成型加工時に表面層にクラックが入り成型不良となるため、成型性が低下する場合がある。

25℃でのクラック伸度を20%以上とするためには、前記表面層に含まれる樹脂が前述の条件2を満たすことで可能となる。

[0103] さらに、成型性および密着耐久性の観点から、前記積層フィルムにおいて、以下の条件9を満たすことが好ましい。

[0104] 条件9：支持基材の膨潤度指数が0.01以上。

[0105] なお、膨潤度指数の測定方法は後述する。

[0106] 前記支持基材の膨潤度指数は0.01以上が好ましく、0.05以上がより好ましく、0.10以上がさらに好ましい。膨潤度指数は溶媒および塗料組成物との親和性を表しており、膨潤度指数の大きさは支持基材と表面層の密着性の高さ、すなわち、成型性や密着耐久性の高さを表す。

[0107] 支持基材の膨潤度指数が大きいと、表面層と支持基材との密着性が向上するため、成型性や密着耐久性が向上する。膨潤度指数は大きいほど好ましいが、あまりにも大きい場合は表面層形成時に支持基材が破壊されてしまうため、上限値は10程度と考えられる。一方で、膨潤度指数が0.01より小さくなると、成型での変形時や長期使用による経年劣化の際、表面層と支持基材との界面が破壊され、成型性や密着耐久性が低下する場合がある。

[0108] 支持基材の膨潤度指数を0.01以上とするためには、特定の表面物性を持つ支持基材を選択することで可能となる。

[0109] さらに、防汚性の観点から、前記積層フィルムにおいて、以下の条件10を満たすことが好ましい。

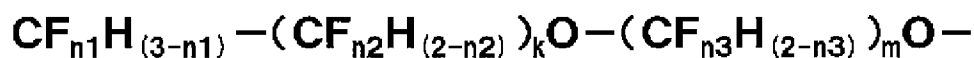
[0110] 条件10：表面層に含まれる樹脂が以下の(5)を含む。

[0111] (5) フッ素化合物セグメント

ここで樹脂とは高分子化合物を含む物質を指し、その範囲はポリマーからオリゴマーまでの範囲を含む。

[0112] 前記(5)に記載の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し、さらに好ましくは前記フッ素化合物セグメントが、フルオロポリエーテルセグメントである。前記フルオロポリエーテルセグメントとは、フルオロアルキル基、オキシフルオロアルキル基、オキシフルオロアルカンジイル基などからなるセグメントで、化学式(6)、化学式(7)に代表される構造である。

[0113] [化6]



…化学式6

[0114] [化7]



[0115] (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。)

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る。

[0116] このフルオロポリエーテルセグメントの鎖長には好ましい範囲があり、炭素数は4以上12以下が好ましく、4以上10以下がより好ましく、6以上8以下が特に好ましい。炭素数が、3以下では表面エネルギーが十分に低下しないため撥油性が低下する場合があります、13以上では溶媒への溶解性が低下するため、表面層の品位が低下する場合がある。

[0117] 前記表面層に含まれる樹脂が(5)フッ素化合物セグメントを含むと、得られる表面層の密着耐久性、耐染料移行性が向上することができ好ましい。

[0118] さらに、自己修復性および成型性の観点から、前記積層フィルムにおいて、以下の条件11を満たすことが好ましい。

[0119] 条件11：表面層に含まれる樹脂が以下の(6)を含む。

[0120] (6)ポリカーボネートセグメント

ここで樹脂とは高分子化合物を含む物質を指し、その範囲はポリマーからオリゴマーまでの範囲を含む。

[0121] 前記(6)ポリカーボネートセグメントは化学式8で示されるセグメントを指す。これらの詳細は後述する。

[0122] [化8]



[0123] (nは2～16の整数である。R₃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。)

前記表面層に含まれる樹脂が(6)ポリカーボネートセグメントを有すると、得られる表面層の自己修復性および成型性が向上することができ好ましい。

以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

[0124] [積層フィルム、および表面層]

本発明の積層フィルムは、特定の特性を示す表面層を有し、平面状（フィルム、シート、プレート）であればよい。ここで、特定の特性を示す表面層とは、前述の条件 1 および条件 2 を満たす表面層を意味する。

[0125] 前記表面層は、本発明の課題としている成型性、自己修復性、密着耐久性、防汚性の他に、光沢性、耐指紋性、意匠性、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。

[0126] 前記表面層の厚みは特に限定はないが、 $5\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、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。

[0127] [支持基材]

本発明の積層フィルムに用いられる支持基材を構成する樹脂は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれでもよく、ホモ樹脂であってもよく、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。

[0128] 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フッ化エチレンー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、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、もしくはメタクリル樹脂であることがより好ましい。

[0129] 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。

[0130] また、支持基材には、各種添加剤、例えば、酸化防止剤、帯電防止剤、結晶核剤、無機粒子、有機粒子、減粘剤、熱安定剤、滑剤、赤外線吸収剤、紫外線吸収剤、屈折率調整のためのドーブ剤などが添加されていてもよい。支持基材は、単層構成、積層構成のいずれであってもよい。

[0131] 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。

[0132] また、本発明の積層フィルムに用いられる支持基材は、前述のように膨潤度指数が0.01以上の支持基材（以下、支持基材A）を用いることが好ましい。支持基材Aを用いると、前述のように表面層と支持基材との密着性が向上するため、結果として成型性や密着耐久性が向上するため好ましい。

[0133] 本発明に用いられる支持基材Aとしては、“コスモシャイン”（登録商標）A4300、A4100（東洋紡株式会社）、“パンライト”（登録商標）PC-2151（帝人化成株式会社）などの製品を好適に例示することができる。

[0134] [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。この塗料組成物は、前述の（１）ポリカプロラクトンセグメント、（２）ウレタン結合、（３）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、（４）トリシクロデシルセグメントを含む樹脂、もしくは塗布プロセス内でそれらを形成可能な材料（以降これを前駆体と呼ぶ）を含むことが好ましく、後述する製造方法に当該塗料組成物を用いることで、表面層に含まれる樹脂がこれらのセグメントおよび結合を有することができる。

[0135] さらに、前記塗料組成物は（５）フッ素化合物セグメントを含む樹脂もしくは前駆体を含むことがより好ましい。また、（５）フッ素化合物セグメントを含む樹脂もしくは前駆体に替えて（６）ポリカーボネートセグメントを含む樹脂もしくは前駆体を含んでもよいし、（５）フッ素化合物セグメントを含む樹脂もしくは前駆体と（６）ポリカーボネートセグメントを含む樹脂もしくは前駆体との両方を含んでもよい。

また、塗料組成物中には、後述の溶媒やその他の成分を含んでもよい。

[0136] [ポリカプロラクトンセグメント]

本発明の積層フィルムにおいて、表面層に含まれる樹脂が（１）ポリカプロラクトンセグメントを含むことが好ましい。ここでポリカプロラクトンセグメントとは前述の化学式１で示されるセグメントを指す。表面層に含まれる樹脂が（１）ポリカプロラクトンセグメントを含むと、表面層の自己修復性および成型性を向上することができるため好ましい。

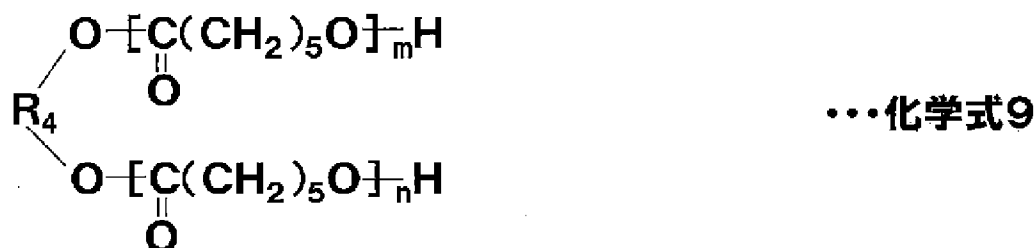
[0137] 表面層を形成するために用いる塗料組成物が、ポリカプロラクトンセグメントを含む樹脂、もしくは前駆体を含むことにより、表面層に含まれる樹脂はポリカプロラクトンセグメントを有することが可能となる。

[0138] ポリカプロラクトンセグメントを含む樹脂は、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む樹脂の末端にあることが好ましい。

[0139] ポリカプロラクトンセグメントを含む樹脂としては、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。2～3 官能の水酸基を有するポリカプロラクトンとして具体的には、化学式 9 で示されるポリカプロラクトンジオール、化学式 10 で示されるポリカプロラクトントリオールまたは化学式 11 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）アクリレートが挙げられる。ここで、化学式 9 で示されるポリカプロラクトンジオールおよび化学式 10 で示されるポリカプロラクトントリオールは一般的にポリカプロラクトンポリオールと呼ばれるものである。

[0140] 化学式 9 で示されるポリカプロラクトンジオールは以下で表される。

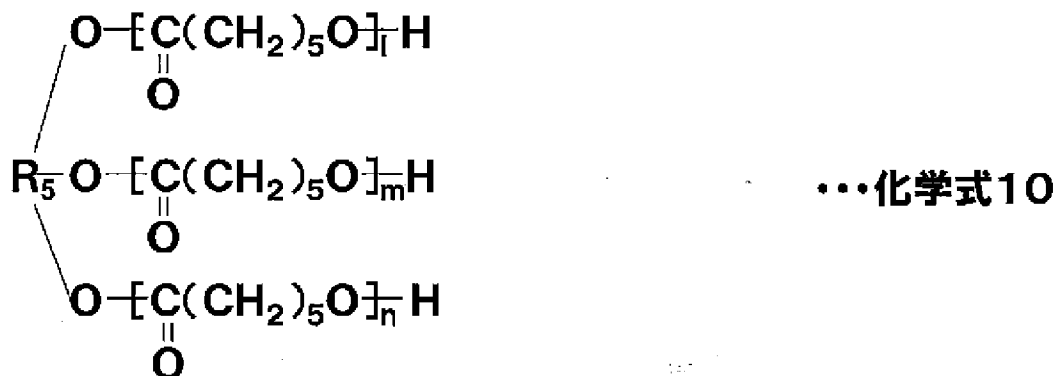
[0141] [化9]



[0142] ここで、 $m+n$ は 4～35 の整数で、 R_4 は C_2H_4 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ または $(\text{CH}_2)_2$ のいずれか。

また、化学式 10 で示されるポリカプロラクトントリオールは以下で表される。

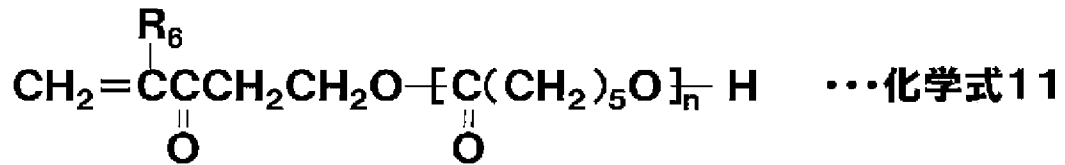
[0143] [化10]



[0144] ここで、 $l+m+n$ は 3～30 の整数で、 R_5 は CH_2CHCH_2 、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3$ または $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3$ のいずれか。

さらに、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートは以下で表される。

[0145] [化11]



[0146] ここで、 n は1～25の整数で、 R_6 はHまたは CH_3 のいずれかである。なお、 R_6 がHまたは CH_3 のいずれかである場合、これらは活性エネルギー線重合性カプロラクトンと呼ばれる。なお、（メタ）アクリレートとはメタクリレートまたはアクリレートを示す。

[0147] ここで活性エネルギー線重合性とは紫外線（UV線）、電子線（EB線）などの活性エネルギー線によって架橋が進行する性質のことであり、（メタ）アクリレート基などの官能基を有する化合物が該当する。ほか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。

[0148] 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む樹脂は、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、後述するトリシクロデシルセグメント、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、ポリカーボネートセグメント、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。

[0149] また、本発明において、ポリカプロラクトンセグメントを含有する樹脂中の、ポリカプロラクトンセグメントの重量平均分子量は500～2,500であることが好ましく、より好ましい重量平均分子量は1,000～1,500である。ポリカプロラクトンセグメントの重量平均分子量が500～2,500であると、自己修復性の効果がより発現し、また耐擦傷性がより向上するため好ましい。

[0150] ポリカプロラクトンセグメントが共重合される場合であっても、別途添加される場合であっても、表面層を形成するために用いる塗料組成物の全固形分100質量%において、ポリカプロラクトンセグメントの含有量が5～50質量%であると、自己修復性、意匠性、成型性の点で好ましい。

[0151] [ウレタン結合]

本発明の積層フィルムにおいて、表面層に含まれる樹脂が(2)ウレタン結合を含むことが好ましい。ここでウレタン結合とは前述の化学式2で示されるセグメントを指す。表面層に含まれる樹脂が(2)ウレタン結合を含むと、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好ましい。

[0152] 表面層を形成するために用いる塗料組成物が、市販のウレタン変性樹脂を含むことにより、表面層に含まれる樹脂はウレタン結合を有することが可能となる。また、表面層を形成する際に前駆体としてイソシアネート基を含有する化合物と水酸基とを含有する化合物を含む塗料組成物を塗布することにより、塗布工程にてウレタン結合を生成させて、表面層にウレタン結合を含有させることもできる。

[0153] 本発明では好ましくはイソシアネート基と水酸基を反応させてウレタン結合を生成させることにより、表面層に含まれる樹脂はウレタン結合を有する。イソシアネート基と水酸基とを反応させてウレタン結合を生成させることにより、表面層の強靱性を向上させると共に自己修復性を向上させることができる。

[0154] また、前述したポリカプロラクトンセグメントを含む樹脂やトリシクロデシルセグメントを含む樹脂やポリカーボネートセグメントを含む樹脂、後述するポリシロキサンセグメントを含む樹脂やポリジメチルシロキサンセグメントを含む樹脂などが、水酸基を有する場合は、熱などによってこれら樹脂と前駆体としてイソシアネート基を含有する化合物との間にウレタン結合を生成させることも可能である。イソシアネート基を含有する化合物と、水酸基を有するポリシロキサンセグメントを含む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む樹脂を用いて表面層を形成すると、表面層の強靱性および弾性回復性（自己修復性）および表面のすべり性を高めることができるため好ましい。

[0155] 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。

[0156] 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。

[0157] [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]

本発明の積層フィルムにおいて、表面層に含まれる樹脂が（3）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を含むことが好ましい。ここでポリシロキサンセグメントは前述の化学式3で示されるセグメントを指し、ポリジメチルシロキサンセグメントとは前述の化学式4で示されるセグメントを指す。表面層に含まれる樹脂が（3）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を含むと、ポリジメチルシロキサンセグメントが表面層中の最表面側に配位することにより、表面層の潤滑性が向上するため負荷を逃がす効果があり、表面層に発生する修復不可能な擦傷発生を抑制するため、表面層の自己修復性を向上させることができ好ましい。

[0158] 表面層を形成するために用いる塗料組成物が、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を含む樹脂、もしくは前駆体を含むことにより、表面層に含まれる樹脂は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を有することが可能となる。

[0159] また、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を含む樹脂、もしくは前駆体は反応性部位を含むことが好ましい。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、アクリロイル基、メタクリロイル基が好ましい。

以下、ポリシロキサンセグメントとポリジメチルシロキサンセグメントの詳細を順に記述する。

[0160] [ポリシロキサンセグメント]

本発明において、ポリシロキサンセグメントとは、前述の化学式3で示されるセグメントを指す。

[0161] 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組成物を、ポリシロキサンセグメ

ントを有する化合物として用いることができる。

[0162] ポリシロキサンセグメントを有する化合物は、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。

[0163] また、本発明において、ポリシロキサンセグメントを含む樹脂は、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、トリシクロデシルセグメント、ポリカーボネートセグメント、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。

[0164] 本発明においては、ポリシロキサンセグメントを含む樹脂として、イソシアネート基と反応する水酸基を有するモノマー等が共重合されていることが好ましい。ポリシロキサンセグメントを含有する樹脂に、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すると、表面層の強靱性が向上する。

[0165] ポリシロキサンセグメントを含む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む樹脂（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。

[0166] [ポリジメチルシロキサンセグメント]

本発明において、ポリジメチルシロキサンセグメントとは、前述の化学式4で示されるセグメントを指す。

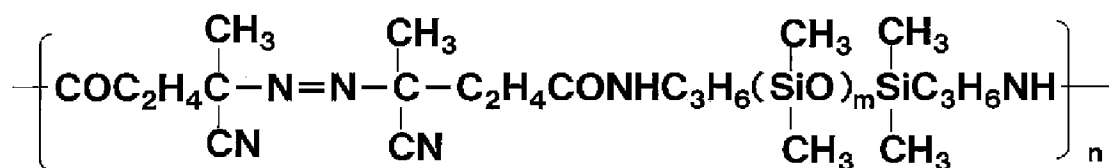
[0167] 本発明において、ポリジメチルシロキサンセグメントを有する化合物としては、ポリジメチルシロキサンセグメントにビニルモノマーが共重合された共重合体を用いることが好ましい。

[0168] ポリジメチルシロキサンセグメントを有する化合物が、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有する化合物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。

[0169] ポリジメチルシロキサンセグメントを有する化合物（ポリジメチルシロキサン系共重合体）として、ポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体を合成するには、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。

[0170] 高分子開始剤法を用いる場合には、ポリジメチルシロキサンセグメントを有する化合物（ポリジメチルシロキサン系共重合体）は、化学式 12 で示される高分子アゾ系ラジカル重合開始剤

[0171] [化12]



…化学式12

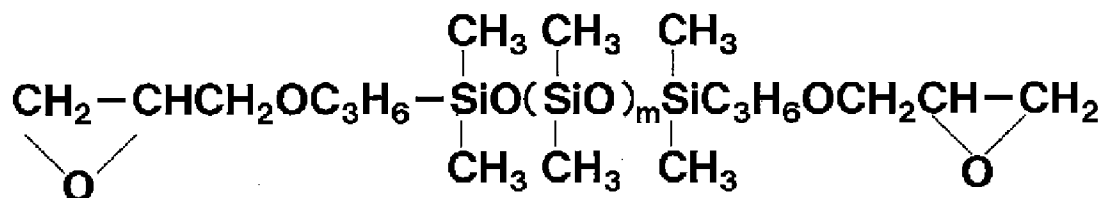
[0172] （mは10～300の整数、nは1～50の整数である。）

を用いて他のビニルモノマーと共重合させることで得ることができる。

[0173] 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。

[0174] 高分子連鎖移動法を用いる場合は、ポリジメチルシロキサンセグメントを有する化合物（ポリジメチルシロキサン系共重合体）は、例えば、化学式 13 に示すシリコンオイル

[0175] [化13]



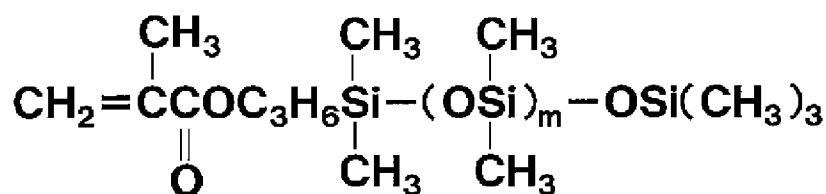
…化学式13

[0176] （mは10～300の整数である。）

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得ることができる。

[0177] ポリジメチルシロキサンセグメントを有する化合物（ポリジメチルシロキサン系共重合体）として、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 14 に示す化合物

[0178] [化14]



…化学式14

[0179] （mは10～300の整数である。）

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を共重合させることにより、容易に得ることができる。

[0180] ポリジメチルシロキサンセグメントを有する化合物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、ステアシルメタクリレート、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。

[0181] 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。また、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ことが好ましい。重合反応は50～150℃で3～12時間行うのが好ましい。

[0182] 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。

[0183] ポリジメチルシロキサンセグメントが共重合される場合であっても、別途添加される場合であっても、表面層を形成するために用いる塗料組成物の全成分100質量%においてジメチルシロキサンセグメントが1~20質量%であると、自己修復性、耐汚染性、耐候性、耐熱性の点で好ましい。塗料組成物の全成分100質量%には、反応に関与しない溶媒は含まない。反応に関与するモノマー成分は含む。

[0184] 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、トリシクロデシルセグメント、ポリカーボネート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。

[0185] 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。

[0186] 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。

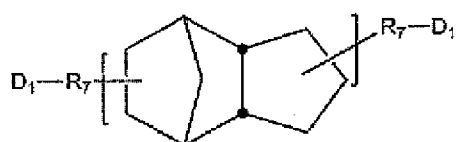
[0187] [トリシクロデシルセグメント]

本発明の積層フィルムにおいて、表面層に含まれる樹脂が（４）トリシクロデシルセグメントを含むことが好ましい。ここでトリシクロデシルセグメントとは前述の化学式５で示されるセグメントを指す。表面層に含まれる樹脂が（４）トリシクロデシルセグメントを含むと、表面層の防汚性および密着耐久性を向上することができ好ましい。

表面層を形成するために用いる塗料組成物が、トリシクロデシルセグメントを含む樹脂、もしくは前駆体を含むことにより、表面層に含まれる樹脂はトリシクロデシルセグメントを有することが可能となる。

[0188] トリシクロデシルセグメントの構造については、前述の化学式５で述べた通りであるが、前述の塗料組成物に好ましいトリシクロデシルセグメントを含む樹脂、または前駆体は化学式１５で示される化合物である。

[0189] [化15]



…化学式15

[0190] R_7 はアルカンジイル基、アルカントリイル基、オキシアルカンジイル基、オキシアルカントリイル基、およびそれらから導出されるエステル構造、ウレタン構造、エーテル構造、トリアジン構造のいずれかを、 D_1 は反応性部位を示す。

[0191] 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。

[0192] より好ましくは、 R_7 がアルカンジイル基、ウレタン構造またはエステル構

造のいずれかで、 D_1 がアクリロイル（メタクリロイル）基または水酸基である。

[0193] 前述の塗料組成物に好ましいトリシクロデシルセグメントを含む樹脂、または前駆体として、前述の化学式 15 で D_1 がアクリロイル（メタクリロイル）基、すなわちトリシクロデシルセグメントを有する（メタ）アクリレートの市販されている材料の例としては I R R 2 1 4 - K（ダイセル・オルネクス株式会社）、S R 8 3 3 S（サートマー）、F A - 5 1 3 A S、F A - 5 1 3 M（日立化成株式会社）、A - D C P、D C P（新中村化学株式会社）、ライトアクリレート D C P - A（共栄社化学株式会社）などが挙げられる。

[0194] [フッ素化合物セグメント]

本発明の積層フィルムにおいて、表面層に含まれる樹脂が（5）フッ素化合物セグメントを含むことが好ましい。表面層に含まれる樹脂が（5）フッ素化合物セグメントを含むと、表面層の防汚性および耐指紋性を向上することができ好ましい。

[0195] 表面層を形成するために用いる塗料組成物が、フッ素化合物セグメントを含む樹脂、もしくは前駆体を含むことにより、表面層に含まれる樹脂はフッ素化合物セグメントを有することが可能となる。

[0196] 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。

[0197] 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。

[0198] 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（６）、化学式（７）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。

[0199] この表面層に含まれる樹脂がフッ素化合物セグメントを含むには、前述の塗料組成物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 16 で示される化合物である。

[0200] [化16]



…化学式16

[0201] ここで R^{f1} はフッ素化合物セグメント、 R_8 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。

[0202] この反応性部位とは、熱または光などの外部エネルギーにより他の成分と反応する部位を指す。このような反応性部位として、反応性の観点からアルコキシシリル基およびアルコキシシリル基が加水分解されたシラノール基や、カルボキシ基、水酸基、エポキシ基、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などが挙げられる。なかでも、反応性、ハンドリング性の観点から、ビニル基、アリル基、アルコキシシリル基、シリルエーテル基あるいはシラノール基や、エポキシ基、アクリロイル（メタクリロイル）基が好ましい。

[0203] 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。

[0204] 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。

[0205] [ポリカーボネートセグメント]

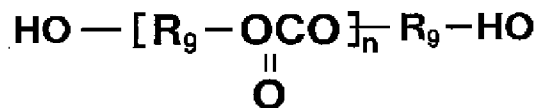
本発明の積層フィルムにおいて、表面層に含まれる樹脂が（６）ポリカーボネートセグメントを含むことが好ましい。ここでポリカーボネートセグメントとは前述の化学式８で示されるセグメントを指す。表面層に含まれる樹脂が（６）ポリカーボネートセグメントを含有すると、表面層の強靱性および自己修復性を向上することができ好ましい。

[0206] 表面層を形成するために用いる塗料組成物が、ポリカーボネートセグメントを含有する樹脂、もしくは前駆体を含むことにより、表面層に含まれる樹脂はポリカーボネートセグメントを有することが可能となる。

[0207] 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。

[0208] 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（１７）で示されるポリカーボネートジオールである。

[0209] [化17]



…化学式17

[0210] (R₉は炭素数1～8のアルキル基のいずれかであり、nは1以上の整数である。)

ポリカーボネートジオールは、カーボネート単位の繰返し数はいくつであってよいが、カーボネート単位の繰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、繰返し数n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よい。

[0211] 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。

[0212] 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、UHCARB、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（クラレ株式会社）、デュラノールシリーズ（旭化成ケミカルズ株式会社）などの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。

[0213] さらに本発明において、ポリカーボネートセグメントを含有する樹脂もしくは前駆体は、ポリカーボネートセグメント以外に、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、前述のポリカプロラクトンセグメント、トリシクロデシルセグメント、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。

[0214] 本発明では、好ましくは、前述の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塗料組成物に用いることにより、表面層が（6）ポリカーボネートセグメントおよび（2）ウレタン結合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、好ましい。

[0215] [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。

[0216] 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。

[0217] 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。

[0218] 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。

[0219] 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。

[0220] 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、ASTM D3539-87（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。

[0221] 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B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。

[0222] 溶媒B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。

[0223] [塗料組成物中のその他の成分]

また、前記塗料組成物は、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。

[0224] 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、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジエチルヘキソエートなどが挙げられる。

[0225] 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-メチルー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。

[0226] 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-メチルー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-メチルー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-メチルー1-プロパン-1-オン、ビス(2-フェニルー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。

[0227] 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

ユウ酸アニリド系、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。

[0228] [積層フィルムの製造方法]

本発明の積層フィルムの表面に形成される表面層は、前述の塗料組成物を前述の支持基材上に塗布—乾燥—硬化することにより形成する製造方法を用いることが好ましい。以下、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。

[0229] 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により表面層を形成することが好ましい。さらに、これらの塗布方式のうち、グラビアコート法または、ダイコート法が塗布方法としてより好ましい。

[0230] 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、乾燥工程では液膜の加熱を伴うことが好ましい。

[0231] 乾燥工程における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。

[0232] 乾燥工程における乾燥過程は、一般的に（A）恒率乾燥期間、（B）減率乾燥期間に分けられ、前者は、液膜表面において溶媒分子の大気中への拡散が乾燥の律速になっているため、乾燥速度は、この区間において一定で、乾燥速度は大気中の被蒸発溶媒分圧、風速、温度により支配され、膜面温度は熱風温度と大気中の被蒸発溶媒分圧により決まる値で一定になる。後者は、

液膜中での溶媒の拡散が律速となっているため、乾燥速度はこの区間において一定値を示さず低下し続け、液膜中の溶媒の拡散係数により支配され、膜面温度は上昇する。ここで乾燥速度とは、単位時間、単位面積当たりの溶媒蒸発量を表わしたもので、 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ の次元からなる。

[0233] 前記乾燥速度には、好ましい範囲があり、 $0.1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上 $10 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 以下であることが好ましく、 $0.1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上 $5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 以下であることがより好ましい。恒率乾燥区間における乾燥速度をこの範囲にすることにより、乾燥速度の不均一さに起因するムラを防ぐことができる。 $0.1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上 $10 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 以下の範囲の乾燥速度が得られるならば、特に特定の風速、温度に限定されない。

[0234] 本発明の積層フィルムの製造方法においては、減率乾燥期間では残存溶媒の蒸発と共に、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配向が行われる。この過程においては配向のための時間を必要とするため、減率乾燥期間における膜面温度上昇速度には好ましい範囲が存在し、 $5^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以下であることが好ましく、 $1^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以下であることがより好ましい。

[0235] 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。

[0236] 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E B線および／または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、自己修復性および密着耐久性が不十分となる場合がある。また、紫外線を照射する際に用いる紫外線ランプの種類としては、例えば、放電ランプ方式、フラッシュ方式、レーザー方式、無電極ランプ方式等が挙げられる。放電ランプ方式である高圧水銀灯を用いて紫外線硬化させる場合、紫外線の照度が $100 \sim 3,000 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 、好ましくは $200 \sim 2,000 \text{ mW}/\text{cm}^2$

2、さらに好ましくは300～1,500 mW/cm²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100～3,000 mJ/cm²、好ましくは200～2,000 mJ/cm²、さらに好ましくは300～1,500 mJ/cm²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、単位面積あ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あ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。

[0237] [用途例]

本発明の積層フィルムは、成型性、自己修復性、密着耐久性および防汚性といった利点を活かし、成型により様々な成型体に成型される用途において、特に高い耐擦傷性が求められ、傷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。

[0238] 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

[0239] 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。

[0240] [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”（登録商標）F A 5）7 6 質量部、ジブチル錫ラウレート0. 0 2 質量部、およびハイドロキノンモノメチルエーテル0. 0 2 質量部を混合し、7 0℃で5時間保持した。その後、トルエン7 9 質量部を加えて固形分濃度5 0 質量%のウレタン（メタ）アクリレートA 1のトルエン溶液を得た。

[0241] [ウレタン（メタ）アクリレートA 2の合成]

トルエン5 0 質量部、H 6 X D I ヌレート（三井化学株式会社製 D - 1 2 7 N、N C O 含有量1 3. 5 質量%）6 7 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”（登録商標）F A 5）7 6 質量部、ジブチル錫ラウレート0. 0 2 質量部、およびハイドロキノンモノメチルエーテル0. 0 2 質量部を混合し、7 0℃で5時間保持した。その後、トルエン7 9 質量部を加えて固形分濃度5 0 質量%のウレタン（メタ）アクリレートA 2のトルエン溶液を得た。

[0242] [ウレタン（メタ）アクリレートA 3の合成]

トルエン5 0 質量部、ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット変性タイプ（旭化成ケミカルズ株式会社製 “デュラネート”（登録商標）2 4 A - 9 0 C X、不揮発分：9 0 質量%、イソシアネート含有量：2 1. 2 質量%）5 0 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”（登録商標）F A 2 D）9 2 質量部、ジブチル錫ラウレート0. 0 2 質量部、及びハイドロキノンモノメチルエーテル0. 0 2 質量部を混合し、7 0℃で5時間保持した。その後、トルエン8 2 質量部を加えて固形分濃度5 0 質量%のウレタン（メタ）アクリレートA 3のトルエン溶液を得た。

[0243] [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B 1の合成]

トルエン1 0 0 質量部、メチルー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 L D I）5 0 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）C

D-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、ジペンタエリスツ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、ヒ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B1のトルエン溶液を得た。

[0244] [ウレタン（メタ）アクリレートB2の合成]

トルエン100質量部、メチルー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-220）150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、ジペンタエリスツ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、ヒ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B2のトルエン溶液を得た。

[0245] [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]

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（mg KOH/g））53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（メタ）アクリレートC1を得た。

[0246] 〔シロキサン化合物〕

 〔シロキサン化合物1〕

シロキサン化合物1として、シリコンジアクリレート化合物（EBECRYL 350 ダイセル・サイテック株式会社製 固形分濃度100質量%）を使用した。

[0247] 〔シロキサン化合物2〕

シロキサン化合物2として、シリコンヘキサアクリレート化合物（EBECRYL 1360 ダイセル・サイテック株式会社製 固形分濃度100質量%）を使用した。

[0248] 〔ポリシロキサン（a）の合成〕

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。

[0249] 〔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。

[0250] 〔ポリジメチルシロキサン系グラフト共重合体（b）〕

ポリシロキサン（a）の合成に用いた装置を用い、トルエン50質量部、酢酸イソブチル50質量部を仕込み、110℃まで昇温した。別にメタクリル酸メチル20質量部、メタクリル酸ブチル20質量部、カプロラク톤メタクリルエステル（ダイセル化学工業（株）製 “プラクセル”（登録商標）FM-5）32質量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート23質量部、ポリシロキサン（a）10質量部、片末端メタクリル変性ポリジメチルシロキサン（東亜合成化学工業（株）製、X-22-174DX）20質量部、およびメタクリル酸1質量部、1, 1-アゾビスシクロヘキサン-1-カルボニトリル2質量部を混合した。この混合モノマーを上記のトルエン、酢酸ブチルの混合液に2時間かけて滴下した。その後、110℃で8時間反応させ、固形分濃度50質量%の水酸基を有するポリジメチルシロキサン系グラフト共重合体（b）を得た。得られた溶液中のグラフト共重合体（b）の割合は、溶液100質量%中に50質量%であった。

[0251] [トリシクロデシル化合物]

[トリシクロデシル化合物1]

トリシクロデシル化合物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。

[0252] [トリシクロデシル化合物2]

トリシクロデシル化合物2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（FA-513AS 日立化成株式会社製 固形分濃度100質量%）を使用した。

[0253] [トリシクロデシル化合物3]

トリシクロデシル化合物3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（SR833S サートマー株式会社製 固形分濃度100質量%）を使用した。

[0254] [フッ素化合物]

[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-75 DIC 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。

[0255] [フッ素化合物 2]

フッ素化合物 2 としてフルオロポリエーテルセグメントを含むシロキサン化合物（KY-108 信越化学工業株式会社製 固形分濃度 20 質量% 溶媒（メタノールおよびイソプロピルアルコール） 80 質量%）を使用した。

[0256] [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。

[0257] [塗料組成物 A の調合]

 [塗料組成物 A 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 30 質量%の塗料組成物 A 1 を得た。

・ウレタン（メタ）アクリレート A 1 溶液（固形分濃度 50 質量%）	95
質量部	
・トリシクロデシル化合物 1	2.
5 質量部	
・シロキサン化合物 1	
3 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	1

0 質量部。

[0258] [塗料組成物 A 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 30 質量%の塗料組成物 A 2 を得た。

・ウレタン（メタ）アクリレート A 1 溶液(固形分濃度 50 質量%) 90 質量部

・トリシクロデシル化合物 1

5 質量部

・シロキサン化合物 1

3 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 1

0 質量部。

[0259] [塗料組成物 A 3]

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 A 3 を得た。

・ウレタン（メタ）アクリレート A 1 溶液(固形分濃度 50 質量%) 85 質量部

・トリシクロデシル化合物 1 7.

5 質量部

・シロキサン化合物 1

3 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 1

0 質量部。

[0260] [塗料組成物 A 4]

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 A 4 を得た。

・ウレタン（メタ）アクリレート A 1 溶液（固形分濃度 50 質量%） 80 質量部

・トリシクロデシル化合物 1 1

0 質量部

・シロキサン化合物 1

3 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 1

0 質量部。

[0261] [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 30 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 A 1 溶液（固形分濃度 50 質量%） 90 質量部。

・トリシクロデシル化合物 2

5 質量部

・シロキサン化合物 1

3 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 1

0 質量部。

[0262] 〔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 A 1 溶液(固形分濃度 5 0 質量%) 9 0 質量部

・ トリシクロデシル化合物 3

5 質量部

・ シロキサン化合物 1

3 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。

[0263] 〔塗料組成物 A 7〕

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 7 を得た。

・ ウレタン（メタ）アクリレート A 1 溶液(固形分濃度 5 0 質量%) 9 0 質量部

・ トリシクロデシル化合物 1

5 質量部

・ シロキサン化合物 2

3 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 1

0 質量部。

[0264] 〔塗料組成物 A 8〕

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 A 8 を得た。

・ ウレタン（メタ）アクリレート A 1 溶液（固形分濃度 50 質量%） 90 質量部

・ トリシクロデシル化合物 1

5 質量部

・ シロキサン化合物 1

3 質量部

・ フッ素化合物 2 溶液（固形分濃度 20 質量%） 7 .

5 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。

[0265] 〔塗料組成物 A 9〕

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 A 9 を得た。

・ ウレタン（メタ）アクリレート A 1 溶液（固形分濃度 50 質量%） 90 質量部

・ トリシクロデシル化合物 1

5 質量部

・ シロキサン化合物 1

3 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。

[0266] 〔塗料組成物 A 1 0〕

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 1 0 を得た。

・ ウレタン（メタ）アクリレート A 1 溶液(固形分濃度 5 0 質量%) 9 0 質量部

・ トリシクロデシル化合物 1

5 質量部

・ シロキサン化合物 1

3 質量部

・ フッ素化合物 1 溶液（固形分濃度 4 0 質量%） 6 .

3 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。

[0267] 〔塗料組成物 A 1 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 A 1 1 を得た。

・ ウレタン（メタ）アクリレート A 2 溶液(固形分濃度 5 0 質量%) 9 0 質量部

・ トリシクロデシル化合物 1

5 質量部

・シロキサン化合物 1

3 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 1

0 質量部。

[0268] 〔塗料組成物 A 1 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 30 質量％の塗料組成物 A 1 2 を得た。

・ウレタン（メタ）アクリレート A 3 溶液（固形分濃度 50 質量％） 90 質量部

・トリシクロデシル化合物 1

5 質量部

・シロキサン化合物 1

3 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 1

0 質量部。

[0269] 〔塗料組成物 A 1 3〕

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 A 1 3 を得た。

・ウレタン（メタ）アクリレート A 1 溶液（固形分濃度 50 質量％） 45

質量部

・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％） 4 5

質量部

・トリシクロデシル化合物 1

5 質量部

・シロキサン化合物 1

3 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。

[0270] 〔塗料組成物 A 1 4 〕

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 1 4 を得た。

・ウレタン（メタ）アクリレート A 1 溶液（固形分濃度 5 0 質量％） 4 5

質量部

・ウレタン（メタ）アクリレート B 2 溶液（固形分濃度 5 0 質量％） 4 5

質量部

・トリシクロデシル化合物 1

5 質量部

・シロキサン化合物 1

3 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。

[0271] [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 4 0 質量%の塗料組成物 B 1 を得た。

・ポリカプロラクトントリオール 1
5 質量部

(“プラクセル” (登録商標) 3 0 8 ダイセル化学工業株式会社)

・ヘキサメチレンジイソシアネート 1
5 質量部

(“タケネート” (登録商標) D - 1 7 0 三井化学株式会社製)

・ポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体 (a) 溶液 7
5 質量部

(固形分濃度 5 0 質量%)

・ポリシロキサン (a) 1
0 質量部。

[0272] [塗料組成物 B 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 B 2 を得た。

・ポリジメチルシロキサン系グラフト共重合体 (b) 溶液 1 0
0 質量部

(固形分濃度 5 0 質量%)

・ヘキサメチレンジイソシアネート 1
2 質量部

(“バーノック” (登録商標) D N - 9 5 0、D I C 株式会社製)。

[0273] [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 30 質量%の塗料組成物 C 1 を得た。

- ・ウレタン（メタ）アクリレート A 1 溶液(固形分濃度 50 質量%) 100 質量部
- ・光ラジカル重合開始剤 1 1.5 質量部。

[0274] [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 30 質量%の塗料組成物 C 2 を得た。

- ・ウレタン（メタ）アクリレート A 1 溶液(固形分濃度 50 質量%) 100 質量部
- ・シロキサン化合物 1 3 質量部
- ・光ラジカル重合開始剤 1 1.5 質量部。

[0275] [塗料組成物 C 3]

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 C 3 を得た。

- ・ウレタン（メタ）アクリレート C 1 溶液(固形分濃度 50 質量%) 100 質量部
- ・光ラジカル重合開始剤 1 1.5 質量部。

[0276] [塗料組成物 C 4]

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 C 4 を得た。

- ・ウレタン（メタ）アクリレート A 1 溶液(固形分濃度 50 質量%) 50 質量部
- ・ウレタン（メタ）アクリレート C 1 溶液(固形分濃度 50 質量%) 50

質量部

・光ラジカル重合開始剤 1 1 .

5 質量部。

[0277] [塗料組成物 C 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 C 5 を得た。

・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%) 9 0

質量部

・トリシクロデシル化合物 1

5 質量部

・シロキサン化合物 1

3 質量部

・光ラジカル重合開始剤 1 1 .

5 質量部。

[0278] [塗料組成物 D の調合]

[塗料組成物 D 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 D 1 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%) 1 0 0

質量部

・シロキサン化合物 1

1 質量部

・光ラジカル重合開始剤 1 1 .

5 質量部。

[0279] [塗料組成物 D 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 D 2 を得た。

・ウレタン (メタ) アクリレート B 2 溶液 (固形分濃度 5 0 質量%) 1 0 0

質量部

・シロキサン化合物 1

1 質量部

・光ラジカル重合開始剤 1 1 .

5 質量部。

[0280] 〔塗料組成物 D 3〕

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 D 3 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

・トリシクロデシル化合物 1

5 質量部

・シロキサン化合物 1

1 質量部

・光ラジカル重合開始剤 1 1 .

5 質量部。

[0281] 〔塗料組成物 D 4〕

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 D 4 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

・トリシクロデシル化合物 2

5 質量部

・シロキサン化合物 1

1 質量部

・光ラジカル重合開始剤 1 1 .

5 質量部。

[0282] 〔支持基材〕

〔支持基材 A 1〕

支持基材 A1として、“コスモシャイン”（登録商標）A 4 3 0 0（厚み 1 2 5 μm 、東洋紡株式会社製）を使用した。

[0283] 〔支持基材 A 2〕

支持基材 A 2として、“パンライト”（登録商標）P C - 2 1 5 1（厚み 1 2 5 μm 、帝人化成株式会社製）を使用した。

[0284] 〔支持基材 B 1〕

支持基材1として、“ルミラー”（登録商標）U 4 8（厚み 1 2 5 μm 、東レ株式会社製）を使用した。

[0285] 〔支持基材の評価〕

支持基材について、次に示す性能評価を実施し、得られた結果を表 1 に示す。特に断らない場合を除き、測定は各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。

[0286] 〔支持基材の膨潤度指数〕

支持基材の膨潤度指数は以下の方法から算出した。まず、支持基材のヘイズ値 h_1 を測定した。次に、支持基材上に、メチルエチルケトンをバーコーター（# 1 0）を用いて塗布し、温度 4 0 $^{\circ}\text{C}$ にて 1 分間放置し、メチルエチルケトンを乾燥させた。その後、乾燥後の支持基材のヘイズ値 h_2 （%）を測定した。この 2 つの値を用いて、以下の式から膨潤度指数を算出した。

膨潤度指数： $h = |h_2 - h_1|$

なおヘイズ測定は、J I S K 7 1 3 6（2 0 0 0）に基づき、日本電色工業株式会社製ヘイズメーターを用いて、支持基材のメチルエチルケトンを塗布した側から光を透過するよう、装置に置いて測定した。

表 1 に得られた支持基材の評価結果をまとめた。

[0287]

[表1]

【表1】

支持基材	支持基材の評価
	膨潤度指数
	—
A1	0.17
A2	0.12
B1	0.01

[0288] 〔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（A1～A14）、塗料組成物C（C1～C5）、塗料組成物D（D1～D4）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。

[0289] 〔乾燥工程〕

送風温湿度 : 温度：80℃、相対湿度：1％以下

風速 : 塗布面側：5 m／秒、反塗布面側：5 m／秒

風向 : 塗布面側：基材の面に対して平行、反塗布面側：基材の面に対して垂直

滞留時間 : 2 分間

〔硬化工程〕

照射出力 : 400W／cm²

積算光量 : 120mJ／cm²

酸素濃度 : 0.1 体積％。

[0290] 〔積層フィルムの作製2〕

支持基材上に、前記塗料組成物B（B1～B2）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。

[0291] 〔乾燥工程〕

送風温湿度 : 温度 : 80℃、相対湿度 : 1%以下

風速 : 塗布面側 : 5 m/秒、反塗布面側 : 5 m/秒

風向 : 塗布面側 : 基材の面に対して平行、反塗布面側 : 基材の面に対して垂直

滞留時間 : 1 分間

〔硬化工程〕

送風温湿度 : 温度 : 160℃、相対湿度 : 1%以下

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

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。

[0292] 以上の方法により実施例1～16、比較例1～11の積層フィルムを作成した。各実施例、比較例に対応する上記積層フィルムの作成方法、およびそれぞれの各層の膜厚は、後述の表2、3に記載した。

[0293] 〔積層フィルムの評価〕

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2、3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。

[0294] 〔表面層の対数減衰率、相対貯蔵弾性率（剛体振り子試験法）〕

剛体振り子の自由減衰振動法に基づき（これを剛体振り子試験法とする）、株式会社エーアンドディ社製剛体振り子型物性試験機RPT-3000を用いて、表面層の対数減衰率と相対貯蔵弾性率を測定した。試験機は予め15℃に温調しておき、サンプルおよび振り子をセットした後、10℃/分の

速度で150℃まで昇温しながら測定を行った。測定は5回ずつ行い、その平均値で評価した。なお、振り子は、以下のものを使用した。

使用エッジ：丸棒型シリンダーエッジ（株式会社エーアンドディ社製 R B P - 0 4 0）ナイフ形状エッジ（株式会社エーアンドディ社製 R B E - 1 6 0）

振り子質量／慣性能率：15 g／640 g・cm（株式会社エーアンドディ社製 F R B - 1 0 0）

なお、測定温度25℃での相対貯蔵弾性率を $G_r'_{25}$ 、測定温度100℃での相対貯蔵弾性率を $G_r'_{100}$ とした。各値の大小を比較し、 $G_r'_{25} < G_r'_{100}$ が成立する場合をY、成立しない場合をNとした。

[0295] 〔表面層の密着指数（延伸－煮沸密着試験法）〕

表面層の密着指数の評価については、下記に示すように、延伸処理、煮沸処理、密着試験の3段階により行われる。なお、この一連の流れを延伸－煮沸密着試験法とする。

[0296] 〔延伸処理〕

積層フィルムを20mm幅×200mm長に切り出し、長辺方向へ延伸されるようにチャックで把持し、インストロン型引っ張り試験機（インストロン社製超精密材料試験機MODEL 5848）にて引っ張り速度100mm／分で伸張した。この時の測定雰囲気は23℃である。ひずみ量が20%まで延伸処理を行い、試験片を採取した。

[0297] なお、初期引張チャック間距離を50mm、引張チャック間距離をa（mm）として、ひずみ量x（%）は以下の式により算出した。

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

[0298] 〔煮沸処理〕

次に、延伸処理を行った試験片について、純水からなる沸騰した湯（100℃）の中へ試験片を6時間浸漬した。その後、試験片を取り出し乾燥させた。

[0299] 〔密着試験〕

さらに、煮沸処理後の試験片の表面層に、 1 mm^2 のクロスカットを100個入れた。作業は下記の一部を除き、JIS K5600-5-6 (1999)の7項の手順に沿って行った。

試験条件及び試験数：試験条件は 23°C 、相対湿度65%とした。また、試験数は1とした。

試験板の養生：養生条件は、温度 23°C 、相対湿度65%とし、養生時間は1時間とした。

カット数：カット数は11とした。

カットの間隔：カットの間隔は1mmとした。

手動手順による積層膜の切込み及び除去：はけを用いたブラッシングは行わないものとした。また、JIS K5600-5-6 (1999)の7.2.6項は第2段落の規定（「テープの中心を、図3に示すように角カットの一組に平行な方向で格子の上に置き、格子の部分にかかった箇所と最低20mmを超える長さで、指でテープを平らになるようにする」）のみ準用し、他の規定は準用しないものとした。なお、テープはセロハンテープ（ニチバン（株）製 “セロテープ”（登録商標）CT405AP）を用いた。

[0300] また、テープの貼付けは、ハンドローラー（（株）オーディオテクニカ製 HP515）を用いて、荷重 19.6 N/m でローラー移動速度 5 cm/秒 で3往復させ押しつけることによって行った。次いで、テープを表面層表面方向に対して90度方向に秒速 10 cm/秒 の速さで引きはがし、表面層に設けた格子の残存個数により5段階評価を行った。

[0301]

密着指数5： 表面層の残存個数が100。

密着指数4： 表面層の残存個数が90以上100未満。

密着指数3： 表面層の残存個数が80以上90未満。

密着指数2： 表面層の残存個数が50以上80未満。

密着指数1： 表面層の残存個数が50未満。

[0302] [耐染料移行性]

9 c m × 6 c m の大きさに切り出した積層フィルムの表面層に、6 c m × 6 c m の水で濡らしたジーンズ（染料含有）を密着させ、6 c m × 6 c m のガラス板で挟み込んだ。水分が蒸発しないようにポリエチレンフィルムで包み込み、ガラス板の上に3 k g の重りを載せ、7 0 ° C のオーブンに入れ放置した。2 4 時間後取り出し、積層フィルムを後述する汚染用グレースケールの白色部と同等の白紙上に置き、表面層の表面の汚染度合を汚染用グレースケール（J I S L 0 8 0 5 （2 0 0 5））にて、1 ～ 5 級の等級（1 級は汚れが汚染用グレースケール1 号またはその程度を越えるもの（汚れが濃く残る）、2 級は汚れが汚染用グレースケール2 号程度のもの（かなり汚れが残る）、3 級は汚れが汚染用グレースケール3 号程度のもの（やや汚れが残る）、4 級は汚れが汚染用グレースケール4 号程度のもの（殆ど汚れが残らない）、5 級は汚れが汚染用グレースケール5 号程度のもの（汚れが残らない））で判定した。なおJ I S L 0 8 0 5 （2 0 0 5）の表記に従い、各級の間、例えば1 級と2 級の間である場合には、「1 - 2」と表記している。

[0303] [表面層のクラック伸度]

積層フィルムを1 0 m m 幅 × 2 0 0 m m 長に切り出し、長手方向にチャックで把持してインストロン型引っ張り試験機（インストロン社製超精密材料試験機M O D E L 5 8 4 8）にて引っ張り速度1 0 0 m m / 分で延伸した。測定温度は2 3 ° C で行った。延伸する際に、延伸中のサンプルを観察しておき、目視でクラック（亀裂）が生じたら停止した（停止するときのひずみ量は5 の整数となるように調整した）。次から測定するサンプルは、停止時のひずみ量より、5 % 単位でひずみ量を低くしていったサンプルを順次採取し、最終的に目視にてクラックが入らなくなるひずみ量まで行った。

[0304] なお、初期引張チャック間距離を5 0 m m、引張チャック間距離を a （m m）として、ひずみ量 × （%）は以下の式により算出した。

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

[0305] 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、観察する表面層

の厚みが、透過型電子顕微鏡の観察画面上において、30 mm以上になるような倍率で表面層を観察し、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、最も低いひずみ量を有するサンプルのひずみ量値をクラック伸度とした。そして、同一の測定を計3回行い、それらのクラック伸度の平均値を表面層のクラック伸度とした。

[0306] 〔表面層の剥離〕

動的粘弾性法の前処理として、以下の方法により、積層フィルムから表面層のみを剥離し、試験サンプルとした。

[0307] まず、積層フィルムをエタノールに浸し、25℃の条件下10分間放置した。その後、積層フィルムの表面層を支持基材から剥離し、サンプルを採取した。

[0308] 〔表面層の貯蔵弾性率、損失正接（動的粘弾性法）〕

JIS K 7244（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“DMS 6100”を用いて表面層の貯蔵弾性率と損失弾性率を求めた。

測定モード：引張

チャック間距離：20 mm

試験片の幅：10 mm

周波数：1 Hz

歪振幅：10 μ m

力振幅初期値：400 mN

測定温度：－150℃から250℃まで

昇温速度：5℃／分

なお、測定温度25℃での貯蔵弾性率を G'_{25} 、測定温度100℃での貯蔵弾性率を G'_{100} とした。各値の大小を比較し、 $G'_{25} < G'_{100}$ が成立する場合をY、成立しない場合をNとした。

[0309] また、測定温度 25℃での損失弾性率を G''_{25} として、以下の式にて、測定温度 25℃での損失正接を示す $\tan \delta_{25}$ を求めた。

$$\tan \delta_{25} = G''_{25} / G'_{25}$$

[0310] 〔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い、4 点以上を合格とした。

10 点：荷重 9.8 N（1 kg 重）で傷が残らない

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

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

1 点：荷重 4.9 N（500 g 重）で傷が残る。

[0311] 〔表面層の成型性〕

表面層の成型性は前記表面層のクラック伸度について、以下の基準に則り判定を行った。

10 点：表面層のクラック伸度が 40% 以上。

7 点：表面層のクラック伸度が 30% 以上 40% 未満。

4 点：表面層のクラック伸度が 20% 以上 30% 未満。

1 点：表面層のクラック伸度が 20% 未満。

[0312] 〔表面層の密着耐久性〕

表面層の密着耐久性は前記表面層の密着指数について、以下の基準に則り判定を行った。

10 点：表面層の密着指数が 5。

9 点：表面層の密着指数が 4。

7 点：表面層の密着指数が 3。

4 点：表面層の密着指数が 2。

1 点： 表面層の密着指数が 1。

[0313] 〔表面層の防汚性〕

表面層の防汚性は前記表面層の耐染料移行性について、以下の基準に則り判定を行った。

10 点：表面層の耐染料移行性が 5 級。

7 点： 表面層の耐染料移行性が 4 級以上 5 級未満。

4 点： 表面層の耐染料移行性が 3 級以上 4 級未満。

1 点： 表面層の耐染料移行性が 3 級未満。

[0314] 表 3 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。

[0315] [表2]

【表2】

実施例 比較例	処方	
	塗料組成物	支持基材
実施例1	A1	A1
実施例2	A2	A1
実施例3	A3	A1
実施例4	A4	A1
実施例5	A2	A2
実施例6	A2	B1
実施例7	A5	A1
実施例8	A6	A1
実施例9	A7	A1
実施例10	A8	A1
実施例11	A9	A1
実施例12	A10	A1
実施例13	A11	A1
実施例14	A12	A1
実施例15	A13	A1
実施例16	A14	A1
比較例1	B1	B1
比較例2	B2	B1
比較例3	C1	B1
比較例4	C2	B1
比較例5	C3	B1
比較例6	C4	B1
比較例7	C5	B1
比較例8	D1	A1
比較例9	D2	A1
比較例10	D3	A1
比較例11	D4	A1

[0316]

[表3]

【表3】

実施例 比較例	表面層の評価										課題項目		
	膜厚	対数減衰率	密着指数	$G'_{r,25} < G'_{r,100}$	25℃での 貯蔵弾性率 (G'_{25})	$G'_{25} < G'_{100}$	損失正接 ($\tan \delta_{25}$)	クラック 伸度	課題項目				
									自己 修復性	成型性	密着耐久性	耐染料移行性	
	μm	-	-	$Y、N$	MPa	$Y、N$	-	%	1~10	1~10	1~10	1~10	
実施例1	20	0.46	4	Y	164	Y	0.61	40	10	10	9	7	
実施例2	20	0.43	5	Y	301	Y	0.57	45	10	10	10	10	
実施例3	20	0.28	5	Y	482	Y	0.26	35	7	7	10	10	
実施例4	20	0.19	4	Y	988	Y	0.18	30	4	7	9	10	
実施例5	20	0.41	4	Y	301	Y	0.57	40	10	10	9	10	
実施例6	20	0.43	3	Y	301	Y	0.57	30	10	7	7	10	
実施例7	20	0.36	3	Y	656	Y	0.29	35	7	7	7	7	
実施例8	20	0.27	3	Y	783	Y	0.22	35	7	7	7	4	
実施例9	20	0.52	2	Y	140	Y	0.89	35	7	7	4	7	
実施例10	20	0.41	4	Y	522	Y	0.31	40	7	10	9	7	
実施例11	20	0.44	3	Y	389	Y	0.48	35	10	7	7	4	
実施例12	20	0.38	3	Y	419	Y	0.32	45	10	10	7	10	
実施例13	20	0.16	3	Y	1,230	Y	0.11	20	4	4	7	7	
実施例14	20	0.12	3	Y	817	Y	0.19	25	4	4	7	7	
実施例15	20	0.19	3	Y	1,099	Y	0.14	20	4	4	7	4	
実施例16	20	0.22	2	Y	455	Y	0.28	35	7	7	4	4	
比較例1	30	0.42	1	Y	15	Y	0.34	100以上	10	10	1	1	
比較例2	30	0.29	1	Y	14	Y	0.25	100以上	1	10	1	1	
比較例3	20	0.20	1	Y	52	Y	0.22	100以上	7	10	1	4	
比較例4	20	0.23	1	Y	58	Y	0.27	100以上	7	10	1	4	
比較例5	20	0.07	1	Y	46	Y	0.05	55	7	10	1	1	
比較例6	20	0.22	1	Y	49	Y	0.21	50	7	10	1	4	
比較例7	20	0.07	2	N	140	N	0.06	15	1	1	4	1	
比較例8	20	0.45	1	Y	11	Y	0.41	100以上	10	10	1	1	
比較例9	20	0.49	1	Y	17	Y	0.46	100以上	10	10	1	1	
比較例10	20	0.23	2	N	29	N	0.29	100以上	7	10	4	1	
比較例11	20	0.11	2	N	98	N	0.16	100以上	4	10	4	1	

符号の説明

- [0317] 1 温度 (°C)
2 対数減衰率
3 対数減衰率の温度依存性グラフ
4 温度 (°C)
5 貯蔵弾性率 (MPa)
6 貯蔵弾性率の温度依存性グラフ
7 温度 (°C)
8 損失弾性率 (MPa)
9 損失弾性率の温度依存性グラフ
10 温度 (°C)
11 損失正接
12 損失正接の温度依存性グラフ

産業上の利用可能性

- [0318] 本発明の積層フィルムは、成型性、自己修復性、防汚性、および密着耐久性といった利点を活かし、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。

請求の範囲

[請求項1] 支持基材の少なくとも一方に、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：剛体振り子試験法における、前記表面層の25℃での対数減衰率が0.1以上。

条件2：前記表面層に含まれる樹脂が以下の(1)から(4)を含む。

(1) ポリカプロラクトンセグメント

(2) ウレタン結合

(3) 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

(4) トリシクロデシルセグメント

[請求項2] 前記積層フィルムにおいて、以下の条件3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3：延伸－煮沸密着試験法における、前記表面層の密着指数が3以上。

[請求項3] 前記積層フィルムにおいて、以下の条件4を満たすことを特徴とする、請求項1または請求項2に記載の積層フィルム。

条件4：剛体振り子試験法における、前記表面層の100℃での相対貯蔵弾性率が、25℃での相対貯蔵弾性率より高い。

[請求項4] 前記積層フィルムにおいて、以下の条件5から条件7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5：動的粘弾性法における、前記表面層の25℃での貯蔵弾性率が10MPa以上1,000MPa以下。

条件6：動的粘弾性法における、前記表面層の100℃での貯蔵弾性率が、25℃での貯蔵弾性率より高い。

条件 7 : 動的粘弾性法における、前記表面層の 25℃での損失正接が 0.15 以上。

[請求項5] 前記積層フィルムにおいて、以下の条件 8 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 : 引張試験法における、前記表面層の 23℃でのクラック伸度が 20%以上。

[請求項6] 前記積層フィルムにおいて、表面層を形成する支持基材が以下の条件 9 を満たすことを特徴とする、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。

条件 9 : 支持基材の膨潤度指数が 0.01 以上。

[請求項7] 前記積層フィルムにおいて、以下の条件 10 を満たすことを特徴とする、請求項 1 から請求項 6 のいずれかに記載の積層フィルム。

条件 10 : 前記表面層に含まれる樹脂が以下の (5) を含む。

(5) フッ素化合物セグメント

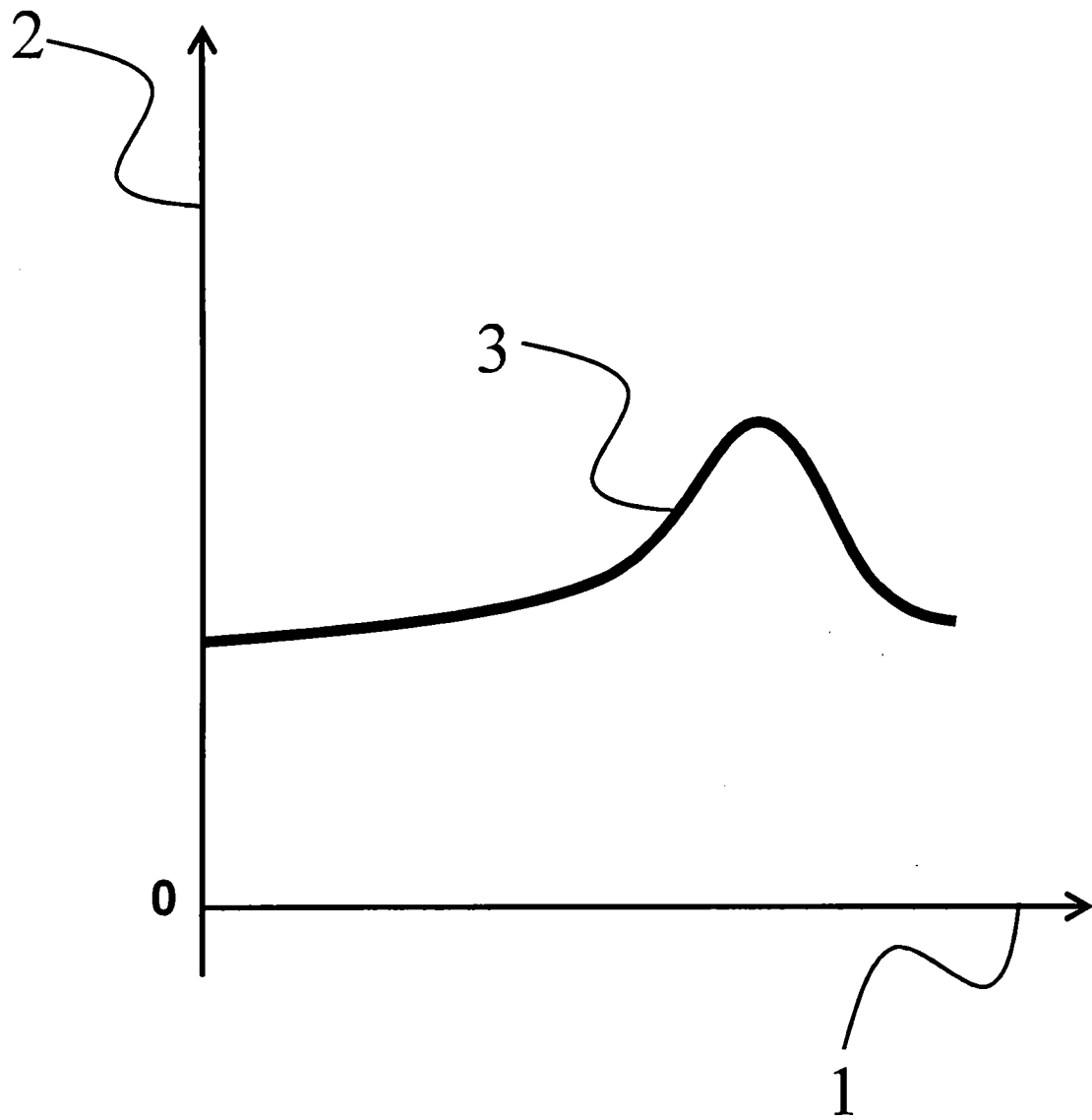
[請求項8] 前記積層フィルムにおいて、以下の条件 11 を満たすことを特徴とする、請求項 1 から請求項 7 のいずれかに記載の積層フィルム。

条件 11 : 前記表面層に含まれる樹脂が以下の (6) を含む。

(6) ポリカーボネートセグメント

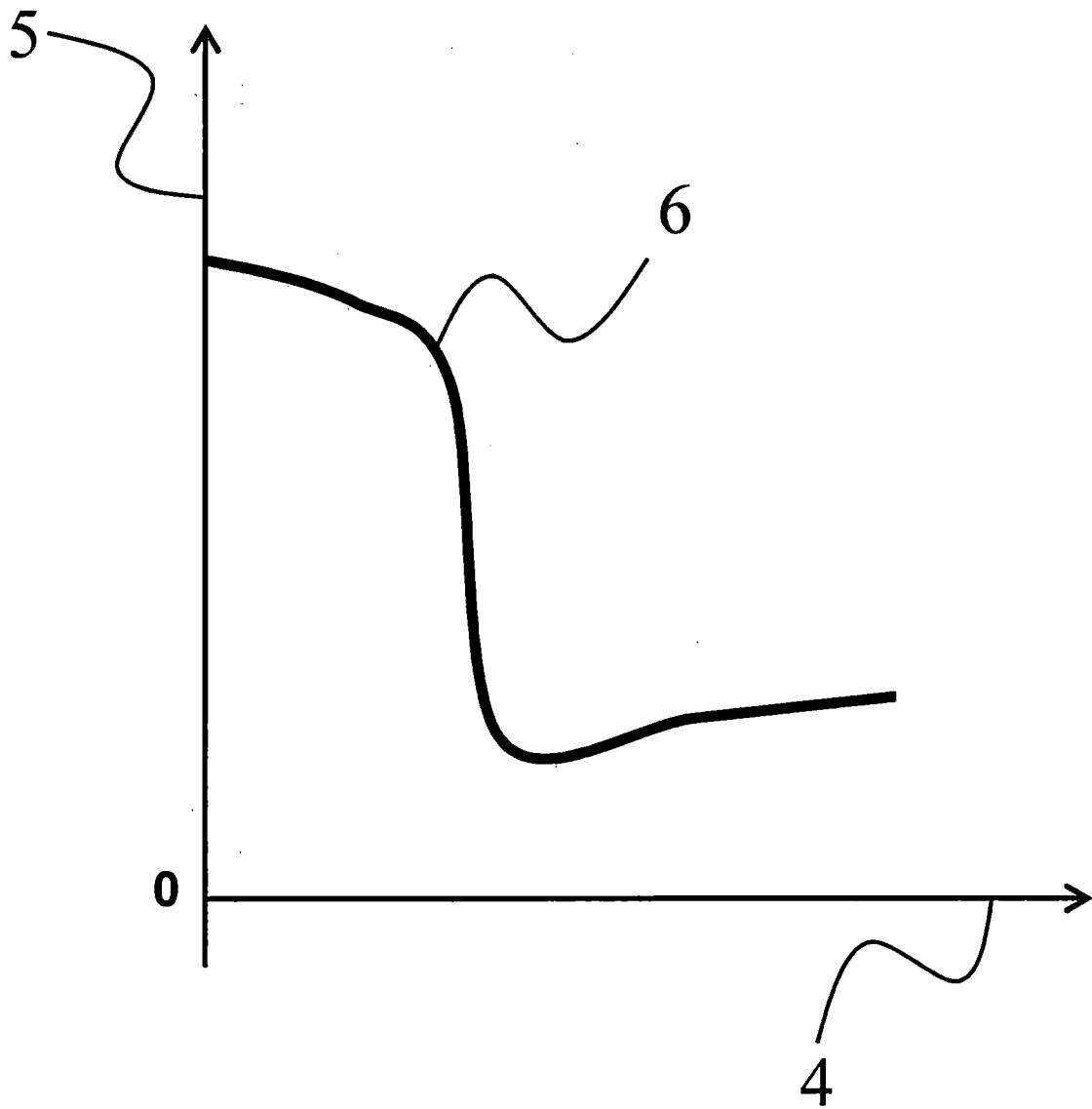
[図1]

【図1】



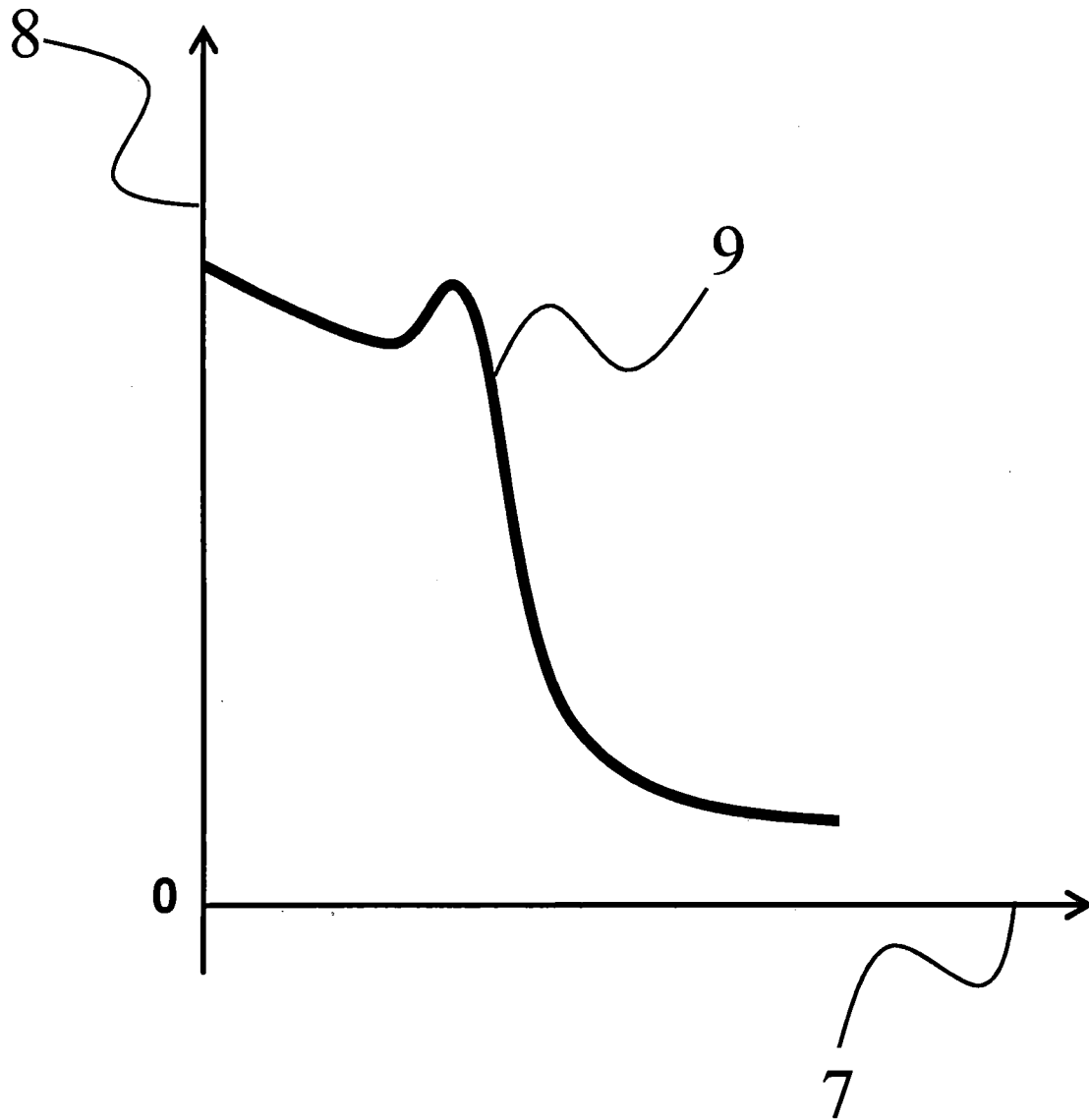
[図2]

【図2】



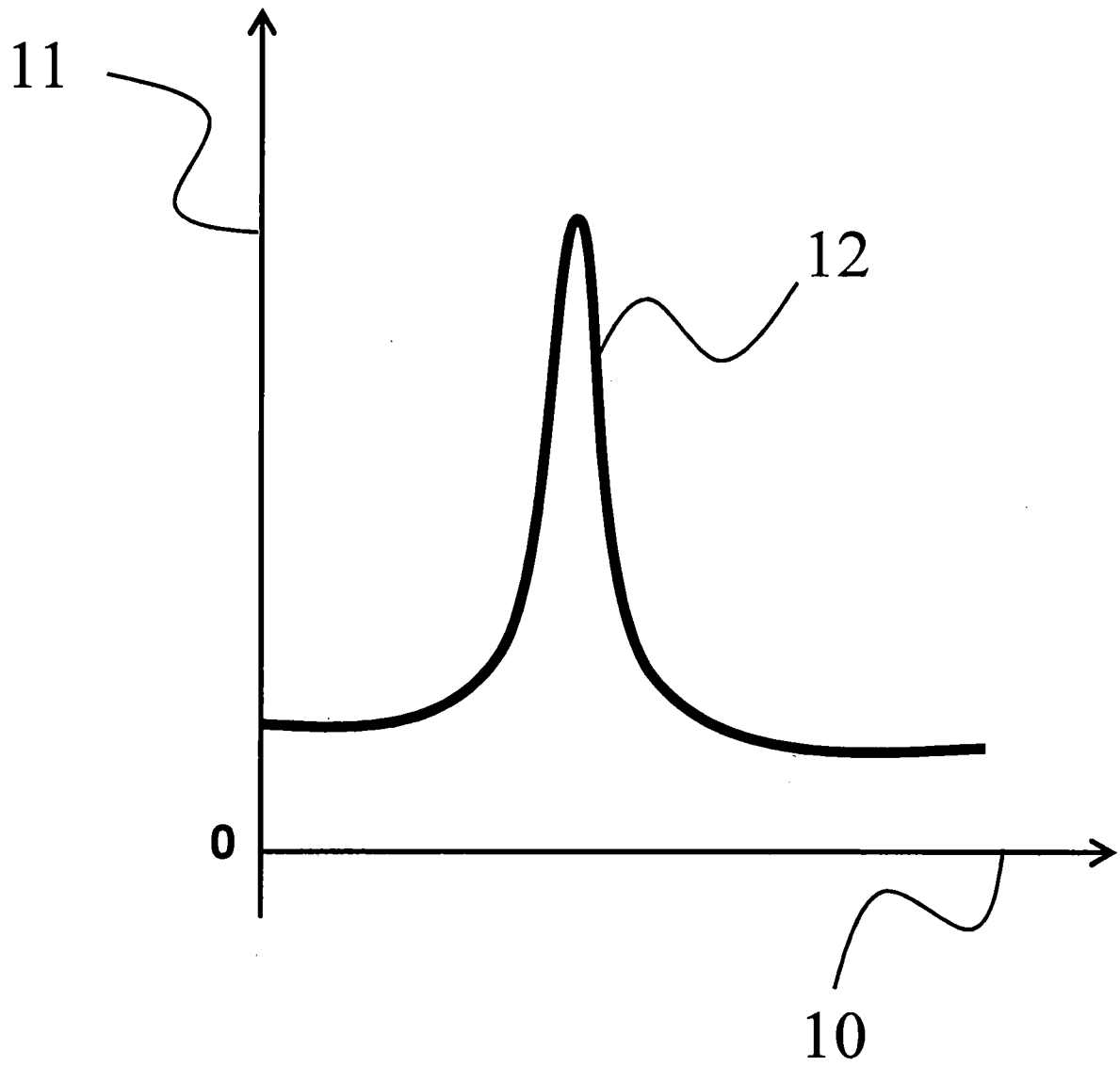
[図3]

【図3】



[図4]

【図4】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/051209

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/00(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, B32B27/40(2006.01)i, C09D167/04(2006.01)n, C09D175/04(2006.01)n, C09D183/04(2006.01)n

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, C09D1/00-201/10

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	WO 2011/136042 A1 (Toray Industries, Inc.), 03 November 2011 (03.11.2011), claims; examples & CN 102844182 A & EP 2565029 A1 & KR 10-2013-0057988 A & TW 201206705 A & US 2013/0040133 A1	1-8
A	JP 2012-139951 A (Toray Industries, Inc.), 26 July 2012 (26.07.2012), claims; examples (Family: none)	1-8
E, A	WO 2015/041175 A1 (Toray Industries, Inc.), 26 March 2015 (26.03.2015), claims; examples (Family: none)	1-8

☐ 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
02 April 2015 (02.04.15)

Date of mailing of the international search report
14 April 2015 (14.04.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B27/00(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, B32B27/40(2006.01)i, C09D167/04(2006.01)n,
C09D175/04(2006.01)n, C09D183/04(2006.01)n

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（I P C））

Int.Cl. B32B1/00-43/00, C09D1/00-201/10

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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	WO 2011/136042 A1（東レ株式会社） 2011.11.03, 請求の範囲, 実施例 & CN 102844182 A & EP 2565029 A1 & KR 10-2013-0057988 A & TW 201206705 A & US 2013/0040133 A1	1 - 8
A	JP 2012-139951 A（東レ株式会社） 2012.07.26, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1 - 8

☒ 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

0 2 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

山 本 昌 広

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

4 S

9 2 8 0

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
E, A	WO 2015/041175 A1 (東レ株式会社) 2015.03.26, 請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1 - 8