

(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
2018年7月12日(12.07.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/128156 A1

(51) 国際特許分類:

C08J 5/18 (2006.01) **C08K 5/54** (2006.01)
B32B 27/40 (2006.01) **C08L 75/04** (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01) **C08L 83/04** (2006.01)

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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/047153

(22) 国際出願日: 2017年12月28日(28.12.2017)

(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 2017-001024 2017年1月6日(06.01.2017) JP

(71) 出願人: コニカ ミノルタ 株式会社 (KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).

(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, 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))

(72) 発明者: 川 浪 明 士 (KAWANAMI, Akito); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカ ミノルタ 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所(KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番3号 東京宝塚ビル17階 Tokyo (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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,

(54) Title: POLYURETHANE FILM AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: ポリウレタンフィルム及びその製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a polyurethane film in which the delamination of a polyurethane layer that occurs when the polyurethane film is used in cold climates is alleviated; and a method for manufacturing the polyurethane film. This polyurethane film contains polyurethane and silicon atoms, and is characterized by satisfying equation (1) below. (1) $1 < A/B \leq 100$, where A is the content of silicon atoms on the surface of the polyurethane film, and B is the content of silicon atoms on the back surface of the polyurethane film.

(57) 要約: 本発明の課題は、寒冷地の使用において、ポリウレタン層の剥がれが改善されたポリウレタンフィルム及びその製造方法を提供することである。本発明のポリウレタンフィルムは、ポリウレタンとケイ素原子を含有するポリウレタンフィルムであり、前記ポリウレタンフィルムの表面のケイ素原子含有量Aと、当該ポリウレタンフィルムの裏面のケイ素原子含有量Bが、下記式(1)を満たすことを特徴とする。式(1) $1 < A/B \leq 100$



WO 2018/128156 A1

明 細 書

発明の名称：ポリウレタンフィルム及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリウレタンフィルム及びその製造方法に関し、より詳しくは、寒冷地の使用において、ポリウレタン層の剥がれが改善されたポリウレタンフィルム等に関する。

背景技術

[0002] 自動車の外装塗装を洗車傷や走行中の小石による傷等から保護するために、近年、ペイントプロテクションフィルム（PPF）としてポリウレタンフィルムが用いられている。

[0003] ポリウレタンは高い弾性率を有するため、多少のへこみや傷に対して可逆的に応答することができ、それを自己修復性として市場に受け入れられている。前記ポリウレタンフィルムは、通常自己修復性の観点から、高い自己修復性をもつ保護層とそれを支持する基材層の2層以上のポリウレタン層から形成されることが知られている（例えば、特許文献1参照。）。

[0004] しかしながら、ポリウレタンフィルムは、自動車の外装塗装の上に配置するため、非常に厳しい規格をクリアする必要があるが、前記特許文献1に記載のポリウレタンフィルムを本発明者が評価を行ったところ、 -20°C 程度の低温環境での実車試験において、ポリウレタンフィルムの前記保護層に基材層からの剥離が見られた。

[0005] したがって、寒冷地の使用において、低温環境下でも構成層である基材層と保護層の剥離性が改善されたポリウレタンフィルムへの要望が高い。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特表2008-539107号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、寒冷地の使用において、ポリウレタン層の剥がれが改善されたポリウレタンフィルム及びその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討する過程において、ポリウレタンとケイ素原子を含有するポリウレタンフィルムであって、前記ポリウレタンフィルムの表面のケイ素原子含有量Aと、当該ポリウレタンフィルムの裏面のケイ素原子含有量Bが、特定の関係を満たすポリウレタンフィルムによって、寒冷地の使用においてポリウレタン層の剥がれが改善されることを見出し、本発明を成すに至った。

[0009] すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

[0010] 1. ポリウレタンとケイ素原子を含有するポリウレタンフィルムであって、

前記ポリウレタンフィルムの表面のケイ素原子含有量Aと、当該ポリウレタンフィルムの裏面のケイ素原子含有量Bが、下記式(1)を満たすことを特徴とするポリウレタンフィルム。

[0011] 式(1) $1 < A/B \leq 100$

2. 前記ケイ素原子が、シランカップリング剤又はポリシロキサン誘導体から導入されることを特徴とする第1項に記載のポリウレタンフィルム。

[0012] 3. 前記ポリウレタンフィルムの表面のケイ素原子含有量Aと前記ポリウレタンフィルムの内部のケイ素原子含有量Cが、下記式(2)を満たすことを特徴とする第1項に記載のポリウレタンフィルム。

[0013] 式(2) $1 < C/A$

4. 前記ポリウレタンフィルムは積層構造を有し、当該積層構造が少なくとも基材層と保護層で構成されることを特徴とする第1項から第3項までのいずれか一項に記載のポリウレタンフィルム。

[0014] 5. 第1項から第4項までのいずれか一項に記載のポリウレタンフィルムを製造するポリウレタンフィルムの製造方法であって、

ポリウレタンを含有する複数の層を積層する工程を有し、前記複数の層の少なくとも1層にケイ素原子を含有させることを特徴とするポリウレタンフィルムの製造方法。

- [0015] 6. 前記ポリウレタンを含有する複数の層を積層する工程が、セパレーターの離型面上に塗布したポリウレタンとシランカップリング剤又はポリシロキサン誘導体とを含有する保護層と、少なくともポリウレタンを含有する基材層とをニップローラーにて加圧しながら貼り合わせる工程であることを特徴とする第5項に記載のポリウレタンフィルムの製造方法。

発明の効果

- [0016] 本発明の上記手段により、寒冷地の使用において、ポリウレタン層の剥がれが改善されたポリウレタンフィルム及びその製造方法を提供することができる。
- [0017] 本発明の効果の発現機構又は作用機構については、明確にはなっていないが、以下のように推察している。
- [0018] 本発明者は、ポリウレタンフィルムの構成層の剥離を改善する手段を鋭意検討した結果、ポリウレタンとケイ素原子を含有するポリウレタンフィルムであって、前記ポリウレタンフィルムの表面のケイ素原子含有量Aと、当該ポリウレタンフィルムの裏面のケイ素原子含有量Bが、前記式(1)を満たすことによって、改善できることを見出し、本発明に至ったものである。
- [0019] 本発明のメカニズムは以下のように推定される。
- [0020] ポリウレタンフィルムは、ポリウレタン由来の高い弾性率のため、引っ張り状態で車体に貼り付けている。そのため、フィルムには相当な応力が蓄積しており、特に層の界面に集中しているものと推定される。常温や暖かい環境では、ポリウレタンは柔軟であるため、応力が分散しやすく、層間の剥がれは起こらない。しかしながら、 -20°C 程度の低温環境ではポリウレタンが硬くなってしまい、応力が局所的に集中しやすくなり、特に自動車フレーム端部のような曲率の高い箇所で層界面の破壊、つまり剥離が発生したものと考えられる。

- [0021] 本発明の効果は、ポリウレタンフィルムの上記基材層と保護層の層界面を、シランカップリング剤又はポリシロキサン誘導体由来の「シロキサン結合」($-Si-O-Si-$)によって、結合エネルギーを大きくして、層間の剥離がしにくくなったものと推定する。
- [0022] すなわち、ポリウレタンフィルムの保護層がある表面側のケイ素原子含有量Aと、当該ポリウレタンフィルムの基材層がある裏面のケイ素原子含有量Bを前記式(1)のように傾斜を設けることで、保護層中のケイ素原子含有量を増加させ、上記基材層と保護層の層界面でのシロキサン結合を強化して、低温環境下での剥離耐性を改善できたものと推定される。
- [0023] さらに、本発明のポリウレタンフィルムが、ポリウレタンとシランカップリング剤又はポリシロキサン誘導体とを含有する保護層をセパレーターの離型面上に形成し、当該セパレーターと基材層とをニップローラーによって貼り合わせて積層構造を形成する態様の場合、ケイ素原子含有量の多い保護層表面がフィルム内部に配置されることから、層界面でのシロキサン結合がさらに強化され、低温環境下でより高い剥離耐性を実現できたものと推定される(式(2))。
- [0024] これは、ケイ素原子含有化合物は、塗膜乾燥時に溶剤の揮発に伴い保護層の表面側に移動しているものと推定され、特にシランカップリング剤の場合は、より低分子量かつ表面張力の小さいカップリング基の影響もあり、その傾向が強くなるものと考えられる。したがって、ケイ素原子含有量が多い保護層表面と基材層とが張り合わされることで、ケイ素原子含有量の多い部位がポリウレタンフィルムの内部に存在することになるものと推定される。
- [0025] 以上から、通常温度の環境下ではポリウレタン同士の分子間力やウレタン結合で層間の密着性は十分であるが、本発明のような低温環境では、それ以上に結合密度を高める必要があることを示唆している。

図面の簡単な説明

- [0026] [図1]本発明のポリウレタンフィルムの好ましい構成の一例を示す模式図
[図2]本発明のポリウレタンフィルムの好ましい製造方法の一例を示す概略図

発明を実施するための形態

[0027] 本発明のポリウレタンフィルムは、ポリウレタンとケイ素原子を含有するポリウレタンフィルムであって、前記ポリウレタンフィルムの表面のケイ素原子含有量Aと、当該ポリウレタンフィルムの裏面のケイ素原子含有量Bが、下記式（1）を満たすことを特徴とする。

[0028] 式（1） $1 < A/B \leq 100$

この特徴は、各請求項に係る発明に共通する又は対応する技術的特徴である。

[0029] 本発明の実施態様としては、本発明の効果発現の観点から、前記ケイ素原子が、シランカップリング剤又はポリシロキサン誘導体から導入されることが、本発明の効果に加えて、ヘイズが低く、透明度の高いフィルムを得る観点から、好ましい。

[0030] 前記ポリウレタンフィルムの表面のケイ素原子含有量Aと前記ポリウレタンフィルムの内部のケイ素原子含有量Cが、上記式（2）を満たすことが、寒冷地の使用において、シロキサン結合による基材層と保護層の界面の密着性をさらに向上し、層界面での剥がれをより改善することができる。

[0031] また、前記ポリウレタンフィルムは積層構造を有し、当該積層構造が少なくとも基材層と保護層で構成されることが、車体に貼合するポリウレタンフィルムとして、高い弾性率を有し、引っ張り状態にも耐え、かつ車体塗装の優れた保護機能を有するプロテクションフィルムとして、好ましい態様である。

[0032] 本発明のポリウレタンフィルムを製造するポリウレタンフィルムの製造方法は、前記ポリウレタンを含有する複数の層を積層する工程において、前記複数の層の少なくとも1層にケイ素原子を含有させることを特徴とする。

[0033] さらに、前記ポリウレタンを含有する複数の層を積層する工程が、セパレーターの離型面上に塗布したポリウレタンとシランカップリング剤又はポリシロキサン誘導体とを含有する保護層と、少なくともポリウレタンを含有する基材層とをニップローラーにて加圧しながら貼り合わせる工程であること

が、本発明に係る剥離耐性をより高める効果と生産性とを両立する観点から、好ましいポリウレタンフィルムの製造方法である。

[0034] 以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本願において、「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

[0035] 《本発明のポリウレタンフィルムの概要》

本発明のポリウレタンフィルムは、ポリウレタンとケイ素原子を含有するポリウレタンフィルムであって、前記ポリウレタンフィルムの表面のケイ素原子含有量Aと、当該ポリウレタンフィルムの裏面のケイ素原子含有量Bが、下記式(1)を満たすことを特徴とし、かかる構成により、寒冷地等の低温環境下でのポリウレタン層の剥がれが改善されたポリウレタンフィルム及びその製造方法を提供するものである。また、本発明のポリウレタンフィルムは、積層構造を有し、当該積層構造が少なくとも基材層と保護層で構成されることが好ましい。

[0036] 式(1) $1 < A/B \leq 100$

式(1)の範囲は、好ましくは $5 \leq A/B \leq 50$ であると、本発明の耐剥離性向上の効果に加えて、ヘイズが低く、透明度の高いポリウレタンフィルムが得られやすい。

[0037] ここで、前記「表面」とは、ポリウレタンフィルム表面と空気との界面から、フィルム厚さ方向に $1 \mu\text{m}$ までの部分をいい、本発明に係るケイ素原子が下記「裏面」より多く含む部分をいう。

[0038] 前記「裏面」とは、ポリウレタンフィルムの前記「表面」の反対面に位置する部分をいい、空気や他の媒体との界面から、フィルム厚さ方向に $1 \mu\text{m}$ までの部分をいう。用途によっては、別の基材フィルムや粘着剤と接することもある。

[0039] また、ポリウレタンフィルムが基材層と保護層の積層構造である場合は、前記ケイ素原子含有量Aは保護層側の表面であり、前記ケイ素原子含有量Bは、基材層の保護層がある面とは反対側の表面、すなわち裏面のケイ素原子

含有量であることが好ましい。

[0040] 前記「内部」とは、ポリウレタンフィルムの前記「表面」でも前記「裏面」でもないフィルム部分をいう。

[0041] 前記「表面」と前記「内部」のケイ素原子含有量比の値は、前記式（１）及び前記式（２）を満たすことが、基材層と保護層の密着性をより高める上で好ましく、 $1.5 \leq C/A \leq 2.5$ の範囲であることが、本発明の効果に加えて、ポリウレタンフィルムのヘイズが低く、透明度の高いフィルムを得る観点から好ましい。

[0042] 本発明に係る「保護層」とは、ポリウレタンフィルムにおいて、前記「表面」と前記「内部」の一部を含む層であり、本発明において、厚さは $2 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度であることが好しい。

[0043] 本発明に係る「基材層」とは、ポリウレタンフィルムにおいて、前記「裏面」と前記「内部」を含む層であり、厚さは $2 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

[0044] 「セパレーター」とは、一般的には離型フィルムとも呼ばれ、少なくとも基材と粘着層を有し、当該基材が剥離性を有するフィルムをいう。本発明においては、本発明に係る「保護層」を当該セパレーターの離型面上に形成する場合もある。

[0045] 「ケイ素原子含有量」は、ポリウレタンフィルムの断面をSEM（走査型電子顕微鏡）で観察しながら、同時にEDX（Energy-dispersive X-ray Spectroscopy：エネルギー分散型蛍光X線分析装置）を使用することで測定することができる。ケイ素原子含有量は下記計算式に基づいて算出する。試料の前記「表面」及び前記「裏面」をランダムに10点測定し、その平均値を使用する。すなわち、「表面」又は「裏面」からフィルム厚さ方向に $1 \mu\text{m}$ までの領域のケイ素原子含有量の平均値を求める。

[0046] 内部ケイ素原子含有量は、EDXマッピング機能により、前記「表面」よりもケイ素原子含有量が多い部位がフィルムの「内部」に存在する場合に、

当該部位のケイ素原子含有量をランダムに10点測定し、その平均値を使用する。

[0047] 下記式で求められるケイ素原子含有量は、ケイ素原子量そのものではないが、「表面」及び「裏面」若しくは「内部」のケイ素原子含有量を相対比較することができる値である。

[0048] ケイ素原子含有量 = (EDXでの1.74keVでのX線カウント数(cps)) / (EDXでの1.60keVでのX線カウント数(cps))

使用できる装置の一例としては、前記SEMはJSM-6060LA（日本電子（株）製）、EDXはApollo40（アメテック（株）製）等を挙げることができる。

[0049] <本発明のポリウレタンフィルムの構成>

図1は、本発明のポリウレタンフィルムの好ましい構成の一例を示す模式図である。

[0050] 本発明のポリウレタンフィルム1は、少なくとも基材層2及び保護層3の層構造を有することが好ましい。基材層2は、ポリウレタンを主成分とするフィルムであっても、またポリウレタン及びシランカップリング剤又はポリシロキサン誘導体を主成分として含有するフィルムであってもよい。

[0051] 保護層3は、ポリウレタン及びシランカップリング剤又はポリシロキサン誘導体を主成分として含有する層であることが好ましい。「主成分」とは、基材層や保護層中に含有される樹脂を含めた固形分のうち50質量%以上を主に含む成分をいい、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、特に好ましくは90質量%以上含有する成分をいう。

[0052] 基材層2及び保護層3は、それぞれ複数の層が積層されて本発明のポリウレタンフィルムを構成することができる。例えば基材層2上にシランカップリング剤又はポリシロキサン誘導体の含有量の異なる保護層3を複数層積層することで、前記「表面」及び「内部」のケイ素原子含有量に任意の傾斜を設けることが可能である。ここで「傾斜」とは、フィルムの厚さ方向に沿ってケイ素原子含有量の濃度勾配が存在するという形態をいう。

[0053] また、保護層 3 は、基材層 2 上に直接積層する場合もあるが、セパレーターの離型面上に塗布したポリウレタン及びシランカップリング剤又はポリシロキサン誘導体とを含有する保護層と、少なくともポリウレタンを含有する基材層とを加熱又は加圧等による貼り合わせ加工（以下、ラミネート加工ともいう。）を行って、積層体であるポリウレタンフィルムを形成する場合もある。この場合でも、基材層にポリウレタンとともにシランカップリング剤又はポリシロキサン誘導体を含有させることもできる。

[0054] 基材層 2 の平滑性や基材層 2 に対する保護層 3 の密着性を向上させるための中間層として、周知のアンカーコート層を基材層表面に設けてもよい。

[0055] また、基材層 2 の裏面には、基材層 2 が加熱された際に内部から表面へモノマー、オリゴマー等の低分子量成分が析出する、いわゆるブリードアウトを抑制する目的でのブリードアウト防止層を設けてもよい。

[0056] [1] ポリウレタン

本発明に係るポリウレタンは、一つ以上のポリオール成分と一つ以上のジイソシアネート成分の反応生成物である。前記一つ以上のポリオール成分は、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオール、及びポリカプロラクトンポリオール等から選択され、熱可塑性ポリウレタンを形成することが好ましい。本発明では、当該熱可塑性ポリウレタン、又はそれらの組み合わせ若しくはブレンド等であることが好ましい。中でも、これら熱可塑性ポリウレタンは基材層に含有されることが好ましく、当該基材層用としてはポリカーボネートポリオールを使用することが好ましい。

[0057] 一つ以上のジイソシアネート成分は、好ましくは、一つ以上のジイソシアネートと一つ以上のトリイソシアネートの混合を使用するのが望ましい。反応構成成分の総質量を基準にして、ジイソシアネートとともに使用するトリイソシアネート成分が約 10 質量%以下であることが望ましい。

[0058] [1. 1] ポリオール成分

[1. 1. 1] ポリエステルポリオール

本発明において用いられるポリエステルポリオールは、通常、分子内に2個以上のエステル結合と2個以上のヒドロキシ基を有するものである。

[0059] ポリエステルポリオールとしては、多価アルコールと多塩基酸との縮合反応により得られるポリエステルポリオールなどを挙げることができる。ここで、前記多価アルコールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、3, 3'-ジメチロールヘプタン、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール、3, 3-ビス(ヒドロキシメチル)ヘプタン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパンなどが挙げられ、これらは単独で使用しても、2種類以上を混合して使用しても構わない。また、前記多塩基酸としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロペンタンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、オルトフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などが挙げられ、これらは単独で使用しても、2種類以上を混合して使用しても構わない。

[0060] 具体的には、ポリエチレンアジペートジオール、ポリブチレンアジペートジオール、ポリエチレンサクシネートジオール等のポリエステルポリオールを挙げることができる。

[0061] ポリエステルポリオールにおいては、数平均分子量(M_n)は好ましくは400~2000、より好ましくは500~1500、最も好ましくは600~1200である。数平均分子量(M_n)は、一般的なゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって測定することができる。

[0062] これらポリエステルポリオールは、試薬として又は工業的に入手可能であり、市販されているものを例示すれば、DIC株式会社製「ポリライト(登録商標)」シリーズ、東ソー株式会社製「ニッポラン(登録商標)」シリーズ、川崎化成工業株式会社製「マキシモール(登録商標)」シリーズなどを挙げることができる。

[0063] [1. 1. 2] ポリカーボネートポリオール

本発明において用いられるポリカーボネートポリオールは、ポリカーボネートジオールであることが好ましく、複数のメチレン基が連結したアルキレン基を有するポリカーボネートジオールがより好ましい。以降、当該ポリカーボネートジオールを「アルキレン基含有ポリカーボネートジオール」と称する。アルキレン基含有ポリカーボネートジオールのヒドロキシ基価は、100～250 mg KOH/g であることが好ましい。

[0064] アルキレン基含有ポリカーボネートジオールは、その分子中にヒドロキシ基を二つ有するポリカーボネートジオールであって、例えば、ジオール化合物とエチレンカーボネートとの反応により得ることができる。ジオール化合物としては、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-1, 6-ヘキサンジオール、及び2, 4-ジメチル-1, 5-ペンタンジオール等の、直鎖又は分岐鎖アルカンジオール等を挙げることができる。また、これらのアルキレン基とともに、脂環構造、芳香環構造及びその両者をその骨格内に含むジオール化合物であってもよい。共重合体のウレタン部中のジオール化合物由来部は、上記ジオール化合物のいずれか1種類であっても、2種以上が併用されたものであってもよい。

[0065] [1. 1. 3] ポリエーテルポリオール

本発明において用いられるポリエーテルポリオールは、通常、分子内の主骨格中に一つ以上のエーテル結合を有するヒドロキシ化合物である。主骨格中の繰り返し単位としては、飽和炭化水素又は不飽和炭化水素のどちらでもよく、また、直鎖状、分岐状又は環状のいずれでもよい。

[0066] 前記繰り返し単位としては、例えば、1, 2-エチレングリコール単位、1, 2-プロピレングリコール単位、1, 3-プロパンジオール（トリメチレングリコール）単位、2-メチル-1, 3-プロパンジオール単位、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール単位、1, 4-ブタンジオール（

テトラメチルグリコール) 単位、2-メチル-1, 4-ブタンジオール単位、3-メチル-1, 4-ブタンジオール単位、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール単位、ネオペンチルグリコール単位、1, 6-ヘキサジオール単位、1, 7-ヘプタンジオール単位、1, 8-オクタンジオール単位、1, 9-ノナンジオール単位、1, 10-デカンジオール単位及び1, 4-シクロヘキサジメタノール単位等が挙げられる。

[0067] これらの繰り返し単位を主骨格中に有するポリエーテルポリオールのうち、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリトリメチレンエーテルグリコール、1~20モル%の3-メチルテトラヒドロフランとテトラヒドロフランの反応により得られる共重合ポリエーテルポリオール(例えば、保土谷化学工業社製「PTG-L1000」、「PTG-L2000」及び「PTG-L3500」等)、及びネオペンチルグリコールとテトラヒドロフランとの反応により得られる共重合ポリエーテルグリコール等が好ましい。

[0068] また、これらのポリエーテルポリオールは、単独で用いても2種以上を混合して使用することもでき、求めるポリウレタンの物性に応じて種々選択すればよい。

[0069] 本発明において用いられるポリエーテルポリオールの分子量は、数平均分子量(M_n)で、500以上であることが好ましく、1000以上であることがより好ましく、1500以上であることが更に好ましい。また、5000以下であることが好ましく、4000以下であることがより好ましく、3500以下であることが更に好ましい。

[0070] [1. 1. 4] ポリカプロラクトンポリオール

ラク톤を分子内に有するポリオールを、下記ラクトン類を開環重合することで製造することができ、ポリオールに対するラクトン使用量を変更することにより、ポリラクトンユニットの含有比率を変えることが容易にできる。

[0071] ラクトンとしては、例えば、ε-カプロラクトン、4-メチルカプロラクトン、3, 5, 5-トリメチルカプロラクトン、3, 3, 5-トリメチルカ

プロラクトン、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -バレロラクトン及びエナントラクトン等が挙げられる。これらは、単独で用いても2種以上混合して使用することもできる。入手しやすく反応性が高いことから、 ϵ -カプロラクトンが最も好ましい。

[0072] 〔1. 2〕ジイソシアネート成分

本発明において、前記ジイソシアネート成分としては、脂肪族ジイソシアネート化合物、脂環式ジイソシアネート化合物、芳香族ジイソシアネート化合物、及びこれらの混合物が使用される。これらの中でも、耐候性の観点から脂肪族ジイソシアネート化合物及び／又は脂環式ジイソシアネート化合物を使用することが好ましい。また、同様の理由から当該ジイソシアネート化合物の30～100質量%、特に50～100質量%が脂肪族ジイソシアネート化合物であることが好ましい。

[0073] 本発明に好適に使用できるジイソシアネート化合物を例示すれば、

テトラメチレン-1, 4-ジイソシアネート、ヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート、オクタメチレン-1, 8-ジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサン-1, 6-ジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート化合物；

シクロブタン-1, 3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、2, 4-メチルシクロヘキシルジイソシアネート、2, 6-メチルシクロヘキシルジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）の異性体混合物、ヘキサヒドロトルエン-2, 4-ジイソシアネート、ヘキサヒドロトルエン-2, 6-ジイソシアネート、ヘキサヒドロフェニレン-1, 3-ジイソシアネート、ヘキサヒドロフェニレン-1, 4-ジイソシアネート、1, 9-ジイソシアナト-5-メチルノナン、1, 1-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、2-イソシアナト-4-〔（4-イソシアナトシクロヘキシル）メチル〕-1-メチルシクロヘキサン、2-（3-イソシアナ

トプロピル) シクロヘキシルイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネートなどの脂環式ジイソシアネート化合物；

フェニルシクロヘキシルメタンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)の異性体混合物、トルエン-2, 3-ジイソシアネート、トルエン-2, 4-ジイソシアネート、トルエン-2, 6-ジイソシアネート、フェニレン-1, 3-ジイソシアネート、フェニレン-1, 4-ジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)ベンゼン、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、1, 3-ジイソシアナトメチルベンゼン、4, 4'-ジイソシアナト-3, 3'-ジメトキシ(1, 1'-ビフェニル)、4, 4'-ジイソシアナト-3, 3'-ジメチルビフェニル、1, 2-ジイソシアナトベンゼン、1, 4-ビス(イソシアナトメチル)-2, 3, 5, 6-テトラクロロベンゼン、2-ドデシル-1, 3-ジイソシアナトベンゼン、1-イソシアナト-4-[(2-イソシアナトシクロヘキシル) メチル] 2-メチルベンゼン、1-イソシアナト-3-[(4-イソシアナトフェニル) メチル] -2-メチルベンゼン、4-[(2-イソシアナトフェニル) オキシ] フェニルイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート化合物などを挙げることができる。

[0074] これらの中でも、良好な接着力、耐熱性、及び塗工性の観点から、上記のとおり、ジイソシアネート化合物の30～100質量%、特に50～100質量%が、脂肪族ジイソシアネート化合物、及び脂環式ジイソシアネート化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種のジイソシアネート化合物であることが好ましい。好適な化合物を具体的に例示すると、テトラメチレン-1, 4-ジイソシアネート、ヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート、オクタメチレン-1, 8-ジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサ-1, 6-ジイソシアネート、シクロブタン-1, 3-ジイソシアネート、シクロヘキサ-1, 3-ジイソシアネート、シクロヘキサ-1, 4-

ージイソシアネート、2, 4-メチルシクロヘキシルジイソシアネート、2, 6-メチルシクロヘキシルジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)の異性体混合物、ヘキサヒドロトルエン-2, 4-ジイソシアネート、ヘキサヒドロトルエン-2, 6-ジイソシアネート、ヘキサヒドロフェニレン-1, 3-ジイソシアネート、ヘキサヒドロフェニレン-1, 4-ジイソシアネートが挙げられる。これらのイソシアネート化合物は、単独で使用してもよく、2種類以上を併用しても構わない。

[0075] また、ジイソシアネート化合物のNCO基の一部を、ウレタン、ウレア、ビュレット、アロファネート、カルボジイミド、オキサゾリドン、アミド及びイミド等に変成したものであってもよく、更に多核体には前記以外の異性体含有しているものも含まれる。

[0076] これらのジイソシアネート化合物の使用量は、ポリオールの水酸基の合計、並びに後述する鎖延長剤の水酸基及び／又はアミノ基を合計した1当量に対し、通常0.1～5当量であることが好ましく、0.8～2当量であることがより好ましく、0.9～1.5当量であることが更に好ましく、0.95～1.2当量であることが最も好ましく、0.98～1.1当量であることが特に好ましい。

[0077] ジイソシアネート化合物の使用量を5当量以下とすることにより、未反応のイソシアネート基が好ましくない反応を起こすのを防ぎ、所望の物性を得やすくなる。また、0.1当量以上とすることにより、ポリウレタン及びポリウレタンウレアの分子量を十分に大きくすることができ、所望の性能を発現しやすくなる。

[0078] [1.3] 鎖延長剤

本発明のポリウレタンの製造において用いられる鎖延長剤は、主として、2個以上の水酸基を有する化合物、2個以上のアミノ基を有する化合物、及び水に分類される。この中でも、ポリウレタン製造には短鎖ポリオール、具体的には2個以上の水酸基を有する化合物を有する化合物が好

ましい。また、ポリウレタンウレアの製造には、ポリアミン化合物、具体的には2個以上のアミノ基を有する化合物が好ましい。

[0079] なお、これらの鎖延長剤は単独使用でも2種以上の併用でもよい。

[0080] 前記2個以上のヒドロキシ基を有する化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-ヘキシル-1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール及び1, 9-ノナンジオール等の脂肪族グリコール、ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン等の脂環族グリコール、並びにキシリレングリコール及びビスヒドロキシエトキシベンゼン等の芳香環を有するグリコール等が挙げられる。

[0081] また、2個以上のアミノ基を有する化合物としては、例えば、2, 4-又は2, 6-トリレンジアミン、キシリレンジアミン及び4, 4'-ジフェニルメタンジアミン等の芳香族ジアミン、エチレンジアミン、1, 2-プロピレンジアミン、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパングジアミン、1, 3-ペンタンジアミン、2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、2-ブチル-2-エチル-1, 5-ペンタンジアミン、1, 6-ヘキサングジアミン、2, 2, 4-又は2, 4, 4-トリメチルヘキサングジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 9-ノナンジアミン及び1, 10-デカンジアミン等の脂肪族ジアミン、並びに1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチル

シクロヘキサン（IPDA）、4，4′-ジシクロヘキシルメタンジアミン（水添MDA）、イソプロピリデンシクロヘキシル-4，4′-ジアミン、1，4-ジアミノシクロヘキサン及び1，3-ビスアミノメチルシクロヘキサン等の脂環族ジアミン等が挙げられる。これらの中でも、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1，3-ペンタンジアミン及び2-メチル-1，5-ペンタンジアミンが好ましい。

[0082] これらの鎖延長剤の使用量は、ポリオールの水素当量からイソシアネート化合物の水素当量を引いた当量を1とした場合、通常0.1～5.0当量であることが好ましく、0.8～2.0当量であることがより好ましい、0.9～1.5当量であることが更に好ましい。

[0083] 鎖延長剤の使用量を前記上限以下とすることにより、得られるポリウレタンが硬くなりすぎるのを防いで所望の特性を得ることができ、溶媒に溶け易く加工しやすい。また、前記下限以上とすることにより、軟らかすぎることなく、十分な強度や弾性回復性能や弾性保持性能が得られ、良好な高温特性が得られる。

[0084] [1.4] ポリウレタンの製造

本発明において、ポリウレタンを製造するには、前記ポリオール、イソシアネート化合物、及び鎖延長剤を主製造用原料として、上記記載の各使用量で用い、一般的に実験／工業的に用いられる全ての製造方法により、無溶媒又は溶媒共存下で実施することができる。

[0085] その際使用する溶媒としては、特に限定されるものではないが、汎用性や溶解性等の観点から、N，N-ジメチルアセトアミド及びN，N-ジメチルホルムアミド並びにそれらの2種以上の混合物等のアミド系溶媒；N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン及びジメチルスルホキシドからなる群より選ばれる溶媒が好ましく用いられ、これらの中でも、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミドが特に好ましい。

[0086] 製造方法の一例としては、前記ポリオール、イソシアネート化合物及び鎖延長剤と一緒に反応させる方法（以下、一段法という）、まず前記ポリオー

ル及びイソシアネート化合物を反応させて両末端がイソシアネート基のプレポリマーを調製した後に、そのプレポリマーと前記鎖延長剤を反応させる方法（以下、二段法という）が挙げられる。

[0087] これらの中でも二段法は、ポリオールをあらかじめ1当量以上のイソシアネート化合物と反応させることにより、ポリウレタンのソフトセグメントに相当する両末端イソシアネートで封止された中間体を調製する工程を経るものであり、当該二段法は、プレポリマーを一旦調製した後に鎖延長剤と反応させることにより、ソフトセグメント部分の分子量の調整が行いやすく、ソフトセグメントとハードセグメントの相分離がしっかりとなされやすく、エラストマーとしての性能を出しやすい特徴がある。

[0088] 前記ポリオール、イソシアネート化合物、及び鎖延長剤を混合する際の温度は限定されないが、10～110℃で混合することが好ましい。110℃以下とすることにより、ポリオール混合物が着色するのを防ぐことができる。また、10℃以上とすることにより、ポリオールが一部固化するのを防ぎ、作業効率を向上するとともに、不均一に混合されるのを防ぎ、剥離性及び均質性に優れたポリウレタンを安定的に生産することができる。

[0089] ポリウレタンを製造する際の反応温度は、溶剤の量、使用原料の反応性、反応設備等により異なる。温度が低すぎると反応の進行が遅すぎたり、原料や重合物の溶解性が低くなるために生産性が悪く、また、高すぎると副反応やポリウレタンの分解が起こるので好ましくない。

[0090] 反応は、減圧下脱泡しながら行ってもよい。また、反応は必要に応じて、触媒、安定剤等を添加することもできる。その際の触媒としては、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジブチルスズジラウレート、オクチル酸第一スズ、酢酸、リン酸、硫酸、塩酸及びスルホン酸等が挙げられる。

[0091] また、安定剤としては、例えば、2,6-ジブチル-4-メチルフェノール、ジステアリルチオジプロピオネート、ジ-β-ナフチルフェニレンジアミン及びトリ（ジノニルフェニル）フォスファイト等が挙げられる。

[0092] 鎖延長反応は、通常、各成分を0～250℃で反応させることが好ましい

。当該反応温度は溶剤の量、使用原料の反応性及び反応設備等により異なる。温度が低すぎると反応の進行が遅すぎたり、原料や重合物の溶解性が低いために生産性が悪く、また、高すぎると副反応やポリウレタンの分解が起こるので好ましくない。反応は、減圧下脱泡しながら行ってもよい。

[0093] 〔1. 5〕ポリウレタンの物性

上記の製造方法で得られるポリウレタンは、通常は溶媒存在下で反応を行っているため、溶媒に溶解した状態で得られるのが一般的であるが、溶液状態でも固体状態でも制限されない。

[0094] 本発明において、ポリウレタンのゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）による重量平均分子量（Mw）は、用途により異なるが、通常1万～100万が好ましく、5万～50万がより好ましく、10万～40万が更に好ましく、15万～30万が特に好ましい。

[0095] また、分子量分布の目安として、重量平均分子量（Mw）の数平均分子量（Mn）に対する比（Mw/Mn）は、1.5～3.5であることが好ましく、1.7～3.0であることがより好ましく、1.8～3.0であることが特に好ましい。なお、前記数平均分子量（Mn）も、前述のゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により測定することができる。

[0096] 〔1. 6〕その他のポリウレタン

その他のポリウレタンとして、紫外線硬化性や熱硬化性のウレタン（メタ）アクリレート、本発明に係るポリウレタンとして用いることも好ましく、特に保護層用のポリウレタンとして用いることが好ましい。

[0097] 上記ウレタン（メタ）アクリレートとしては、前記ポリオール、前記ポリイソシアネート、及び（メタ）アクリロイル基を有するイソシアネート化合物を反応させたり、又は必要によって、これらの反応によって得られたポリウレタン化合物を（メタ）アクリル酸でエステル化して得ることができる。

[0098] 前記ポリオール、前記ポリイソシアネートについては、〔1. 1〕及び〔1. 2〕を参照することができる。

[0099] （メタ）アクリロイル基を有するイソシアネート化合物としては、例えば

、 2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとイソホロンジイソシアネートとの反応物、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートとイソホロンジイソシアネートとの反応物、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートとイソホロンジイソシアネートとの反応物等を挙げることができる。

[0100] ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキプロピル（メタ）アクリレート、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ペンタ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、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ペンタ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

[0101] 紫外線硬化性ウレタンアクリレートの具体的商品としては、日本合成化学工業株式会社製、紫光UV-1700B、同UV-6300B、同UV-7600B、同UV-7630B、同UV-7640B、共栄社化学株式会社製、UA-306H、UA-306T、UA-306I、UA-510H、新中村化学工業株式会社製、NKオリゴ UA-1100H、NKオリゴ UA-53H、NKオリゴ UA-33H、NKオリゴ UA-15HA、（株）トクシキ製、AUP787などが挙げられる。

[0102] 熱硬化性ウレタンアクリレートの具体的商品としては、ATT（株）製、MOTOE-S800Cなどが挙げられる。

[0103] [2] ケイ素原子含有化合物

本発明に係るケイ素原子は、シランカップリング剤又はポリシロキサン誘導体から導入されることが好ましい。

[0104] [2.1] シランカップリング剤

本発明に係るシランカップリング剤は、例えば、ハロゲン含有シランカップリング剤（2-クロロエチルトリメトキシシラン、2-クロロエチルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロ

ピルトリエトキシシランなど)、エポキシ基含有シランカップリング剤〔2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、2-グリシジルオキシエチルトリメトキシシラン、2-グリシジルオキシエチルトリエトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシランなど〕、アミノ基含有シランカップリング剤〔2-アミノエチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-[N-(2-アミノエチル)アミノ]エチルトリメトキシシラン、3-[N-(2-アミノエチル)アミノ]プロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノ]プロピルトリエトキシシラン、3-[N-(2-アミノエチル)アミノ]プロピル-メチルジメトキシシランなど)、メルカプト基含有シランカップリング剤〔2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシランなど〕、ビニル基含有シランカップリング剤〔ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなど〕、(メタ)アクリロイル基含有シランカップリング剤〔2-メタクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、2-メタクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、2-アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランなど〕などを挙げることができる。これらの中では、エポキシ基含有シランカップリング剤、メルカプト基含有シランカップリング剤、(メタ)アクリロイル基を含有するシランカップリング剤等が好ましく用いられる。

[0105] エポキシ基含有シランカップリング剤としては、分子内にエポキシ基(エポキシ基を含む有機基)を少なくとも1個、アルコキシシリル基を少なくとも1個有する有機ケイ素化合物であって、粘着剤成分との相溶性がよく、か

つ光透過性を有するもの、例えば実質上透明なものが好適である。

[0106] エポキシ基含有シランカップリング剤の具体例としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等の3-グリシドキシプロピルtrialコキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン等の3-グリシドキシプロピルアルキルジアルコキシシラン、メチルトリ（グリシジル）シラン、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン等の2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリアルコキシシランなどが挙げられる。中でも、耐久性をより向上させる観点から、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランが好ましく、特に3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0107] メルカプト基含有シランカップリング剤としては、分子内にメルカプト基（メルカプト基を含む有機基）を少なくとも1個、アルコキシシリル基を少なくとも1個有する有機ケイ素化合物であって、他成分との相溶性がよく、かつ光透過性を有するもの、例えば実質上透明なものが好適である。

[0108] メルカプト基含有シランカップリング剤の具体例としては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン等のメルカプト基含有低分子型シランカップリング剤；3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン等のメルカプト基含有シラン化合物と、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン等のアルキル基含有シラン化合物との共縮合物な

どのメルカプト基含有オリゴマー型シランカップリング剤などが挙げられる。中でも、耐久性の観点から、メルカプト基含有オリゴマー型シランカップリング剤が好ましく、特にメルカプト基含有シラン化合物とアルキル基含有シラン化合物との共縮合物が好ましく、さらには3-メルカプトプロピルトリメトキシシランとメチルトリエトキシシランとの共縮合物が好ましい。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0109] (メタ) アクリロイル基含有シランカップリング剤としては、1, 3-ビス(アクリロイルオキシメチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、1, 3-ビス(メタクリロイルオキシメチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、1, 3-ビス(γ-アクリロイルオキシプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、1, 3-ビス(γ-メタクリロイルオキシプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、アクリロイルオキシメチルメチルトリシラザン、メタクリロイルオキシメチルメチルトリシラザン、アクリロイルオキシメチルメチルテトラシラザン、メタクリロイルオキシメチルメチルテトラシラザン、アクリロイルオキシメチルメチルポリシラザン、メタクリロイルオキシメチルメチルポリシラザン、3-アクリロイルオキシプロピルメチルトリシラザン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルトリシラザン、3-アクリロイルオキシプロピルメチルテトラシラザン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルテトラシラザン、3-アクリロイルオキシプロピルメチルポリシラザン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルポリシラザン、アクリロイルオキシメチルポリシラザン、メタクリロイルオキシメチルポリシラザン、3-アクリロイルオキシプロピルポリシラザン、3-メタクリロイルオキシプロピルポリシラザンが好ましく、更に、化合物の合成・同定が容易であるといった観点から、1, 3-ビス(アクリロイルオキシメチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、1, 3-ビス(メタクリロイルオキシメチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、1, 3-ビス(γ-アクリロイルオキシプロピル

) - 1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、1, 3-ビス (γ-メタクリロイルオキシプロピル) - 1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザンが特に好ましい。

[0110] シランカップリング剤としては、上記エポキシ基含有シランカップリング剤、メルカプト基含有シランカップリング剤及び (メタ) アクリロイル基含有シランカップリング剤の他に、例えば、ヒドロキシ基系シランカップリング剤、カルボキシ基系シランカップリング剤、アミノ基系シランカップリング剤、アミド基系シランカップリング剤、イソシアネート基系シランカップリング剤、フッ素系シランカップリング剤等が好ましく用いられる。

[0111] フッ素系シランカップリング剤としては、例えば、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; $\text{CF}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$; $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$; $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$; $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$; $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$; $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$; $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$; $\text{CF}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$; $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$; $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$; $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$; $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$; $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$; $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$

$_3$; $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$; 及び $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; 等を挙げることができる。

[0112] シランカップリング剤の市販品としては、(メタ)アクリロイル基含有シランカップリング剤の市販品として、信越化学工業(株)製KBM-13、KBM-22、KBM-103、KBM-303、KBM-402、KBM-403、KBM-502、KBM-503、KBM-602、KBM-603、KBM-802、KBM-803、KBM-903、KBM-1003、KBM-3033、KBM-5103、KBM-7103、KBE-13、KBE-22、KBE-402、KBE-403、KBE-502、KBE-503、KBE-846、KBE-903、KBE-1003、KBE-3033、KBE-9007、LS-520、LS-530、LS-1090、LS-1370、LS-1382、LS-1890、LS-2750、LS-3120を挙げることができる。

[0113] フッ素含有シランカップリング剤の市販品としては、DIC(株)製メガファックRS-56、RS-75、RS-76-E、RS-76-NS、RS-78、RS-90等の市販品が適宜用いられる。これらのシランカップリング剤は、1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

[0114] シランカップリング剤及び後述するポリシロキサン誘導体の配合量としては、保護層や基材層の全固形分に対して0.1～5質量%の範囲であることが望ましい。0.1質量%以上であれば、本発明の効果を十分に得ることができ、5質量%以内であれば、ブリードアウトを抑制し、ヘイズ等のフィルムの外観を損ねることがない。

[0115] (重合開始剤)

本発明に係るシランカップリング剤は、通常、重合開始剤を併用することが好ましい。重合開始剤を用いる場合、その含有量は、重合に関与する化合物の合計量の0.1モル%以上であることが好ましく、0.5～2モル%で

あることがより好ましい。このような組成とすることにより、活性成分生成反応を経由する重合反応を適切に制御することができる。光重合開始剤の例としてはBASFジャパン社から市販されているイルガキュア（Irgacure）シリーズ（例えば、イルガキュア651、イルガキュア754、イルガキュア184、イルガキュア2959、イルガキュア907、イルガキュア369、イルガキュア379、イルガキュア819など）、ダロキュア（Darocur）シリーズ（例えば、ダロキュアTPO、ダロキュア1173など）、クオンタキュア（Quantacure）PDO、ランベルティ（Lamberti）社から市販されているエザキュア（Ezacure）シリーズ（例えば、エザキュアTzM、エザキュアTzT、エザキュアKT046など）等が挙げられる。

[0116] [2. 2] ポリシロキサン誘導体

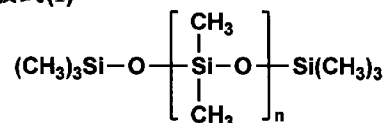
本発明のポリウレタンフィルムにはケイ素原子を含有させるために、ポリシロキサン誘導体を用いることも好ましい。

[0117] 具体的には、ポリシロキサン系化合物、ポリジメチルシロキサン系化合物、ポリジメチルシロキサン系共重合体等のポリシロキサン誘導体が挙げられる。また、これら化合物を組み合わせたものであってもよい。

[0118] ポリシロキサン骨格を有する化合物は、下記一般式（I）で表される構造を有しており、一般式（I）中の繰り返し数 n （1以上の数）や有機変性部の種類を変化させることで、表面張力を任意にコントロールすることができる。

[0119] [化1]

一般式(I)



[0120] 上記一般式（I）中の n や有機変性部の種類を変化させる一例として、例えば、下記一般式（II）で表される構造（ x 及び y は繰り返し数を表す 1 以

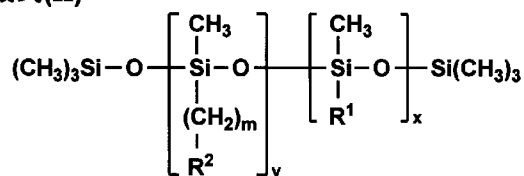
上の数、 m は1以上の整数）が挙げられ、側鎖を付与することによりシリコーン骨格を変性させることができる。なお、一般式（II）における R^1 としては、例えば、メチル基、エチル基、デキル基等が挙げられる。 R^2 としては、例えば、ポリエーテル基、ポリエステル基、アラルキル基等が挙げられる。

[0121] さらに、下記一般式（III）で表される構造（ m は1以上の整数）を有する化合物も用

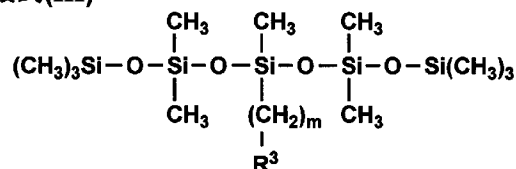
いることが可能であり、シリコーン鎖は数個のSi-O結合からなり、 R^3 に相当する平均1個のポリエーテル鎖等を有する。

[0122] [化2]

一般式(II)



一般式(III)



[0123] （ポリシロキサン系化合物）

ポリシロキサン系化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトキエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等の加水分解性シリル基を

有するシラン化合物の部分加水分解物や、有機溶媒中に無水ケイ酸の微粒子を安定に分散させたオルガノシリカゾル、又は該オルガノシリカゾルにラジカル重合性を有する上記シラン化合物を付加させたもの等が挙げられる。

[0124] (ポリジメチルシロキサン系化合物)

ポリジメチルシロキサン系化合物としては、ポリジメチルシロキサン、アルキル変性ポリジメチルシロキサン、カルボキシ変性ポリジメチルシロキサン、アミノ変性ポリジメチルシロキサン、エポキシ変性ポリジメチルシロキサン、フッ素変性ポリジメチルシロキサン、(メタ)アクリレート変性ポリジメチルシロキサン(例えば、東亜合成(株)製GUV-235)などが挙げられる。

[0125] (ポリジメチルシロキサン系共重合体)

ポリジメチルシロキサン系共重合体は、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が、ブロック共重合体、グラフト共重合体が好ましい。

[0126] (市販材料)

また、市販されている材料としてはケイ素原子を有していれば特に限定されないが、例えば以下に記したものをを用いることができる。

[0127] 共栄社化学株式会社製：GL-01、GL-02R、GL-03、GL-04R

日信化学工業株式会社製：シルフェイスSAG002、シルフェイスSAG005、シルフェイスSAG008、シルフェイスSAG503A、サーフィノール104E、サーフィノール104H、サーフィノール104A、サーフィノール104BC、サーフィノール104DPM、サーフィノール104PA、サーフィノール104PG-50、サーフィノール104S、サーフィノール420、サーフィノール440、サーフィノール465、サーフィノール485、サーフィノールSE

信越化学工業株式会社製：FA-600、KC-89S、KR-500、KR-516、X-40-9296、KR-513、X-22-161A、

X-22-162C、X-22-163、X-22-163A、X-22-164、X-22-164A、X-22-173BX、X-22-174ASX、X-22-176DX、X-22-343、X-22-2046、X-22-2445、X-22-3939A、X-22-4039、X-22-4015、X-22-4272、X-22-4741、X-22-4952、X-22-6266、KF-50-100cs、KF-96L-1cs、KF-101、KF-102、KF-105、KF-351、KF-352、KF-353、KF-354L、KF-355A、KF-393、KF-615A、KF-618、KF-857、KF-859、KF-860、KF-862、KF-877、KF-889、KF-945、KF-1001、KF-1002、KF-1005、KF-2012、KF-2201、X-22-2404、X-22-2426、X-22-3710、KF-6004、KF-6011、KF-6015、KF-6123、KF-8001、KF-8010、KF-8012、X-22-9002

東レ・ダウコーニング株式会社製：DOW CORNING 100F ADDITIVE、DOW CORNING 11 ADDITIVE、DOW CORNING 3037 INTERMEDIATE、DOW CORNING 56 ADDITIVE、DOW CORNING TORAY Z-6094、DOW CORNING TORAY FZ-2104、DOW CORNING TORAY AY42-119、DOW CORNING TORAY FZ-2222

花王株式会社製：エマルゲン102KG、エマルゲン104P、エマルゲン105、エマルゲン106、エマルゲン108、エマルゲン109P、エマルゲン120、エマルゲン123P、エマルゲン147、エマルゲン210P、エマルゲン220、エマルゲン306P、エマルゲン320P、エマルゲン404、エマルゲン408、エマルゲン409PV、エマルゲン420、エマルゲン430、エマルゲン705、エマルゲン707、エマルゲン709、エマルゲン1108、エマルゲン1118S-70、エマルゲン1

135S-70、エマルゲン2020G-HA、エマルゲン2025G、エマルゲンLS-106、エマルゲンLS-110、エマルゲンLS114

なお、上記ポリシロキサン誘導体の分子量は特に限定されないが、例えばポリスチレン換算平均分子量が500～100000の範囲にあるものが好ましく、1000～50000の範囲にあるものがより好ましい。

[0128] 〔2.3〕界面活性剤

ポリウレタンにシランカップリング剤やポリシロキサン誘導体を含有させるには、界面活性剤を併用することが、均一な混合ができる観点から好ましい。具体的には、日光ケミカルズ（株）製NIKKOL BL、BC、BO、BBの各シリーズ等の炭化水素系、デュポン社製ZONYL FSN、FSSO、旭硝子（株）製サーフロンS-141、145、DIC（株）製メガファックF-141、144、（株）ネオス製フタージェントF-200、F251、ダイキン工業（株）製ユニダインDS-401、402、スリーエム社製フロラードFC-170、176等のフッ素系又はシリコン系の非イオン界面活性剤を用いることができ、また、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤を用いることもできる。

[0129] 〔2.4〕有機溶媒

ポリウレタンにシランカップリング剤やポリシロキサン誘導体を含有させるには、有機溶媒を用いることが好ましく、当該有機溶媒としては、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、非プロトン系溶媒等が挙げられる。

[0130] ここで、アルコール系溶媒としては、*n*-プロパノール、*i*so-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*so-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*i*so-ペンタノール、2-メチルブタノール、2-ブトキシエタノール、*sec*-ペンタノール、*tert*-ペンタノール、3-メトキシブタノール、*n*-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、*sec*-ヘキサノール、2-エチルブタノール、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エチルエーテル、

プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、1-ブトキシ-2-プロパノール、3-メトキシ-1-ブタノールなどが好ましい。これらのアルコール系溶媒は、1種又は2種以上を同時に使用してもよい。

[0131] ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-*i*s o-ブチルケトン、メチル-*n*-ペンチルケトン、エチル-*n*-ブチルケトン、メチル-*n*-ヘキシルケトン、ジ-*i*s o-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン、フェンチオンなどのほか、アセチルアセトン、2, 4-ヘキサンジオン、2, 4-ヘプタンジオン、3, 5-ヘプタンジオン、2, 4-オクタンジオン、3, 5-オクタンジオン、2, 4-ノナンジオン、3, 5-ノナンジオン、5-メチル-2, 4-ヘキサンジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ヘプタンジオンなどの β -ジケトン類などが挙げられる。これらのケトン系溶媒は、1種又は2種以上を同時に使用してもよい。

[0132] エステル系溶媒としては、ジエチルカーボネート、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、酢酸-*n*-プロピル、酢酸-*i*s o-プロピル、酢酸-*n*-ブチル、酢酸-*i*s o-ブチル、酢酸-*sec*-ブチル、酢酸-*n*-ペンチル、酢酸-*sec*-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸-*n*-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチ

ルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 *n*-ブチル、プロピオン酸 *i*so-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-*n*-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 *n*-ブチル、乳酸 *n*-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどが挙げられる。これらエステル系溶媒は、1種又は2種以上を同時に使用してもよい。

[0133] 非プロトン系溶媒としては、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、*N*，*N*，*N*'，*N*'-テトラエチルスルファミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、*N*-メチルモルホロン、*N*-メチルピロール、*N*-エチルピロール、*N*-メチルピペリジン、*N*-エチルピペリジン、*N*，*N*-ジメチルピペラジン、*N*-メチルイミダゾール、*N*-メチル-4-ピペリドン、*N*-メチル-2-ピペリドン、*N*-メチル-2-ピロリドン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1，3-ジメチルテトラヒドロ-2（1*H*）-ピリミジノンなどを挙げることができる。以上の有機溶媒は、1種又は2種以上を混合して使用することができる。

[0134] 本発明において、例えば、保護層の形成時に用いる有機溶媒としては、上記の有機溶媒のなかではアルコール系溶媒又はケトン系溶媒が好ましい。

[0135] 〔3〕ポリウレタンフィルムの製造方法

次に、ポリウレタンフィルムの製造方法の例を説明するが、これに限定されるものではない。本発明のポリウレタンフィルムの製造方法について、基材層及び保護層の製造方法について説明する。

[0136] 〔3. 1〕基材層の製造方法

基材層は、インフレーション法、T-ダイ法、カレンダー法、切削法、流延法、エマルジョン法、ホットプレス法等の製造法が使用できるが、一般的な溶融流延製膜法又は溶液流延製膜法で形成することが、生産効率の観点か

らは好ましい。

[0137] 〔3. 1. 1〕 溶融流延製膜法

ポリウレタンフィルムは、溶融流延製膜法によって製膜することが好ましい。溶融流延製膜法は、ポリウレタン樹脂、シランカップリング剤、ポリシロキサン誘導体等の添加剤やその他の添加剤を含む組成物を、流動性を示す温度まで加熱溶融し、その後、流動性のポリウレタンを含む溶融物を流延することをいう。

[0138] 溶融流延製膜法では、機械的強度及び表面精度等の点から、溶融押し出し法が好ましい。溶融押し出しに用いる複数の原材料は、通常あらかじめ混練してペレット化しておくことが好ましい。

[0139] ペレット化は、公知の方法でよく、例えば、乾燥ポリウレタンやシランカップリング剤、ポリシロキサン誘導体等の添加剤やその他添加剤をフィーダーで押出機に供給し一軸や二軸の押出機を用いて混練し、ダイからストランド状に押し出し、水冷又は空冷し、カッティングすることでできる。

[0140] 添加剤は、押出機に供給する前に混合しておいてもよいし、それぞれ個別のフィーダーで供給してもよい。

[0141] 粒子や酸化防止剤等の少量の添加剤は、均一に混合するため、事前に混合しておくことが好ましい。

[0142] 押出機は、剪断力を抑え、樹脂が劣化（分子量低下、着色、ゲル生成等）しないように、ペレット化できる程度になるべく低温で加工することが好ましい。例えば、二軸押出機の場合、深溝タイプのスクリーを用いて、同方向に回転させることが好ましい。混練の均一性から、噛み合いタイプが好ましい。

[0143] 以上のようにして得られたペレットを用いてフィルム製膜を行う。もちろんペレット化せず、原材料の粉末をそのままフィーダーで押出機に供給し、そのままフィルム製膜することも可能である。

[0144] 上記ペレットを一軸や二軸タイプの押出機を用いて、押し出す際の溶融温度を200～300℃程度とし、リーフディスクタイプのフィルター等で濾

過し異物を除去した後、Ｔダイからフィルム状に流延し、冷却ローラーと弾性タッチローラーでフィルムをニップし、冷却ローラー上で固化させることにより、ポリウレタンフィルムを製膜する。

[0145] 供給ホッパーから押出機へ導入する際は真空下又は減圧下や不活性ガス雰囲気下にして酸化分解等を防止することが好ましい。

[0146] 押し出し流量は、ギャポンプを導入する等して安定に調整することが好ましい。また、異物の除去に用いるフィルターは、ステンレス繊維焼結フィルターが好ましく用いられる。ステンレス繊維焼結フィルターは、ステンレス繊維体を複雑に絡み合った状態を作り出した上で圧縮し接触箇所を焼結し一体化したもので、その繊維の太さと圧縮量により密度を変え、濾過精度を調整できる。

[0147] 可塑剤や粒子等の添加剤は、あらかじめ樹脂と混合しておいてもよいし、押出機の途中で練り込んでもよい。均一に添加するために、スタチックミキサー等の混合装置を用いることが好ましい。

[0148] 冷却ローラーと弾性タッチローラーでポリウレタンフィルムをニップする際のタッチローラー側のポリウレタンフィルム温度は、フィルムの $T_g \sim (T_g + 110^\circ\text{C})$ の範囲にすることが好ましい。このような目的で使用する弾性体表面を有するローラーは、公知のローラーが使用できる。

[0149] 弾性タッチローラーは挟圧回転体ともいう。弾性タッチローラーとしては、市販されているものを用いることもできる。

[0150] 冷却ローラーからポリウレタンフィルムを剥離する際は、張力を制御してフィルムの変形を防止することが好ましい。

[0151] また、上記のようにして得られたポリウレタンフィルムは、冷却ローラーに接する工程を通過後、前記延伸操作により延伸することが好ましい。

[0152] 延伸する方法は、公知のローラー延伸機やテンター等を好ましく用いることができる。延伸温度は、通常フィルムを構成する樹脂の $T_g \sim (T_g + 60^\circ\text{C})$ の温度範囲で行われることが好ましい。

[0153] 巻き取る前に、製品となる幅に端部をスリットして裁ち落とし、巻き中の

貼り付きや擦り傷防止のために、ナール加工（エンボッシング加工）を両端に施してもよい。ナール加工の方法は凹凸のパターンを側面に有する金属リングを用いて加熱や加圧をすることにより加工することができる。なお、フィルム両端部のクリップの把持部分は通常、ポリウレタンフィルムが変形しており製品として使用できないので切除され、再利用される。

[0154] また、ポリウレタンフィルムを巻き取る際にセパレーターを貼合しながら巻き取ることも好ましい。

[0155] 本発明に係るセパレーターは、少なくとも基材に、剥離力を調整したり帯電を防止したりする目的でシリコン等の離型剤が塗布されている構成を有し、貼合される物品から適宜必要な工程において剥離可能なものである。なお、前記基材をセパレーターという場合もある。

[0156] 具体的なセパレーターに用いられる基材の種類については、例えば、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂フィルムや紙等であることが好ましく、当該基材にシリコンコート、ポリアルキレンコート、フッ素樹脂コートしたものが挙げられる。寸法安定性、平滑性、剥離安定性の点からポリエステルフィルムにシリコンコートしたものが好ましい。

[0157] また、セパレーターの厚さは10～100 μm の範囲内が好ましく、さらに好ましくは20～60 μm の範囲内である。10 μm 以上あれば巻き取り時の熱によりフィルムに搬送ジワが生じることがないため好ましく、また、100 μm 以下であれば経済性の観点から好ましい。

[0158] [3. 1. 2] 溶液流延製膜法

溶液流延製膜法では、ポリウレタン樹脂及びシランカップリング剤又はポリシロキサン誘導体等の添加剤、及び他の添加剤を溶剤に溶解させてドープを調製する工程、ドープをベルト状若しくはドラム状の金属支持体上に流延する工程、流延したドープをウェブとして乾燥する工程、金属支持体から剥離する工程、延伸又は幅保持する工程、更に乾燥する工程、仕上がったポリウレタンフィルムを巻き取る工程により行われる。

[0159] 前記ドープを形成するのに有用な有機溶媒は、ポリウレタン樹脂、シラン

カップリング剤又はポリシロキサン誘導体等の添加剤や他の添加剤を同時に溶解するものであれば制限なく用いることができる。例えば、塩素系有機溶媒としては、ジクロロメタン、非塩素系有機溶媒としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、アセトン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、1, 4-ジオキサン、シクロヘキサノン、ギ酸エチル、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール、1, 3-ジフルオロ-2-プロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-メチル-2-プロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、ニトロエタン、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i s o*-プロパノール、*n*-ブタノール、*s e c*-ブタノール、*t e r t*-ブタノール等を挙げることができ、ジクロロメタン、酢酸メチル、酢酸エチル、及びアセトンを好ましく使用し得る。前記溶媒はポリウレタン樹脂、その他添加剤を総量15～45質量%溶解させたドープ組成物であることが好ましい。

[0160] 金属支持体としては、ステンレススティールベルト、若しくは鋳物で表面をメッキ仕上げしたドラムが好ましく用いられる。

[0161] キャストの幅は1～4 mの範囲とすることができる。流延工程の金属支持体の表面温度は-50℃～溶剤が沸騰して発泡しない温度以下に設定される。温度が高い方がウェブの乾燥速度が速くできるので好ましいが、余り高すぎるとウェブが発泡したり、平面性が劣化する場合がある。好ましい支持体温度としては0～100℃の範囲で適宜決定され、5～30℃の範囲が更に好ましい。又は、冷却することによってウェブをゲル化させて残留溶媒を多く含んだ状態でベルト若しくはドラムから剥離することも好ましい方法である。金属支持体の温度を制御する方法は特に制限されないが、温風又は冷風を吹きかける方法や、温水を金属支持体の裏側に接触させる方法がある。温水を用いる方法が熱の伝達が効率的に行われるため、金属支持体の温度が一定になるまでの時間が短く好ましい。

- [0162] 温風を用いる場合は溶媒の蒸発潜熱によるウェブの温度低下を考慮して、溶媒の沸点以上の温風を使用しつつ、発泡も防ぎながら目的の温度よりも高い温度の風を使う場合がある。
- [0163] 特に、流延から剥離するまでの間で支持体の温度及び乾燥風の温度を変更し、効率的に乾燥を行うことが好ましい。
- [0164] ポリウレタンフィルムが良好な平面性を得るためには、金属支持体からウェブを剥離する際の残留溶媒量が10～150質量%の範囲であることが好ましく、更に好ましくは20～40質量%の範囲又は60～130質量%の範囲であり、特に好ましくは、20～30質量%の範囲又は70～120質量%の範囲である。残留溶媒量は下記式で定義される。
- [0165] 残留溶媒量（質量%）＝ $\{(M-N)/N\} \times 100$
- なお、Mはウェブ又はフィルムを製造中又は製造後の任意の時点で採取した試料の質量で、NはMを115℃で1時間の加熱後の質量である。
- [0166] またポリウレタンフィルムの乾燥工程は、ウェブを金属支持体より剥離し、乾燥し、残留溶媒量を1質量%以下にすることが好ましく、更に好ましくは0.1質量%以下であり、特に好ましくは0～0.01質量%の範囲である。
- [0167] フィルム乾燥工程では一般にローラー乾燥方式（上下に配置した多数のローラーにウェブを交互に通し乾燥させる方式）やテンター方式でウェブを搬送させながら乾燥する方式が採られる。延伸工程では、フィルムの長手方向（MD方向）、及び幅手方向（TD方向）に対して、逐次又は同時に延伸することができる。互いに直交する二軸方向の延伸倍率は、それぞれ最終的にはMD方向に1.0～2.0倍の範囲、TD方向に1.05～2.0倍の範囲とすることが好ましく、MD方向に1.0～1.5倍の範囲、TD方向に1.05～2.0倍の範囲で行うことが好ましい。例えば、複数のローラーに周速差をつけ、その間でローラー周速差を利用してMD方向に延伸する方法、ウェブの両端をクリップやピンで固定し、クリップやピンの間隔を進行方向に広げてMD方向に延伸する方法、同様に横方向に広げてTD方向に延

伸する方法、又はMD方向及びTD方向を同時に広げて両方向に延伸する方法等が挙げられる。

[0168] 製膜工程のこれらの幅保持又は幅手方向の延伸はテンターによって行うことが好ましく、ピンテンターでもクリップテンターでもよい。

[0169] テンター等の製膜工程でのフィルム搬送張力は温度にもよるが、120～200N/mの範囲が好ましく、140～200N/mの範囲が更に好ましい。

[0170] 延伸する際の温度は、ポリウレタンフィルムのガラス転移温度を T_g とすると($T_g - 30^\circ\text{C}$)～($T_g + 100^\circ\text{C}$)の範囲、より好ましくは($T_g - 20^\circ\text{C}$)～($T_g + 80^\circ\text{C}$)の範囲、更に好ましく($T_g - 5^\circ\text{C}$)～($T_g + 20^\circ\text{C}$)の範囲である。

[0171] [3. 1. 3] 基材層の物性

基材層の厚さは、2～200 μm の範囲が好ましい。より好ましくは100～200 μm の範囲である。基材層（ポリウレタンフィルム）の幅は、0.5～4mの範囲のものが好ましく用いられる。4mを超えると搬送が困難となる。

[0172] また、基材層（ポリウレタンフィルム）の長さは、1000～10000mの範囲が好ましく、より好ましくは1000～8000mの範囲であり、特に好ましくは1000～4000mの範囲である。前記長さの範囲とすることで、ポリウレタンフィルムの生産性やハンドリング性に優れる。

[0173] [3. 2] 保護層の製造方法

保護層は、前記ポリウレタン、シランカップリング剤、ポリシロキサン誘導体、重合開始剤及び有機溶媒等を混合した組成物を調製し、前記基材層上に塗布することによって形成することが好ましい。ポリウレタンは、前記UV硬化性ウレタンアクリレート又は熱硬化性ウレタンアクリレートを用いることが好ましい。

[0174] 組成物中のポリウレタンの含有量は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、特に好ましくは80質量%以上である。

[0175] 前記組成物を含有する塗布液を塗布する方法としては、任意の適切な方法が採用され得る。具体的には例えば、スピンコート法、ローラーコート法、フローコート法、インクジェット法、スプレーコート法、プリント法、ディップコート法、流延成膜法、バーコート法、グラビア印刷法等が挙げられる。塗布液を塗布した後は、塗膜を乾燥させることが好ましい。塗膜を乾燥することによって、塗膜中に含有される有機溶媒を除去することができる。形成方法については、従来公知である特開2014-151571号公報の段落「0058」～「0064」、特開2011-183773号公報の段落「0052」～「0056」等を参照して採用することができる。保護層の厚さは2～50 μm 程度であることが好ましく、より好ましくは5～30 μm の範囲である。

[0176] また、前記組成物を含有する塗布液を、セパレーター（離型フィルム）の離型面上に塗布して保護層を形成後、塗膜付きセパレーターと前記基材層とをラミネート加工して、基材層上に保護層を形成することも好ましい。

[0177] 図2は、本発明のポリウレタンフィルムの好ましい製造方法の一例を示す概略図である。

[0178] 本発明のポリウレタンフィルムは、保護層3をセパレーター4の離型面上に塗布して塗膜付きセパレーターを形成し、ニップローラー5によって、基材層2と前記塗膜付きセパレーターの塗膜面とを加圧しながら貼り合わせて（ラミネート加工）、セパレーター付きポリウレタンフィルム1'を形成することができる。

[0179] 上記ラミネート加工方法は、特に限定されるものではないが、例えば上記基材層と塗膜付きセパレーターの塗膜側を酸素及び水分濃度が一定の環境下で、ニップローラーに通すことにより、加熱又は加圧しながら行われることが好ましい。より好ましくは、加圧しながらニップローラーを通してラミネート加工することである。

[0180] 具体的には、ニップローラーでラミネート加工する際に、40～120℃に加熱したニップローラーを用いるか、又は0.2～1.0 MPaのニップ

圧力で上記ラミネート加工することが好ましい。ニップローラーで加熱しない場合は、ラミネート加工後、30～40℃程度の温度で1～7日間の範囲でエージング処理することが、基材層と保護層の密着性を向上する観点から好ましい。

[0181] ラミネート加工後、前記セパレーターは本発明に係る保護層が取り扱い工程中に傷つくことを防止する。その後、適宜必要な段階で前記セパレーターを剥離して、保護層を最表面にすることができる。

[0182] [4] その他の構成層

次いで、本発明のポリウレタンフィルムに必要な応じて用いられる、基材層及び保護層以外の構成層について説明する。

[0183] [4. 1] アンカーコート層

本発明のポリウレタンフィルムにおいて、必要な応じて基材層と保護層の間の中間層として、基材層と保護層との密着性を向上させ、かつ高い平滑性を得る観点から、基材層上にアンカーコート層を形成してもよい。

[0184] このアンカーコート層の形成に用いられるアンカーコート剤としては、ポリエステル樹脂、イソシアネート樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、エチレンビニルアルコール樹脂、ビニル変性樹脂、エポキシ樹脂、変性スチレン樹脂、変性シリコン樹脂及びアルキルチタネート等から選ばれる1種、又は2種以上併せて使用することができる。これらのアンカーコート剤には、従来公知の添加剤を加えることもできる。

[0185] 上記のアンカーコート剤は、ローラーコート、グラビアコート、ナイフコート、ディップコート、スプレーコート等の公知の方法により基材層上にコーティングし、溶剤、希釈剤等を乾燥除去することによりアンカーコート層を形成することができる。

[0186] このアンカーコート剤の塗布量としては、乾燥状態で0.1～5 g/m²程度が好ましい。

[0187] [4. 2] ブリッドアウト防止層

また、本発明のポリウレタンフィルムにおいて、基材層の裏面側表面に、

ブリードアウト防止層を形成してもよい。

[0188] ブリードアウト防止層は、保護層を有するフィルムを加熱した際に、基材層中から表面に未反応のオリゴマー等が移行して、フィルム表面を汚染する現象を抑制する目的で、保護層を有する基材層の反対面に設けられる。

[0189] また、ブリードアウト防止層には、バインダーとして熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、活性線硬化性樹脂、光重合開始剤等を含有させてもよい。

[0190] 熱可塑性樹脂としては、アセチルセルロース、ニトロセルロース、アセチルブチルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース等のセルロース誘導体、酢酸ビニル及びその共重合体、塩化ビニル及びその共重合体、塩化ビニリデン及びその共重合体等のビニル系樹脂、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール等のアセタール系樹脂、アクリル樹脂及びその共重合体、メタクリル樹脂及びその共重合体等のアクリル系樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、線状ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。

[0191] 熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、尿素メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコン樹脂等が挙げられる。

[0192] 活性線硬化性樹脂としては、光重合性プレポリマー若しくは光重合性モノマー等の1種又は2種以上を混合した活性線硬化塗料に、活性線（紫外線又は電子線）を照射することで硬化するものを使用することができる。ここで光重合性プレポリマーとしては、1分子中に2個以上のアクリロイル基を有し、架橋硬化することにより3次元網目構造となるアクリル系プレポリマーが特に好ましく使用される。このアクリル系プレポリマーとしては、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、メラミンアクリレート等が使用できる。また光重合性モノマーとしては、上記に記載した多価不飽和有機化合物等が使用できる。

[0193] 活性線硬化性樹脂と併用できる光重合開始剤としては、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾイン、ベンジルメチルケタール、ベンゾインベンゾエート、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-

メチル－１－（４－（メチルチオ）フェニル）－２－（４－モルフォリニル）－１－プロパン、 α -アシロキシムエステル、チオキサソソン類等が挙げられる。

[0194] ブリッドアウト防止層には上記バインダーの他に、マツト剤を含有してもよい。マツト剤としては、平均粒子径が0.1〜5 μm 程度の無機粒子が好ましい。このような無機粒子としては、シリカ、アルミナ、タルク、クレイ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化ジルコニウム等の1種又は2種以上を併せて使用することができる。なお、無機粒子からなるマツト剤は、前記不飽和有機化合物の固形分100質量部に対して2質量部以上、好ましくは4質量部以上、より好ましくは6質量部以上、20質量部以下、好ましくは18質量部以下、より好ましくは16質量部以下の割合で混合されていることが望ましい。

[0195] 以上のようなブリードアウト防止層は、バインダー、マット剤及び必要に応じて添加される他の成分を配合して、所定の希釈溶剤を加えて塗布液として調製し、その塗布液を基材層の表面に従来公知の塗布方法によって塗布した後、活性線を照射して硬化させることにより形成することができる。なお、活性線を照射する方法としては、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、メタルハライドランプ等から発せられる100～400 nm、好ましくは200～400 nmの波長領域の紫外線を照射する手法、又は走査型やカーテン型の電子線加速器から発せられる100 nm以下の波長領域の電子線を照射する手法により行うことができる。

[0196] ブリッドアウト防止層の厚さとしては、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $2 \sim 7 \mu\text{m}$ であることが望ましい。ブリッドアウト防止層の厚さを $1 \mu\text{m}$ 以上にするにより、ポリウレタンフィルムとしての耐熱性を十分なものにしやすくなる。また、ブリッドアウト防止層の厚さを $10 \mu\text{m}$ 以下にすることにより、ポリウレタンフィルムの光学特性のバランスを調整しやすくなるとともに、保護層をポリウレタンフィルム的一方の面に設けた場合におけるポリウレタンフィルムのカールを抑えやすくなることができるようになる。

[0197] 〔4. 3〕粘着層

本発明のポリウレタンフィルムの裏面側に粘着剤を含有する粘着層を形成し、貼合対象物品に貼合することが好ましい。

[0198] 粘着層を構成する粘着剤としては、特に制限されず、例えば、アクリル系粘着剤、シリコン系粘着剤、ウレタン系粘着剤、ポリビニルブチラル系粘着剤、エチレン-酢酸ビニル系粘着剤などを例示することができる。また、市販品であってもよく、例えば、日東電工社製の透明粘着シート LUCI ACS CS9621T を用いることができる。

[0199] 使用されるアクリル系粘着剤は、溶剤系及びエマルジョン系どちらでもよいが、粘着力等を高めやすいことから、溶剤系粘着剤が好ましく、その中でも溶液重合で得られたものが好ましい。このような溶剤系アクリル系粘着剤を溶液重合で製造する場合の原料としては、例えば、骨格となる主モノマーとして、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクリルアクリレート等のアクリル酸エステル、凝集力を向上させるためのコモノマーとして、酢酸ビニル、アクリルニトリル、スチレン、メチルメタクリレート等、さらに架橋を促進し、安定した粘着力を付与させ、また水の存在下でもある程度の粘着力を保持するために官能基含有モノマーとして、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等が挙げられる。該粘着層フィルムには、主ポリマーとして、特に高タック性を要するため、ブチルアクリレート等のような低いガラス転移温度 (T_g) を有するものが特に有用である。

[0200] この粘着層には、添加剤として、例えば安定剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、難燃剤、帯電防止剤、抗酸化剤、熱安定剤、滑剤、充填剤、着色、接着調整剤等を含有させることもできる。

[0201] 粘着層の厚さは $1 \sim 50 \mu m$ の範囲が好ましく、より好ましくは $3 \sim 40 \mu m$ の範囲である。 $1 \mu m$ 以上であれば粘着性が向上する傾向にあり、十分な粘着力が

得られる。逆に50 μ m以下であればポリウレタンフィルムの透明性が向上するだけでなく、ポリウレタンフィルムを貼合対象物品に貼り付けた後、剥がしたときに粘着層間で凝集破壊が起こらず、ガラス面への粘着剤残りが無くなる傾向にある。

[0202] 〔5〕ポリウレタンフィルムの用途

本発明のポリウレタンフィルムは、衣料、衛生用品、包装、土木、建築、医療、自動車、家電及びその他工業部品等の広範な分野で用いられる。

[0203] 特に、車の外装保護フィルムであるペイントプロテクションフィルム（PPF）に適用することができ、新車に当該PPFを装着させることで、外装の傷を防止し、中古車として売る際、車体に傷がついていないため、車を高く売ることができる等のメリットがある。構成としては、ポリウレタンフィルム+自己修復層（本願でいう保護層）のポリウレタンフィルムの裏面側に粘着層を設け、車体に貼合することが一般的である。

[0204] 本発明のポリウレタンフィルムは、寒冷地の使用において、ポリウレタン層の剥がれが改善されているため、車の使用環境を選ばない優れた適性を有する。

実施例

[0205] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」又は「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」又は「質量%」を表す。

[0206] 実施例で用いるポリウレタンフィルム用材料を以下に挙げる。

[0207] 〈基材層用ポリウレタン〉

- ・XUS2098（無黄変ポリエーテル系熱可塑性ポリウレタン：TPU（Thermoplastic Polyurethane）、シーダム（株）製、200 μ m厚
- ・エスマーURS PX（無黄変カプロラクタン系TPU）、日本マタイ（株）製、150 μ m厚
- ・XN-2001（無黄変ポリカーボネート系TPU、ペレット状）、東

ソー（株）製、180℃溶融押し出しで製膜、100 μ m厚

〈保護層用ポリウレタン〉

・AUP787（UV硬化性ウレタンアクリレート、塗布液）、（株）トクシキ製

・MOTOE-S800C（熱硬化性ウレタンアクリレート、塗布液、ポリシロキサン含有）、ATT（株）製

〈シリコンゴム及びシランカップリング剤〉

・KMP-594（シリコンゴム、直鎖状のジメチルポリシロキサンを架橋した構造を持つシリコンゴムの微粉末）：信越化学工業（株）製

・KBM403（シランカップリング剤、エポキシ系：3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン）：信越化学工業（株）製

・KBE-9007（シランカップリング剤、イソシアネート系）：信越化学工業（株）製

〈セパレーター〉

市販の離型剤付きPETフィルム

＜実施例1＞

ポリカーボネート系熱可塑性ポリウレタンペレット（XN-2001、東ソー（株）製）100質量部にシリコンゴム（KMP-594、信越化学工業（株）製）1質量部を加え、押出機にて180℃で溶融混練した後、Tダイから第1の冷却ローラー上に押し出した。弾性タッチローラーで押圧した後、第2の冷却ローラー及び第3の冷却ローラーでさらに冷却して、厚さ100 μ mのポリウレタンフィルムを得た。第1の冷却ローラーの表面温度は110℃、弾性タッチローラーの表面温度は95℃、第2の冷却ローラーの表面温度は60℃、第3の冷却ローラーの表面温度は40℃とした。このフィルムは、冷却ローラーに接していた面を基材層裏面側と定義した。

[0208] <実施例2>

基材フィルムとして、ポリエーテル系熱可塑性ポリウレタンフィルム（XS2098、シーダム（株）製、厚さ200 μ m）の表面側に、熱硬化性

ウレタンアクリレート（S800C、ポリシロキサン1%含有、ATT（株）製、固形分50%）100質量部、イソシアネート（S800HC、ATT（株）製、固形分80%）25質量部の混合物を乾燥後の厚さが10 μ mとなるように塗布し、90℃、3分で乾燥させ、保護層を形成した。乾燥後、塗膜上にセパレーターをラミネート加工し、40℃3日間エージングし、厚さ210 μ mのポリウレタンフィルムを得た。

[0209] <実施例3>

基材フィルムとして、ポリカプロラクタン系熱可塑性ポリウレタンフィルム（エスマーURS PX、日本マタイ（株）製、厚さ150 μ m）の表面側に、UV硬化性ウレタンアクリレート（AUP787、（株）トクシキ製、固形分50%）100質量部、シランカップリング剤（KBM-403、信越化学工業（株）製、固形分100%）0.5質量部の混合物を乾燥後の厚さが10 μ mとなるように塗布し、90℃、3分で乾燥させ、保護層を形成した。乾燥後400mJ/cm²のUV照射条件で硬化させて、厚さ160 μ mのポリウレタンフィルムを得た。

[0210] <実施例4>

実施例3において、UV硬化性ウレタンアクリレートに添加するシランカップリング剤KBM403の添加量を調整し、表1に記載の表面Si量A／裏面Si量Bが100となるようにした以外は同様にして、ポリウレタンフィルムを得た。

[0211] <実施例5>

実施例2において、基材フィルムはそのまま、その表面側に、熱硬化性ウレタンアクリレート（MOTOE-S800C、ポリシロキサン1%含有、ATT（株）製、固形分50%）100質量部、イソシアネート（MOTOE-S800HC、ATT（株）製、固形分80%）25質量部、シランカップリング剤（KBE-9007、信越化学工業（株）製）0.5質量部の混合物を乾燥後の厚さが20 μ mとなるように塗布し、90℃、3分で乾燥させ、保護層を形成した。その後、塗膜上にセパレーターをラミネート加

工し、40℃、3日間エージングし、厚さ220μmのポリウレタンフィルムを得た。

[0212] <実施例6>

実施例3において、基材フィルムはそのまま、セパレーター（市販の離型剤付きPETフィルム）の離型面に、熱硬化性ウレタンアクリレート（MOTOE-S800C、ポリシロキサン1%含有、ATT（株）製、固形分50%）100質量部、イソシアネート（MOTOE-S800HC、ATT（株）製、固形分80%）25質量部、シランカップリング剤（KBM-403、信越化学工業（株）製）0.5質量部の混合物を乾燥後の厚さが20μmとなるように塗布し、90℃、3分で乾燥させ、保護層（塗膜）を形成した。乾燥後、基材フィルムと塗膜付きセパレーターの保護層（塗膜）側を基材フィルムに対向するように加圧しながらラミネート加工し、40℃、3日間エージングして、厚さ170μmのポリウレタンフィルムを得た。

[0213] <比較例1>

実施例1において、シリコーンゴムを除いた以外は同様にして、厚さ100μmのポリウレタンフィルムを得た。

[0214] <比較例2>

実施例3において、シランカップリング剤を除いた以外は同様にして、厚さ160μmのポリウレタンフィルムを得た。

[0215] <比較例3>

実施例3において、UV硬化性ウレタンアクリレートに添加するシランカップリング剤KBM403の添加量を調整し、表1に記載の表面Si量A／裏面Si量Bが110となるようにした以外は同様にして、ポリウレタンフィルムを得た。

[0216] <<評価>>

（1）ケイ素原子含有量の測定

ポリウレタンフィルムの断面をSEM（走査型電子顕微鏡：JSM-6060LA、日本電子（株）製）を観察し、同時にEDX（エネルギー分散型

蛍光X線分析装置、A p o l l o 4 0（アメテック（株）製）を使用することでケイ素原子含有量を測定した。

[0217] ケイ素原子含有量は下記計算式に基づいて算出する。

[0218] ケイ素原子含有量＝（EDXでの1.74keVでのカウント数(cps)）／（EDXでの1.60keVでのカウント数(cps)）

ポリウレタンフィルムの表面又は裏面から厚さ1μm中にランダムに10点測定し、その平均値を使用した。すなわち、表面のケイ素原子含有量Aは、ポリウレタンフィルム表面と空気との界面から、フィルム厚さ方向に1μmまでの部分のケイ素原子含有量を測定し、ポリウレタンフィルム裏面のケイ素原子含有量Bは、その反対側の空気界面から、フィルム厚さ方向に1μmまでの部分のケイ素原子含有量を測定した。

[0219] ポリウレタンフィルムが基材層と保護層の積層構造である場合は、前記ケイ素原子含有量Aは保護層の表面のケイ素原子含有量であり、ケイ素原子含有量Bは、基材層の保護層がある面とは反対側（裏面）の表面のケイ素原子含有量である。

[0220] また、内部ケイ素原子含有量Cは、EDXマッピング機能により、表面よりもケイ素原子含有量が多い部位が内部に存在する場合に、当該部位のケイ素原子含有量を当該部位をランダムに10点測定し、その平均値を使用した。測定結果を表1に示す。

[0221] （2）低温密着性

実施例1～6及び比較例1～3のポリウレタンフィルムを用いて、低温環境での剥離試験を実施した結果を表1に示す。基材層裏面側にアクリル系粘着剤を40μmの厚さで塗工した後、アルミバット（アズワン、浅3号）の縁に、粘着剤付きポリウレタンフィルムを200％に延伸して貼りあわせた。－20℃の冷凍機に2時間放置した後、低温密着性を評価した。

[0222] 1：触るだけで剥がれる

2：触っても変化ないが、セロハンテープを圧着させて剥がすと剥がれる

3：セロハンテープを縁に圧着させて剥がそうとしても剥がれない

(3) 常温自己修復性

実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 3 のポリウレタンフィルムを用いて、常温（23℃）下、真鍮ブラシのブラシ部分を摩擦試験機に取り付け、荷重 2 kg で表面に押し付け、500 mm／分でフィルム上を 10 往復させ、室温（23℃）で 1 時間放置した後にフィルムを目視観察した。「自己修復性」とは、膜面が擦過、打撃等を受けて表面に傷が形成されたときに、外部からの修復操作を必要とせずに、直ちに又は短時間の間に当該傷が消失することをいう。

[0223] 1 : 傷が 5 本以上見える

2 : 傷が 1 ～ 4 本見える

3 : 傷がなく見えない

以上の評価結果を表 1 に示した。

[0224]

[表1]

ポリウレタン フィルム	基材層ポリウレタン	保護層ポリウレタン	ケイ素原子含有量 (Si量)			評価	
			表面Si量A/ 裏面Si量B A/B	内部Si量C/ 表面Si量A C/A		低温 密着性	常温 自己修復性
実施例 1		ポリカーボネート系ポリウレタン + シリコーンゴム	2	<1		2	2
実施例 2	ポリエーテル系 ポリウレタン	熱硬化性ウレタン + ポリシロキサン	2	<1		2	2
実施例 3	ポリカプロラクタン系 ポリウレタン	UV硬化性ウレタン + シランカップリング剤	5	<1		3	2
実施例 4	ポリカプロラクタン系 ポリウレタン	UV硬化性ウレタン + シランカップリング剤	100	<1		2	2
実施例 5	ポリエーテル系 ポリウレタン	熱硬化性ウレタン + ポリシロキサン + シランカップリング剤	10	1.8		3	3
実施例 6	ポリカプロラクタン系 ポリウレタン	熱硬化性ウレタン + ポリシロキサン + シランカップリング剤 (セパレーター上に形成し、ラミネート)	50	2		3	3
比較例 1		ポリカーボネート系ポリウレタン	1	1		1	1
比較例 2	ポリカプロラクタン系 ポリウレタン	UV硬化性ウレタン	1	1		1	2
比較例 3	ポリカプロラクタン系 ポリウレタン	UV硬化性ウレタン + シランカップリング剤	110	<1		1	2

[0225] 表1の結果から、本発明の構成である実施例1～実施例6のポリウレタンフィルムは、ケイ素原子を含有させない比較例1及び比較例2のポリウレタ

ンフィルムに対して、低温密着性及び常温自己修復性に優れることが分かる。

[0226] また、実施例3及び実施例4のポリウレタンフィルムと比較例3のポリウレタンフィルムとを比べると、表面Si量A／裏面Si量Bの値が本発明の範囲（上限100）を満たすことによって、低温密着性及び常温自己修復性に優れることが分かる。比較例3のポリウレタンフィルムは、保護層中のシランカップリング剤量が多すぎてブリードアウトしたためか、低温密着性が劣位にあり、かつ白濁がみられ、フィルムの透明性が低下していた。

[0227] さらに、ケイ素原子含有量が、式（2）を満たす実施例5及び実施例6のポリウレタンフィルムは、低温密着性及び常温自己修復性が実施例1～実施例3のポリウレタンフィルムに比較してより優れることが分かった。

[0228] 特に、試料を−20℃及び常温環境下に1000回以上繰り返して放置するサイクルテストを行った結果、実施例6のポリウレタンフィルムは低温密着性及び常温自己修復性が、実施例5のポリウレタンフィルムよりもさらに優れる結果であった。

産業上の利用可能性

[0229] 本発明のポリウレタンフィルムは、寒冷地の使用において、ポリウレタン層の剥がれが改善されたポリウレタンフィルムであり、衣料、衛生用品、包装、土木、建築、医療、自動車、家電及びその他工業部品等の広範な分野で利用できる。特に、車の外装保護フィルムであるペイントプロテクションフィルム（PPF）に適用可能である。

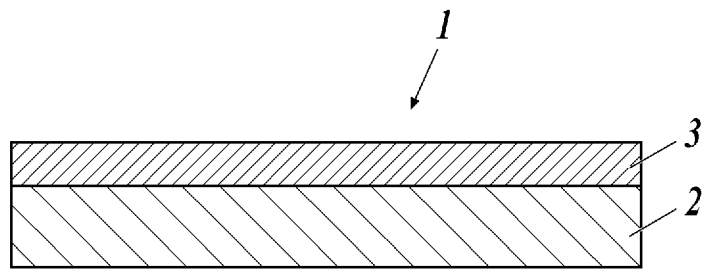
符号の説明

- [0230]
- 1 ポリウレタンフィルム
 - 1' セパレーター付きポリウレタンフィルム
 - 2 基材層
 - 3 保護層
 - 4 セパレーター
 - 5 ニップローラー

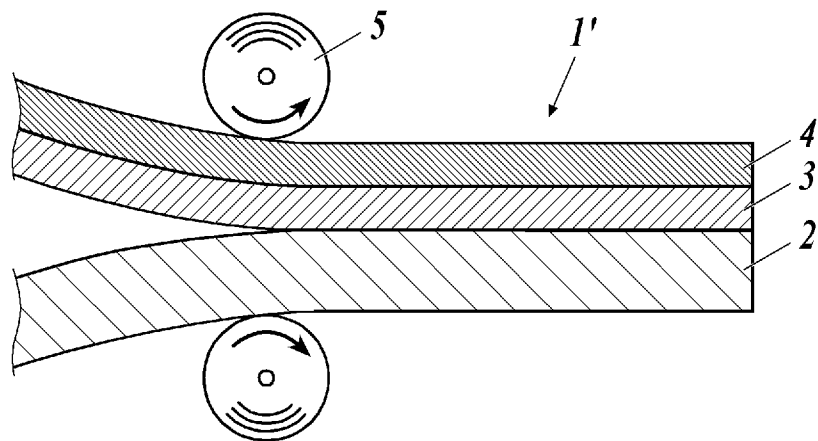
請求の範囲

- [請求項1] ポリウレタンとケイ素原子を含有するポリウレタンフィルムであって、
- 前記ポリウレタンフィルムの表面のケイ素原子含有量Aと、当該ポリウレタンフィルムの裏面のケイ素原子含有量Bが、下記式（1）を満たすことを特徴とするポリウレタンフィルム。
- 式（1） $1 < A / B \leq 100$
- [請求項2] 前記ケイ素原子が、シランカップリング剤又はポリシロキサン誘導体から導入されることを特徴とする請求項1に記載のポリウレタンフィルム。
- [請求項3] 前記ポリウレタンフィルムの表面のケイ素原子含有量Aと前記ポリウレタンフィルムの内部のケイ素原子含有量Cが、下記式（2）を満たすことを特徴とする請求項1に記載のポリウレタンフィルム。
- 式（2） $1 < C / A$
- [請求項4] 前記ポリウレタンフィルムは積層構造を有し、当該積層構造が少なくとも基材層と保護層で構成されることを特徴とする請求項1から請求項3までのいずれか一項に記載のポリウレタンフィルム。
- [請求項5] 請求項1から請求項4までのいずれか一項に記載のポリウレタンフィルムを製造するポリウレタンフィルムの製造方法であって、
- ポリウレタンを含有する複数の層を積層する工程を有し、前記複数の層の少なくとも1層にケイ素原子を含有させることを特徴とするポリウレタンフィルムの製造方法。
- [請求項6] 前記ポリウレタンを含有する複数の層を積層する工程が、セパレーターの離型面上に塗布したポリウレタンとシランカップリング剤又はポリシロキサン誘導体とを含有する保護層と、少なくともポリウレタンを含有する基材層とをニップローラーにて加圧しながら貼り合わせる工程であることを特徴とする請求項5に記載のポリウレタンフィルムの製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/047153

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08J5/18(2006.01)i, B32B27/40(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C08K5/54(2006.01)i, C08L75/04(2006.01)i, C08L83/04(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)

Int. Cl. C08J5/00-C08J5/02, C08J5/12-C08J5/22, B32B1/00-B32B43/00, C08J7/04-C08J7/06, C08K5/54, C08L75/04, C08L83/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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.
X	WO 2015/148366 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 01 October 2015, claims, p. 6, lines 16-22, p. 7, line 7 to p. 8, line 3, p. 9, lines 3-14, p. 12, line 31 to p. 13, line 33, p. 20, line 4 to p. 23, line 32, table 1 & JP 2017-514932 A & US 2017/0107398 A1 & EP 3122828 A1 & CN 106103526 A & KR 10-2016-0138050 A	1-2, 4-5



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

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/047153

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5-16174 A (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 26 January 1993, claims, paragraphs [0005]-[0022], [0033]-[0034], [0037]-[0039], table 1 (Family: none)	1-2, 5
A	JP 2010-196034 A (DIC CORP.) 09 September 2010, entire text & US 2011/0212332 A1, entire text & EP 2213697 A1 & CN 101821318 A & KR 10-2011-0029105 A	1-6
A	JP 2007-138326 A (OKAMOTO INDUSTRIES, INC.) 07 June 2007, entire text (Family: none)	1-6
P, X	JP 2017-177742 A (FUJICOPIAN CO., LTD.) 05 October 2017, entire text (Family: none)	1-2, 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/047153

The invention in claim 3 of the present application citing claim 1 of the present application specifies that the ratio between the silicon atom content A of the front surface of a polyurethane film and the silicon atom content B of the rear surface of the film fall within a specific range, and further specifies that the silicon atom content C inside the polyurethane film is greater than the silicon atom content of the front surface.

It is considered that the invention in claim 1 of the present application can encompass a single layer polyurethane film.

However, the specification of the present application does not describe how to manufacture a single layer polyurethane film in which the ratio between the silicon atom content A of the front surface of the polyurethane film and the silicon atom content B of the rear surface of the film is within a specific range, and the silicon atom content C inside the polyurethane film is greater than the silicon atom content A of the front surface.

Moreover, it cannot be said that a manufacturing method for a single layer film in which the silicon atom content of the front surface and that of the rear surface are different and the silicon atom content inside the film is the highest is known as a common technical knowledge at the time of filing the present application.

Thus, given that the description in the specification of the present application and common technical knowledge at the time of filing, it is found that a person skilled in the art would not be able to understand how it is possible to manufacture a single layer polyurethane film in which the ratio between the silicon atom content A of the front surface of the polyurethane film and the silicon atom content B of the rear surface of the film is in a specific range, and the silicon atom content C inside the polyurethane film is greater than the silicon atom content A of the front surface.

Accordingly, the invention in claim 3 of the present application citing claim 1 of the present application is not disclosed in the description in a manner sufficiently clear and complete for the invention to be carried out by a person skilled in the art, and therefore does not comply with the requirements pertaining to support defined in PCT Article 5.

Accordingly, in regard to the polyurethane film of the invention in claim 3 of the present application citing claim 1 of the present application, meaningful examination cannot be and was not performed for a film other than that "having a laminate structure, where the laminate structure is made of at least a base layer and a protective layer."

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08J5/18(2006.01)i, B32B27/40(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C08K5/54(2006.01)i, C08L75/04(2006.01)i, C08L83/04(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. C08J5/00-C08J5/02, C08J5/12-C08J5/22, B32B1/00-B32B43/00, C08J7/04-C08J7/06, C08K5/54, C08L75/04, C08L83/04

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
X	WO 2015/148366 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 2015.10.01, 特許請求の範囲, 第6頁第16-22行, 第7頁第7行-第8頁第3行, 第9頁第3-14行, 第12頁第31行-第13頁第33行, 第20頁第4行-第23頁第32行, 表1 & JP 2017-514932 A & US 2017/0107398 A1 & EP 3122828 A1 & CN 106103526 A & KR 10-2016-0138050 A	1-2, 4-5

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

国際調査を完了した日

12.03.2018

国際調査報告の発送日

20.03.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

飛弾 浩一

4 F

5815

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

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
X	JP 5-16174 A (古河電気工業株式会社) 1993.01.26, 特許請求の範囲, 段落[0005]-[0022], [0033]-[0034], [0037]-[0039], [表 1] (ファミリーなし)	1-2, 5
A	JP 2010-196034 A (D I C株式会社) 2010.09.09, 全文 & US 2011/0212332 A1, 全文 & EP 2213697 A1 & CN 101821318 A & KR 10-2011-0029105 A	1-6
A	JP 2007-138326 A (オカモト株式会社) 2007.06.07, 全文 (ファミリーなし)	1-6
P, X	JP 2017-177742 A (フジコピアン株式会社) 2017.10.05, 全文 (ファミリーなし)	1-2, 4

本願請求項 1 を引用する本願請求項 3 に係る発明は、ポリウレタンフィルムの表面のケイ素原子含有量 A と、当該フィルムの裏面のケイ素原子含有量 B との比が特定範囲であることを規定することに加えて、前記ポリウレタンフィルムの内部のケイ素原子含有量 C が表面のケイ素原子含有量 A よりも大きいことをさらに規定するものと認められる。

そして、本願請求項 1 に係る発明は、単層のポリウレタンフィルムを包含しうるものであると認められる。

しかしながら、本願明細書には、単層のポリウレタンフィルムにおいて、表面のケイ素原子含有量 A と、当該フィルムの裏面のケイ素原子含有量 B との比が特定範囲であることを満たしつつ、前記ポリウレタンフィルムの内部のケイ素原子含有量 C が表面のケイ素原子含有量 A よりも大きいことを満たす単層のポリウレタンフィルムをどのようにして製造するのかが記載されていない。

そして、単層フィルムの表面と裏面のケイ素原子含有量を異なるものとしつつ、さらに前記フィルム内部のケイ素原子含有量が最も高い構成とする製造方法が周知であることが出願時における技術常識であるとはいえない。

そうすると、本願明細書の記載及び出願時の技術常識を考慮しても、ポリウレタンフィルムの表面のケイ素原子含有量 A と、当該フィルムの裏面のケイ素原子含有量 B との比が特定範囲であることを規定することに加えて、前記ポリウレタンフィルムの内部のケイ素原子含有量 C が表面のケイ素原子含有量 A よりも大きいこと満たす単層のポリウレタンフィルムをどのようにして製造できるのかを、当業者が理解することができない。

よって、本願明細書は、本願請求項 1 を引用する本願請求項 3 に係る発明を当業者が実施できる程度に明確かつ十分に記載されておらず、PCT 第 5 条に規定される裏付けに関する要件を満たしていない。

したがって、本願請求項 1 を引用する本願請求項 3 に係る発明に記載されたポリウレタンフィルムは、「積層構造を有し、当該積層構造が少なくとも基材層と保護層で構成されること」以外については、有意義な調査を行うことができないため、調査を行わなかった。