

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4988383号
(P4988383)

(45) 発行日 平成24年8月1日(2012.8.1)

(24) 登録日 平成24年5月11日(2012.5.11)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 J 5/18 (2006.01)

C O 8 J 5/18 C E Y

B 3 2 B 27/30 (2006.01)

B 3 2 B 27/30 A

C O 9 J 7/02 (2006.01)

C O 9 J 7/02 Z

請求項の数 6 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2007-52264 (P2007-52264)	(73) 特許権者	505005049
(22) 出願日	平成19年3月2日 (2007.3.2)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公開番号	特開2008-214445 (P2008-214445A)		ズ カンパニー
(43) 公開日	平成20年9月18日 (2008.9.18)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
審査請求日	平成22年2月24日 (2010.2.24)		-3427, セント ポール, ポスト オ
			フィス ボックス 33427, スリーエ
			ム センター
		(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリル系着色フィルム、マーキングフィルム、レセプターシート、及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カルボキシ基含有モノマーに由来する単位を含む(メタ)アクリル系ポリマーと、アミノ基含有モノマーに由来する単位を含む(メタ)アクリル系ポリマーとを含むフィルム用樹脂と、

ヒドロキシ基含有モノマーに由来する単位を含む(メタ)アクリル系ポリマー、及びアミノ基含有モノマーに由来する単位を含む(メタ)アクリル系ポリマーの何れかから選ばれる分散剤と、該分散剤に分散された顔料とを含む着色剤と、を含む(メタ)アクリル系着色フィルム。

【請求項 2】

前記カルボキシ基含有(メタ)アクリル系ポリマーのガラス転移温度(T_g)が0以上であり、前記フィルム用樹脂に含まれる前記アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーのガラス転移温度(T_g)が0 以下である請求項1に記載の(メタ)アクリル系着色フィルム。

【請求項 3】

前記カルボキシ基含有(メタ)アクリル系ポリマーのガラス転移温度(T_g)が0以下であり、前記フィルム用樹脂に含まれる前記アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーのガラス転移温度(T_g)が0 以上である請求項1に記載の(メタ)アクリル系着色フィルム。

【請求項 4】

前記分散剤の前記アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーが、前記フィルム用樹脂に含まれる前記アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーに同じである請求項1～3のいずれか1項に記載の(メタ)アクリル系着色フィルム。

【請求項5】

第2の(メタ)アクリル系着色フィルムがラミネートされる表面と該表面と対向する裏面とを有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の(メタ)アクリル系着色フィルムと、

該(メタ)アクリル系着色フィルム表面にラミネートされた第2の(メタ)アクリル系着色フィルムと、

該(メタ)アクリル系着色フィルム裏面に固定的に配置された接着層とを備えたマーキングフィルム。

10

【請求項6】

ヒドロキシ基含有モノマーに由来する単位を含む(メタ)アクリル系ポリマー、及びアミノ基含有モノマーに由来する単位を含む(メタ)アクリル系ポリマーの何れかから選ばれる分散剤に顔料を分散させる工程、及び

前記分散剤に分散された前記顔料と、カルボキシ基含有モノマーに由来する単位を含む(メタ)アクリル系ポリマーと、アミノ基含有モノマーに由来する単位を含む(メタ)アクリル系ポリマーとを混合する工程、を含む(メタ)アクリル系着色フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、(メタ)アクリル系着色フィルム、マーキングフィルム、レセプターシート、及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

着色フィルムは、マーキングフィルム、レセプターシート等の基材として、住宅・建築物の内外装飾材、建具の表面化粧材、車両内外装材等に使われている。

【0003】

従来からフィルム用樹脂として、引張強さと伸び特性のバランスの取れた塩化ビニル系樹脂が広く用いられてきた。しかし、近年になって、塩化ビニル系樹脂に対する環境意識の高まりによって、代替品となる樹脂の開発が盛んになっている。この代替樹脂の一つとしてアクリル系樹脂が検討されているが、アクリル系樹脂を単にフィルムに加工した場合、そのフィルムは硬質で脆くマーキングフィルム等の基材としての使用に耐えることができなかった。特許文献1(特開2006-241270号公報)には、酸性基含有(メタ)アクリル系ポリマーと、塩基性基含有(メタ)アクリル系ポリマーとを含む(メタ)アクリル系フィルムが開示されている。このフィルムに用いられている(メタ)アクリル系樹脂組成物では、ポリマー中の酸性基と塩基性基が酸塩基の強固な結合を形成するため、ポリマー同士の混和性を良好にし、フィルムの強靱さを発揮させている。

30

【0004】

40

一方、フィルム用樹脂を着色する場合、フィルム用樹脂に顔料を直接練り込む手法もあるが、調色が困難で顔料の分散に時間がかかるため、顔料を分散剤に分散させた着色剤を準備した後、所望の配合でフィルム用樹脂に添加し、着色フィルムを得ていた。しかし、顔料と分散剤との分散性を制御するのは困難で、分散性が充分でない場合は経時で着色剤の粘度が上昇してしまう等の問題があった。顔料と分散剤の分散性を改善するために、特許文献2(特許第2927701号公報)は、メタクリル系共重合体を含む非水系塗料用顔料の分散剤を開示している。特許文献3(特許第3236767号公報)には、(メタ)アクリル酸エステル系重合体からなる分散剤と顔料とからなる着色剤が開示されている。また、顔料を分散させた酸価の高いアクリル系ポリオールと、酸価の低いアクリル系ポリオールと、硬化剤とからなる塗料が、特許文献4(特許第3811015号公報)に記

50

載されている。

【 0 0 0 5 】

しかし、これらの文献には、酸性基含有（メタ）アクリル系ポリマーと、塩基性基含有（メタ）アクリル系ポリマーとを含む（メタ）アクリル系フィルムに、顔料と分散剤を含む着色剤を添加する記載はなかった。一般に、フィルム用樹脂への着色剤の相溶性を制御するのは困難であるが、酸性基含有（メタ）アクリル系ポリマーと、塩基性基含有（メタ）アクリル系ポリマーとを含む（メタ）アクリル系フィルムは、酸性ポリマーと塩基性ポリマーを含むため、さらに着色剤の相溶性を制御するのは困難で、両方のポリマーに対して十分な相溶性を示す着色剤が無く、ゲル化、色別れ、顔料の分散不良、フィルムの強靱さの低下、フィルム表面への分散剤の移行、耐候性の低下、フィルム表面印刷特性のばらつき等、様々な問題があった。

10

【 0 0 0 6 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 6 - 2 4 1 2 7 0 号公報

【特許文献 2】特許第 2 9 2 7 7 0 1 号公報

【特許文献 3】特許第 3 2 3 6 7 6 7 号公報

【特許文献 4】特許第 3 8 1 1 0 1 5 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本発明は、以上のような問題点を解決するためになされたものであって、その課題とするところは、優れた顔料分散性、及び高い引張強さと伸び特性とを有する（メタ）アクリル系着色フィルムと、その製造方法を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明は、1つの態様によると、

（１）カルボキシ基含有モノマーに由来する単位を含む（メタ）アクリル系ポリマーと、アミノ基含有モノマーに由来する単位を含む（メタ）アクリル系ポリマーとを含むフィルム用樹脂と、ヒドロキシ基含有モノマーに由来する単位を含む（メタ）アクリル系ポリマー、及びアミノ基含有モノマーに由来する単位を含む（メタ）アクリル系ポリマーの何れかから選ばれる分散剤と、該分散剤に分散された顔料とを含む着色剤と、を含む（メタ）アクリル系着色フィルムを提供する。

30

【 0 0 0 9 】

本発明は、さらなる態様によると、

（２）前記カルボキシ基と前記アミノ基のいずれか一方又は両方と反応する官能基を有する架橋剤によって架橋された上記（１）に記載の（メタ）アクリル系着色フィルムを提供する。

【 0 0 1 0 】

本発明は、さらなる態様によると、

（３）前記カルボキシ基含有（メタ）アクリル系ポリマーのガラス転移温度（ T_g ）が 0 以上であり、前記フィルム用樹脂に含まれる前記アミノ基含有（メタ）アクリル系ポリマーのガラス転移温度（ T_g ）が 0 以下である上記（１）～（２）に記載の（メタ）アクリル系着色フィルムを提供する。

40

【 0 0 1 1 】

本発明は、さらなる態様によると、

（４）前記カルボキシ基含有（メタ）アクリル系ポリマーのガラス転移温度（ T_g ）が 0 以下であり、前記フィルム用樹脂に含まれる前記アミノ基含有（メタ）アクリル系ポリマーのガラス転移温度（ T_g ）が 0 以上である上記（１）～（２）に記載の（メタ）アクリル系着色フィルムを提供する。

【 0 0 1 2 】

本発明は、さらなる態様によると、

50

(5) 前記分散剤の前記アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーが、前記フィルム用樹脂に含まれる前記アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーに同じである上記(1)～(4)に記載の(メタ)アクリル系着色フィルムを提供する。

【0013】

本発明は、さらなる態様によると、

(6) 第2の(メタ)アクリル系着色フィルムがラミネートされる表面と該表面と対向する裏面とを有する、上記(1)～(5)に記載の(メタ)アクリル系着色フィルムと、該(メタ)アクリル系着色フィルム表面にラミネートされた第2の(メタ)アクリル系着色フィルムと、該(メタ)アクリル系着色フィルム裏面に固定的に配置された接着層と、を備えたマーキングフィルムを提供する。

10

【0014】

本発明は、さらなる態様によると、

(7) マーキングフィルムの製造に用いられるレセプターシートであって、上記(1)～(5)に記載の(メタ)アクリル系着色フィルムと、前記(メタ)アクリル系着色フィルム裏面に固定的に配置された前記接着層とを備えたレセプターシートを提供する。

【0015】

本発明は、さらなる態様によると、

(8) ヒドロキシ基含有モノマーに由来する単位を含む(メタ)アクリル系ポリマー、及び、アミノ基含有モノマーに由来する単位を含む(メタ)アクリル系ポリマーの何れかからなる分散剤に顔料を分散させる工程、及び

20

前記分散剤に分散された前記顔料と、カルボキシル基含有モノマーに由来する単位を含む(メタ)アクリル系ポリマーと、アミノ基含有モノマーに由来する単位を含む(メタ)アクリル系ポリマーとを混合する工程を含む(メタ)アクリル系着色フィルムの製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0016】

本発明の(メタ)アクリル系着色フィルムは、強靱性を有し、高い引張強さ、及び伸び特性の両者を併せ持つ。また、着色剤を準備することで調色が容易になり、顔料の分散性能にも優れる。本発明の(メタ)アクリル系着色フィルムは、分散剤とフィルム用樹脂との相溶性に優れるため、ゲル化、色別れ、分散剤のフィルム表面への移行による印刷性能の劣化等を抑えられる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明の(メタ)アクリル系着色フィルムは、カルボキシル基含有(メタ)アクリル系ポリマーと、アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーとを含むフィルム用樹脂を含んでいる。また、ヒドロキシ基含有(メタ)アクリル系ポリマー、及びアミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーの何れかからなる分散剤と、当該分散剤に分散された顔料とを含む着色剤が添加されている。なお、本明細書において「(メタ)アクリル」とは、アクリル又はメタクリルを意味する。

【0018】

上記カルボキシル基含有(メタ)アクリル系ポリマーを得る方法の一つとしては、モノエチレン性不飽和モノマーとカルボキシル基を含有する不飽和モノマーとを共重合することが挙げられる。一方、アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーを得る方法の一つとしては、モノエチレン性不飽和モノマーとアミノ基を含有する不飽和モノマーとを共重合することが挙げられる。

40

【0019】

着色剤に用いられるヒドロキシ基含有(メタ)アクリル系ポリマーを得る方法の一つとしては、モノエチレン性不飽和モノマーとヒドロキシ基を含有する不飽和モノマーとを共重合することが挙げられる。着色剤に用いられるアミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーは、フィルム樹脂用のアミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーと同様にして作製

50

できる。

【0020】

これらの共重合は、ラジカル重合により行なうことが好ましい。この場合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、塊状重合等の公知の重合方法を用いることができる。開始剤としては過酸化ベンゾイル、ラウロイルパーオキサイド、ビス(4-ターシャリーブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネートのような有機過酸化化物や、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、4,4'-アゾビス-4-シアノバレリアン酸、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸)ジメチル、アゾビス2,4-ジメチルパレロニトリル(AVN)等のアゾ系重合開始剤が用いられる。この開始剤の使用量としては、モノマー混合物100質量部あたり、0.05~5質量部とするのがよい。

10

【0021】

(メタ)アクリル系ポリマーを構成するモノエチレン性不飽和モノマーは、ポリマーの主成分となるものであって、一般には式 $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{COOR}^2$ (式中、 R^1 は水素又はメチル基であり、 R^2 は直鎖、環状又は分岐状のアルキル基やフェニル基、アルコキシアルキル基、フェノキシアルキル基、ヒドロキシアルキル基、環状エーテル基である)で表される。このようなモノマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレートが用いられる。また、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等のフェノキシアルキル(メタ)アクリレート、メトキシプロピル(メタ)アクリレートや2-メトキシブチル(メタ)アクリレート等のアルコキシアルキル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート等の環状エーテル含有(メタ)アクリレートなども用いることができる。モノエチレン性不飽和モノマーとしては、上記以外にも、芳香族ビニルモノマー(例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等)、ビニルエステル類(例えば、酢酸ビニル等)を含んでもよい。所望の特性を得るために、目的に応じて1種又は2種以上のモノエチレン性不飽和モノマーを使用できる。これらのモノエチレン性不飽和モノマーは、カルボキシル基含有(メタ)アクリル系ポリマー、アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマー、及びヒドロキシル基含有(メタ)アクリル系ポリマーの重合に用いられる。

20

30

【0022】

(フィルム用樹脂)

本発明に用いられるフィルム用樹脂において、カルボキシル基含有(メタ)アクリル系ポリマーのガラス転移点(T_g)を0以上とした場合には、アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーの T_g は0以下、前者の T_g を0以下とした場合には後者の T_g を0以上にするのが好ましい。必ずしもこの理論に縛られないが、高い T_g を有する(メタ)アクリル系ポリマーはフィルムの高い引張強さを発揮させ、低い T_g を有する(メタ)アクリル系ポリマーはフィルムの低温での伸び特性を良好にするため、強靱性に優れ、引張強さと伸び特性とのバランスに優れた(メタ)アクリル系着色フィルムを得られるからである。 T_g が0以上の(メタ)アクリル系ポリマーを得るには、例えば、メチルメタクリレート(MMA)、n-ブチルメタクリレート(BMA)など、単体で重合したホモポリマーが0以上の T_g を有するモノエチレン性不飽和モノマーを主成分として共重合させる。

40

【0023】

また、エチルアクリレート(EA)、n-ブチルアクリレート(BA)、2-エチルヘキシルアクリレート(2EHA)など、単体で重合したホモポリマーが0以下の T_g を有する成分を主成分として共重合させることにより、容易に T_g が0以下の(メタ)ア

50

クリル系ポリマーを得ることができる。

【0024】

フィルム用樹脂は、1種類または2種類以上のカルボキシル基含有(メタ)アクリル系ポリマーと、1種類または2種類以上のアミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーとを混合して形成することもできる。

【0025】

これらのポリマーの重量平均分子量は、そのポリマーから作製されるフィルムの様々な性能のバランスを考慮して選択される。重量平均分子量は、通常は、10,000以上、好ましくは50,000以上、さらに好ましくは100,000以上である。重量平均分子量が大きくなりすぎると、ポリマーの粘度が上昇し、フィルム作成時にポリマーを塗布するのが困難になる。一方、重量平均分子量が小さくなりすぎると、フィルムの引張強さ、伸び率、耐候性等に悪影響が出る。なお、この重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法によるスチレン換算分子量を意味する。

【0026】

モノエチレン性不飽和モノマーと共重合してカルボキシル基含有(メタ)アクリル系ポリマーを構成する、カルボキシル基を含有する不飽和モノマーとしては、不飽和モノカルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸等)、不飽和ジカルボン酸(例えば、マレイン酸、イタコン酸等)、 α -カルボキシポリカプロラクトンモノアクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、 α -カルボキシエチルアクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、および2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等が挙げられる。

【0027】

カルボキシル基含有(メタ)アクリル系ポリマーは、モノエチレン性不飽和モノマーを主成分として、具体的には80~95.5質量部の範囲に対して、カルボキシル基を含有する不飽和モノマーを0.5~20質量部の範囲で共重合して得るのが好ましい。また、本発明の効果を損なわない限りにおいて、他のモノマーを加えて共重合させることもできる。

【0028】

モノエチレン性不飽和モノマーと共重合してアミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーを構成する、アミノ基を含有する不飽和モノマーとしては、たとえば、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート(DMAEA)、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEMA)などのジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド(DMAPAA)、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドなどのジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチルビニルエーテル、N,N-ジエチルアミノエチルビニルエーテルなどのジアルキルアミノアルキルビニルエーテル、およびそれらの混合物が挙げられる。他のアミノ基を含有する不飽和モノマーとしては、ピニルピリジン、ピニルイミダゾールなどの含窒素複素環を有するビニルモノマーに代表される3級アミノ基を有するモノマー、3級アミノ基を含有するスチレン(例えば、4-(N,N-ジメチルアミノ)-スチレン、4-(N,N-ジエチルアミノ)-スチレンなど)が挙げられる。アミノ基を含有する不飽和モノマーのうち、好ましくは、3級アミノ基を含有する不飽和モノマーが用いられる。

【0029】

アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーは、モノエチレン性不飽和モノマーを主成分として、具体的には80~95.5質量部の範囲に対して、アミノ基を含有した不飽和モノマーを0.5~20質量部の範囲で共重合して得るのが好ましい。アミノ基を含有する不飽和モノマーの量が少ないと、カルボキシル基含有(メタ)アクリル系ポリマーとの相溶性に劣るからである。また、本発明の効果を損なわない限りにおいて、他のモノマーを加えて共重合させることもできる。

【0030】

(着色剤)

本発明の着色剤には、ヒドロキシル基含有(メタ)アクリル系ポリマー、及びアミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーの何れかから選ばれる分散剤と、該分散剤に分散された顔料とが含まれている。

【0031】

分散剤のヒドロキシル基含有(メタ)アクリル系ポリマーを重合するために用いられる、ヒドロキシル基を含有する不飽和モノマーとしては、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート(例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等)、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのポリカプロラクトン変性物である「ブラクセルF」シリーズ(ダイセル化学工業製)などが挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

10

【0032】

ヒドロキシル基含有(メタ)アクリル系ポリマーは、モノエチレン性不飽和モノマーを主成分として、具体的には80~95.5質量部の範囲に対して、ヒドロキシル基を含有する不飽和モノマーを0.1~20質量部の範囲で共重合して得るのが好ましい。また、本発明の効果を損なわない限りにおいて、他のモノマーを加えて共重合させることもできるが、カルボキシル基を含有する不飽和モノマーを加えるのが望ましい。フィルム用樹脂との相溶性に優れると考えられるからである。

20

【0033】

分散剤のアミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーは、フィルム樹脂のアミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーと同様にして作製される。また、フィルム樹脂のアミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーと同じポリマーを用いてもよい。分散剤とフィルム樹脂とのアミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーを同じものとすることによって、分散剤とフィルム樹脂の相溶性に優れた(メタ)アクリル系着色フィルムを得ることができ、分散剤の移行を抑えて、得られる(メタ)アクリル系着色フィルムの印刷性や耐候性を改良できると考えられるからである。

【0034】

これらのポリマーの重量平均分子量は、そのポリマーから作製される分散剤の様々な性能のバランスを考慮して選択される。重量平均分子量は、通常は、10,000以上、好ましくは30,000以上、さらに好ましくは50,000以上である。重量平均分子量が大きくなりすぎると、ポリマーの粘度が上昇し、顔料の分散が困難になる。一方、重量平均分子量が小さくなりすぎると、分散剤がフィルム表面に移行する恐れがある。

30

【0035】

分散剤に分散される顔料としては、従来様々の分野で用いられている顔料で、公知の顔料(無機顔料、及び有機顔料を含む。)を用いることができる。無機顔料としては、例えば、炭酸亜鉛、酸化亜鉛、硫化亜鉛、タルク、カリオン、炭酸カルシウム、酸化チタン、シリカ、フッ化リチウム、フッ化カルシウム、硫酸バリウム、アルミナ、ジルコニア、リン酸カルシウム等が挙げられる。有機顔料としては、フタロシアニン系、アゾ系、縮合アゾ系、アゾレーキ系、アンスラキノン系、ペリレン・ペリノン系、インジゴ・チオインジゴ系、イソインドリノン系、アゾメチンアゾ系、ジオキサジン系、キナクリドン系、アニリンブラック系、トリフェニルメタン系、カーボンブラック系等の顔料を用いることができる。これらは単体で用いてもよいし、混合して用いることもできる。数種類の顔料を混合する場合には、それぞれの顔料を分散剤に分散して数種類の着色剤を得た後、それらをフィルム用樹脂と混合することが好ましい。顔料によって分散剤への分散性が異なることがあり、別々に着色剤を準備する方が、調整が容易となることがあるからである。この際、ある顔料に対して分散剤としてアミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーを用い、別の顔料に対しては分散剤としてヒドロキシル基含有(メタ)アクリル系ポリマーを用いることもできる。また、酸化チタン等の無機顔料を分散する際には、アミノ基含有(メタ)ア

40

50

クリル系ポリマーを分散剤として用いるのが好ましい。ヒドロキシル基含有(メタ)アクリル系ポリマーに比べて無機顔料の分散性に優れているからである。

【0036】

上記着色剤は、溶剤に溶かした上記分散剤に顔料を分散することによって得られるが、分散剤に顔料を分散した後、溶剤を添加することによっても得られる。用いられる溶剤は分散剤を溶解し、顔料の分散性を阻害しないものが好ましい。このとき、分散剤は、顔料100質量部に対して、10質量部から1000質量部の範囲で用いられる。

【0037】

((メタ)アクリル系着色フィルム)

上記のように、フィルム用樹脂と着色剤とを準備した後、通常のフィルム成形方法により、本発明に係る(メタ)アクリル系着色フィルムを形成することができる。具体的には、例えば、フィルム用樹脂と着色剤の溶液を混合し、必要であれば粘度を調整するために、トルエン、酢酸エチル等の揮発性溶媒を加え、ライナーの剥離面上に塗布し、ポリマー溶液の揮発性溶媒を乾燥させることにより、フィルムを形成することができる。この塗布装置としては、通常のコータ、たとえば、バーコータ、ナイフコータ、ロールコータ、ダイコータ等を用いることができる。なお、この(メタ)アクリル系着色フィルムは、溶融押出成形法によっても形成することができる。

【0038】

(メタ)アクリル系着色フィルムの形成において、各(メタ)アクリル系ポリマーの配合比を変化することにより、所望の引張強さ、及び伸び特性を有するフィルムを得ることができる。具体的には、各(メタ)アクリル系ポリマーのうちTgが0より高いポリマーとTgが0より低いポリマーの配合比は10:90~90:10、より好ましくは20:80~90:10、より好ましくは30:70~90:10、さらにより好ましくは50:50~90:10であり、Tgが高いポリマーを多くすることが好ましい。Tgが低いポリマーの量が多すぎると、作製されたフィルムを重ねて保管するときにフィルムどうしが貼りついてしまい(ブロッキング)、剥がれにくくなるという問題が生じるからである。

【0039】

本発明の(メタ)アクリル系着色フィルムはカルボキシル基又はアミノ基と反応する架橋剤により架橋させてもよい。架橋により耐溶剤性が改善される。カルボキシル基と反応することのできる官能基を有する架橋剤としては、具体的にはビスアミド系架橋剤(例えば、1,1'-イソフタロイル-ビス(2-メチルアジリジン))、アジリジン系架橋剤(例えば、日本触媒製ケミタイトPZ33、アビシア製NeoCryl CX-100)、カルボジイミド系架橋剤(例えば、日清紡製カルボジライトV-03, V-05, V-07)、エポキシ系架橋剤(例えば、綜研化学製E-AX, E-5XM, E5C)、イソシアネート系架橋剤(例えば、日本ポリウレタン製コロネートL、コロネートHK、バイエル社製デスモジュールH、デスモジュールW、デスモジュールI)等を用いる。この架橋剤の添加量は、カルボキシル基含有(メタ)アクリル系ポリマー中のカルボキシル基に対して0.01から0.5当量である。

【0040】

一方、アミノ基と反応することのできる官能基を有する架橋剤としては、具体的にはたとえばエポキシ系架橋剤(例えば、綜研化学製E-AX, E-5XM, E5C)、イソシアネート系架橋剤(例えば、日本ポリウレタン製コロネートL、コロネートHK、バイエル社製デスモジュールH、デスモジュールW、デスモジュールI)などが挙げられる。この架橋剤の添加量は、アミノ基含有モノマーに対して0.01から0.5当量である。

【0041】

(メタ)アクリル系着色フィルムには、用途に応じて、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、及び充填剤等、従来公知の添加剤のうち、1種類以上を添加してもよい。

【0042】

本発明の(メタ)アクリル系着色フィルムにおいて、20における破断時の引張強さは好ましくは4N/25mm以上であり、より好ましくは10N/25mm以上である。引張強さが4N/25mm未満であると、フィルムを被着体に施工する際に破れやすいという問題が生じるからである。また、本発明の(メタ)アクリル系フィルムにおいて、20における伸びは好ましくは25%以上であり、より好ましくは50%以上、さらに好ましくは75%以上である。伸びが25%未満であると、施工時に破れやすいという問題が生じるからである。

【0043】

本発明の(メタ)アクリル系着色フィルムの厚さは特に制限はなく、従来の化粧用シートと同様の厚さのものとすることができる。具体的には、用途によっても異なるが一般に約1~1000μmの範囲から選ばれ、特に好ましい範囲は約5~500μm、さらに好ましくは、約20~200μmである。厚さが薄すぎると機械的強度が低下し、フィルムを被着体に接着した後で剥離する場合に、フィルムが破損するおそれがある。反対に厚すぎると、フィルムの柔軟性が低下するおそれがある。

【0044】

(マーキングフィルム)

本発明の(メタ)アクリル系着色フィルムを用いたマーキングフィルムの好適な一例について、図1に沿って説明する。図1は、マーキングフィルムの一例を模式的に示している。マーキングフィルム(100)中の(メタ)アクリル系着色フィルム(1)は、第1面(11)及び第2面(12)を有し、第1面(11)に、第2の(メタ)アクリル系着色フィルムをラミネートしてもよい。例えば、(メタ)アクリル系着色フィルムを白色のフィルムとし、その第1面に、別の色に着色した第2の(メタ)アクリル系着色フィルムをラミネートすることもできる。

【0045】

第2の(メタ)アクリル系着色フィルムの代わりに、第1面(11)は着色料(2)を受容してもよい。着色料は、通常トナー又はインクである。単数または多数の着色料が画像層を形成する。それらのいずれもが情報提供または装飾用として連続的または非連続的に施用されてもよい。画像層を構成する着色料は、任意の印刷方法あるいは彩色方法により(メタ)アクリル系着色フィルム上に適用される。例えばそれらの方法には、溶剤系インクジェットインク印刷、静電記録トナー印刷、シルクスクリーン印刷等が含まれる。

【0046】

着色料の脱落防止、(メタ)アクリル系着色フィルムの表面保護等の目的で、保護フィルム(3)をマーキングフィルム表面に設置することもできる。この場合、着色料等は、保護フィルム(3)を通して、保護フィルム(3)の最表面(31)から視認可能な画像を形成している。また、(メタ)アクリル系着色フィルム(1)の第1面(11)にレセプター層(5)を設け、着色料(2)と(メタ)アクリル系着色フィルム(1)との密着性を上げることがもできる。

【0047】

(メタ)アクリル系着色フィルム(1)の第2面(12)には、接着層(4)が固定的に配置されている。接着層は通常、平坦な接着面を形成するが、凹凸接着面を形成してもよい。この凹凸接着面には、接着層(4)の接着面(41)に、接着剤を含む凸部と、その凸部の周りを取り囲んだ凹部とが形成され、被着体に接着された状態で被着体表面と接着面(41)との間に凹部が画する外部と連通した連通路が形成される接着面を含む。

【0048】

(メタ)アクリル系着色フィルム(1)としては、本例の(メタ)アクリル系着色フィルムを用いる。

【0049】

保護フィルム(3)は、全体として光透過性を有する。光透過率は通常60%以上で、好適には70%以上、特に好適には80%以上である。本明細書における「光透過率」は、分光光度計又は、光度計の機能も備えるカラーメーターを使用し、550nmの光を用

10

20

30

40

50

いて測定された全光線透過率を意味する。

【0050】

保護フィルム(3)は、透明性の高い樹脂を含む樹脂フィルムが好ましい。樹脂フィルムの樹脂は、例えば、フッ素系樹脂、フタレート系ポリエステル(PE T、PEN等)、アクリル樹脂や、耐石油性樹脂等である。なお、保護フィルムの厚さは、通常5~120 μm、特に好適には10~100 μmである。

【0051】

レセプター層(5)を形成する樹脂としては特に限定されるものではないが、アクリル系ポリマー、ポリオレフィン、ポリビニルアセタール、フェノキシ樹脂等が使用できる。レセプター層を形成する樹脂のガラス転移点は、通常0~100 の範囲である。レセプター層のガラス転移点が高すぎるとトナー転写性能が低下し、鮮明な画像が得られないおそれがある。さらに、レセプター層のガラス転移点が高すぎると、マーキングフィルム全体の柔軟性が低下するおそれがある。一方、着色剤受容面の常温タックを効果的に低下させるのに、レセプター層のガラス転移点を0 以上にするのがよい。この様にすれば、保護フィルムで被覆する前のマーキングフィルム前駆体同士や、レセプターシート同士が貼りつくことを効果的に防止できる。したがって、これらをロール状に保管した後、ロールを容易に巻きほどいて使用することが容易である。このレセプター層の厚さは、通常2~50 μm、好適には5~40 μmである。

【0052】

接着層(4)の接着剤は、特に限定されないが、通常、粘着性ポリマーを含有する感圧接着剤である。このような感圧接着性の接着層としては、例えば、粘着性ポリマーを含有する単層フィルム状の感圧接着フィルムや、2つの感圧接着層を有する両面接着シートが好適に使用される。

【0053】

接着層(4)は、例えば、粘着性ポリマーを含有する接着剤の塗膜から形成できる。好ましい接着剤は、粘着性ポリマーと粘着性ポリマーを架橋する架橋剤とを含有する。本明細書において粘着性ポリマーとは、常温(約25)で粘着性を示すポリマーである。粘着性ポリマーとしては、アクリル系ポリマー、ポリウレタン、ポリオレフィン、ポリエステル等が使用できる。

【0054】

着色料を受容しているマーキングフィルム(100)は、例えば以下のようにして製造することができる。まず、上記の(メタ)アクリル系着色フィルム(1)を準備する。ここで、このマーキングフィルム(100)がレセプター層(5)を含む場合、レセプター層をライナー上に形成し、このライナー付きレセプター層上に(メタ)アクリル系着色フィルムをラミネートする。この場合、本発明の効果を損なわない限り、(メタ)アクリル系着色フィルム(1)とレセプター層(5)の間に他の層、例えばプライマー層や接着層を配置してもよい。

【0055】

次に、上記(メタ)アクリル系着色フィルム(1)の裏面に接着剤層(4)を密着させる。接着層は、ライナーの剥離面に、接着剤を含有する塗布液を塗布、乾燥してライナー付き接着層を形成した後、このライナー付き接着層を(メタ)アクリル系フィルム(1)の裏面に積層し、密着させる。

【0056】

その後、(メタ)アクリル系フィルム(1)の表面に画像を形成し、必要によりその上に保護フィルム(3)を配置することにより、本発明のマーキングフィルム(100)を完成させることができる。着色料を(メタ)アクリル系フィルム(1)の表面に転写して画像を形成する場合は、通常の印刷法を用い、トナーやインクを転写して形成する。静電トナー印刷を用いる場合は、一時的にトランスファーマディアとよばれる仮担持体上へ画像を形成し、その画像を(メタ)アクリル系フィルム(1)の表面に加熱・加圧により転写する。

【 0 0 5 7 】

このマーキングフィルムの全体の厚さは、通常 3 0 ~ 1 5 0 0 μm 、好適には 5 0 ~ 9 5 0 μm である。厚さが薄すぎると機械的強度が低下し、マーキングフィルムを被着体に接着した後で再剥離する場合に、破損するおそれがある。反対に厚すぎると、マーキングフィルムの柔軟性が低下するおそれがある。

【 0 0 5 8 】

(レセプターシート)

本発明のレセプターシートの好適な一例について、図 2 に沿って説明する。

本発明のレセプターシート (2 0 0) は、トナー等の着色料が適用される上記 (メタ) アクリル系着色フィルムと、当該フィルムを被着体に接着する接着層とを備えた、接着層付きフィルムである。すなわち、上記マーキングフィルムにおける保護フィルム (3) を含まず、(メタ)アクリル系着色フィルム (1) と接着層 (4) から構成されている。従って、(メタ)アクリル系着色フィルムおよび接着層は、上記マーキングフィルムと同様の構成を用いることができ、またその形成方法も同様とすることができる。

10

【 0 0 5 9 】

レセプターシート全体の厚さは、通常 5 ~ 1 2 0 0 μm 、好適には 2 5 ~ 7 0 0 μm である。

【実施例】

【 0 0 6 0 】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに説明するが、本発明は以下の例によって限定されるものではない。

20

1 . (メタ)アクリル系ポリマーの調整

1 . 1 アクリル樹脂 1

メチルメタクリレート (MMA) 6 0 質量部、*n* - ブチルメタアクリレート (BMA) 3 4 質量部、及びジメチルアミノエチルメタクリレート (DMAEMA) 6 質量部を酢酸エチル 1 5 0 質量部に溶解させて、重合開始剤としてジメチル - 2 , 2 ' - アゾビス (2 - メチルプロピオネート) (和光純薬工業株式会社製 商品名 V - 6 0 1) 0 . 6 質量部を加えた後、窒素雰囲気下 6 5 °C で 2 4 時間反応させ、アクリル樹脂 1 の酢酸エチル溶液 (固形分 3 9 %) を作製した。アクリル樹脂 1 の重量平均分子量は 6 8 , 0 0 0、*T_g* は 6 3 °C であった。*T_g* は、各ポリマーが *n* 種類のモノマーから共重合されているとして、FOXの式(下式)より求めた。

30

$$1 / T_g = X_1 / (T_{g1} + 273 . 15) + X_2 / (T_{g2} + 273 . 15) + \dots + X_n / (T_{gn} + 273 . 15)$$

(*T_{g1}* : 成分 1 のホモポリマーのガラス転移点

T_{g2} : 成分 2 のホモポリマーのガラス転移点

X₁ : 重合の際に添加した成分 1 のモノマーの重量分率

X₂ : 重合の際に添加した成分 2 のモノマーの重量分率

X₁ + *X₂* + \dots + *X_n* = 1)

【 0 0 6 1 】

1 . 2 アクリル樹脂 2

ブチルアクリレート (BA) 9 4 質量部、及びアクリル酸 (AA) 6 質量部を、トルエン 1 0 0 質量部、酢酸エチル 1 0 0 質量部の混合溶液に溶解させて、重合開始剤としてアゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) (和光純薬工業株式会社製、商品名 V - 6 5) 0 . 2 質量部を加えた後、窒素雰囲気下 5 0 °C で 2 4 時間反応させ、アクリル樹脂 2 のトルエン / 酢酸エチル混合溶液 (固形分 3 3 %) を作製した。アクリル樹脂 2 の重量平均分子量は 7 6 0 , 0 0 0、ガラス転移点は - 4 8 °C であった。

40

【 0 0 6 2 】

1 . 3 アクリル樹脂 3

BA 9 6 質量部、アクリル酸 (AA) 4 質量部、ヒドロキシエチルアクリレート 0 . 5 質量部を、トルエン 7 0 質量部、酢酸エチル 7 0 質量部の混合溶液に溶解させて、重合開

50

始剤としてアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬工業株式会社製、商品名V-65)0.2質量部を加えた後、窒素雰囲気下50℃で24時間反応させ、アクリル樹脂3のトルエン/酢酸エチル混合溶液(固形分42%)を作製した。アクリル樹脂3の重量平均分子量は580,000、ガラス転移点は-50℃であった。

【0063】

1.4 アクリル樹脂4

BA60質量部、2-エチルヘキシルアクリレート(2EHA)30質量部、酢酸ビニル(Vac)5質量部、MMA5質量部を、酢酸エチル150質量部に溶解させて、重合開始剤としてアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬工業株式会社製、商品名V-65)0.2質量部を加えた後、窒素雰囲気下50℃で24時間反応させ、アクリル樹脂4の酢酸エチル溶液(固形分40%)を作製した。アクリル樹脂4の重量平均分子量は300,000、ガラス転移点は-50℃であった。

【0064】

1.5 アクリル樹脂5

MMA48質量部、i-ブチルメタアクリレート(iBMA)48質量部、及びメタクリル酸(MAA)4質量部を酢酸エチル150質量部に溶解させて、重合開始剤としてジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)(和光純薬工業株式会社製、商品名V-601)0.6質量部を加えた後、窒素雰囲気下65℃で24時間反応させ、アクリル樹脂5の酢酸エチル溶液(固形分39%)を作製した。アクリル樹脂5の重量平均分子量は50,000、Tgは86℃であった。

【0065】

1.6 アクリル樹脂6

BA90質量部、及びジメチルアミノエチルアクリレート(DMAEA)10質量部を酢酸エチル100質量部に溶解させて、重合開始剤としてジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)(和光純薬工業株式会社製、商品名V-601)0.6質量部を加えた後、窒素雰囲気下65℃で24時間反応させ、アクリル樹脂6の酢酸エチル溶液(固形分50%)を作製した。アクリル樹脂6の重量平均分子量は250,000、Tgは-48℃であった。

【0066】

2. 着色剤の調整

分散剤のアクリル樹脂1が15質量部、顔料1(DuPont株式会社製:商品名TiPure R960 酸化チタン)が30質量部に対して、メチルイソブチルケトン(MIBK)を55質量部添加し、ペイントシェイカー(株式会社シンキー(Thinky)製:商品名ARE250)で10分間攪拌し着色剤1を得た。着色剤1を室温で1ヶ月放置した後、溶液状態を目視で判断した。溶液状態は、流動性がありゲル化が無い場合は“Good”とし、流動性がない、もしくはゲル化がある場合は“Poor”とした。結果は表1に示す。

【0067】

分散剤、顔料、及び溶剤の種類と配合比以外は着色剤1と同様にして、着色剤2から着色剤9を作製した。顔料としては以下のものを使用した。種類、配合比、溶液状態について表1に示す。

【0068】

10

20

30

40

【表 1】

	分散剤	顔料	配合比 (質量部) 分散剤 : 顔料	溶液状態
着色剤 1	アクリル樹脂 1	顔料 1	15 : 30	Good
着色剤 2	アクリル樹脂 1	顔料 1	10 : 50	Good
着色剤 3	アクリル樹脂 1	顔料 2	15 : 30	Good
着色剤 4	アクリル樹脂 1	顔料 3	15 : 10	Good
着色剤 5	アクリル樹脂 1	顔料 4	15 : 10	Good
着色剤 6	アクリル樹脂 3	顔料 5	10 : 10	Good
着色剤 7	アクリル樹脂 3	顔料 6	10 : 10	Good
着色剤 8	アクリル樹脂 3	顔料 3	10 : 10	Good
着色剤 9	アクリル樹脂 3	顔料 4	10 : 10	Good
着色剤 10	アクリル樹脂 2	顔料 1	15 : 30	Poor
着色剤 11	アクリル樹脂 3	顔料 1	15 : 30	Poor
着色剤 12	アクリル樹脂 4	顔料 1	15 : 30	Poor
着色剤 13	アクリル樹脂 2	顔料 2	15 : 30	Poor
着色剤 14	アクリル樹脂 6	顔料 1	10 : 50	Good

【0069】

顔料 1 : DuPont 株式会社製、商品名 TiPure R960 酸化チタン

顔料 2 : 石原産業株式会社製、商品名 CR90 酸化チタン

顔料 3 : 大日精化工業株式会社製、商品名 フタロシアニングリーン 2GNL

顔料 4 : 大日精化工業株式会社製、商品名 フタロシアニンブルー 4982

顔料 5 : Ciba Specialty Chemicals 社製、商品名 イルガジン D
P レッド BO (Ciba (商標) IRGAZIN (商標) DPP RED BO)

顔料 6 : Ciba Specialty Chemicals 社製、商品名 イルガジン イ
エロー 2GLT-E (Ciba (商標) IRGAZIN (商標) YELLOW 2GLT
E)

【0070】

実施例 1

着色剤 2 と、フィルム用樹脂としてアクリル樹脂 1、及びアクリル樹脂 2 とを準備した。次にアクリル樹脂 1 が 100 質量部 (着色剤 2 中のアクリル樹脂 1 も含む。)、アクリル樹脂 2 が 100 質量部、顔料 1 が 100 質量部になるように、着色剤 2 とアクリル樹脂 1 とアクリル樹脂 2 とを混合した。アクリル樹脂 2 が 100 質量部に対して 0.5 質量部

(固形分比)となるように、架橋剤(綜研化学株式会社製、商品名E-A X、エポキシ系架橋剤、固形分5%のトルエン溶液)を添加した。着色剤とフィルム用樹脂との相溶性は良好であった。相溶性は、目視で判断して、ゲル化、色分かれ、顔料の沈降がない場合は“Good”とし、ゲル化、色分かれ、または顔料の沈降がある場合は“Poor”とした。50 μmの剥離処理されたポリエステルフィルム上に、上記混合物をナイフコートにより塗布し、95 で5分間及び155 で2分間、乾燥を行い、50 μmの厚さの(メタ)アクリル系着色フィルムを形成した。

(メタ)アクリル系着色フィルムの引張強さ、伸びを以下の条件で測定した。表2にその結果を示した。

長さ150 mm×幅25 mmの短冊状の試験片をフィルムから切り出しを、テンシロン引張試験機の初期つかみ間隔が100 mmの状態から測定を開始した。引張速度は300 mm/min、測定温度は20 で行った。測定結果は以下のようにしてまとめた。

【0071】

引張強さ(破断) (単位: N / 25 mm)

測定サンプルが切断したときの引張力を引張強さ(破断)とした。

【0072】

引張強さ(降伏) (単位: N / 25 mm)

測定サンプルが降伏したときの引張力を引張強さ(降伏)とした。

【0073】

伸び E (単位: %)

測定サンプルの切断時の標線間距離 L1 (単位: mm)を測定し、テンシロン引張試験機の初期つかみ間隔100 mmを用い、以下の式から求めた。

$$E = (L1 - 100) / 100 \times 100$$

【0074】

次に、イソオクチルアクリレート(IOA)/メチルアクリレート(MA)/アクリル酸(AA)共重合体であって組成比が70/22.5/7.5(質量比)からなるアクリル系粘着剤の酢酸エチル溶液を準備した。この共重合体の重量平均分子量は360,000、Tgは-7 であった。この溶液に、アクリル系粘着剤100質量部に対して、ビスアミド系架橋剤(1,1'-イソフタロイル-ビス(2-メチルアジリジン)、固形分5%のトルエン溶液)が1.7質量部(固形分)となるように架橋剤を添加して、粘着剤組成物を形成した。この粘着剤組成物をナイフコートにより、紙ベースの両面ポリエチレンラミネート剥離紙上に乾燥後の厚さが30 μmとなるように塗布し、90 で5分間加熱して乾燥及び架橋した。その後、得られた剥離紙上の粘着剤と接触するように、上記(メタ)アクリル系着色フィルムをドライラミネーションして、剥離紙/粘着剤層/(メタ)アクリル系着色フィルムからなるレセプターシートを形成した。

【0075】

実施例2

着色剤3とアクリル樹脂1とアクリル樹脂2とを、アクリル樹脂1が100質量部(着色剤3中のアクリル樹脂1も含む。)、アクリル樹脂2が100質量部、顔料2が100質量部になるように混合し、実施例1の粘着剤組成物に用いたものと同じビスアミド系架橋剤を、アクリル樹脂2が100質量部に対して0.5質量部となるように添加した以外は実施例1と同様にして、(メタ)アクリル系着色フィルム、及びレセプターシートを得た。相溶性、引張強さ、伸びは表2に示した。

【0076】

実施例3

着色剤6とアクリル樹脂1とアクリル樹脂2とを、アクリル樹脂1が100質量部、アクリル樹脂2が65質量部、アクリル樹脂3が25質量部、顔料5が25質量部になるように混合し、ビスアミド系架橋剤を、アクリル樹脂2が100質量部に対して0.7質量部となるように添加した以外は実施例1と同様にして、(メタ)アクリル系着色フィルム、及びレセプターシートを得た。相溶性、引張強さ、伸びは表2に示した。

【 0 0 7 7 】

実施例 4

着色剤 7 とアクリル樹脂 1 とアクリル樹脂 2 とを、アクリル樹脂 1 が 1 0 0 質量部、アクリル樹脂 2 が 6 5 質量部、アクリル樹脂 3 が 2 5 質量部、顔料 6 が 2 5 質量部、になるように混合し、ビスアミド系架橋剤を、アクリル樹脂 2 が 1 0 0 質量部に対して 0 . 7 質量部となるように添加した以外は実施例 1 と同様にして、(メタ)アクリル系着色フィルム、及びレセプターシートを得た。相溶性、引張強さ、伸びは表 2 に示した。

【 0 0 7 8 】

実施例 5

着色剤 2 と着色剤 6 とアクリル樹脂 1 とアクリル樹脂 2 とを、アクリル樹脂 1 が 1 0 0 質量部 (着色剤 2 中のアクリル樹脂 1 も含む。)、アクリル樹脂 2 が 9 7 質量部、アクリル樹脂 3 (着色剤 6 中のアクリル樹脂 3) が 3 質量部、顔料 1 が 2 2 質量部、顔料 5 が 3 質量部になるように混合し、ビスアミド系架橋剤を、アクリル樹脂 2 が 1 0 0 質量部に対して 0 . 5 質量部となるように添加した以外は実施例 1 と同様にして、(メタ)アクリル系着色フィルム、及びレセプターシートを得た。相溶性、引張強さ、伸びは表 2 に示した。

【 0 0 7 9 】

実施例 6

着色剤 2 と着色剤 7 とアクリル樹脂 1 とアクリル樹脂 2 とを、アクリル樹脂 1 が 1 0 0 質量部 (着色剤 2 中のアクリル樹脂 1 も含む。)、アクリル樹脂 2 が 9 7 質量部、アクリル樹脂 3 (着色剤 7 中のアクリル樹脂 3) が 3 質量部、顔料 1 が 2 2 質量部、顔料 5 が 3 質量部になるように混合し、ビスアミド系架橋剤を、アクリル樹脂 2 が 1 0 0 質量部に対して 0 . 5 質量部となるように添加した以外は実施例 1 と同様にして、(メタ)アクリル系着色フィルム、及びレセプターシートを得た。相溶性、引張強さ、伸びは表 2 に示した。

【 0 0 8 0 】

実施例 7

アクリルポリオール樹脂 (住友バイエルウレタン株式会社製、商品名デスモフェン (Desmophen) A 3 6 5) と H D I ヌレート (住友バイエルウレタン株式会社製、商品名スミジュール N 3 3 0 0) を N C O / O H 当量比 = 1 . 0 となるように混合し、保護フィルム用樹脂溶液を得た。5 0 μ m の剥離処理されたポリエステルフィルム上にこの樹脂溶液をワイヤーバーにより塗布し、8 5 $^{\circ}$ C で 5 分間乾燥して、3 μ m 厚さの保護フィルム層を得た。次に、実施例 3 と同様にして着色剤とフィルム用樹脂との混合物を準備し、上記保護フィルム上に乾燥後の厚さが 3 0 μ m になるように、ナイフコートで塗布した。9 5 $^{\circ}$ C で 5 分間、1 5 5 $^{\circ}$ C で 2 分間、乾燥し、第 2 の (メタ)アクリル系着色フィルムの層を得た。さらに、実施例 2 と同様にして着色剤とフィルム用樹脂との混合物を準備し、上記 (メタ)アクリル系着色フィルム層上に同様にして塗布、乾燥し、(メタ)アクリル系着色フィルム (白色) の層を得た。この保護フィルム層を含む (メタ)アクリル系着色フィルムの引張強さ、伸びは表 2 に示した。

次に、実施例 1 と同様にして粘着剤とラミネートし、レセプターシートを得た。

【 0 0 8 1 】

実施例 8

着色剤 1 4 とアクリル樹脂 5 とアクリル樹脂 6 とを、アクリル樹脂 5 が 1 0 0 質量部、アクリル樹脂 6 が 1 0 0 質量部 (着色剤 1 4 中のアクリル樹脂 6 も含む。)、顔料 1 が 1 0 0 質量部になるように混合し、エポキシ系架橋剤を、アクリル樹脂 5 が 1 0 0 質量部に対して 0 . 5 質量部となるように添加した以外は実施例 1 と同様にして、(メタ)アクリル系着色フィルム、及びレセプターシートを得た。相溶性、引張強さ、伸びは表 2 に示した。

【 0 0 8 2 】

実施例 9

10

20

30

40

50

着色剤 9 とアクリル樹脂 5 とアクリル樹脂 6 とを、アクリル樹脂 5 が 1 0 0 質量部、アクリル樹脂 6 が 8 4 質量部、アクリル樹脂 3 が 1 6 質量部、顔料 4 が 1 6 質量部になるように混合し、エポキシ系架橋剤を、アクリル樹脂 5 が 1 0 0 質量部に対して 0 . 5 質量部となるように添加した以外は実施例 1 と同様にして、(メタ)アクリル系着色フィルム、及びレセプターシートを得た。相溶性、引張強さ、伸びは表 2 に示した。

【 0 0 8 3 】

実施例 1 0

着色剤 5 とアクリル樹脂 5 とアクリル樹脂 6 とを、アクリル樹脂 5 が 7 6 質量部、アクリル樹脂 6 が 1 0 0 質量部、アクリル樹脂 1 が 2 4 質量部、顔料 4 が 1 6 質量部になるように混合し、エポキシ系架橋剤を、アクリル樹脂 5 が 1 0 0 質量部に対して 0 . 5 質量部となるように添加した以外は実施例 1 と同様にして、(メタ)アクリル系着色フィルム、及びレセプターシートを得た。相溶性、引張強さ、伸びは表 2 に示した。

【 0 0 8 4 】

【表 2】

	(メタ) アクリル系着色 フィルム	相溶性	引張強さ (破断) T (N/25mm)	引張強さ (降伏) T' (N/25mm)	伸びE (%)
実施例 1	アクリル樹脂 1 アクリル樹脂 2 顔料 1 エポキシ系架橋剤	Good	20	15	173
実施例 2	アクリル樹脂 1 アクリル樹脂 2 顔料 2 ビスアミド系架橋剤	Good	17	7	213
実施例 3	アクリル樹脂 1 アクリル樹脂 2 アクリル樹脂 3 顔料 5 ビスアミド系架橋剤	Good	17	7	299
実施例 4	アクリル樹脂 1 アクリル樹脂 2 アクリル樹脂 3 顔料 6 ビスアミド系架橋剤	Good	17	7	304
実施例 5	アクリル樹脂 1 アクリル樹脂 2 アクリル樹脂 3 顔料 1 顔料 5 ビスアミド系架橋剤	Good	16	13	219
実施例 6	アクリル樹脂 1 アクリル樹脂 2 アクリル樹脂 3 顔料 1 顔料 6 ビスアミド系架橋剤	Good	16	14	194
実施例 7			20	12	237
実施例 8	アクリル樹脂 5 アクリル樹脂 6 顔料 1 エポキシ系架橋剤	Good	17	20	97
実施例 9	アクリル樹脂 3 アクリル樹脂 5 アクリル樹脂 6 顔料 4 エポキシ系架橋剤	Good	18	27	51
実施例 10	アクリル樹脂 1 アクリル樹脂 5 アクリル樹脂 6 顔料 4 エポキシ系架橋剤	Good	16	4	180

【図面の簡単な説明】

【0085】

【図 1】本発明のマーキングフィルムを模式的に示す断面図である。

【図 2】本発明のレセプターシートを模式的に示す断面図である。

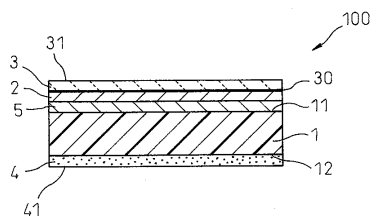
【符号の説明】

【0086】

- 1 (メタ)アクリル系着色フィルム
- 2 着色料
- 3 保護フィルム層
- 4 接着層
- 5 レセプター層

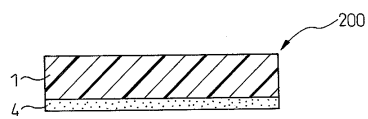
【図 1】

図 1



【図 2】

図2



フロントページの続き

- (72)発明者 阿部 秀俊
山形県東根市大字若木5500番地 山形スリーエム株式会社内
- (72)発明者 古沢 正明
山形県東根市大字若木5500番地 山形スリーエム株式会社内
- (72)発明者 高松 頼信
神奈川県相模原市南橋本3丁目8-8 住友スリーエム株式会社内

審査官 福井 美穂

- (56)参考文献 特開2005-105256(JP,A)
特開2008-055690(JP,A)
特開2007-210240(JP,A)
特開平10-254133(JP,A)
特開2001-002736(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 5
B32B 27
C09J 7