

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4573630号
(P4573630)

(45) 発行日 平成22年11月4日(2010.11.4)

(24) 登録日 平成22年8月27日(2010.8.27)

(51) Int.Cl.

F I

B 3 2 B 27/32 (2006.01)

B 3 2 B 27/32 C

B 3 2 B 27/40 (2006.01)

B 3 2 B 27/40

B 3 2 B 27/00 (2006.01)

B 3 2 B 27/00 M

C 0 8 J 7/04 (2006.01)

C 0 8 J 7/04 C E S F

C 0 9 J 7/02 (2006.01)

C 0 9 J 7/02 Z

請求項の数 7 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-336444 (P2004-336444)
 (22) 出願日 平成16年11月19日(2004.11.19)
 (65) 公開番号 特開2006-142668 (P2006-142668A)
 (43) 公開日 平成18年6月8日(2006.6.8)
 審査請求日 平成19年10月26日(2007.10.26)

(73) 特許権者 000006172
 三菱樹脂株式会社
 東京都中央区日本橋本石町一丁目2番2号
 (72) 発明者 荒井 博孝
 愛知県名古屋市中村区岩塚町大池2番地
 三菱化学エムケーブイ株式会社名古屋事業
 所内
 (72) 発明者 中村 信也
 愛知県名古屋市中村区岩塚町大池2番地
 三菱化学エムケーブイ株式会社名古屋事業
 所内
 (72) 発明者 田中 良和
 愛知県名古屋市中村区岩塚町大池2番地
 三菱化学エムケーブイ株式会社名古屋事業
 所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン系積層フィルム及び粘着フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオレフィン系樹脂フィルムの片面側に、以下の(A)～(C)を含有する組成物の硬化物からなる塗膜層が形成されてなるポリオレフィン系積層フィルム。

(A) 有機ジイソシアネート、高分子量ポリオール、鎖延長剤を反応させて得られるウレタン系樹脂(a) 20～60重量%とラジカル重合性不飽和単量体及び/またはその重合体からなるアクリル成分(b) 80～40重量%とを重合して得られるアクリル変性ウレタン系樹脂 5～70重量%、

(B) 水酸基価が50～300 KOHmg/gのアクリルポリオール 5～80重量%

(C) イソシアネート化合物 5～70重量%

【請求項 2】

高分子量ポリオールが重量平均分子量1000～3000のポリカーボネートポリオールである請求項1に記載のポリオレフィン系積層フィルム。

【請求項 3】

アクリル変性ウレタン系樹脂が水酸基を有し、かつ該アクリル変性ウレタン系樹脂の水酸基価が5～30 KOHmg/gである請求項1または2に記載のポリオレフィン系積層フィルム。

【請求項 4】

ポリオレフィン系樹脂フィルムが、多段重合法により製造されたポリプロピレン系熱可塑性エラストマーを含有する請求項1～3のいずれか1項に記載のポリオレフィン系積層

10

20

フィルム。

【請求項 5】

ポリオレフィン系樹脂フィルムの引張弾性率が 100 ~ 1000 MPa である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のポリオレフィン系積層フィルム。

【請求項 6】

積層フィルムの引張り弾性率が 100 ~ 900 MPa である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のポリオレフィン系積層フィルム。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のポリオレフィン系積層フィルムのポリオレフィン系樹脂フィルム側の面に粘着剤層が形成されてなる粘着テープ。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、工業用の粘着フィルム（テープ）、看板、自動車等へ意匠性を付与するために貼り付けされるステッカー、ラベル及びマーキングフィルム等の装飾用粘着フィルム（テープ）、化粧シート等に好適に用いられる積層フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、工業用の粘着フィルム（テープ）、看板、自動車等へ意匠性を付与するために貼り付けされるステッカー、ラベル及びマーキングフィルム等の装飾用粘着フィルム（テープ）、化粧シート等には、着色性、加工性、耐傷付き性、耐候性等が優れるポリ塩化ビニル樹脂製のフィルムが多用されてきた。しかし、近年廃棄物処理に関わる処理コストの低減等環境負荷の小さい材料への代替が要望されており、ポリオレフィン系樹脂を用いることが検討されている。

20

ポリオレフィン系樹脂を基材に用いたマーキングフィルム等の粘着フィルムは公知であり、適度な柔軟性のあるフィルムの要求に対し、基材にエラストマー成分をブレンドし、更に基材にアクリル変性ウレタン塗膜を積層することにより、耐傷付き性及び耐久性を向上させた粘着フィルムは公知である（特許文献 1）。

しかしながら、該粘着フィルムは表面の耐傷付き性が充分でなく、三次元曲面に粘着フィルムを貼り付けフィルム表面をスキージー等で擦った場合に傷が付き易く、三次元曲面における耐傷付き性に劣り、特に高光沢のフィルムとしては満足できるものではなかった。

30

ポリオレフィン系基材の表面に電子線硬化型樹脂からなる保護層を設けた粘着シートも提案されているが（特許文献 2）、該粘着シートは、粘着シート貼り付けの際に、該シートを少し伸ばすと塗膜層の割れや剥離、艶引けが起こるという問題があった。

【0003】

【特許文献 1】特開 2004 - 2825 号公報

【特許文献 2】特開平 8 - 302294 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0004】

本発明は、上記問題のないポリオレフィン系フィルムを提供することを目的とし、具体的には、耐傷付き性、柔軟性に優れ、曲面追従性、貼り付け作業性等が良好で、また基材フィルムと塗膜層との密着性及び追従性に優れる、マーキングフィルムをはじめとする装飾用粘着フィルム、工業用粘着フィルム、化粧シート等の装飾用フィルム等の用途に適した積層フィルムを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

すなわち、本発明の要旨とするところは、

（1）ポリオレフィン系樹脂フィルムの片面側に、以下の（A）～（C）を含有する組

50

成物の硬化物からなる塗膜層が形成されてなるポリオレフィン系積層フィルム、

(A) 有機ジイソシアネート、高分子量ポリオール、鎖延長剤を反応させて得られるウレタン系樹脂(a) 20～60重量%とラジカル重合性不飽和単量体及び/またはその重合体からなるアクリル成分(b) 80～40重量%とを重合して得られるアクリル変性ウレタン系樹脂 5～70重量%、

(B) 水酸基価が50～300 KOHmg/gのアクリルポリオール 5～80重量%

(C) イソシアネート化合物 5～70重量%

(2) 高分子量ポリオールが重量平均分子量1000～3000のポリカーボネートポリオールである上記(1)に記載のポリオレフィン系積層フィルム、

(3) アクリル変性ウレタン系樹脂が水酸基を有し、かつ該アクリル変性ウレタン系樹脂の水酸基価が5～30 KOHmg/gである上記(1)または(2)に記載のポリオレフィン系積層フィルム、

(4) ポリオレフィン系樹脂フィルムが、多段重合法により製造されたポリプロピレン系熱可塑性エラストマーを含有する上記(1)～(3)のいずれかに記載のポリオレフィン系積層フィルム、

(5) ポリオレフィン系樹脂フィルムの引張弾性率が100～1000 MPaである上記(1)～(4)のいずれかに記載のポリオレフィン系積層フィルム、

(6) 積層フィルムの引張り弾性率が100～900 MPaである上記(1)～(5)のいずれかに記載のポリオレフィン系積層フィルム、

(7) 上記(1)～(6)のいずれかに記載のポリオレフィン系積層フィルムのポリオレフィン系樹脂フィルム側の面に粘着剤層が形成されてなる粘着テープに存する。

【発明の効果】

【0006】

本発明のポリオレフィン系積層フィルムは、ポリ塩化ビニル系樹脂製フィルムと同様の加工及び取り扱いができ、柔軟性に優れ、曲面追随性、耐傷付き性等諸性能に優れ、また基材フィルムと塗膜層との密着性及び追従性に優れる。従って、マーキングフィルムをはじめとする装飾用粘着フィルム、工業用粘着フィルム、化粧シート等の装飾用フィルム等の用途に好適に使用される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

以下、本発明の詳細を説明する。

本発明のポリオレフィン系積層フィルム(以下、「積層フィルム」という)は、ポリオレフィン系樹脂フィルム(以下、「基材フィルム」という)の片面側に、(A) 有機ジイソシアネート、高分子量ポリオール、鎖延長剤を反応させて得られるウレタン系樹脂(a) 20～60重量%とラジカル重合性不飽和単量体及び/またはその重合体からなるアクリル成分(b) 80～40重量%とを重合して得られるアクリル変性ウレタン系樹脂 5～70重量%、(B) 水酸基価が50～300 KOHmg/gのアクリルポリオール 5～80重量%及び(C) イソシアネート化合物 5～70重量%を含有する組成物の硬化物からなる塗膜層が形成されてなるポリオレフィン系積層フィルムである。

【0008】

基材フィルムは、主としてポリオレフィン系樹脂から構成される。基材フィルムのポリオレフィン系樹脂の含有量は40～100重量%、特に50～100重量%であるのが曲面への追随性等の諸性能が良好となるので好ましい。

ポリオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0009】

ポリエチレン系樹脂としては、エチレンの単独重合体、エチレンを主成分とするエチレンと共重合可能な他の単量体との共重合体(低密度ポリエチレン(LDPE)、高圧法低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、高密度ポリエチレン(HD

10

20

30

40

50

P E)、メタロセン系触媒を用いて重合して得られたエチレン - α - オレフィン共重合体 (メタロセン系ポリエチレン) 等) 及びこれらの混合物等が例示できる。

【 0 0 1 0 】

ポリプロピレン系樹脂としては、プロピレンの単独重合体 (ホモポリプロピレン)、プロピレンの共重合体、リアクター型のポリプロピレン系熱可塑性エラストマー及びこれらの混合物等が例示できる。また、本発明に用いるポリプロピレン系樹脂としては、曲げ弾性率 (本発明でいう「曲げ弾性率」とは、J I S K 7 1 7 1 に従って得られたものをいう) が 5 0 ~ 9 0 0 M P a、特に 1 0 0 ~ 7 0 0 M P a のものが好ましい。

前記プロピレンの共重合体としてはプロピレンとエチレンまたは他の α - オレフィンとのランダム共重合体 (ランダムポリプロピレン)、またはブロック共重合体 (ブロックポリプロピレン)、ゴム成分を含むブロック共重合体あるいはグラフト共重合体等が挙げられる。前記プロピレンと共重合可能な他の α - オレフィンとしては、炭素原子数が 4 ~ 1 2 のものが好ましく、例えば、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - ヘプテン、1 - オクテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、1 - デセン等が挙げられ、その 1 種または 2 種以上の混合物が用いられる。通常、 α - オレフィンの混合割合はプロピレンに対して 1 ~ 1 0 重量 % 程度である。

【 0 0 1 1 】

リアクター型のポリプロピレン系熱可塑性エラストマーとしては、結晶融解熱 (ΔH) が 1 0 0 g / J 以下である低結晶性プロピレン単独重合体 (出光石油化学 (株) 製 出光 T P O、宇部興産 (株) 製 C A P、宇部レキセン社製 U T 2 1 1 5 等) や、多段重合法により製造されたポリプロピレン系熱可塑性エラストマー ((サンアロマー (株) 製 キャタロイ、三菱化学 (株) 製 ゼラス、(株) トクヤマ P . E . R . 等) が挙げられる。

【 0 0 1 2 】

なお、結晶融解熱 (ΔH) とは、示差走査熱量計 (D S C) を用いて、樹脂を一度融解点以上にして溶融した後、1 0 / 分の速度で冷却した時の D S C チャート上の結晶ピーク面積より計算した値のことである。

【 0 0 1 3 】

また、本発明において、多段重合法とは、重合が 1 回で終了するのではなく、2 段階以上の多段重合を行うことにより、複数の種類のポリマーを連続して製造することができる重合法を意味し、機械的な手法を用いて異種類のポリマーからなる混合樹脂を得るところの、所謂、通常のポリマーブレンド法とは全く異なる手法である。当該方法により、分子レベルでのブレンドタイプの共重合樹脂を生成することが可能である。このような重合法を採用すれば、例えばポリプロピレンに対して、第 2 成分を約 8 0 ~ 9 5 重量 % まで含有させることが可能となり、可塑化ポリ塩化ビニル樹脂と同等の物性を持たせることが初めて可能となる。通常の押出機等を用いたブレンド法では、分子量の高いゴム成分を用いると、溶融粘度が高いため、本発明に用いられるポリプロピレン系樹脂のような微分散モデルホロジーを有する樹脂は作成し得ないのである。

【 0 0 1 4 】

多段重合法によって得られるポリプロピレン系熱可塑性エラストマーは、反応器中で (i) ハードセグメントと、(i i) ソフトセグメントとが 2 段階以上で多段重合されてなる共重合体である。(i) ハードセグメントとしては、プロピレン単独重合体ブロックや、あるいはプロピレンと α - オレフィンとの共重合体ブロック、例えば、プロピレン / エチレン、プロピレン / 1 - ブテン、プロピレン / エチレン / 1 - ブテン等の 2 元又は 3 元共重合体ブロックが挙げられる。また、(i i) ソフトセグメントとしては、エチレン単独重合体ブロックや、あるいはエチレンと α - オレフィンとの共重合体ブロック、例えば、エチレン / プロピレン、エチレン / 1 - ブテン、エチレン / プロピレン / 1 - ブテン等の 2 元又は 3 元共重合体ブロックが挙げられる。このような特定の重合法により共重合されたポリオレフィン系樹脂は、例えば特開平 4 - 2 2 4 8 0 9 号公報に開示されているが、実際の市販品として、トクヤマ製 (商品名 = P E R)、サンアロマー社製 (商品名 = キ

10

20

30

40

50

ヤタロイ)、三菱化学(株)製(商品名=ゼラス)等が挙げられる。

【0015】

本発明においては、多段重合法により製造されたポリプロピレン系熱可塑性エラストマーのうち、特に、メルトフローレート(MFR)が0.1~30であり、かつ23におけるキシレン可溶分の割合が30~75重量%、好ましくは40~60重量%であるものが好ましい。ここで、MFRは、JIS K 7210に従って測定した値である。キシレン可溶分の割合は次のようにして求める。サンプル1gを油浴槽中のキシレン300ミリリットルに入れ、140で攪拌下に溶解させる。サンプルの添加から1時間後より、サンプルとキシレンとの混合物を、攪拌を続けながら1時間以内に100まで降温させる。その後、サンプルとキシレンとの混合物を急冷用油浴槽に移し、攪拌を続けながら23±2まで急冷し、その温度に20分間以上保持する。得られた析出物を濾紙で自然乾燥して除去する。濾液をエバポレーターを用いて蒸発乾固させ、得られた固形分を120で2時間減圧乾燥させ、その後常温まで放冷する。固形分の重量を測定し室温キシレン可溶分を算出する。

10

【0016】

また、ポリエチレン系樹脂及び/またはポリプロピレン系樹脂に他の合成樹脂を混合することもできる。混合する他の樹脂として、例えばイソプレンゴム、ブタジエンゴム、ブチルゴム、プロピレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム及びアクリロニトリル-イソプレンゴム等のジエン系ゴム(エラストマー)、エチレン-プロピレン共重合ゴム、エチレン-プロピレン非共役ジエンゴム、エチレン-ブタジエン共重合ゴム等の上記リアクター型のポリプロピレン系熱可塑性エラストマー以外のポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、スチレン-ブタジエン共重合ゴム(SBR)やスチレン-ブタジエンブロック共重合体等のスチレン-ブタジエン系熱可塑性エラストマー及びスチレン-イソプレン共重合ゴム等のスチレン系熱可塑性エラストマー(これらの水素添加物を含む)が挙げられる。

20

これらエラストマー成分等他の合成樹脂は、ポリエチレン系樹脂及び/またはポリプロピレン系樹脂100~40重量部に対し0~60重量部配合することができる。

【0017】

基材フィルムとしてはポリプロピレン系樹脂を40~100重量%、特に50~100重量%含有するものが好ましく、ポリプロピレン系樹脂50~100重量部に対しポリプロピレン系樹脂以外の樹脂を50~0重量部含有するものが好ましい。中でも特に、ポリプロピレン系樹脂として多段重合法により製造されたポリプロピレン系熱可塑性エラストマーを含有するフィルム、好ましくは上記ポリプロピレン系樹脂中該ポリプロピレン系熱可塑性エラストマーを40~100重量%含有するフィルムが、基材フィルムの柔軟性と、積層フィルムとした際の曲面形状追随性に優れるため好ましい。ポリプロピレン系樹脂以外の樹脂としては上記したポリエチレン系樹脂、エラストマー等が挙げられるが、中でも密度が0.900g/cm³以下の低密度メタロセン系ポリエチレン、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー及び水素添加スチレン-ブタジエン共重合ゴムから選ばれる少なくとも1種が好ましい。

30

【0018】

基材フィルムは単層でもよいが、2層以上の層を有する多層であることが好ましく、少なくとも内層、中間層及び外層を有する多層とするのが良い。基材フィルムが多層である場合、内層の引張り弾性率(E1)と、内層を除いた層の引張り弾性率(E2)とが、E1=E2の関係を有する層(これは、3以上の層からなる基材フィルムから内層のみを取り出すことを想定した場合、内層のみから構成されるフィルム1の引張り弾性率(E1)と、内層を除いた層から構成されるフィルム2の引張り弾性率(E2)とが、E1=E2の関係にあることを意味する)であるのが好ましい。なお、内層とは、基材フィルムが粘着フィルム用に後加工された場合に、粘着剤層が積層される側の層を意味し、その反対側の層を外層という。なお、本発明でいう「引張り弾性率」とはJIS K 7127に従って得られたものをいう。

40

50

また、基材フィルムが少なくとも内層、中間層及び外層を有する多層である場合、中間層の厚さが該基材フィルム全体の厚さの50%以上であるものが好ましい。

基材フィルムは、内層と中間層の間及び外層と中間層の間に、少なくとも1つの別の層を有していてもよい。この場合、該別の層は、ポリオレフィン系樹脂を含有していてもよいが、それ以外の樹脂、例えば、内層（及び／又は外層）と中間層との接着性を高めるような樹脂、を含有していてもよい。

【0019】

基材フィルムの好ましい態様としては、具体的には例えば、(1)ホモポリプロピレン0～100重量%及びランダムポリプロピレン100～0重量%からなるポリプロピレン系樹脂95～50重量%と水素添加スチレン-ブタジエン共重合ゴム5～50重量%とを含有するフィルム、(2)ホモポリプロピレン0～100重量%及びランダムポリプロピレン100～0重量%からなるポリプロピレン系樹脂90～20重量%とポリオレフィン系熱可塑性エラストマー及び／または密度が0.900g/cm³以下の低密度メタロセン系ポリエチレン10～80重量%とを含有するフィルム、(3)ホモポリプロピレン及び／またはリアクター型のポリプロピレン系熱可塑性エラストマー40～100重量%を含有するフィルム、(4)多段重合法により製造されたポリプロピレン系熱可塑性エラストマー等多段重合法により製造されたポリオレフィン系樹脂を40～100重量%含有する層を有するフィルム、(5)少なくとも内層、中間層及び外層を有し、中間層が多段重合法により製造されたポリプロピレン系熱可塑性エラストマー等多段重合法により製造されたポリオレフィン系樹脂を40～100重量%含有する層であり、かつ内層及び／または外層が、多段重合法により製造されたポリオレフィン系樹脂以外のポリオレフィン系樹脂を含有する層であるフィルム、すなわち内層及び／または外層が多段重合法により製造されたポリオレフィン系樹脂に代えて他のポリオレフィン系樹脂を含有する層である、または多段重合法により製造されたポリオレフィン系樹脂に加えて他のポリオレフィン系樹脂を含有する層であるフィルム、等が挙げられる。

【0020】

基材フィルムは耐候性の観点から、紫外線吸収剤及び／またはヒンダードアミン系光安定剤(HALS)等の光安定剤を含有することが好ましい。

紫外線吸収剤としては、例えばサリチル酸エステル系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系及びトリアジン系等の紫外線吸収剤が挙げられる。その中でも特に、トリアジン系紫外線吸収剤、分子量が400以上のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が好ましい。

具体的には、サリチル酸エステル系紫外線吸収剤としては、サリチル酸フェニル、4-t-ブチル-フェニル-サリシレート等が挙げられる。

【0021】

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン等の2,2'-ジヒドロキシベンゾフェノン系紫外線吸収剤類、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ベンゾイルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-5-クロルベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホンベンゾフェノン等の2-ヒドロキシベンゾフェノン系紫外線吸収剤類、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス-(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニル)メタン等が挙げられる。

【0022】

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'',4'',5'',6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール(分子量388)、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α,α-ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール(分子量448)、2,2-メチ

10

20

30

40

50

レンビス〔４－（１，１，３，３－テトラメチルブチル－６－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）フェノール）（分子量６５９）等が挙げられる。

【００２３】

シアノアクリレート系紫外線吸収剤としては、２－エチル－ヘキシル－２－シアノ－３，３－ジフェニルアクリレート、エチル－２－シアノ－３，３－ジフェニルアクリレート、オクチル－２－シアノ－３，３－ジフェニルアクリレート等が挙げられる。

トリアジン系紫外線吸収剤としては、２，４－ビス（２，４－ジメチルフェニル）－６－（２－ヒドロキシ－４－ｎ－オクチルオキシフェニル）１，３，５－トリアジン、２－（４，６－ジフェニル－１，３，５－トリアジン－２－イル）－５－（（ヘキシル）オキシ）－フェノール、２－（４，６－ビス（２，４－ジメチルフェニル）－１，３，５－トリアジン－２－イル）－５－（オクチロキシ）フェノール、２－（４，６－ジフェニル－１，３，５－トリアジン－２－イル）－５－（オクチロキシ）フェノール、２－（４，６－ビス（２，４－ジメチルフェニル）－１，３，５－トリアジン－２－イル）－５－（ヘキシロシキ）フェノール、２－（４，６－ジフェニル－１，３，５－トリアジン－２－イル）－５－（（メチル）オキシ）フェノールが挙げられる。

【００２４】

中でも、経時後基材フィルム表面へ吹き出しにくいという点で、ベンゾトリアゾール系またはトリアジン系の紫外線吸収剤でかつ、分子量が３００以上であるものが好ましい。紫外線吸収剤の配合量は、特に制限されるものではなく基材フィルムから吹き出さない範疇であれば良く、基材フィルム中の樹脂成分１００重量部に対して通常０．０１～１０重量部程度、好ましくは０．０５～５重量部である。

【００２５】

ヒンダードアミン系光安定剤としては、２，２，６，６－テトラメチルピペリジニル－４－ベンゾエート、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジニル）セバケート、トリス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジニル）ホスファイト（チバ・ガイギー（株）製「キマソープ９４４」）、１，３，８－トリアザ－７，７，９，９－テトラメチル－３－ｎ－オクチルピロ〔４，５〕デカン－２，４－ジオン（チバ・ガイギー（株）製「チヌピン１４４」）、１，２，３，４－テトラ（４－カルボニルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジニル）－ブタン、１，３，８－トリアザ－７，７，９，９－テトラメチル－２，４－ジオキソ－スピロ〔４，５〕デカン、トリ（４－アセトキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジニル）アミン、４－ステアロイルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－ベンジルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－フェニルカルバモイルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－ｐ－トルエンスルホニルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジニル）テレフタレート等が挙げられる。中でも経時後基材フィルム表面へ吹き出しにくいという点や長期耐候性が良好であるということから分子量が１０００以上のものを用いることが好ましく、特に、ポリオレフィンにヒンダードアミン骨格を有する化合物を共重合させたものが吹き出しにくく好ましい。該分子量が１０００以上のヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、ジブチルアミン・１，３，５－トリアジン・Ｎ，Ｎ’－ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジニル－１，６－ヘキサメチレンジアミンとＮ－（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジニル）ブチルアミンの重縮合物、ポリ〔〔６－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）アミノ－１，３，５－トリアジン－２，４－ジイル〕〔（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジニル）イミノ〕ヘキサメチレン〔（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジニル）イミノ〕〕、コハク酸ジメチルと４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチル－１－ピペリジンエタノールの重合体、Ｎ，Ｎ’，Ｎ”Ｎ”’－テトラメキス－（４，６－ビス－（ブチル－（Ｎ－メチル－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－４－イル）アミノ）－トリアジン－２－イル）－４，７－ジアザデカン－１，１０－ジアミン、またはポリエチレン系樹脂にヒンダードアミン系光安定剤を共重合させたもの等があり、これらは単独または２種以上を混合させて用いても良い。

配合量は、特に制限されるものではなく基材フィルムから吹き出さない範疇であれば良く、基材フィルム中の樹脂成分 100 重量部に対して 0.01 ~ 10 重量部程度、好ましくは 0.05 ~ 5 重量部である。

【0026】

更に基材フィルムは酸化防止剤を含有することが好ましい。

酸化防止剤としては、フェノール系、サルファイド系、リン系、イソシアヌレート系酸化防止剤等が挙げられる。中でも、フェノール系酸化防止剤が酸化防止効果に優れるので好ましく、更にフェノール系とリン系酸化防止剤を併用すると熱安定性が良好となるので特に好ましい。

【0027】

フェノール系酸化防止剤としては、例えば、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール、2, 6 - ジ - イソプロピル - 4 - エチルフェノール、2, 6 - ジ - t - アミル - 4 - メチルフェノール、2, 6 - ジ - t - オクチル - 4 - n - プロピルフェノール、2, 6 - ジ - シクロヘキシル - 4 - n - オクチルフェノール、2 - イソブチル - 4 - エチル - 5 - t - ヘキシルフェノール、2 - シクロヘキシル - 4 - n - ブチル - 6 - イソプロピルフェノール、スチレン化混合クレゾール、d1 - α - トコフェロール、t - ブチルヒドロキノン、2, 2' - メチレンビス(4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、4, 4' - ブチリデンビス(3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、4, 4' - チオビス(3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、2, 2' - チオビス(4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス[6 - (1 - メチルシクロヘキシル) - p - クレゾール]、2, 2' - エチリデンビス(4, 6 - ジ - t - ブチルフェノール)、1, 1, 3 - トリス(2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - t - ブチルフェニル)ブタン、2, 2' - チオジエチレンビス[3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N, N' - ヘキサメチレンビス(3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - ヒドロシナミド)、3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホネート - ジエチルエステル、トリス(4 - t - ブチル - 2, 6 - ジメチル - 3 - ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、2, 4 - ビス(n - オクチルチオ) - 6 - (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - t - ブチルアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、ビス(3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)ニッケル、ビス[3, 3 - ビス(3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、N, N' - ビス[3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、2, 2' - オキサミドビス[エチル - 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリチル - テトラキス(3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、ビス[2 - t - ブチル - 4 - メチル - 6 - (3 - t - ブチル - 5 - メチル - 2 - ヒドロキシベンジル)フェニル]テレフタレート、3, 9 - ビス[1, 1 - ジメチル - 2 - [β - (3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル] - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、2, 2 - ビス[4 - [2 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシナモイルオキシ)]エトキシフェニル]プロパン及びステアリル - β - (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - t - ブチルフェノール)プロピオネート等のβ - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アルキルエステル等が挙げられる。

【0028】

サルファイド系酸化防止剤としては、ジラウリル 3, 3' - チオジプロピオネート、ジミリスチル 3, 3' - チオジプロピオネート、3, 3' - チオビスプロピオン酸ジオクデシルエステル等が挙げられる。

リン系酸化防止剤としては、ビス(2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル)ペンタエリスリトール - ジ - ホスファイト、ビス(2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェニル)ペンタエリスリトール - ジ - ホスファイト、ビス(2, 4, 6 - トリ - t - ブチルフェニル)ペンタエリスリトール - ジ - ホスファイト、メチレンビス(2, 4 - ジ - t - ブチルフェ

10

20

30

40

50

ニル) オクチルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-t-ブチルフェニル)フォスファイト、テトラキス(2, 4-ジ-t-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレン-ジ-ホスフォナイト、テトラキス(2, 4-ジ-t-ブチル-5-メチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレン-ジ-ホスフォナイト、2-[[2, 4, 8, 10-テトラキス(1, 1-ジメチルエチル)ジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサフェスフェピン6-イル]オキシ]-N, N-ビス[2-[[2, 4, 8, 10-テトラキス(1, 1-ジメチルエチル)ジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサフェスフェピン-6-イル]オキシ]-エチル]エタナミン等が挙げられる。

【0029】

イソシアヌレート系酸化防止剤としては、トリス-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート等が挙げられる。

10

酸化防止剤の添加量は通常基材フィルム中の樹脂成分100重量部当たり0.01~5重量部である。

【0030】

基材フィルムには、その他必要に応じて、着色剤、充填材、スリッパ剤(滑剤)、アンチブロッキング剤等をその目的・性能を損なわない範囲内で添加することが出来る。

着色剤としては、一般的な有機及び無機顔料が挙げられ、ポリオレフィン系樹脂の通常の成形温度である300前後の温度で耐熱性を有するものであればその目的に応じて適宜選択可能であり、例えば、(ポリ)アゾ系、フタロシアニン系、スレン系、染料レーキ系、キナクリドン系、ジオキサジン系などの各種有機顔料、酸化チタンなどの酸化物系、クロム酸モリブデン酸系、硫化物・セレン化合物系、フェロシアン化合物系、炭酸カルシウム、カーボンブラックなどの各種無機顔料が挙げられる。配合量は基材フィルム中の樹脂成分100重量部に対して通常1~30重量部程度である。

20

また、基材フィルムが少なくとも内層、中間層及び外層を有する多層構造からなる場合は、着色剤を中間層に配合するのが、フィルム(基材層)の成形加工時に着色剤がプレートアウトし難くフィルムの外観が損なわれることがなく、またフィルムの色相が安定するので好ましい。

【0031】

充填材としては、タルク、炭酸カルシウム、酸化チタン、クレー、マイカ、硫酸バリウム、ウイスキー、水酸化マグネシウム等の無機充填材が一般に用いられるが、中でもタルクを用いることが好ましい。無機系充填材の平均粒子径は、特に制限がないが、0.1~10μmが好ましい。また、基材フィルムが少なくとも内層、中間層及び外層を有する多層構造からなる場合は、無機系充填材は中間層のみに含有されていてもよい。

30

無機系充填材の含有量は通常基材フィルム中の樹脂成分100重量部当たり1~100重量部である。

【0032】

滑剤としては、ラウリン酸アミド、ステアリン酸アミド等の飽和脂肪酸アミド、エルカ酸アミド、オレイン酸アミド等の不飽和脂肪酸アミドが挙げられる。中でもエルカ酸アミドが好ましい。

滑剤の添加量は通常基材フィルム中の樹脂成分100重量部当たり0.01~10重量部である。

40

【0033】

アンチブロッキング剤としては、ウレタン系樹脂ビーズ、ポリアクリル系樹脂ビーズ、ポリカーボネート樹脂ビーズ等の有機系粉末や、カーボンブラック等の顔料、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、シリカ、シリカアルミナ、クレー、タルク、酸化チタン等の無機系粉末が挙げられる。

アンチブロッキング剤の添加量は通常基材フィルム中の樹脂成分100重量部当たり0.01~10重量部である。

【0034】

基材フィルムを成形する方法としては、例えば、Tダイ成形法等の押出し成形法、イン

50

フレーション成形法及びカレンダー成形法等一般に公知のフィルム成形法が挙げられる。基材フィルムが内層、中間層及び外層を有する等、多層フィルムである場合、各層を積層する方法として、成形した個々のフィルム（層）をラミネーターで貼り合わせる方法やフィルム成形と同時に圧着ラミネートする方法を用いることが出来るが、多層Ｔダイ押出法によって成形と同時に積層フィルムを作成する方法が工程数も減らすことができて好ましい。

【 0 0 3 5 】

基材フィルムの引張り弾性率は１００～１０００ＭＰaであるのが好ましく、更に１５０～７００ＭＰaがより好ましく、特に１５０～４００ＭＰaであるのが好ましい。基材フィルムの引張り弾性率が小さすぎると被着体への積層フィルムの貼付性や、被着体から積層フィルムを剥離する際、フィルムが伸びてしまっ

10

て剥離が困難になる等取扱い性に劣る恐れがあり、更にフィルムがべたつき、ブロッキングし易くなる。また大きすぎると柔軟性に劣り曲面や折り曲げに対する施工性に劣る恐れがある。

基材フィルムの厚さは、樹脂組成、隠蔽性及び曲面の追従性を考慮して適宜選択されるが、通常３０～５００μm、好ましくは５０～３００μmである。

【 0 0 3 6 】

本発明の基材フィルムは、塗膜層や粘着剤層との密着性を高める為に、フィルムの表面に易接着処理を施すのが好ましい。

易接着処理としては、公知のコロナ放電処理、プラズマ処理、オゾン処理、火炎処理等の方法が挙げられるが、処理条件は基材フィルム（Ａ）の組成及びヌレ指数（ＪＩＳ Ｋ 6 7 6 8）の減衰率を考慮し適宜選択することが必要で、塗膜層や粘着剤層形成時の基材フィルムの易接着処理面のヌレ指数を最低でも３７ｍＮ／ｍに確保する様調整すれば良い。また、基材フィルムの片面または両面にプライマー層を形成することにより、塗膜層や粘着層との密着性を向上させることもできる。

20

【 0 0 3 7 】

本発明の積層フィルムは、基材フィルムの片面側に、（Ａ）少なくとも有機ジイソシアネート、高分子量ポリオール、鎖延長剤を反応させて得られるウレタン系樹脂（（a） ２０～６０重量％とラジカル重合性不飽和単量体及び／またはその重合体からなるアクリル成分（（b） ８０～４０重量％とを共重合してえられるアクリル変性ウレタン系樹脂（以下、前記アクリル変性ウレタン系樹脂を「（Ａ）アクリル変性ウレタン系樹脂」と記す）５～

30

７０重量％、（Ｂ）水酸基価が５０～３００ＫＯＨｍｇ／ｇのアクリルポリオール５～８

０重量％及び（Ｃ）イソシアネート化合物５～７０重量％を含有する組成物の硬化物からなる塗膜層が形成されてなる。

【 0 0 3 8 】

上記有機ジイソシアネート、高分子量ポリオール、鎖延長剤を反応させて得られるウレタン系樹脂（（a））（以下、「ウレタン系樹脂（（a））」と記す）の製造において用いられる有機ジイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンメチルエステルジイソシアネート、２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）（H12MDI）、ω，ω’－ジイソシアネートジメチルシクロヘキサン等の脂環族ジイソシアネート、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、p－フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート（TDI）、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、ナフタレン－１，５－ジイソシアネート、トリジンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート等及びこれら２種類以上の混合物が挙げられる。

40

これらの中でも、塗膜層の機械強度を重視する場合には、MDI等の芳香族ジイソシアネート、耐候性を重視する場合にはIPDI等の脂環族ジイソシアネート、水添MDI等が好ましい。

【 0 0 3 9 】

高分子量ポリオールとしては、ポリカーボネートグリコール（ジオール）、ポリエーテ

50

ルグリコール、ポリエーテルエステルグリコール、ポリエステルグリコール等のポリエステルポリオール、ポリオレフィングリコール等のポリオレフィンポリオール、シリコンポリオール等が挙げられ、中でもポリカーボネートグリコールが好ましい。ポリカーボネートグリコールとしては低分子量ジオールとアルキレンカーボネートまたはジアルキルカーボネートとから脱グリコールまたは脱アルコールによって得られるポリブチレンカーボネートグリコール、ポリヘキサメチレンカーボネートグリコール、ポリ(3-メチル-1,5-ペンチレン)カーボネートグリコール等が挙げられる。ポリエーテルグリコールとしては環状エーテルを開環重合して得られるもの、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。ポリエーテルエステルグリコールとしてはポリエステルグリコールに環状エーテルを開環重合したもの、ポリエーテルグリコールとジカルボン酸とを重縮合したもの、例えばポリ(ポリテトラメチレンエーテル)アジペート等が挙げられる。ポリエステルグリコールとしてはジカルボン酸(コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸等)またはその無水物と低分子量ジオール(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、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、ポリテトラメチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサングリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、3,3-ジメチロールヘブタン、1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、シクロヘキサジメタノール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン等)との重縮合によって得られるもの、例えばポリエチレンアジペート、ポリプロピレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリブチレンセバケート等、低分子量ジオールへのラク톤の開環重合によって得られるもの、例えばポリカプロラクトン、ポリメチルバレロラクトン等が挙げられる。ポリオレフィンポリオールとしてはポリブタジエンポリオール、水添ポリブタジエンポリオール、ポリイソブレンポリオール等が挙げられる。シリコンポリオールとしてはポリジメチルシロキサンポリオール等が挙げられる。

高分子量ポリオールは上記したものを2種類以上混合して用いても良い。

【0040】

高分子量ポリオールの重量平均分子量は通常200~10000、好ましくは500~6000、より好ましくは1000~3000である。分子量が小さすぎると塗膜層の柔軟性が乏しく、分子量が大きすぎると密着性が低下する傾向にある。

【0041】

有機ジイソシアネートと高分子量ポリオールの反応仕込み量はNCO/OH(モル比)で通常、1.0~10、好ましくは1.5~5である。この比が小さすぎるとハードセグメント量が少なくなり塗膜層の耐傷付き性が低下する傾向となる。一方、大きすぎると溶解性が乏しく、粘度も高くなりすぎる傾向にあるので好ましくない。

鎖延長剤としては、ポリエステルポリオールの原料として用いられる通常分子量500未満の低分子ジオール化合物、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、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、ポリテトラメチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサングリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、3,3-ジメチロールヘブタン、1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール等の脂肪族ジオール、シクロヘキサジメタノール等の脂環族ジオール、キシリレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、ビスヒドロキシエチルテレフタレート、ビスフェノール-A等の芳香族系ジオール、N-メチルジエタノールアミン等のジアルカノールアミン等が挙げられる。更に、2,4-もしくは2,6-トリレンジアミン、キシリレンジアミン、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、1, 6 - ヘキサレンジアミン、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジアミン、2 - メチル - 1, 5 - ペンタンジアミン、2, 2, 4 - もしくは2, 4, 4 - トリメチルヘキサレンジアミン、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 5 - ペンタンジアミン、1, 8 - オクタンジアミン、1, 9 - ノナンジアミン、1, 10 - デカンジアミン、イソホロンジアミン等の脂肪族ジアミン、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、1, 3 - ビスアミノメチルシクロヘキサン、トリシクロデカンジアミン等の脂環式ジアミン等の低分子ジアミン化合物が挙げられる。これら鎖延長剤は2種類以上の混合物として用いることも可能である。また、トリメチロールプロパン、グリセリン等のポリオール類も一部併用することができる。

10

【0042】

また、ウレタン系樹脂 (a) の製造においては必要により末端停止剤を使用しても良い。該末端停止剤としては、メチルアルコール、エチルアルコール、n - プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n - ブチルアルコール、イソブチルアルコール等のモノアルコール、モノエチルアミン、n - プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ - n - プロピルアミン、ジ - n - ブチルアミン等のモノアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアルカノールアミン等が挙げられる。

20

【0043】

特にウレタン系樹脂 (a) としては、有機ジイソシアネート、高分子量ポリオール、更に1個以上の活性水素と1個のラジカル重合性二重結合とを同一分子内に有するラジカル重合性二重結合含有化合物、鎖延長剤及び必要に応じて末端停止剤とから得られるラジカル重合性二重結合を含有するウレタン系樹脂が好ましい。

【0044】

1個以上の活性水素と1個のラジカル重合性二重結合とを同一分子内に有するラジカル重合性二重結合含有化合物としては、アリルアルコール、アリルアミン、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アクリレート、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アクリレート、グリセリンモノアクリレート、グリセリンモノメタアクリレート、グリセリンモノアリルエーテル、トリメチロールプロパンモノアクリレート、トリメチロールプロパンモノメタアクリレート等、及びこれらのε - カプロラクトン付加物、γ - メチルバレロラクトン付加物、エチレンオキシド付加物、プロピレンオキシド付加物等が挙げられる。また、これらの2種類以上の混合物でもよい。中でも2個以上の活性水素と1個のラジカル重合性二重結合とを同一分子内に有する化合物を用いることにより、ウレタン系樹脂主鎖中にペンダント状のラジカル重合性二重結合を導入することができ、ポリウレタン鎖にポリマーがペンダント状にグラフト鎖として導入することが可能となり、ウレタン系樹脂本来の性質を生かして欠点を他のポリマーで補うのに有効である。

30

【0045】

ウレタン系樹脂 (a) のラジカル重合性二重結合の含有量は通常、1 ~ 200 μeq / g が好ましく、更に好ましくは10 ~ 150 μeq / g、特に好ましくは20 ~ 100 μeq / g である。該二重結合の含有量が1 μeq / g 未満、すなわち分子量100000あたりに1個未満では相溶性が不十分で溶液性状、塗膜性状が不良となる恐れがある。また、該二重結合の含有量が200 μeq / g を超える場合、すなわち分子量5000あたりに1個より多いと、反応上2官能の比率が高く、ラジカル重合時に3次元化しやすくなる傾向がある。

40

【0046】

本発明におけるウレタン系樹脂 (a) の製造は公知の方法に従い、ワンショット法、ブレポリマー化法等によって行われる。ウレタン系樹脂 (a) を製造する際の溶媒としては、通常、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類

50

、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ等のエステル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン等の炭化水素類、ダイアセトンアルコール、イソプロパノール、第二ブタノール、第三ブタノール等一部のアルコール類、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩化物類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N - メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒類等及びこれらの2種類以上の混合物が用いられる。ウレタン系樹脂(a)を製造する際の触媒としては通常のウレタン化反応触媒が用いられる。例えばジブチルチンジラウレート、ジオクチルチンジラウレート、ジブチルチンジオクトエート、スタナスオクトエート等の錫系、鉄アセチルアセトナート、塩化第二鉄等の鉄系、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン等の三級アミン系等が挙げられる。本発明における上記ウレタン系樹脂(a)の重量平均分子量としては通常、5000~200000の範囲である。好ましくは10000~150000、更に好ましくは15000~100000である。この重量平均分子量が小さすぎると得られる(A)アクリル変性ウレタン系樹脂の塗膜物性が劣る傾向にある。また、重量平均分子量が大きすぎるとアクリル成分(b)との相溶性が乏しく、溶液性状が低下する。さらに溶液粘度が高くなるため塗装作業性が劣る傾向にある。

【0047】

アクリル成分(b)を構成するラジカル重合性不飽和単量体としては、アクリル酸、メタアクリル酸(以下、併せて「(メタ)アクリル酸」と記す)、(メタ)アクリル酸の誘導体及びこれらの混合物等が挙げられ、具体的には(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル等の(メタ)アクリル系単量体等及びこれらの2種類以上の混合物が挙げられる。

【0048】

(A)アクリル変性ウレタン系樹脂の製造は、例えば、特開平4-159318、特公平5-43756、特公平7-78105、特開平9-268215等に例示されるようにラジカル重合性二重結合を含有するウレタン系樹脂にラジカル重合性不飽和単量体をグラフト共重合する方法、特開平5-262846、特開平5-262847に例示されるように活性水素を有するアクリル系マクロマーをウレタン系樹脂に付加重合する方法、特開平2-229873に例示されるように分子中に少なくとも一個のジアゾ結合を有するウレタン系樹脂の存在下でラジカル重合性不飽和単量体を重合する方法等によればよい。更に上記ラジカル重合性不飽和単量体のラジカル重合体をウレタン系樹脂原料と反応することによっても共重合することが可能である。例えば、特開平5-262847号公報では、2つの水酸基及び1つのメルカプト基を有するメルカプタン系連鎖移動剤を用いて末端ジヒドロキシマクロモノマーを有機ジイソシアネート化合物と反応する方法が紹介されている。この場合のメルカプタン系連鎖移動剤としては1-メルカプト-1,1-メタンジオール、1-メルカプト-1,1-エタンジオール、チオグリセリン、2-メルカプト-1,2-プロパンジオール、2-メルカプト-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-メルカプト-2-エチル-1,3-プロパンジオール、1-メルカプト-2,2-プロパンジオール、2-メルカプトエチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-メルカプトエチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール等が挙げられる。また、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート等のラジカル重合性不飽和結合とイソシアネート基とを有する単量体を予め重合しマクロマーとして用いることも可能である。ウレタン系樹脂とアクリル成分との共重合は通常の溶液重合法により、窒素等の不活性ガス気流下、有機溶媒中、重合開始剤を添加し加熱して行われる。用いられる有機溶媒としてはメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ等のエステル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン等の炭化水素類、メタノール、エタノール、ブタノール、ダイアセトンアルコール、イソプロパノール、第二ブタノール、第三ブタノール等のアルコール類、塩化メチレン、ジ

10

20

30

40

50

クロルエタン等の塩化物類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキサイド、N - メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒類等及びこれらの２種類以上の混合物が挙げられる。重合時の樹脂固形分濃度は通常、５～９５重量％、好ましくは１０～８０重量％である。重合開始剤としてはアゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、過酸化ジ t - ブチル、クメンハイドロパーオキシサイド等が挙げられる。重合開始剤の添加量はラジカル重合性単量体に対して通常、０．００１～１０重量％である。また、重合温度は１０～１６０、好ましくは３０～１４０である。

【００４９】

(A) アクリル変性ウレタン系樹脂を構成するウレタン系樹脂(a)とアクリル成分(b)の重量比率は、ウレタン系樹脂(a)２０～６０重量％、アクリル成分(b)８０～４０重量％であるのが良い。ウレタン系樹脂(a)が多いと塗膜層の耐傷付き性が著しく劣る傾向となる。一方、アクリル成分(b)が多いと塗膜層の基材フィルムへの追従性が極端に劣り、クラック発生の原因となるので好ましくない。

10

(A) アクリル変性ウレタン系樹脂の重量平均分子量は、通常１５０００～２００００、更に好ましくは２００００～１０００００である。

更に(A)アクリル変性ウレタン系樹脂としては、水酸基を有しかつ、水酸基価が５～３０ＫＯＨｍｇ／ｇであるのが好ましい。水酸基価が５ＫＯＨｍｇ／ｇ未満では架橋密度が上がらず塗膜層の耐傷付き性が不十分となる恐れがある。一方、３０ＫＯＨｍｇ／ｇを超えても架橋密度が比例的に向上せず、逆に架橋塗膜物性の経日変化が著しくなり長期耐

20

【００５０】

(B) 水酸基価が５０～３００ＫＯＨｍｇ／ｇのアクリルポリオールのアクリルポリオールは、一分子中に１個以上の活性水素を持つアクリル系重合性単量体と、これに共重合可能な他の単量体を共重合させることによって得られる。例えば、アクリル酸 - ２ - ヒドロキシエチル、アクリル酸 - ２ - ヒドロキシプロピル、アクリル酸 - ２ - ヒドロキシブチル等の活性水素を持つアクリル酸エステル類、メタクリル酸 - ２ - ヒドロキシエチル、メタクリル酸 - ２ - ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 - ２ - ヒドロキシブチル等の活性水素を持つメタクリル酸エステル類、またはグリセリンのアクリル酸モノエステルあるいはメタクリル酸モノエステル、トリメチロールプロパンのアクリル酸モノエステルあるいはメタクリル酸モノエステル等の多価活性水素を有する(メタ)アクリル酸エステル類の群から選ばれた１種または２種以上の混合物と、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 - n - ブチル、アクリル酸 - ２ - エチルヘキシル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 - n - ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 - n - ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸グリシジル等のメタクリル酸エステル類からなる群から選ばれた１種または２種以上の混合物とを共重合することにより得られる。また、更に必要に応じて前記の単量体にアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸、アクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド、ジアセトナクリルアミド等の不飽和アミド、スチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル及びアクリロニトリル等のその他の重合性単量体からなる群から選ばれた１種または２種以上を加えて共重合してもよい。

30

40

【００５１】

本発明においては、上記したアクリルポリオールの中でも水酸基価が、５０～３００ＫＯＨｍｇ／ｇ、好ましくは８０～２５０ＫＯＨｍｇ／ｇ、更に好ましくは１００～２００ＫＯＨｍｇ／ｇのものをを用いる。水酸基価が、小さいと塗膜層の耐酸性、耐薬品性、耐汚染性等が低下する。また、水酸基価が大きすぎると塗膜層の柔軟性が損なわれるので好ましくない。

アクリルポリオールの重量平均分子量としては、一般に、５００～１０００００、好ましくは１０００～５００００、更に好ましくは１０００～２００００の範囲で選択するの

50

が良い。

【 0 0 5 2 】

(C) イソシアネート化合物は、1 分子中に少なくとも 2 個のイソシアネート基を有する化合物であり、該イソシアネートが遊離の形態にある非ブロック化イソシアネート化合物及び該イソシアネート基がブロックされた状態にあるブロック化イソシアネート化合物の両者が包含される。

【 0 0 5 3 】

非ブロック化イソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートもしくはヘキサメチレンジイソシアネートにポリグリセリンを付加させたタイプのもの（ヘキサメチレンジイソシアネートのポリグリセリン付加体）、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどの脂肪族イソシアネート類；水素添加キシリレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチレンビス（シクロヘキシリイソシアネート）、イソホロンジイソシアネートなどの脂環式イソシアネート類；トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、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などの芳香族イソシアネート類；2 - イソシアナトエチル - 2, 6 - ジイソシアナトカプロエート、3 - イソシアナトメチル - 1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、4 - イソシアナトメチル - 1, 8 - オクタメチレンジイソシアネート（通称、トリアミノノナントリイソシアネート）などの 3 価以上の有機イソシアネート化合物；これらの 1 分子中に 2 個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物の 2 量体または 3 量体；これらの 1 分子中に 2 個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物と多価アルコール、低分子量ポリエステル系重合体または水等とをイソシアネート基過剰の条件でウレタン化反応させてなるプレポリマー等が挙げられ、特に、脂肪族イソシアネート類または脂環族イソシアネート類が好適である。

【 0 0 5 4 】

ブロック化イソシアネート化合物は、上記の如きイソシアネート化合物中のイソシアネート基をブロック剤と反応させることによってブロックしたものであって、所定温度（通常、100 以上）に加熱するとブロック剤が解離して遊離のイソシアネート基が生ずる化合物である。

そのようなブロック化イソシアネート化合物の製造に用いられるブロック剤としては、例えば、フェノール類、オキシム類、ラクタム類、アルコール類、メルカプタン類、マロン酸ジエチル等の活性メチレン含有化合物が挙げられる。

以上の非ブロック化イソシアネート化合物及びブロック化イソシアネート化合物はそれぞれ単独で使用するができるが、両成分を併用してもよい。

【 0 0 5 5 】

組成物中の (A) アクリル変性ウレタン系樹脂の含有量は 5 ~ 70 重量% が好ましく、(B) 水酸基価が 50 ~ 300 KOH mg / g のアクリルポリオール含有量は 5 ~ 80 重量% が好ましく、また (C) イソシアネート化合物は、5 ~ 70 重量% であることが好ましい。(A)、(B) 両成分が上記の範囲でバランス良く混合されることで安定した物性が得られ、どちらかの成分が上記範囲を超えると、塗膜層の耐傷付き性が低下したり、粘着テープにした場合貼り付ける際に積層フィルムを伸ばした時の艶引けが発生し易くなる。

【 0 0 5 6 】

(C) イソシアネート化合物の配合量はイソシアネート化合物のイソシアネート基含有率、(A) アクリル変性ウレタン系樹脂の水酸基価と配合量及び (B) 水酸基価が 50 ~ 300 KOH mg / g のアクリルポリオールの水酸基価と配合量によって決定されるもので、イソシアネート基 (NCO) 数と水酸基 (OH) 数の比率 (NCO / OH) が、0.5 ~ 5 の範囲、特に 0.5 ~ 2 範囲になるように選択するのが好ましい。

(C) イソシアネート化合物の量が、5 重量% 未満であると、塗膜層の耐傷付き性、耐

10

20

30

40

50

薬品性が低下する恐れがあり、70重量%を超えると塗膜層を形成する(塗料)組成物の安定性が低下する恐れがある。

【0057】

更に組成物には、組成物の架橋反応を促進することを目的として、硬化触媒を加えることもできる。該硬化触媒としては、例えばオクチル酸錫、ジブチル錫ジ(2-エチルヘキサノエート)、ジオクチル錫ジ(2-エチルヘキサノエート)、ジオクチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド、モノブチル錫トリオクテート、2-エチルヘキサノ酸鉛、オクチル酸亜鉛等の有機金属化合物を挙げることができる。硬化触媒の使用量は、特に制限されるものではないが、一般には、組成物中0.005~5重量%、特に0.01~3重量%が適している。

10

【0058】

本発明の積層フィルムの塗膜層には、屋外での長期及び過酷な条件下での耐候性を付与する目的で紫外線吸収剤及び/またはヒンダードアミン系光安定剤等を配合するのが好ましい。紫外線吸収剤及び光安定剤としては、前述の基材フィルムの説明において挙げられたものに加え、下記のものを使用することができる。

【0059】

紫外線吸収剤としては、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ラウリル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、メチル-3-[3-t-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート-ポリエチレングリコールの縮合物、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体等が挙げられ、ヒンダードアミン系光安定剤としては、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)セバケート、2-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物等が挙げられる。

20

紫外線吸収剤及びヒンダードアミン系としては中でも、メチルエチルケトン可溶のもの、特に常温で液状の紫外線吸収剤及びヒンダードアミン系光安定剤が塗膜層形成用の塗工液への分散性、樹脂との相容性が良い点で好ましい。

紫外線吸収剤またはヒンダードアミン系光安定剤の配合量は、各々単独または併用した場合でも、塗膜層中の樹脂成分100重量部に対し1~70重量部添加することができ、塗膜層中1~30重量%であるのが好ましい。紫外線吸収剤と光安定剤を併用した場合、その添加割合は特に限定するものではないが、通常、紫外線吸収剤/ヒンダードアミン系光安定剤=1/3~3/1(重量比)程度である。

30

紫外線吸収剤及び/またはヒンダードアミン系光安定剤の配合量が少ないと、耐候性が劣る恐れがあり好ましくない。一方、配合量が多すぎると耐溶剤性、耐傷付き性能が低下するので好ましくない。

【0060】

その他、塗膜層にはその性能を損なわない範囲で酸化防止剤、帯電防止剤、有機系及び/または無機系粉末等が配合されていてもよい。

【0061】

40

基材フィルムへの塗膜層の形成は、例えば、上記(A)~(C)の3成分を含有し、必要に応じその他の各成分を混合した組成物を公知の有機溶剤に溶解し、更に必要に応じ希釈剤等を用いて適当な濃度に調製し、基材フィルムに、バーコート、ナイフコート、ロールコート、ダイコートまたはグラビアロールコート等の公知の方法で塗工し、次いで熱風乾燥機等を用いて、通常50~200℃で数秒間~数分加熱して乾燥及び硬化させることにより行う。硬化速度が遅い場合、塗工乾燥後、例えば40~50℃の室温下にて数日間硬化反応を促進させることが好ましい。

【0062】

塗膜層の厚さは、0.5~30μmであるのが好ましい。厚さが薄すぎると、耐傷付き性が劣るため好ましくない。また、厚すぎても積層フィルムのカール発生や、塗膜層のク

50

ラックの発生を生じるため好ましくない。より好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ である。

このようにして得られた本発明の積層フィルムは、引張り弾性率が $100 \sim 900 \text{MPa}$ 、特に $100 \sim 700 \text{MPa}$ であるのが好ましい。引張り弾性率が小さすぎると被着面から剥離する際に、伸びてしまって剥離が困難になる等、積層フィルムの取扱性が悪いものになってしまう恐れがあり、大きすぎると被着面への追従性に劣る恐れがある。

また、積層フィルムの厚さは $60 \sim 200 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。

【0063】

本発明の積層フィルムは、基材フィルムの塗膜層を形成させていない面に粘着剤層を形成させることにより、種々の装飾用粘着テープとすることができる。

粘着剤としてはアクリル系、ゴム系の粘着剤いずれでもよいが、積層フィルムを屋外での使用の場合は耐候性の高いアクリル系粘着剤が好ましい。アクリル系粘着剤としては、(メタ)アクリル酸エステル単量体の重合体等アクリル系重合体からなるものが挙げられる。(メタ)アクリル酸エステル単量体としては、炭素数 $2 \sim 12$ のアルキル基を有する、好ましくは炭素数 $4 \sim 12$ のアルキル基を有するアルコールの(メタ)アクリル酸エステルが挙げられ、具体的には、(メタ)アクリル酸 n -ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸 n -オクチル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸ラウリル等を挙げることができる。これらは、単独、または2種以上を組み合わせ用いることができる。粘着性と凝集性のバランス等から、通常ホモポリマーのガラス転移温度(T_g)が -50 以下である(メタ)アクリル酸エステルを主成分とし、(メタ)アクリル酸エチル等の低級アルコールの(メタ)アクリル酸エステルを併用するのが好ましい。

また、上記アクリル系粘着剤のアクリル系重合体としては、上記のビニル単量体以外にこれらと共重合可能な単量体が共重合されても構わない。このような共重合可能な単量体としては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸もしくはイタコン酸等のカルボキシル基含有単量体またはその無水物や、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、ポリオキシエチレン(メタ)アクリレート、ポリオキシプロピレン(メタ)アクリレートまたはカプロラクトン変性(メタ)アクリレート等の水酸基含有単量体等が挙げられる。

【0064】

粘着剤は、溶媒中で重合した溶剤型アクリル粘着剤であっても、水中で重合したエマルジョン系粘着剤であっても、また、単量体混合物に紫外線照射した塊状重合型粘着剤であってもよい。

粘着剤層の厚さは、粘着剤の組成により異なり、特に限定されるものではないが、通常 $20 \sim 50 \mu\text{m}$ である。

【0065】

基材フィルムへの粘着剤層の形成は、例えば、上記記載の粘着剤及び必要に応じその他の各成分を混合した組成物を公知の有機溶剤に溶解し、更に必要に応じ希釈剤等を用いて適当な濃度に調製し、剥離材(例えばシリコン塗布を施した剥離紙)にバーコート、ナイフコート、ロールコート、ダイコートまたはグラビアロールコート等の公知の方法で塗工し、次いで熱風乾燥機等を用いて乾燥させた後、片面側に塗膜層が形成された基材フィルムの反対面に粘着剤層を積層することにより製造される。

【0066】

また、本発明の積層フィルム及び粘着テープは、基材フィルムと塗膜層との間及び/または基材フィルムと粘着剤層との間に、密着性を向上させるためにアクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル変性ウレタン系樹脂またはこれらの混合物を含有する好ましくは $50 \sim 100$ 重量%含有するプライマー層を設けてもよい。

【0067】

プライマー層に用いられるアクリル系樹脂としては、(メタ)アクリル酸アルキルの重合体や(メタ)アクリル酸アルキルと共重合性単量体との共重合体またはこれらの混合物が挙げられる。(メタ)アクリル酸アルキルのアルキル基としては、例えば、メチル基、

エチル基、ブチル基、2-エチルヘキシル基またはオクチル基等が挙げられる。また共重合性単量体としては、(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル(例えば、ヒドロキシエチルエステル、ヒドロキシブチルエステルまたはヒドロキシヘキシルエステル等)、(メタ)アクリル酸グリシジルエステル、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、(メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリル酸N-ヒドロキシメチルアミド、(メタ)アクリル酸アルキルアミノアルキル(例えば、ジメチルアミノエチルメタクリレートまたはt-ブチルアミノエチルメタクリレート等)、酢酸ビニル、スチレンまたはアクリロニトリル等が挙げられる。

【0068】

プライマ-層に用いられるウレタン系樹脂としては、ポリオールとイソシアネート化合物を反応させて得られるものが挙げられる。ポリオールとしては、上述したポリエステルポリオールやアクリルポリオール等が挙げられ、イソシアネート化合物も上述したものをを用いることができる。

プライマ-層に用いられるアクリル変性ウレタン系樹脂としては、上述のウレタン系樹脂と、ラジカル重合性不飽和単量体及び/またはその重合体からなるアクリル成分とを共重合して得られる樹脂が挙げられ、該アクリル変性ウレタン系樹脂が水酸基を有している場合には、更にイソシアネート化合物で架橋させることもできる。

プライマ-層の形成は、上述の塗膜層や粘着剤層の形成に準じて行えばよい。

【実施例】

【0069】

以下に、本発明の実施形態を実施例を用いて詳述するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

(1) 基材フィルムの製造

(A) プロピレンランダム共重合体(グラントポリマー(株)製、グラントポリプロF327)100重量部及びヒンダードアミン系光安定剤(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製)0.1重量部よりなる混合物を用いて、三菱重工業(株)製押出成型機により、厚さ0.1mmのポリオレフィン系樹脂フィルムを作成した。得られたフィルムの引張り弾性率は、600MPaであった。次にフィルムの両面に、ヌレ指数が45mN/mになるようにコロナ処理を施し、基材フィルムとした。

(B) プロピレン単独重合体(日本ポリプロ(株)製、ノバテックPP-FY6HA)100重量部及びヒンダードアミン系光安定剤(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製)0.1重量部よりなる混合物を用いて、三菱重工業(株)製押出成型機により、厚さ0.1mmのポリオレフィン系樹脂フィルムを作成した。得られたフィルムの引張り弾性率は、1000MPaであった。次にフィルムの両面に、ヌレ指数が45mN/mになるようにコロナ処理を施し、基材フィルムとした。

(C) プロピレンランダム共重合体(グラントポリマー(株)製、グラントポリプロF327)50重量部、多段重合法により製造された熱可塑性ポリオレフィン系エラストマー(サンアロマー(株)製、キャタロイC200F)50重量部、ヒンダードアミン系光安定剤(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製、キマソープ944)0.1重量部よりなる混合物を用いて、三菱重工業(株)製押出成型機により、厚さ0.1mmのポリオレフィン系樹脂フィルムを作成した。得られたフィルムの引張り弾性率は、350MPaであった。次にフィルムの両面に、ヌレ指数が45mN/mになるようにコロナ処理を施し、基材フィルムとした。

(2) 塗膜層の形成

(2)-1 アクリル変性ウレタン系樹脂(a)~(d)の製造

攪拌器、環流冷却器、滴下漏斗、温度計を取り付けた4ッコフラスコ中にイソホロンジイソシアネート31.4重量部を仕込み、90℃に加熱し、攪拌しながら溶融したポリカーボネートグリコール(プラクセルCD220、水酸基価56.1KOHmg/g、重量平均分子量2000 ダイセル化学工業(株)製)128.4重量部、グリセリンモノメタ

10

20

30

40

50

クリレート（ブレンマー G L M、日本油脂（株）製）2.2 重量部、メチルヒドロキノン 0.02 重量部を約 1 時間で滴下した。内温を 90 に保ち 4 時間反応させた後、メチルエチルケトン 208.9 重量部を添加し 60 で 1 時間攪拌して希釈した。次に攪拌下 イソホロンジアミン 8.7 重量部、イソプロパノール 52.2 重量部の溶液を 1 時間で滴下し、更にジ - n - ブチルアミン 3.3 重量部を添加して末端を封鎖した。続いてメチルメタクリレート 157.9 重量部、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 16.1 重量部、メチルエチルケトン 385.4 重量部を仕込み窒素気流下で 70 に加熱してアゾビスイソブチロニトリル 5.2 重量部を 3 分割して 1 時間間隔で添加し、更に 10 時間反応した。得られたアクリル変性ウレタン系樹脂（a）溶液（主剤溶液）は樹脂固形分濃度 35 重量%、該樹脂溶液の粘度 500 mPa・s、アクリル変性ウレタン系樹脂（a）樹脂の重量平均分子量 47000 であった。

10

【0070】

表 - 1 に記載の仕込量の原料等を用いて、上記アクリル変性ウレタン系樹脂（a）の製造と同様にして（b）～（d）のアクリル変性ウレタン系樹脂を製造した。得られた各アクリル変性ウレタン系樹脂溶液（主剤溶液）は樹脂固形分濃度 35 重量%、該樹脂の重量平均分子量は表 - 1 に示す通りである。

【0071】

（2）- 2 アクリルポリオールの製造

攪拌機、温度制御装置及びコンデンサー付脱水装置を備えたフラスコに、ソルベントナフサ（溶媒）を 100 重量部仕込み、攪拌しながら加熱し、溶媒温度を 100 まで上げた。続いて表 - 2 に記載の共重合成成分をそれぞれ 2 時間かけて滴下し、その後 4 時間かけて重合させてアクリルポリオール（a'）～（c'）を製造した。

20

（2）- 1 で得られアクリル変性ウレタン系樹脂、（2）- 2 で得られたアクリルポリオール及びイソシネート化合物を表 - 3 の組成で混合し塗膜層形成用塗料を調製した。

次に（1）で得られた基材フィルムの片面に、前記の塗料をリバースロールコーターで塗工後、80 の熱風乾燥機内で 1 分間加熱乾燥させた後、40 オープンにて 3 日間エージングさせて塗膜層を形成し、積層フィルムを得た。なお、乾燥後の塗膜層の厚さは、10 μm であった。

30

（3）粘着剤層の形成

アクリル系粘着剤（綜研化学（株）製 S K ダイン 1502C）をセパレータ上にコンマコート法にて、乾燥後の粘着剤層の厚みが 25 μm になるように塗工し、80 の熱風乾燥機にて 5 分間乾燥させた後、（2）で得られた積層フィルムの基材フィルム側の面とラミネートして粘着剤層を形成し、粘着テープを得た。

（4）粘着テープの評価

（3）で得られた粘着テープについて以下の評価を実施し、結果を表 - 3 に記載した。

a) 基材フィルム、積層フィルムの引張り弾性率

J I S K 7127 に従い、1 号ダンベル型、引張り速度 50 mm / min にて測定した。

40

b) スチールウール傷付き試験

粘着テープの塗膜層表面をスチールウール # 0000 番で 100 g 荷重にて 50 往復研磨を行い、塗膜層表面の傷付き状態を目視で評価した。

【0072】

- ： 全く傷付きが見られない
- ： 極微小な傷付きが見られる
- ： 傷付きが見られる
- × ： 著しい傷付きが見られる

c) 洗車ブラシ傷付き試験

50

(3) で得られた粘着テープのセパレータを剥離し、軽自動車の車体表面の三次元曲面に貼り付け、一般のガソリンスタンドの洗車機にて洗車を実施した後、塗膜層表面の傷付き状態を目視で評価した。

【0073】

- : 全く傷付きが見られない
- : 極微小な傷付きが見られる
- : 傷付きが見られる
- × : 著しい傷付きが見られる

d) 塗膜層の基材フィルムへの追従性

(3) で得られた粘着テープのセパレータをはがし、図1に示した金属製の三次元曲面の表面に貼り付け、5分経過後、剥離作業を実施し、その際の塗膜層の状態を目視観察した。

【0074】

- : 塗膜層に変化が見られない
- : 塗膜層に微小クラックが発生、もしくは光沢が若干低下する
- × : 塗膜層が完全に割れ、光沢が著しく低下する

e) 塗膜層と基材フィルムとの密着性

d) に記載の作業を実施した後、塗膜層表面と市販の粘着テープの粘着面とをローラーを用いて密着させ、180°剥離したときの塗膜層の剥離状態を目視評価した。なお、剥離は手動で行い、瞬時の高速度で実施した。

- : 全く剥離しない
- : 僅かに塗膜層の剥離が見られる
- : 部分的に塗膜層の剥離が見られる
- × : 塗膜層が完全に粘着テープ側に転写する

【0075】

【表1】

表-1 アクリル変性ウレタン系樹脂

		(a)	(b)	(c)	(d)
ウレタン系樹脂原料等仕込量(重量部)	イソホロンジイソシアネート	31.4	25.1	18.8	44.0
	ポリカーボネートジオール	128.4	102.6	76.9	180.1
	グリセリンモノメタクリレート	2.2	1.8	1.3	3.1
	メチルヒドロキノン	0.02	0.01	0.01	0.02
	イソホロンジアミン	8.7	7.0	5.2	12.3
	ジ-n-ブチルアミン	3.3	2.7	2.0	4.7
	メチルエチルケトン	208.9	166.9	125.1	293.1
	イソプロパノール	52.2	41.7	31.3	73.3
アクリル成分等仕込量(重量部)	メチルメタクリレート	157.9	192.6	227.1	88.4
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	16.1	16.1	16.1	16.2
	アゾビスイソブチロニトリル	5.2	6.3	7.3	3.1
	メチルエチルケトン	385.4	437.2	488.9	281.6
ウレタン系樹脂/アクリル成分(重量比)		50/50	40/60	30/70	70/30
アクリル変性ウレタン系樹脂水酸基価(KOHmg/g)		20	20	20	20
アクリル変性ウレタン系樹脂重量平均分子量		47000	40000	31000	65000
樹脂固形分濃度(重量%)		35	35	35	35

【0076】

【表 2】

表-2 アクリルポリオール

		(a')	(b')	(c')
アクリル成分 仕込量 (重量部)	メチルメタクリレート	280	180	64
	2-エチルヘキシルアクリレート	76	80	60
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	40	136	272
	メタクリル酸	4	4	4
水酸基価 (KOHmg/g)		20	150	310

10

【 0 0 7 7 】

【表 3】

表-3

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
基材フィルム 種類	種類	A	A	B	C	B	B	C
	引張り弾性率(Mpa)	1000	1000	600	350	600	600	350
塗膜層組成(重量部)								
・アクリル変性ウレタン系樹脂								
	(a)	80			80		80	70
	(b)		70					
	(c)			60				
	(d)					70		
・アクリルポリオール								
	(a')						20	
	(b')	20	30	40	20	30		
	(c')							30
・イソシアネート化合物								
デュラネート24A-100			19		15	19		35
デュラネートTPA-90E		15		24			7	
積層フィルムの弾性率(MPa)		1140	990	700	570	770	590	700
評価結果								
スチールウール傷付き試験		○	◎	◎	◎	△	×	○
洗車ブラシ傷付き試験		○	◎	◎	◎	△	×	○
塗膜層の基材への追従性		○	○	○	◎	○	◎	△
塗膜密着性試験		○	○	○	◎	◎	◎	△

20

30

デュラネート24A-100
デュラネートTPA-90E

旭化成ケミカルズ(株)製ヘキサメチレンジイソシアネート(ビウレットタイプ)
旭化成ケミカルズ(株)製ヘキサメチレンジイソシアネート(イソシアヌレートタイプ)

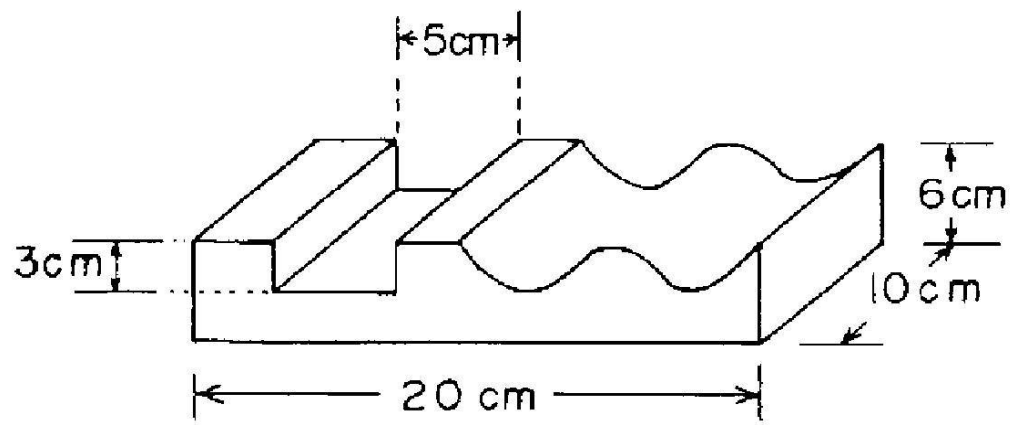
【図面の簡単な説明】

40

【 0 0 7 8 】

【図 1】実施例の＜塗膜層の基材フィルムへの追従性＞の評価において使用した金属製の三次元曲面の斜視図

【図 1】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 9 J 201/00	(2006.01)	C 0 9 J 201/00	
G 0 9 F 3/10	(2006.01)	G 0 9 F 3/10	B
C 0 8 L 23/00	(2006.01)	C 0 8 L 23/00	

審査官 河原 肇

(56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 1 7 6 3 7 3 (J P , A)
 特開 2 0 0 4 - 0 0 2 8 2 5 (J P , A)
 特開 2 0 0 2 - 3 4 7 1 7 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 3 2 B	1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
C 0 8 J	7 / 0 4 - 7 / 0 6
C 0 9 J	1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
G 0 9 F	1 / 0 0 - 5 / 0 4