

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4085193号  
(P4085193)

(45) 発行日 平成20年5月14日(2008.5.14)

(24) 登録日 平成20年2月29日(2008.2.29)

(51) Int.Cl.		F 1		
<b>B 3 2 B 27/30</b>	<b>(2006.01)</b>	B 3 2 B 27/30		A
<b>B 3 2 B 27/18</b>	<b>(2006.01)</b>	B 3 2 B 27/18		Z

請求項の数 13 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2002-11226 (P2002-11226)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成14年1月21日(2002.1.21)		住友化学株式会社
(65) 公開番号	特開2003-211598 (P2003-211598A)		東京都中央区新川二丁目27番1号
(43) 公開日	平成15年7月29日(2003.7.29)	(74) 代理人	100113000
審査請求日	平成16年12月8日(2004.12.8)		弁理士 中山 亨
		(74) 代理人	100119471
			弁理士 榎本 雅之
		(72) 発明者	小山 浩士
			新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内
		(72) 発明者	横尾 和宏
			新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内
		審査官	河原 肇

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】艶消しアクリル系樹脂フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アクリル系樹脂フィルム基体及びその少なくとも一方の面に形成されたマット層からなり、該アクリル系樹脂フィルム基体は、メタクリル酸アルキルを主体とする重合体にアクリル系ゴム粒子が配合された樹脂組成物からなり、そして該マット層は、熱又は光硬化性樹脂の硬化物とその中に分散した無機系微粒子とからなることを特徴とする射出成形同時貼合用の艶消しアクリル系樹脂フィルム。

【請求項2】

メタクリル酸アルキルを主体とする重合体が、ポリメタクリル酸アルキル又はメタクリル酸アルキルとアクリル酸アルキルとの共重合体である請求項1記載の艶消しアクリル系樹脂フィルム。

【請求項3】

メタクリル酸アルキルを主体とする重合体が、60～110のガラス転移温度及び7万～60万の重量平均分子量を有する請求項1又は2記載の艶消しアクリル系樹脂フィルム。

【請求項4】

アクリル系ゴム粒子が、アルキルの炭素数4～8のアクリル酸アルキルと多官能単量体とを必須の単量体とする共重合体からなるゴム弾性体の層のまわりに、メタクリル酸メチルを主成分とする単量体からの硬質重合体の層が形成された多層構造のものである請求項1～3のいずれかに記載の艶消しアクリル系樹脂フィルム。

10

20

## 【請求項 5】

アクリル系ゴム粒子が、50～500nmの平均粒子径を有する請求項1～4のいずれかに記載の艶消しアクリル系樹脂フィルム。

## 【請求項 6】

無機系微粒子がシリカである請求項1～5のいずれかに記載の艶消しアクリル系樹脂フィルム。

## 【請求項 7】

熱又は光硬化性樹脂がウレタンアクリレート系樹脂である請求項1～6のいずれかに記載の艶消しアクリル系樹脂フィルム。

## 【請求項 8】

マット層表面の十点平均粗さRzが1～10μmである請求項1～7のいずれかに記載の艶消しアクリル系樹脂フィルム。

## 【請求項 9】

200の雰囲気下で100%伸び引張り試験を行った後のマット層表面の十点平均粗さをRzとしたとき、試験前のマット層表面の十点平均粗さRzに対するRzの比Rz/Rzが1.1～3の範囲にある請求項8記載の艶消しアクリル系樹脂フィルム。

## 【請求項 10】

全体の厚みが40～800μmである請求項1～9のいずれかに記載の艶消しアクリル系樹脂フィルム。

## 【請求項 11】

アクリル系樹脂フィルム基体の一方の面にマット層が形成されており、それと反対側の面に絵柄が印刷されている請求項1～10のいずれかに記載の艶消しアクリル系樹脂フィルム。

## 【請求項 12】

請求項1～11のいずれかに記載の艶消しアクリル系樹脂フィルムのマット層を表面とし、その反対側の面に他のフィルム又はシートが積層されていることを特徴とする多層のフィルム若しくはシート。

## 【請求項 13】

請求項1～11のいずれかに記載の艶消しアクリル系樹脂フィルム又は請求項12記載の多層のフィルム若しくはシートが、マット層を表面として熱可塑性樹脂成形体に積層一体化されてなることを特徴とする積層成形体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、アクリル系樹脂フィルムの表面にマット層が形成された艶消しアクリル系樹脂フィルムに関するものである。本発明はまた、この艶消しアクリル系樹脂フィルムを用いたマーキングフィルムにも関係しており、さらには、上記の艶消しアクリル系樹脂フィルムを他のフィルム又はシートに積層した多層のフィルム若しくはシート、またこの艶消しアクリル系樹脂フィルム又は多層のフィルム若しくはシートが熱可塑性樹脂成形体の表面に積層一体化された積層成形体にも関係している。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、艶消しやシボなどの処理を行う対象基材としては、一般的にプラスチック板、例えば、アクリル樹脂板やポリカーボネート樹脂板などが用いられ、例えば、熱成形などにより表面に艶消しやシボ模様が形成され、意匠性成形体として用いられている。これに対し、近年では、かかる高意匠性成形体の製造方法として、射出成形同時貼合法などのフィルム貼合法が採用されることが多くなっており、艶消しされたアクリル系樹脂フィルムなどへの要望が高まっている。

## 【0003】

射出成形同時貼合法には、樹脂フィルムを射出成形の雌雄金型間に挿入し、その金型の一

10

20

30

40

50

方の側から溶融樹脂を射出して、射出成形体を形成すると同時にその成形体に上記の樹脂フィルムを貼合する方法や、樹脂フィルムを真空成形等により予備成形してから射出成形金型内に挿入するか、あるいは樹脂フィルムを射出成形金型内での真空成形や圧空成形等により予備成形した後、そこに溶融樹脂を射出して、樹脂と一体成形する方法がある。後者の方法、すなわち、フィルムを予備成形した後、その片面に溶融樹脂を射出する方法は、インサート成形法とも呼ばれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、アクリル系樹脂は一般に、硬くて割れやすいなどの欠点を有するとともに、艶消し処理をしたフィルムにおいては、フィルム貼合時又はフィルムを貼合した基材の熱成形時に、その艶消し表面の伸びにより艶消し性が消失しやすいという問題点が指摘されている。

10

【0005】

そこで本発明の目的は、成形後も良好な艶消し性能が維持できるマット化されたアクリル系樹脂フィルムを提供することにある。

【0006】

本発明者らは、このようなマット化されたアクリル系樹脂フィルムを開発すべく鋭意研究を行った結果、特定成分を含有するアクリル系樹脂フィルムを用い、その表面にマット層を形成した場合には、成形後においても十分な艶消し性能を満たす表面が維持できること、さらには、特定の引張り試験後においても表面粗さを所定範囲に維持できることを見出し、本発明に至った。

20

【0007】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明の艶消しアクリル系樹脂フィルムは、アクリル系樹脂フィルム基体及びその少なくとも一方の面に形成されたマット層からなり、アクリル系樹脂フィルム基体は、メタクリル酸アルキルを主体とする重合体にアクリル系ゴム粒子が配合された樹脂組成物からなり、そしてマット層は、熱又は光硬化性樹脂の硬化物とその中に分散した無機系微粒子からなるものである。このマット層の表面は、JIS B 0601に規定される十点平均粗さRzが通常1～10μmの範囲にある。また、この艶消しフィルムについて、200の雰囲気下で100%伸び引張り試験を行った後のマット層表面の十点平均粗さをRzとしたとき、試験前のマット層表面の十点平均粗さRzに対するRzの比Rz/Rzは、1.1～3の範囲にあるのが好ましい。

30

【0008】

この艶消しアクリル系樹脂フィルムにおいては、例えば、マット層をフィルム基体の一方の面に形成し、それと反対側の面に絵柄を印刷して、意匠性を付与することができる。この場合、絵柄が印刷されている面に粘着剤層を設ければ、マーキングフィルムとして使用することができる。また、上記の艶消しアクリル系樹脂フィルムのマット層を表面とし、その反対側の面に他のフィルム又はシートを積層して、多層のフィルム若しくはシートとすることができる。さらには、上記の艶消しアクリル系樹脂フィルム又は多層のフィルム若しくはシートを、そのマット層を表面として熱可塑性樹脂成形体に積層一体化すれば、表面性状の優れた積層成形体とすることができる。

40

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明に係る艶消しアクリル系樹脂フィルムの具体的な層構成の例を、図1に断面の模式図で示す。本発明では、アクリル系樹脂フィルム基体1の少なくとも一方の面にマット層5を形成して、艶消しアクリル系樹脂フィルム10とする。フィルム基体1は、母体樹脂にアクリル系ゴム粒子が配合された樹脂組成物で構成される。一方、マット層5は、無機系微粒子が分散した熱又は光硬化性樹脂の硬化物で構成される。図1には、マット層5がフィルム基体1の片面に形成された例を示しているが、フィルム基体1の両面にマット層5を形成してもよい。

50

## 【0010】

フィルム基体1は、前述のとおり、母体樹脂にアクリル系ゴム粒子3が配合された樹脂組成物で構成されるが、この母体樹脂は、メタクリル酸アルキルを主な単量体とする重合体である。フィルム基体となる重合体は、具体的には、実質的にメタクリル酸アルキルの単独重合体であるポリメタクリル酸アルキルのほか、メタクリル酸アルキルとそれに共重合可能な単量体、例えばアクリル酸エステルとの共重合体などでありうる。メタクリル酸アルキルは、そのアルキル部分の炭素数が1~4程度でありうるが、特にメタクリル酸メチルが好ましい。また、メタクリル酸アルキルとアクリル酸エステルとの共重合体とする場合、共重合成分であるアクリル酸エステルの具体的な例としては、アクリル酸アルキルが挙げられ、そのアルキル部分の炭素数は1~10程度であるのが好ましい。かかるアクリル酸アルキルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどが挙げられる。

10

## 【0011】

メタクリル酸アルキルとアクリル酸アルキルとの共重合体とする場合は、例えば、メタクリル酸アルキル単位50~99.5重量%程度、そしてアクリル酸アルキル単位50~0.5重量%程度の共重合比とするのが好ましい。また、本発明の目的を損なわない範囲で、他の単量体単位を共重合成分として含んでいてもよい。

## 【0012】

これらのメタクリル酸アルキルを主体とする重合体は、ガラス転移温度が60~110で、かつ重量平均分子量が7万~60万の範囲にあるのが好ましい。そのガラス転移温度は、より好ましくは75以上、また105以下である。一方、重量平均分子量は、より好ましくは12万以上、また30万以下である。ここでガラス転移温度は、示差走査熱量分析計を用いて測定することができ、その際の条件は通常、窒素雰囲気下、昇温速度10/分である。また重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定することができる。

20

## 【0013】

ガラス転移温度が60を下回ると、必要な表面硬度のフィルムが得られない傾向にある。一方、重量平均分子量が7万を下回ると、重合体の熔融粘度が低すぎて、フィルムへの成形加工性が悪くなり、またマット加工されたフィルムを射出成形同時貼合法などに適用する場合にも成形性が悪くなり、十分な厚み精度や表面艶消し性が得られない傾向にある。重量平均分子量が60万を越える場合には、重合体の熔融粘度が高すぎて、フィルムに加工する際の成形性が悪くなるとともに、得られたフィルム中にゲル状異物が発生して、問題を生じやすくなる傾向にある。なお、一般にアクリル系樹脂のガラス転移温度は概ね30~110の範囲にあるが、これらのうちで60~110のガラス転移温度を示すものを適宜選択して用いればよい。アクリル系樹脂のガラス転移温度は、その樹脂を構成する単量体の組成によってほぼ決まるので、ここで述べた範囲のガラス転移温度となるように、単量体組成を調整すればよい。

30

## 【0014】

メタクリル酸アルキルを主体とする重合体は、重合によって得られるものをそのまま用いてもよいし、重量平均分子量の異なる2種類以上の重合体を混合して用いてもよい。特にフィルムの表面硬度を上げることが望まれる場合には、重量平均分子量が7万~20万の範囲にある重合体成分を少なくとも1種類含む混合物を用いればよい。さらに、フィルム化後の熱成形時に凹凸の発生を防止するなどの成形性の向上と、表面硬度の向上とを併せて持たせることが望まれる場合には、重量平均分子量が7万~20万である成分と重量平均分子量が15万~70万の範囲にある成分とを、それぞれ少なくとも1種類含む混合物であるのが有利である。かかる混合物は、GPCで測定した重量平均分子量をチャートで観察すると、裾野が広がった形態又はショルダーを伴った形態を呈している。なお、重量平均分子量が7万~20万の成分は、ガラス転移温度が概ね90~110の範囲にあるのが適当であり、重量平均分子量が15万~70万の成分は、ガラス転移温度が概ね40

40

50

～ 80 の範囲にあるのが適当である。

【0015】

本発明では、このようなメタクリル酸アルキルを主体とする重合体にアクリル系ゴム粒子3を含有させて、フィルム基体1とする。ここで用いるアクリル系ゴム粒子は、例えば、アルキル部分の炭素数が4～8であるアクリル酸アルキルと多官能単量体、必要に応じて他の単官能単量体を共重合させて得られるゴム弾性体を含有するものであればよい。このような共重合体からなる単層のアクリル系ゴム粒子のほか、このような共重合体を一つの層とする多層構造のアクリル系ゴム粒子も使用できる。ここで用いる多官能単量体は、1分子中に少なくとも2個の重合性炭素-炭素二重結合を有する化合物であり、例えば、(メタ)アクリル酸アリルや(メタ)アクリル酸メタリルのような不飽和カルボン酸のアルケニルエステル、マレイン酸ジアリルのような二塩基酸のジアルケニルエステル、アルキレングリコールジ(メタ)アクリレートのようなグリコール類の不飽和カルボン酸ジエステルなどが挙げられる。また、任意に共重合成分とされる他の単官能単量体としては、例えば、スチレン、核アルキル置換スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリロニトリルなどが挙げられる。

10

【0016】

アクリル酸アルキルと多官能単量体を必須に含む単量体混合物を共重合させて得られるゴム弾性体を含む多層構造のアクリル系ゴム粒子は、例えば、上記のアクリル酸アルキルと多官能単量体とを必須の単量体とする共重合体からなるゴム弾性体の層のまわりに、メタクリル酸メチルを主成分とする単量体からの硬質重合体の層が形成されたものであることができ、2層、3層又はそれより多くの層からなるものが包含される。2層構造のアクリル系ゴム粒子としては、例えば、内層が上記のアクリル酸アルキルと多官能単量体を必須に含む単量体混合物の共重合によって得られるゴム弾性体であり、外層がメタクリル酸メチルを主成分とする硬質重合体であるものが挙げられる。3層構造のアクリル系ゴム粒子としては、例えば、最内層がメタクリル酸メチルを主成分とする硬質重合体であり、中間層が上記のアクリル酸アルキルと多官能単量体を必須に含む単量体混合物の共重合によって得られるゴム弾性体であり、最外層がメタクリル酸メチルを主成分とする硬質重合体であるものが挙げられる。最内層は、メタクリル酸メチルのほかに少量の多官能単量体を用い、架橋されているのが好ましい。かかる3層構造のアクリル系ゴム粒子は、例えば、特公昭55-27576号公報(=US3,793,402)などに記載の方法によって製造することができる。本発明においては、少なくとも2層の多層構造を有するゴム粒子を用いるのが好ましく、さらにフィルムとしたときの表面硬度向上の観点からは、3層構造のゴム粒子を用いるのが一層好ましい。

20

30

【0017】

かかるアクリル系ゴム粒子の平均粒子径は、通常、約50～500nmであり、好ましくは約80nm以上、さらには約150nm以上であり、また、好ましくは約350nm以下、さらには約300nm以下である。平均粒子径が約50nmを下回ると、得られるフィルムの耐衝撃性が低くなる傾向にあり、また約500nmを超えると、透明性が低くなる傾向にある。

【0018】

なお、最外層がメタクリル酸メチルを主たる単量体とする硬質重合体であり、その中にゴム弾性体が包み込まれているアクリル系ゴム粒子は、それを母体のアクリル系樹脂に混合すると、ゴム粒子の最外層が母体樹脂と混和するため、その断面において酸化ルテニウムによるゴム成分への染色を施し、電子顕微鏡で観察した場合、そのゴム粒子が、最外層を除いた状態の粒子として観察される。具体的には、内層がゴム弾性体であり、外層がメタクリル酸メチルを主成分とする硬質重合体である2層構造のアクリル系ゴム粒子を用いた場合には、そのゴム弾性体部分が染色されて単層構造の粒子として観察され、また、最内層がメタクリル酸メチルを主成分とする硬質重合体であり、中間層がゴム状弾性体であり、最外層がメタクリル酸メチルを主成分とする硬質重合体である3層構造のアクリル系ゴム粒子を用いた場合には、最内層である粒子中心部分が染色されず、中間層のゴム弾性体部分のみが染色された2層構造の粒子として観察されることになる。本明細書において、

40

50

ゴム粒子の平均粒子径とは、このように、ゴム粒子を母体樹脂に混合して断面を酸化ルテニウムで染色したときに、染色されてほぼ円形状に観察される部分の径の平均値である。

【0019】

本発明において、基体となるアクリル系樹脂フィルムは、メタクリル酸アルキルを主体とする重合体にアクリル系ゴム粒子が配合された樹脂組成物で構成されるが、両者の割合は、メタクリル酸アルキルを主体とする重合体が95～40重量部程度、アクリル系ゴム粒子が5～60重量部程度、両者の合計が100重量部となるようにするのが好ましい。アクリル系ゴム粒子の量が5重量部を下回ると、フィルムへの成形が難しくなり、またその量が60重量部を越えると、フィルムの表面硬度が低くなるため、好ましくない。アクリル系ゴム粒子は、メタクリル酸アルキルを主体とする重合体との合計100重量部に対して、10重量部程度又はそれよりも多くなるようにするのがより好ましく、さらに、印刷時又は同時貼合成形時のフィルム破断を有効に防止する観点からは、15重量部以上となるように配合するのが一層好ましい。また、このフィルム基体を構成する樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、他の重合体成分を含有していてもよい。

10

【0020】

基体となるアクリル系樹脂フィルムはまた、通常の添加剤を含有していてもよい。かかる添加剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、紫外線吸収剤やヒンダードアミン系光安定剤のような耐候剤、難燃剤、着色剤、顔料、無機系充填剤などが挙げられる。これらの添加剤は、メタクリル酸アルキルを主体とする重合体及びアクリル系ゴム粒子を混練する際に添加されてもよいし、予めメタクリル酸アルキルを主体とする重合体又はアクリル系ゴム粒子に含有させておいてもよい。

20

【0021】

なかでも紫外線吸収剤を含有させることは、耐候性の一層優れた積層成形品とすることができる点で、好ましい。紫外線吸収剤としては、通常のアクリル系樹脂に添加されるのと同様のものが使用でき、例えば、ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤やベンゾフェノン系の紫外線吸収剤を、それぞれ単独で、又は2種以上混合して用いることができる。ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤として具体的には、2,2-メチレンビス〔6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール〕、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス( , -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、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]-2H-ベンゾトリアゾールなどが例示される。ベンゾフェノン系の紫外線吸収剤として具体的には、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-オクトキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-4-クロロベンゾフェノン、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などが例示される。なかでも、フィルムからの揮発分を少なくし、また印刷絵柄の劣化を防止する観点からは、高分子量のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、例えば、2,2-メチレンビス〔6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール〕などが好ましい。

30

40

【0022】

上記したメタクリル酸メチルを主体とする重合体及びアクリル系ゴム粒子、また必要に応じて配合されるその他の添加剤を混練し、チルロールによる押出キャストイング、インフ

50

レーション押出成形法などによって、フィルムとすることができるが、印刷適性や厚み精度の面からは、フィルムの両面をロール表面に接触させて成形する押出成形法、又は両面を金属ベルトに接触させて成形するベルト冷却押出法によりフィルム化するのが好ましい。

#### 【0023】

かくして得られるフィルムは、十分な柔軟性、表面硬度及び厚み精度を有するものとなる。このアクリル系樹脂フィルムをフィルム基体1とし、その少なくとも一方の面に、無機系微粒子が分散した熱又は光硬化性樹脂の硬化物からなるマット層5を設けることにより、艶消しアクリル系樹脂フィルム10とすることができる。無機系微粒子は、マット層表面の十点平均粗さRzが1~10µmを満足させ得るものであれば、種類、粒子サイズともに特に限定されるものでなく、例えば、マイカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタンなどが挙げられるが、粒子形状やサイズなどの面から、シリカを用いることが好ましい。マット層形成のための熱又は光硬化性樹脂としては、特に限定されるものではないが、例えば、アクリル系、エポキシ系、エステル系、ウレタンアクリレート系、シリコンアクリレート系などの樹脂が挙げられる。なかでも、フィルム基体の伸びに対する追従性に鑑みると、ウレタンアクリレート系の樹脂が好ましく用いられる。

10

#### 【0024】

マット層5の形成は、例えば、熱又は光硬化性樹脂に無機系微粒子を分散させた状態で塗料を構成し、これを上記フィルム基体1のマット層を形成しようとする面に塗布することによって行われる。熱又は光硬化性樹脂の種類によっては、塗料は溶剤で希釈されることもある。塗布には、ダイコート法、グラビアコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ディップコート法、フローコート法など、公知の各種方法が使用できる。形成された塗膜は必要により乾燥され、その後、熱硬化性樹脂であれば加熱して硬化させ、また光硬化性樹脂であれば紫外線照射によって硬化させて、マット層5とすることができる。

20

#### 【0025】

マット層5の厚みは、通常2~20µm程度である。またこのマット層5は、意匠性を保持しつつ、十分な艶消し性能を確保する観点から、表面の十点平均粗さRzが1~10µmの範囲となるようにするのが好ましい。この範囲内で、その用途に応じて、適宜の表面粗さのものとするればよい。なお、十点平均粗さは、JIS B 0601に従って測定される値である。マット層表面の十点平均粗さRzが1µmより小さいと、十分な艶消し性能が発現できず、またそれが10µmを越えると、目視上、表面凹凸が粗く感じられ、意匠性を損なう可能性がある。

30

#### 【0026】

無機系微粒子及び熱又は光硬化性樹脂の硬化物からなるマット層5は、前記フィルム基体1上に形成された状態にて、200の雰囲気下で100%伸び引張り試験を行った後のマット層5表面の十点平均粗さをRzとしたとき、試験前の十点平均粗さRzに対するRzの比Rz/Rzが、1~3の範囲となるものが好ましい。なお、100%伸び引張り試験とは、伸びが100%になるまで引張り応力をかけ、そのまま室温に戻した後、応力を解放する試験をいう。上記の比Rz/Rzが1より小さいことは、熱成形後に艶消し性が十分に維持されないことを意味し、またこの値が3より大きいことは、熱成形により、成形前の艶消し性の状態とはかけ離れた状態になってしまうこと、すなわち、艶消し性能の制御が困難になることを意味する。この比Rz/Rzは、熱成形後も十分な艶消し性を維持するためには、1.1~3の範囲にあるのがより好ましい。

40

#### 【0027】

かくして得られる艶消しアクリル系樹脂フィルム10は、全体の厚みを40~800µm程度とするのが好ましい。この艶消しフィルム10は、片面のみにマット層5が形成されている場合、他方の面7には絵柄が印刷されてもよいし、またフィルム基体1自体を着色して、意匠性を付与してもよい。両面にマット層5を形成する場合も、フィルム基体1自体を着色して、意匠性を付与することができる。この艶消しアクリル系樹脂フィルム10は、優れた成形加工性を有しているため、成形時の艶消し性能維持の観点からも望ましく

50

、射出成形同時貼合法をはじめとする表面被覆手法に好適に用いられる。

【0028】

また、この艶消しアクリル系樹脂フィルム10は、その片面に粘着剤層や接着剤層などを有していてもよく、かかる層は、粘着剤や接着剤などを所望の面にコーティングすることによって、容易に付与することができる。フィルム基体1の片面にマット層5を設けた場合には、そのマット層5側の面に粘着剤層や接着剤層が設けられてもよいし、それとは反対側の艶消し加工されていない側の平滑な面7に粘着剤層や接着剤層が設けられてもよい。片面にマット層5が形成されている場合、通常は、その反対側の面7に粘着剤層又は接着剤層を形成するのが有利である。

【0029】

片面のみにマット層5が形成されたフィルムについて、マット層の形成されていない面7に絵柄を印刷する場合は、この面7が平滑であるという特長を生かして、グラビア印刷、スクリーン印刷あるいは、コンピューターグラフィック技術を利用したインクジェットプリンター等による印刷などの方法が採用できる。マット層が形成されていない側の平滑な面7に印刷が施された場合には、その印刷層上に粘着剤層を設けて、マーキングフィルムとして使用することができる。

【0030】

マーキングフィルムとは、各種の文字、記号、写真などの絵柄が印刷され、各種構造物の表面に貼り付けて、広告、宣伝、警告、表示などに使用されるフィルムであり、例えば、屋外看板、案内サイン（駅の構内サインなど）、乗用車やトラック、バス、鉄道車両（電車、客車など）のような各種車両へのマーキング、自動販売機へのマーキング、工場や建設現場の板囲いなどへのマーキング、シャッターや外壁へのマーキング、建設機械へのマーキング、船舶へのマーキング、乗用車やトラック、二輪車、弱電部品などにおけるインライン部材としての加飾表示などに使用されるものである。従来からマーキングフィルムとしては、軟質塩化ビニル樹脂フィルム、ポリウレタン樹脂フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルムなどが主に用いられてきたが、本発明による艶消しアクリル系樹脂フィルムは、これら従来から用いられているフィルムに比べ、耐候性や耐光性に優れている。

【0031】

本発明の艶消しフィルムは、他のフィルム又はシートに積層して、多層のフィルム若しくはシートとして使用することもできる。この場合、マット層5が多層のフィルム若しくはシートの表面となるように貼合される。フィルム基体1の片面にマット層5を形成した場合は、そのマット層5と反対側の面7に他のフィルム又はシートを積層すればよく、フィルム基体1の両面にマット層5を形成した場合は、その一方の面に他のフィルム又はシートを積層すればよい。他のフィルム又はシートを構成する樹脂としては、アクリル系樹脂、軟質塩化ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエチレンテレフタレートのようなポリエステル樹脂、ポリオレフィン系樹脂などが挙げられる。他のフィルム又はシートの表面には、絵柄の印刷が施されていてもよい。多層のフィルム又はシートとする場合は、例えば、熱可塑性樹脂を予めフィルム状又はシート状に成形しておき、それと本発明の艶消しフィルムとを、加熱ロール間で連続的にラミネートする方法や、プレスで熱圧着する方法、接着剤層を介在させてラミネートする方法（ウェットラミネーション）など、いわゆるラミネート法が採用できる。

【0032】

かかる多層のフィルムも、艶消しフィルムが貼合された側とは反対側の面に粘着剤層を設けて、マーキングフィルムとすることができる。このような多層のフィルムをマーキングフィルムとする場合、絵柄は、フィルム基体1の片面にマット層5を形成して本発明に係る艶消しフィルム10を構成し、マット層5と反対側の面7に印刷してもよいし、艶消しフィルム10に貼り合わされる他のフィルムの貼り合わせ面に印刷してもよいし、艶消しフィルム10に貼り合わされる他のフィルムの貼り合わせ面とは反対側の面に印刷してもよい。

10

20

30

40

50

## 【0033】

また、本発明に係る艶消しフィルム、片面にマット層が形成され、他面に印刷が施された艶消しフィルム、あるいは、これらのフィルムのマット層を表面にして他のフィルム又はシートと積層した多層のフィルム若しくはシートは、例えば射出成形同時貼合法により、熱可塑性樹脂成形体の表面に積層一体化することができる。いずれの場合も、通常は、艶消しフィルムにおけるマット層が最も外側となるように積層される。本発明の艶消しフィルム又はそれを含む多層のフィルム若しくはシートを積層するのに適した熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂、塩化ビニル樹脂、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン共重合体 (ABS樹脂)、ポリウレタン樹脂、アクリル系樹脂などが挙げられる。

10

## 【0034】

射出成形同時貼合法は、先に述べたとおり、上記のフィルム又はシートを射出成形の雌雄金型間に挿入し、その金型の一方の側から溶融樹脂を射出して、射出成形体を形成すると同時にその成形体に上記のフィルム又はシートを貼合する方法や、このフィルム又はシートを真空成形等により予備成形してから射出成形金型内に挿入するか、あるいはこのフィルム又はシートを射出成形金型内での真空成形や圧空成形等により予備成形した後、そこに溶融樹脂を射出して、樹脂と一体成形する方法などによって行うことができる。後者の方法、すなわち、フィルム又はシートを予備成形した後、その片面に溶融樹脂を射出する方法は、インサート成形法とも呼ばれる。射出成形同時貼合法のさらに詳しい説明は、例えば、特公昭 63-6339号公報、特公平 4-9647号公報、特開平 7-9484号公報などに記載されている。

20

## 【0035】

## 【実施例】

以下、実施例を示して本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら制限されるものではない。例中、使用量を表す部は、特記ないかぎり重量基準である。また、各実施例で用いた材料は次のとおりであり、以下、それぞれの記号で表示する。

## 【0036】

アクリル樹脂Ⅰ：

バルク重合法により製造され、メタクリル酸メチル単位 99 重量%及びアクリル酸メチル単位 1 重量%からなり、ガラス転移温度が 105℃、重量平均分子量が約 14 万のアクリル樹脂。

30

## 【0037】

アクリル樹脂Ⅱ：

バルク重合法により製造され、メタクリル酸メチル単位 80 重量%及びアクリル酸ブチル単位 20 重量%からなり、ガラス転移温度が 76℃、重量平均分子量が約 8 万のアクリル樹脂。

## 【0038】

ゴム粒子 A：

特公昭 55-27576 号公報 (= US 3,793,402) の実施例 3 に準じて製造され、最内層が、メタクリル酸メチルに少量のメタクリル酸アリルを用いて重合された架橋重合体、中間層が、アクリル酸ブチルを主成分とし、さらにスチレン及び少量のメタクリル酸アリルを用いて重合された軟質のゴム弾性体、最外層が、メタクリル酸メチルに少量のアクリル酸エチルを用いて重合された硬質重合体からなる球状の 3 層構造体であって、母体樹脂に混合したときの平均粒径が約 210 nm のもの。

40

## 【0039】

ゴム粒子 B：

アクリル酸ブチルを主成分とし、さらにスチレン、少量のブチレングリコールジアクリレート及び少量のメタクリル酸アリルを用いて重合された軟質のゴム弾性体であって、母体樹脂に混合したときの平均粒径が約 50 nm のもの。

50

## 【0040】

紫外線吸収剤 LA-31：

旭電化工業（株）から販売されている分子量の大きいベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤“アデカスタブ LA-31”。化学名は、2,2 -メチレンビス〔6 -（2H -ベンゾトリアゾール - 2 -イル） - 4 -（1,1,3,3 -テトラメチルブチル）フェノール〕。

## 【0041】

紫外線吸収剤 200：

住友化学工業（株）から販売されているベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤“スミソープ 200”。化学名は、2 -（2 -ヒドロキシ - 5 -メチルフェニル） - 2H -ベンゾトリアゾール。

## 【0042】

実施例 1 及び 2

（アクリル系樹脂フィルム）の製造）

表 1 に示す組成比で、原料のアクリル樹脂、ゴム粒子及び紫外線吸収剤をタンブラー型混合機で混合し、同方向回転の二軸押出機を用いて樹脂温度を 255 に保ちながら熔融混練して、ペレット化した。次に、一軸押出機〔東芝機械(株)製、パレル径 65mm〕を用い、各アクリル樹脂組成物のペレットを T 型フィルムダイス（リップクリアランス 0.5mm、600mm 幅、設定温度 250）を介して押し出し、冷却ポリシングロールに両面を完全に接触させて成形し、それぞれ厚み 125 μm のアクリル系樹脂フィルム 1 及び 2 を得た。

## 【0043】

【表 1】

	アクリル樹脂				ゴム粒子		紫外線吸収剤	
	I	II	Tg*1	Mw*2	A	B	LA-31	200
フィルム 1	80部		105℃	14万	20部		0.5部	
フィルム 2		50部	76℃	8万		50部		0.5部

\*1 Tg：ガラス転移温度

\*2 Mw：重量平均分子量

## 【0044】

（マット層の形成）

ウレタンアクリレート系熱硬化性樹脂を含む溶液中にシリカ微粒子（日本板硝子(株)製、平均粒子サイズ 5 μm）を分散させた後、上で得られたアクリル系樹脂フィルム 1 又は 2 の片面に塗布し、その後、オープン中に 20 分間放置して、乾燥及び樹脂硬化を行った。これにより、片面に約 10 μm 厚のマット層を有する艶消しアクリル系樹脂フィルムを得た。

## 【0045】

（評価）

マット層形成前の原反フィルム及びマット層形成後のマット面について、それぞれ JIS K 7105 に規定される 60 度鏡面光沢度を測定した。また、マット面について、JIS B 060 1 に規定される十点平均粗さ Rz を測定し、さらに、200 の雰囲気下で 100% 伸び引張り試験を行った後のマット面（当該温度で伸びが 100% になるまで引張り試験を行い、その応力を保ったまま室温に戻し、次いで応力を解放した状態）について、同じく十

点平均粗さ（ $R_z$  とする）を測定し、これらから  $R_z' / R_z$  を算出した。これらの結果を表 2 に示す。

【0046】

【表 2】

	実施例 1	実施例 2	
原反フィルム	フィルム 1	フィルム 2	10
厚み	135 $\mu\text{m}$	135 $\mu\text{m}$	
光沢度：原反	156.5	149.2	
マット面	3.5	2.4	
マット層表面の $R_z$	4.9 $\mu\text{m}$	5.5 $\mu\text{m}$	
100 % 伸び引張り試験後の $R_z'$	8.4 $\mu\text{m}$	10.6 $\mu\text{m}$	
$R_z' / R_z$	1.7	1.9	20

【0047】

実施例 1 及び 2 で得られたそれぞれの艶消しアクリル系樹脂積層フィルムを、そのマット面が表面側となるようにして、ABS 樹脂の射出成形同時貼合に適用すれば、得られる積層成形体は、成形加工性に優れるものとなる。

【0048】

【発明の効果】

本発明の艶消しアクリル系樹脂フィルムは、射出成形同時貼合用あるいはラミネート用のフィルムとして優れており、このフィルムを用いれば、表面硬度を保ち、かつ深みのある艶消し感を持った積層成形体を安価にかつ容易に製造することができる。またこのフィルムは、複層フィルムやマーキングフィルムにも好ましく用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係る艶消しアクリル系樹脂フィルムの層構成の例を示す断面模式図である。

【符号の説明】


- 1 ..... フィルム基体、
- 3 ..... ゴム粒子、
- 5 ..... マット層、
- 7 ..... マット層と反対側の平滑面、
- 10 ..... 艶消しフィルム。

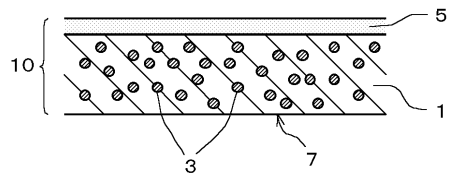
10

20

30

40

【 1】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2000-086853(JP,A)  
特開平11-105207(JP,A)  
特開2000-347003(JP,A)  
特開2000-227509(JP,A)  
特開平11-286083(JP,A)  
特開2000-352607(JP,A)

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