

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6576166号  
(P6576166)

(45) 発行日 令和1年9月18日(2019.9.18)

(24) 登録日 令和1年8月30日(2019.8.30)

(51) Int.Cl.	F 1
<b>C09D 11/106 (2014.01)</b>	C09D 11/106
<b>B32B 27/30 (2006.01)</b>	B32B 27/30 A
<b>B32B 27/40 (2006.01)</b>	B32B 27/40
<b>B32B 27/16 (2006.01)</b>	B32B 27/16 I O 1
<b>C09D 11/104 (2014.01)</b>	C09D 11/104

請求項の数 5 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-170497 (P2015-170497)	(73) 特許権者	000004592
(22) 出願日	平成27年8月31日(2015.8.31)		日本カーバイド工業株式会社
(65) 公開番号	特開2017-48264 (P2017-48264A)		東京都港区港南二丁目16番2号
(43) 公開日	平成29年3月9日(2017.3.9)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	平成30年5月2日(2018.5.2)		弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	山口 敬太
			富山県魚津市本新751 日本カーバイド
			工業株式会社魚津工場内
		(72) 発明者	砺波 範之
			富山県魚津市本新751 日本カーバイド
			工業株式会社魚津工場内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インキ及び積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガラス転移温度が60を超え、重量平均分子量が7000~20000であり、かつ水酸基を有する(メタ)アクリル樹脂と、重量平均分子量が600~2000であるポリカプロラクトンポリオールと、架橋剤と、を含み、前記ポリカプロラクトンポリオールの量が前記水酸基を有する(メタ)アクリル樹脂100質量部に対して35質量部~60質量部である、インキ。

【請求項2】

硬化後の損失係数(tan)の最高値が0.7~1.0である、請求項1に記載のインキ。

【請求項3】

前記架橋剤がヘキサメチレンジイソシアネートを含む、請求項1又は請求項2に記載のインキ。

【請求項4】

請求項1~請求項3のいずれか1項に記載のインキの硬化物を含むインキ層と、基材と、を含む積層体。

【請求項5】

前記基材は樹脂を含む、請求項4に記載の積層体。

【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、インキ及び積層体に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

自動車、自動二輪車等の車両の車体を装飾する目的で、車体に貼り付けるための樹脂フィルムが知られている。このような樹脂フィルムは一般に、塩化ビニル等からなる基材の表面に図柄、文字等を印刷し、さらにその上に耐摩耗性の改善や褪色の抑制の目的でインキ層が設けられた積層体の構造を有している。

## 【0003】

近年、車両のデザインが多様化し、車体の形状が複雑になりつつある。このような複雑な車体形状に十分に追随して貼り付けるために、樹脂フィルムを構成するインキ層にも一層の伸び特性の改善が求められている。

## 【0004】

特許文献1には、伸び特性を改良したインキ層を基材上に備えた積層体が記載されている。具体的には、ポリイソシアネートと、ポリカプロラクトンポリオールと、水酸基を有するアクリルポリマーとを含むインキを用いて樹脂基材上にインキ層を形成した積層体が記載されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献1】特表2009-527392号

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

特許文献1に記載の樹脂フィルムは、ポリカプロラクトンポリオールを含むために伸び特性に優れるものの、耐摩耗性に改善の余地がある。さらに、樹脂フィルムの使用環境によっては耐熱性の向上も求められている。

## 【0007】

本発明は、硬化状態での伸び特性、耐摩耗性及び耐熱性に優れるインキ、及びそのインキの硬化物を含むインキ層を有する積層体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】

## 【0008】

すなわち本発明は、以下の態様を包含する。

<1> ガラス転移温度が60を超え、かつ水酸基を有する(メタ)アクリル樹脂と、重量平均分子量が600~2000であるポリカプロラクトンポリオールと、架橋剤と、を含むインキ。

<2> 硬化後の損失係数(tan)の最高値が0.7~1.0である、<1>に記載のインキ。

<3> 前記水酸基を有する(メタ)アクリル樹脂の重量平均分子量が7000~20000である<1>又は<2>に記載のインキ。

<4> 前記架橋剤がヘキサメチレンジイソシアネートを含む、<1>~<3>のいずれか1項に記載のインキ。

<5> 前記ポリカプロラクトンポリオールの量が、前記水酸基を有する(メタ)アクリル樹脂100質量部に対して35質量部~60質量部である、<1>~<4>のいずれか1項に記載のインキ。

<6> <1>~<5>のいずれか1項に記載のインキの硬化物を含むインキ層と、基材と、を含む積層体。

<7> 前記基材は樹脂を含む、<6>に記載の積層体。

## 【発明の効果】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 9 】

本発明によれば、硬化状態での伸び特性、耐摩耗性及び耐熱性に優れるインキ、及びそのインキの硬化物を含むインキ層を有する積層体が提供される。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 1 0 】

本明細書において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。また、組成物中の各成分の量は、特に断らない限り、各成分に複数の種類の物質が含まれる場合に複数の種類の物質を合計した量で表す。

本明細書において(メタ)アクリルとは、アクリルおよびメタクリルの一方または両方を意味し、(メタ)アクリレートとは、アクリレートおよびメタクリレートの一方または両方を意味する。

## 【 0 0 1 1 】

## &lt; インキ &gt;

本実施の形態のインキは、ガラス転移温度が60 を超え、かつ水酸基を有する(メタ)アクリル樹脂(以下、単に水酸基を有する(メタ)アクリル樹脂ともいう)と、重量平均分子量が600～2000であるポリカプロラクトンポリオールと、架橋剤とを含む。

## 【 0 0 1 2 】

本発明者らの検討の結果、重量平均分子量が600～2000であるポリカプロラクトンポリオールを含むインキは、硬化状態での伸び特性と耐摩耗性に優れることが明らかとなった。これは、ポリカプロラクトンポリオールの重量平均分子量が600以上であることで、ポリカプロラクトンポリオールが架橋する際の架橋点の間隔が十分に確保されて良好な伸び特性が維持されるとともに、重量平均分子量が2000以下であることで架橋密度が低くなりすぎず、良好な耐摩耗性が維持されるためと考えられる。

## 【 0 0 1 3 】

さらに、本実施の形態のインキは水酸基を有する(メタ)アクリル樹脂としてガラス転移温度が60 を超えるものを含むため、耐熱性に優れている。このため、本実施の形態のインキを用いて基材上にインキ層を形成した積層体を気温の高い地方で使用する場合や、エンジン周り等の高温になる場所に貼り付けて使用する場合にも適している。

## 【 0 0 1 4 】

本実施の形態のインキは、硬化後の損失係数(tan )の最高値が0.7～1.0であることが好ましい。損失係数(tan )の最高値が0.7以上であると、伸び特性に優れ、1.0以下であると、耐摩耗性に優れる。硬化後の損失係数(tan )の最高値は、後述する実施例に記載の方法により求めることができる。

## 【 0 0 1 5 】

本実施の形態のインキは、透明であってもよい。本明細書においてインキが透明であるとは、当該インキを用いて基材上にインキ層を形成したときに、インキ層の上から基材が視認できることを意味する。

## 【 0 0 1 6 】

本実施の形態のインキに含まれるポリカプロラクトンポリオールは、インキの物性調整のために広く用いられるポリエステルポリオールに比べ、水酸基を有する(メタ)アクリル樹脂との相溶性に優れ、インキ中に均一に分散する傾向にある。そのため、インキが透明である場合に透明性(光透過性)の低下等の外観不良が抑制される。さらに、ポリカプロラクトンポリオールは、ポリエステルポリオールと比較して耐加水分解性に優れるため、硬化後の耐侯性に優れている。

## 【 0 0 1 7 】

## [ 水酸基を有する(メタ)アクリル樹脂 ]

本実施の形態のインキは、水酸基を有する(メタ)アクリル樹脂を含む。水酸基を有する(メタ)アクリル樹脂としては、水酸基を有する(メタ)アクリル単量体に由来の構造単位を含む重合体が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 8 】

水酸基を有する(メタ)アクリル単量体としては、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、3-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、3-メチル-3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、1,3-ジメチル-3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2,2,4-トリメチル-3-ヒドロキシペンチル(メタ)アクリレート、2-エチル-3-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール-プロピレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの水酸基を有する(メタ)アクリル単量体は、単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

10

## 【 0 0 1 9 】

水酸基を有する(メタ)アクリル樹脂は、水酸基を有する(メタ)アクリル単量体以外の単量体に由来する構造単位を含んでもよい。

水酸基を有する(メタ)アクリル単量体以外の単量体としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、i-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(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、オクチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、2-メトキシ(メタ)アクリレート、2-エトキシ(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、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロルプロパントリ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸等が挙げられる。これらの単量体は、単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

20

## 【 0 0 2 0 】

インキの凝集力及び基材との密着性の観点からは、水酸基を有する(メタ)アクリル樹脂は、水酸基を有する(メタ)アクリル単量体以外の単量体としてカルボキシ基を有する(メタ)アクリル単量体に由来する構造単位を含むことが好ましい。カルボキシ基を有する(メタ)アクリル単量体に由来する構造単位を含むことで、インキの凝集力が向上し、基材との密着性が向上する傾向にある。カルボキシ基を有する(メタ)アクリル単量体としては、(メタ)アクリル酸等が挙げられる。

30

## 【 0 0 2 1 】

硬化状態での耐熱性の観点からは、水酸基を有する(メタ)アクリル樹脂のガラス転移温度は65以上であることが好ましい。硬化状態での伸び特性の観点からは、水酸基を有する(メタ)アクリル樹脂のガラス転移温度は80以下であることが好ましい。水酸基を有する(メタ)アクリル樹脂のガラス転移温度は、水酸基を有する(メタ)アクリル樹脂の重合成分となる単量体の種類及び比率を適切に選ぶことで、調整することができる。水酸基を有する(メタ)アクリル樹脂のガラス転移温度は、動的粘弾性測定装置により測定することができる。

40

## 【 0 0 2 2 】

硬化状態での耐摩耗性の観点からは、水酸基を有する(メタ)アクリル樹脂の重量平均分子量は7000以上であることが好ましい。硬化状態での伸び特性及びインキの印刷作業性の観点からは、水酸基を有する(メタ)アクリル樹脂の重量平均分子量は20000以下であることが好ましい。

## 【 0 0 2 3 】

水酸基を有する(メタ)アクリル樹脂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を用いて標準ポリスチレン換算法により求めることができる。より詳しくは、GPC分析システム装置として東ソー(株)製「HLC-8220」を用い、カラム

50

として東ソー（株）製「TSK gel Super Multipore HZ-H」を直列に2本接続し、検出器としてGPC分析システム装置に組込まれた示差屈折率計（RI）を用い、移動相にテトラヒドロフランを用い、流速0.35 mL/分、カラム温度40の条件で重量平均分子量を求めることができる。

【0024】

硬化状態での耐摩耗性の観点からは、水酸基を有する（メタ）アクリル樹脂の水酸基価は25 mg KOH/g以上であることが好ましい。硬化状態での伸び特性の観点からは、水酸基を有する（メタ）アクリル樹脂の水酸基価は100 mg KOH/g以下であることが好ましい。水酸基を有する（メタ）アクリル樹脂の水酸基価は、JIS K0070：1992に記載されている方法により求めることができる。

10

【0025】

水酸基を有する（メタ）アクリル樹脂は、水酸基を有する（メタ）アクリル単量体を単独で、又は水酸基を有する（メタ）アクリル単量体とそれ以外の単量体とを混合して、溶液重合、バルク重合、エマルジョン重合等の方法で重合することで得ることができる。

【0026】

[ポリカプロラクトンポリオール]

本実施の形態のインキは、重量平均分子量が600～2000であるポリカプロラクトンポリオールを含む。ポリカプロラクトンポリオールの重量平均分子量が600～2000であることで、硬化後の耐摩耗性と伸び特性の両方に優れる。また、ポリカプロラクトンポリオールの重量平均分子量が2000以下であることで、ポリカプロラクトンポリオールが他の成分と十分に相溶してインキ中に均一に分散しやすく、硬化後の透明性に優れる。また、ポリカプロラクトンポリオールの重量平均分子量が600～2000であるため、インキの粘度が高すぎず印刷作業性が良好に保たれ、粘度が低すぎてインキ層を形成したときの厚みが足りずに耐摩耗性が低下するのを抑制できる。ポリカプロラクトンポリオールの重量平均分子量は、上述した水酸基を有する（メタ）アクリル樹脂の重量平均分子量と同様にして測定できる。

20

【0027】

硬化後の耐摩耗性の観点からは、ポリカプロラクトンポリオールの重量平均分子量は700以上であることが好ましく、800以上であることがより好ましい。硬化後の伸び特性の観点からは、ポリカプロラクトンポリオールの重量平均分子量は1500以下であることが好ましく、1000以下であることがより好ましい。

30

【0028】

ポリカプロラクトンポリオールは、1分子が有する水酸基の数が2個以上であることが好ましく、3個～5個であることがより好ましい。

ポリカプロラクトンポリオール1分子が有する水酸基の数が2個以上であると、水酸基を有する（メタ）アクリル樹脂との架橋反応が十分に進行する。

さらに、ポリカプロラクトンポリオール1分子が有する水酸基の数が3個以上であると、ポリカプロラクトンポリオールの結晶性が小さく、他の成分と十分に相溶してインキ中に均一に分散しやすく、硬化後の透明性により優れる。

ポリカプロラクトンポリオールの1分子が有する水酸基の数が5個以下であると、架橋密度が適切な範囲となりインキの伸び特性が十分に保たれる。

40

【0029】

ポリカプロラクトンポリオールは、分子中に複数の水酸基を有する化合物にカプロラクトンを反応させることにより得ることができる。又は、市販品を使用してもよい。

重量平均分子量が600～2000であるポリカプロラクトンポリオールの市販品としては、（株）ダイセル製のブラクセル208（分子量830、水酸基の数2個）、ブラクセル210（分子量1000、水酸基の数2個）、ブラクセル212（分子量1250、水酸基の数2個）、ブラクセル220（分子量2000、水酸基の数2個）、ブラクセル308（分子量850、水酸基の数3個）、ブラクセル309（分子量900、水酸基の数3個）、ブラクセル312（分子量1250、水酸基の数3個）、ブラクセル320（

50

分子量 2000、水酸基の数 3 個) 及びブラクセル 410 (分子量 1000、水酸基の数 4 個)、並びにパーストープジャパン社製の CAPA 2085 (分子量 830、水酸基の数 2 個)、CAPA 2100 (分子量 1000、水酸基の数 2 個)、CAPA 2121 (分子量 1250、水酸基の数 2 個)、CAPA 2125 (分子量 1250、水酸基の数 2 個)、CAPA 2200 (分子量 2000、水酸基の数 2 個)、CAPA 2201 (分子量 2000、水酸基の数 2 個)、CAPA 2205 (分子量 2000、水酸基の数 2 個)、CAPA 2209 (分子量 2000、水酸基の数 2 個)、CAPA 3091 (分子量 900、水酸基の数 3 個)、CAPA 3121J (分子量 1200、水酸基の数 3 個)、CAPA 3201 (分子量 2000、水酸基の数 3 個) 及び CAPA 4101 (分子量 1000、水酸基の数 4 個) が挙げられる。ポリカプロラクトンポリオールは、1 種を単独で

10

#### 【0030】

インキ中のポリカプロラクトンポリオールの含有量は、水酸基を有する(メタ)アクリル樹脂 100 質量部に対して、35 質量部～60 質量部であることが好ましく、40 質量部～50 質量部であることがより好ましい。ポリカプロラクトンポリオールの含有率が水酸基を有する(メタ)アクリル樹脂 100 質量部に対して 35 質量部以上であると、硬化後の伸び特性により優れる。また、60 質量部以下であると、硬化後の耐摩耗性により優れる。

#### 【0031】

##### [架橋剤]

本実施の形態のインキは、架橋剤を含む。架橋剤は、その架橋性基が(メタ)アクリル樹脂の水酸基及びポリカプロラクトンポリオールが有する水酸基と反応することで架橋構造を形成し、インキを硬化させる作用を示す。

20

#### 【0032】

(メタ)アクリル樹脂の水酸基及びポリカプロラクトンポリオールが有する水酸基との架橋反応が十分に進行する観点からは、架橋剤は、1 分子中に架橋性基としてイソシアネート基を 2 個以上有する化合物であることが好ましい。1 分子中にイソシアネート基を 2 個以上有する化合物としては、トリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、イソホロンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート(XDI) 及びこれらの水添物が挙げられる。架橋剤は、1 種を単独で用いても、2 種類以上を併用してもよい。

30

#### 【0033】

上記の中でも、HMDI は硬化後の伸び特性がより優れるために好ましい。特に、イソシアヌレート型の HMDI は、硬化後の耐溶剤性が改善できるために好ましい。さらに、HMDI は分子中に芳香環を有しないため、紫外線等による黄変が抑制される。

#### 【0034】

インキ中の架橋剤の含有量は、架橋剤中の架橋性基が(メタ)アクリル樹脂の水酸基に対して 0.8～1.1 当量となる量と、架橋剤中の架橋性がポリカプロラクトンポリオールの水酸基に対して 0.8～1.7 当量となる量と、を合計した量であることが好ましく、(メタ)アクリル樹脂の水酸基に対して 1.0 当量となる量と、架橋剤中の架橋性がポリカプロラクトンポリオールの水酸基に対して 1.0～1.5 当量となる量と、を合計した量であることがより好ましい。

40

#### 【0035】

##### [その他の成分]

本実施の形態のインキは、必要に応じてその他の成分を含んでもよい。その他の成分としては、溶剤、レベリング剤、光安定剤、酸化防止剤、可塑剤、界面活性剤、着色剤、光輝剤、フィラー等が挙げられる。

#### 【0036】

溶剤としては、シクロヘキサノン、イソホロン、ジアセトンアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノン等のケトン系溶剤

50

、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルピトールアセテート等のエステル系溶剤、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、ミネラルスピリット、ケロシン等の脂肪族炭化水素系溶剤、トルエン、キシレン、1, 2, 4 - トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶剤、及び塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン系溶剤が挙げられる。溶剤は、1種を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

#### 【0037】

インキをスクリーン印刷に用いる際には、蒸発速度比が0.3以下の溶剤を用いることが好ましい。ここで蒸発速度比とは、酢酸ブチルの蒸発速度を1とした際の各溶剤の相対的な速度の値である。溶剤の蒸発速度比の数値が小さいほど、蒸発速度は遅いという関係にある。インキが蒸発速度比で0.3以下の溶剤を含む場合、スクリーン印刷時の版乾きが抑制され、作業性が向上する傾向にある。

10

#### 【0038】

レベリング剤としては、フッ素系レベリング剤、ケイ素系レベリング剤、アクリル系レベリング剤等が挙げられる。インキがレベリング剤を含む場合、レベリング剤がインキの乾燥時に塗膜表面に配向し、塗膜の表面張力を均一化することで、浮きまだらやハジキなどの外観不良が防止されるとともに、基材フィルムとの濡れが改善される。

#### 【0039】

本実施の形態のインキは、各種の塗工層の形成に用いることができる。インキの塗工方法は特に制限されず、スクリーン印刷、グラビア印刷、バーコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ダイコート法、スプレー塗装、静電塗装、浸漬塗装等により行うことができる。

20

#### 【0040】

##### <積層体>

本実施の形態の積層体は、前記インキの硬化物を含むインキ層と、基材と、を含む。積層体は、必要に応じて被着体に貼着するための粘着剤層、接着剤層等の他の部材を含んでもよい。また、インキ層と基材との間に印刷層を設けてもよい。

#### 【0041】

基材の材質は特に制限されない。例えば、樹脂、金属、セラミックス、紙、木材、これらの組み合わせ等が挙げられる。積層体のインキ層は、上述したインキの硬化物を含むため、伸び特性に優れている。このため、可とう性を有する基材も用いることができる。基材の厚みは特に制限されず、用途に応じて選択できる。例えば、20  $\mu\text{m}$  ~ 500  $\mu\text{m}$  の範囲とすることができ、30  $\mu\text{m}$  ~ 100  $\mu\text{m}$  の範囲であることが好ましい。

30

#### 【0042】

基材として使用可能な樹脂としては、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ(エチレン-テトラフルオロエチレン)、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリ(メタ)アクリレート、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリスチレン、ポリウレタン等が挙げられる。これらの樹脂は1種を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。2種類以上の樹脂を併用する場合は、混合して用いても、樹脂の異なる2種類以上の基材を組み合わせ用いてもよい。

40

#### 【0043】

上記の中でも、ポリ塩化ビニルは可塑剤等を添加することで基材の伸び特性を容易に調整することができ、積層体を貼り付ける被着面の形状が複雑であっても積層体を十分追従させることができる。また、インキ層との密着性に優れるため、積層体からのインキ層の剥離を抑制できる。

#### 【0044】

インキの硬化物を含むインキ層は、上述したインキを基材又は必要に応じて設けられる印刷層の上に塗工し、硬化させることで形成される。インキの塗工方法は特に制限されず

50

、スクリーン印刷、グラビア印刷、バーコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ダイコート法、スプレー塗装、静電塗装、浸漬塗装等が挙げられる。中でも、スクリーン印刷が好ましい。インキを硬化させる方法は特に制限されず、熱風乾燥、オープン、ホットプレート等を使用して行うことができる。

【0045】

インキ層の厚みは特に制限されず、用途に応じて選択できる。例えば、 $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ の範囲とすることができ、 $3\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。

【0046】

積層体がインキ層と基材との間に印刷層を含む場合、印刷層の形成方法は特に制限されない。例えば、樹脂、着色剤、溶剤等を含むインキを基材上にスクリーン印刷等の方法で付与し、必要に応じて乾燥、硬化等の工程を経ることによって形成される。

10

【0047】

本実施の形態の積層体は、伸び特性、耐摩耗性及び耐熱性に優れている。このため、例えば、車両の車体や屋外に設置された物体に貼り付けるためのフィルム、ステッカー等としての使用に適している。

【実施例】

【0048】

以下、実施例により本発明を具体的に示すが、本発明はこれら実施例によってなんら限定されるものではない。

【0049】

20

[インキの調製]

表1に示す組成(質量部)の(メタ)アクリル単量体から合成した水酸基を有する(メタ)アクリル樹脂100質量部と、分子量が850であり1分子中に3個の水酸基を有するポリカプロラクトンポリオール((株)ダイセル製、商品名:ブラクセル308)40質量部と、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体を含む架橋剤(日本ポリウレタン工業(株)製、商品名:コロネートHK)73.0質量部と、溶媒(BSシンナー(ブチルセロソルブアセテート:ソルベツソ100=50:50))187質量部と、を加えて攪拌混合することで、実施例1のインキを調製した。

【0050】

水酸基を有する(メタ)アクリル樹脂の重量平均分子量及びガラス転移温度を表1に示す。表1においてMMAはメタクリル酸メチル、BAはブチルアクリレート、n-BMAはn-ブチルメタクリレート、2HEMAは2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2HEAは2-ヒドロキシエチルアクリレート、AAはアクリル酸をそれぞれ表す。

30

【0051】

(メタ)アクリル単量体の組成、水酸基を有する(メタ)アクリル樹脂の量(質量部)重量平均分子量、水酸基を有する(メタ)アクリル樹脂のガラス転移温度、ポリカプロラクトンポリオールの種類及び重量平均分子量(Mw)、架橋剤の量(質量部)をそれぞれ表1に記載のように変更した以外は実施例1と同様にして、実施例2~4及び比較例1~4のインキを調製した。比較例3では、ポリカプロラクトンポリオールとして重量平均分子量が550であり1分子中に3個の水酸基を有するポリカプロラクトンポリオール(パーストープジャパン社製、商品名:CAPA3050)を、比較例4では、ポリカプロラクトンポリオールとして重量平均分子量が3000であり1分子中に2個の水酸基を有するポリカプロラクトンポリオール((株)ダイセル製、商品名:ブラクセル230)をそれぞれ使用した。

40

【0052】

[積層体試験片の作製]

基材としてポリ塩化ビニルを含むフィルム(日本カーバイド工業(株)製、商品名「Hi-S Cal0010H」、最大破断伸度:150%)上に、180メッシュのスクリーンを用いてスクリーンインキ(日本カーバイド工業(株)製、商品名「Hi-S SP INK」)を印刷して印刷層を形成した。印刷層が形成された基材について、熱風乾燥

50

器を用いて60℃の環境で60分間の加熱乾燥を行い、25℃の環境で24時間静置した。次に、印刷層上に、180メッシュのスクリーンを用いて実施例および比較例で調製したインキを印刷した。その後、熱風乾燥器を用いて60℃の環境で60分間の加熱乾燥を行い、25℃の環境で24時間静置して、インキの硬化物を含むインキ層を形成して積層体を作製した。なお、下記の各種評価用に積層体を所定の大きさに切断して試験片1を作製した。

#### 【0053】

##### [インキ層試験片の作製]

シリコン処理したPETフィルムであるPL75GS（リンテック（株）製）上に、表1に示す各樹脂配合液を、塗工・乾燥し、厚みが40μmのインキ層を形成した。その後、インキ層を形成したPETフィルムを幅10mm、長さ30mmの短冊状にカットし、PETフィルムからインキ層を剥離して、試験片2を作成した。

#### 【0054】

##### [損失係数(tanδ)の測定]

損失係数(tanδ)は、試験片2を用いて測定した。

なお、測定は、装置としてDMS6100（セイコーインスツルメンツ（株）製）を用い、動的粘弾性を測定し、JIS K-7244-4に準拠してtanδのピーク値を算出した。測定の詳細条件を以下に示す。

クランプ間距離 = 10mm、周波数 = 1Hz、測定温度範囲 = 10℃ ~ 120℃、昇温速度 = 2℃/分。

#### 【0055】

##### [耐摩耗性の評価]

耐摩耗性は、以下の方法で評価した。

テーバー磨耗試験機（（株）東洋精機製作所製、MODEL 5130）に摩耗輪CS110を取り付け、加重500gの条件で、試験片1を100mm×100mmの大きさに切断したものの上で磨耗輪を1000回転させる試験を行い、摩耗輪を1000回転させた後の試験片の表面を観察した。

具体的には、摩耗輪を1000回転させた後の試験片の表面に傷付きなどの外観異常が目視で認められないものを「A」、摩耗試験前後でやや外観変化が見られるものの実用上問題ないものを「B」、外観変化が著しいものを「C」とそれぞれ判定した。

#### 【0056】

##### [耐熱性の評価]

耐熱性は、以下の方法で評価した。

試験片1を50mm×50mmの大きさに裁断し、剥離紙を剥がした後、スキージを用いてガラス板上に貼りつけた。次に、これを24時間室温に放置した後、120℃に温調された熱風循環式乾燥機中に168時間静かに放置し、加熱処理を行った。加熱処理終了後、ガラス板を取り出し、試験片1の外観、変色などを目視にて観察した。

具体的には、つやや外観、変色などの外観変化が目視で認められないものであれば「A」、つやや外観、変色などの外観変化が見られるものの実用上問題ないものであれば「B」、外観変化が著しいものであれば「C」とそれぞれ判定した。

#### 【0057】

##### [伸び特性の評価]

伸び特性は、試験片1の引張破断伸度を測定することで評価した。

JIS Z0237に準拠し、引張試験機（東洋ボールドウィン（株）製、機器名：テンシロンTM-100）を用いて、試験片幅を25mm、つかみ間隔を100mm、引張速度を300mm/分の条件で、試験片が破断する最大伸度を測定した。測定は、各実施例又は比較例においてそれぞれ5個の試験片について行い、その算術平均値を引張破断伸度の代表値とした。

具体的には、試験片が破断するまでの伸度が40%以上のものを「A」、伸びが40%未満で35%以上のものを「B」、伸びが35%未満のものを「C」とそれぞれ判定した

10

20

30

40

50

【 0 0 5 8 】

以上の項目において測定した結果及び評価した結果を表1に示す。

【 0 0 5 9 】

【表1】

インキ組成 (質量部)	水酸基を有する (メタ)アクリル樹脂	単量体 組成	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	比較例4
			MMA	75	81.5	81.5	75	49.5	75	75
		BA	10	5	5	10	-	10	10	10
		N-BMA	-	-	-	-	37	-	-	-
		2HEMA	14	-	-	14	-	14	14	14
		2HEA	-	12.5	12.5	-	12.5	-	-	-
		AA	1	1	1	1	1	1	1	1
		重量平均分子量	7500	8500	17000	7500	11000	7500	7500	7500
		ガラス転移温度(°C)	71	71	71	71	51	71	71	71
		量	100	100	100	100	100	100	100	100
		ブラクセル308 (Mw850)	40	40	40	-	40	-	-	-
		CAPA3050 (Mw550)	-	-	-	-	-	-	40	-
		ブラクセル320 (Mw2000)	-	-	-	40	-	-	-	-
		ブラクセル320 (Mw3000)	-	-	-	-	-	-	-	40
		架橋剤								
		コロネートHK	73.0	73.4	73.8	48.4	73.4	29.3	75.6	37.6
		tan δ (架橋後)	0.9	0.8	0.7	0.9	1.0	1.2	1.2	0.9
評価	伸び特性	耐摩耗性	A	A	A	A	B	C	C	
		耐熱性	A	A	A	A	C	B	B	
		測定値	55%	45%	45%	40%	50%	45%	30%	測定せず
		評価	A	A	A	A	A	A	C	C

【 0 0 6 0 】

10

20

30

40

50

表 1 の結果より、実施例 1 ~ 4 のインキは硬化状態での伸び特性、耐摩耗性及び耐熱性に優れることがわかった。

水酸基を有する(メタ)アクリル樹脂のガラス転移温度が 5 1 である比較例 1 は、耐熱性の評価が実施例よりも低かった。

ポリカプロラクトンポリオールを用いなかった比較例 2 は、耐摩耗性の評価が低かった。

重量平均分子量が 5 5 0 であるポリカプロラクトンポリオールを用いた比較例 3 は、伸び特性の評価が実施例よりも低かった。

重量平均分子量が 3 0 0 0 であるポリカプロラクトンポリオールを用いた比較例 4 は、その粘度が他の実施例及び比較例に比べて高く、スクリーン印刷時の作業性が極めて劣っていた。また、溶剤であるソルベッソ 1 0 0 を加えて粘度を調整したが、インキが不均一となった。このインキを用いて試験片 1 及び試験片 2 を作製したところ、得られた試験片の印刷状態が悪く、伸び特性、耐摩耗性及び耐熱性の評価を行わなかった。

---

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
C 0 9 D 175/04 (2006.01) C 0 9 D 175/04

審査官 緒形 友美

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

(58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)  
C 0 9 D 1 1 / 0 0 - 1 1 / 5 4  
B 3 2 B 2 7 / 0 0 - 2 7 / 4 2  
C 0 9 D 1 7 5 / 0 4