

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年8月8日(08.08.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/161909 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 7/38 (2018.01) C09J 167/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/000144
- (22) 国際出願日: 2024年1月9日(09.01.2024)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2023-013176 2023年1月31日(31.01.2023) JP
- (71) 出願人: 綜研化学株式会社 (SOKEN CHEMICAL & ENGINEERING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1718531 東京都豊島区高田三丁目29番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 須藤 康夫(SUTO Yasuo); 〒1718531 東京都豊島区高田三丁目29番5号 綜研化学株式会社内 Tokyo (JP). 田中 隆祐(TANAKA Ryusuke); 〒1718531 東京都豊島区高田三丁目29番5号 綜研化学株式会社内 Tokyo (JP). 宮本 豪(MIYAMOTO Takeshi); 〒1718531 東京都豊島区高田三丁目29番5号 綜研化学株式会社内 Tokyo (JP). 井脇 俊(IWAKI Masaru); 〒1718531 東京都豊島区高田三丁目29番5号 綜研化学株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人エスエス国際特許事務所(SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: DECORATIVE FILM

(54) 発明の名称: 加飾フィルム

(57) Abstract: One embodiment of the present invention relates to a decorative film. The decorative film comprises a base material and an adhesive layer formed from an adhesive composition containing a polyester-based resin (A), wherein the ratio (b/a) between adhesive strength (a) and adhesive strength (b) of the adhesive layer measured in an adhesion test is 1.5 or more; the storage elastic modulus (G') of the adhesive layer measured in a dynamic viscoelasticity test at 23°C and 1 Hz is 1.0×10^4 Pa or more and 1.0×10^7 Pa or less; and the loss tangent ($\tan\delta$) of the adhesive layer measured in a dynamic viscoelasticity test at 23°C and 0.01 Hz is 0.5-10.0.

(57) 要約: 本発明の一実施形態は、加飾フィルムに関し、該加飾フィルムは、基材と、ポリエステル系樹脂(A)を含有する粘着剤組成物より形成される粘着剤層とを備え、前記粘着剤層の、粘着力試験で測定される粘着力(a)と、粘着力(b)との比(b/a)が1.5以上であり、前記粘着剤層の、23°C、1Hzでの動的粘弾性試験で測定したときの貯蔵弾性率(G')が 1.0×10^4 Pa以上 1.0×10^7 Pa以下であり、かつ、前記粘着剤層の、23°C、0.01Hzでの動的粘弾性試験で測定したときの損失正接($\tan\delta$)が0.5以上10.0以下である。



WO 2024/161909 A1

明 細 書

発明の名称： 加飾フィルム

技術分野

[0001] 本発明の一実施形態は、加飾フィルムに関する。

背景技術

[0002] 粘着剤層を有する加飾フィルムを真空成形又は真空圧空成形などにより被着体に貼り付ける工程では、被着体と加飾フィルムの粘着層の間に埃等の異物が混入することで、加飾フィルムの表面に凹凸が生じて外観が損なわれるなどの問題が生じていた。異物が混入した場合には、加飾フィルムを被着体から剥がして、新たなフィルムを張り付ける必要があるが、被着体から剥がすには大きな力を必要とし、糊残りが生じやすく歩留まりの低下の原因となっていた。また、加飾フィルムを車の外装用などに用いる場合には、洗車時などにおける耐水性が課題となる。

[0003] 例えば、特許文献1では、アクリル樹脂からなる加飾シートが開示されており、真空圧空成形法を用いた加飾シートの貼り付けに際して、埃などの異物の混入及び被着体表面の凹凸を隠蔽することが可能であることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2017-119403号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の課題の一つは、異物が混入した場合でも貼り付け直後には容易に剥がすことができ、長期的には粘着力の増大により被着体からの剥がれや浮きなどが生じにくく、さらに耐水性に優れる加飾フィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは鋭意検討した結果、被着体へ貼り付け直後の初期粘着力は低く、経時で粘着力が増大する粘着剤層を設けた加飾フィルムを用いることで上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0007] 本発明は、例えば下記〔1〕～〔6〕に関する。

〔1〕

基材と、ポリエステル系樹脂（A）を含有する粘着剤組成物より形成される粘着剤層とを備える加飾フィルムであって、

前記粘着剤層の、下記粘着力試験で測定される粘着力（a）と、粘着力（b）との比（ b/a ）が1.5以上であり、

前記粘着剤層の、23℃、1Hzでの動的粘弾性試験で測定したときの貯蔵弾性率（ G' ）が $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $1.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以下であり、かつ、

前記粘着剤層の、23℃、0.01Hzでの動的粘弾性試験で測定したときの損失正接（ $\tan \delta$ ）が0.5以上10.0以下である、加飾フィルム。

〔粘着力試験〕

粘着力（a）：厚さ20 μm の前記粘着剤層と、該粘着剤層の片面に厚さ50 μm の易成型ポリエチレンテレフタレートフィルムからなる、粘着力試験用の粘着シートから150mm×20mmの試験片を切り出し、前記粘着剤層面をポリカーボネート板に貼付し、23℃、50%RH環境下で30秒間放置した後に、引張試験機を用いて、剥離速度300mm/minでの180度剥離強度（N/20mm）で測定される粘着力。

粘着力（b）：前記粘着力試験用の粘着シートから150mm×20mmの試験片を切り出し、前記粘着剤層面をポリカーボネート板に貼付し、23℃、50%RH環境下で20分間放置した後に、引張試験機を用いて、剥離速度300mm/minでの180度剥離強度（N/20mm）で測定される粘着力。

[0008] 〔2〕

前記粘着力（a）が0.8 N／20 mmを超え、7.0 N／20 mm以下である、〔1〕に記載の加飾フィルム。

[0009] 〔3〕

前記粘着剤組成物が前記ポリエステル系樹脂（A）100質量部に対し、硬化剤（B）を4質量部未満含む、〔1〕または〔2〕に記載の加飾フィルム。

[0010] 〔4〕

前記ポリエステル系樹脂（A）がポリエステルエマルジョンである、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の加飾フィルム。

[0011] 〔5〕

前記ポリエステル系樹脂（A）が自己乳化可能な樹脂である、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の加飾フィルム。

[0012] 〔6〕

前記ポリエステルエマルジョンが、スルホン酸基を有するポリエステル系樹脂を水性媒体中に分散させたエマルジョン、およびカルボキシル基を有するポリエステル系樹脂を塩基性化合物で中和することにより水性媒体中に分散させたエマルジョンからなる群より選ばれる少なくとも一種のエマルジョンである、〔4〕に記載の加飾フィルム。

発明の効果

[0013] 本発明の一実施形態に係る加飾フィルムは、異物が混入した場合でも貼り付け直後には容易に剥がすことができ、長期的には粘着力の増大により被着体からの剥がれや浮きなどが生じにくく、さらに耐水性に優れる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明について具体的に説明する。

本発明において、数値範囲を表すA～Bは、特に断りのない限り、A以上B以下を意味する。

[0015] 〔加飾フィルム〕

本発明の一実施形態に係る加飾フィルムは、基材と、ポリエステル系樹脂

を含有する粘着剤組成物より形成される粘着剤層とを備える加飾フィルムであって、

前記粘着剤層の、下記粘着力試験で測定される粘着力（ a ）と、粘着力（ b ）との比（ b/a ）が1.5以上であり、

前記粘着剤層の、 23°C 、 1 Hz での動的粘弾性試験で測定したときの貯蔵弾性率（ G' ）が $1.0 \times 10^4\text{ Pa}$ 以上 $1.0 \times 10^7\text{ Pa}$ 以下であり、かつ、

前記粘着剤層の、 23°C 、 0.01 Hz での動的粘弾性試験で測定したときの損失正接（ $\tan \delta$ ）が0.5以上10.0以下である。

〔粘着力試験〕

粘着力（ a ）：厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ の前記粘着剤層と、該粘着剤層の片面に厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ の易成型ポリエチレンテレフタレートフィルムからなる、粘着力試験用の粘着シートから $150\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ の試験片を切り出し、前記粘着剤層面をポリカーボネート板に貼付し、 23°C 、 $50\% \text{ RH}$ 環境下で30秒間放置した後に、引張試験機を用いて、剥離速度 300 mm/min での 180 度剥離強度（ $\text{N}/20\text{ mm}$ ）で測定される粘着力。

粘着力（ b ）：前記粘着力試験用の粘着シートから $150\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ の試験片を切り出し、前記粘着剤層面をポリカーボネート板に貼付し、 23°C 、 $50\% \text{ RH}$ 環境下で20分間放置した後に、引張試験機を用いて、剥離速度 300 mm/min での 180 度剥離強度（ $\text{N}/20\text{ mm}$ ）で測定される粘着力。

[0016] 本発明の一実施形態に係る加飾フィルムでは、被着体に対して所定の粘着力を有する粘着剤層を用いることで、異物が混入した場合でも貼り付け直後には容易に剥がすことができ、長期的には粘着力の増大により被着体からの剥がれや浮きなどが生じにくく、耐水性に優れる。また、粘着剤層が所定の粘弾性（貯蔵弾性率および損失正接）を有することで、好適な粘着力を発揮することができる。

[0017] 本発明の一実施形態に係る加飾フィルムでは、基材が加飾の役割を果たす

ことが好ましいが、装飾層を有していてもよい。また本発明の一実施形態に係る加飾フィルムは、使用するまでの間、粘着剤層を保護する剥離フィルムを粘着剤層上に有していてもよい。

[0018] [基材]

本発明の一実施形態に係る加飾フィルムは、基材を有する。基材は、通常は、装飾対象である被着体に加飾フィルムを貼付して得られた加飾成形体における最外層を構成する。

基材は、有色であっても、無色であってもよく、透明、半透明および不透明のいずれでもよい。

[0019] 基材は、フィルム状あるいはシート状であることが好ましく、単層構造でも複数の層で構成されていてもよい。

基材の厚さは、好ましくは $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $20 \sim 500 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $50 \sim 300 \mu\text{m}$ である。

[0020] 基材としては、例えば、熱可塑性樹脂から形成された基材が挙げられる。熱可塑性樹脂は、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン（ABS）樹脂、ポリウレタン、ポリエチレン、およびポリプロピレンから選ばれる少なくとも1種からなることが好ましい。これらのなかでもポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、およびABS樹脂から選ばれる少なくとも1種からなることがより好ましく、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。上記ポリエチレンテレフタレート（PET）の場合、結晶性の通常のPETの他にA-PET、PETGと呼ばれる非晶性のものがあるが、易成型PETと呼ばれる成型性を付与したものが特に好ましい。

[0021] 基材の、JIS K 7127（1999）に準拠して測定される、 23°C 環境下におけるヤング率は、好ましくは $40\text{N}/\text{mm}^2$ 以上であり、より好ましくは $600\text{N}/\text{mm}^2$ 以上であり、さらに好ましくは $900\text{N}/\text{mm}^2$ 以上である。前記ヤング率が $40\text{N}/\text{mm}^2$ 以上であると、得られる加飾フィルム

は変形しにくいものとなるため、粘着剤層に設けられた凹凸形状が表面に現れにくくなり、外観上の問題が生じにくい。一方、前記ヤング率の上限は好ましくは 8000 N/mm^2 以下であり、より好ましくは 6500 N/mm^2 以下であり、さらに好ましくは 3000 N/mm^2 以下である。前記ヤング率が 8000 N/mm^2 以下であると、加飾フィルムの加工性が優れる。これらの上限および下限は、任意に組み合わせることができる。

[0022] 基材は、そのほか、用途に応じて、シリカ等の無機粒子、可塑剤、着色剤、紫外線吸収剤等の機能性付与物質が含まれていてもよい。また、基材表面に意匠性を付与するための模様、文字および絵柄などが印刷されていてもよく、基材内部に模様、文字および絵柄などが形成されていてもよい。

[0023] [粘着剤層]

本発明の一実施形態に係る加飾フィルムは、粘着剤層を有し、前記粘着剤層は、ポリエステル系樹脂（A）を含有する粘着剤組成物より形成される。

[0024] 粘着剤層のポリカーボネート板に対する粘着力

前記粘着剤層のポリカーボネート板に対する粘着力の測定は、以下の方法で行うことができ、その詳細は後述する実施例の通りである。

厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ の前記粘着剤層と、該粘着剤層の片面に厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ の易成型ポリエチレンテレフタレートフィルムからなる、粘着力試験用の粘着シートから $150\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ の試験片を切り出し、前記粘着剤層面をポリカーボネート板の被着体に貼付し、 23°C 、 $50\%\text{ RH}$ 環境下で30秒間放置した後に、引張試験機を用いて、剥離速度 300 mm/min で 180° 度剥離強度（ $\text{N}/20\text{ mm}$ ）を測定することにより、粘着力（a）を求めることができる。上記粘着力（a）を求める条件から上記被着体に貼付後の放置時間を変更することにより、20分後の粘着力（b）を求めることができる。さらに、同様の方法によって24時間後の粘着力も求めることができ、以下24時間後の粘着力を粘着力（c）とする。引張試験機としては、例えば、オートグラフ（島津製作所製「オートグラフAG-X」）を用いることができる。

- [0025] 前記粘着剤層において、上述した方法により測定される粘着力（a）と粘着力（b）との比（ b/a ）は1.5以上であり、好ましくは2～1000であり、より好ましくは3～100である。 b/a が1.5以上であると、粘着剤層の被着体への初期粘着力が十分に低いため、異物が混入した場合であっても貼り付け直後には被着体から容易に剥がすことができる、目的とする加飾フィルムが得られやすい傾向にある。
- [0026] 前記粘着剤層において、上述した方法により測定される粘着力（a）と粘着力（c）との比（ c/a ）は、好ましくは3.5以上であり、より好ましくは8～1000であり、さらに好ましくは9～100である。 c/a が3.5以上であると、経時での粘着力の増大により加飾フィルムの被着体からの剥がれや浮きなどが生じにくい、目的とする加飾フィルムが得られやすい傾向にある。
- [0027] 前記粘着剤層において、上述した方法により測定される30秒後の粘着力（a）は、好ましくは0.8N/20mmを超え、7.0N/20mm以下であり、より好ましくは0.9N/20mm以上6.0N/20mm以下であり、さらに好ましくは0.9N/20mm以上5.0N/20mm以下である。粘着力（a）が前記範囲内であると、粘着剤層の被着体への初期粘着力が十分に低いため、異物が混入した場合であっても貼り付け直後には加飾フィルムを容易に剥がすことができる、目的とする加飾フィルムが得られやすい傾向にある。
- [0028] 前記粘着剤層において、上述した方法により測定される20分後の粘着力（b）は、好ましくは3.0N/20mm以上15.0N/20mm以下であり、より好ましくは3.5N/20mm以上14.0N/20mm以下であり、さらに好ましくは3.5N/20mm以上13.0N/20mm以下である。
- [0029] 前記粘着剤層において、上述した方法により測定される24時間後の粘着力（c）は、好ましくは10.0N/20mm以上30.0N/20mm以下であり、より好ましくは11.0N/20mm以上20.0N/20mm

以下であり、さらに好ましくは $11.0\text{ N}/20\text{ mm}$ 以上 $18.0\text{ N}/20\text{ mm}$ 以下である。粘着力 (c) が前記範囲内であると、長期での加飾フィルムの被着体からの剥がれや浮きなどが生じにくい。

[0030] 前記粘着剤層について、ポリカーボネート板に対する粘着力に加え、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン板に対する粘着力を以下の方法により測定することができる。

[0031] 粘着剤層のアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン板に対する粘着力

前記粘着剤層のアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン板に対する粘着力の測定は、被着体をアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン板に代えること以外は上記「粘着剤層のポリカーボネート板に対する粘着力」の欄に述べた方法と同様の条件で測定することができ、その詳細は後述する実施例の通りである。この方法により測定された粘着力をそれぞれ30秒後の粘着力 (d)、20分後の粘着力 (e)、および24時間後の粘着力 (f) とする。

[0032] 前記粘着剤層において、上述した方法により測定される粘着力 (d) と粘着力 (e) との比 (e/d) は、好ましくは1.5以上であり、より好ましくは2~1000であり、さらに好ましくは3~100である。 e/d が1.5以上であると、粘着剤層の被着体への初期粘着力が十分に低いため、異物が混入した場合であっても貼り付け直後には被着体から容易に剥がすことができる、目的とする加飾フィルムが得られやすい傾向にある。

[0033] 粘着力 (d) と粘着力 (f) との比 (f/d) の好ましい範囲は、上記「粘着剤層のポリカーボネート板に対する粘着力」の欄に記載の粘着力 (a) と粘着力 (c) との比 (c/a) の好ましい範囲と同様である。

[0034] 粘着力 (d)、粘着力 (e)、および粘着力 (f) の好ましい範囲は、それぞれ上記「粘着剤層のポリカーボネート板に対する粘着力」の欄に記載の粘着力 (a)、粘着力 (b)、および粘着力 (c) の好ましい範囲と同様である。

[0035] (粘着シート)

粘着シートは、前記粘着剤層と、前記粘着剤層の片面または両面に設けられた剥離フィルムとを含み、粘着シートの調製方法の詳細は、後述する実施例の通りである。

本発明の一実施形態に係る粘着力試験用の粘着シートは、厚さ $20\mu\text{m}$ の前記粘着剤層と、該粘着剤層の片面に $50\mu\text{m}$ の易成型ポリエチレンテレフタレートフィルムからなる。

[0036] 貯蔵弾性率 (G')

前記粘着剤層は、 23°C 、 1Hz での J I S K 7244 に準拠した動的粘弾性試験で測定したときの貯蔵弾性率 (G') が $1.0 \times 10^4\text{Pa}$ 以上 $1.0 \times 10^7\text{Pa}$ 以下であり、好ましくは $5.0 \times 10^4\text{Pa}$ 以上 $5.0 \times 10^6\text{Pa}$ 以下であり、より好ましくは $1.0 \times 10^5\text{Pa}$ 以上 $9.5 \times 10^5\text{Pa}$ 以下である。貯蔵弾性率 (G') が前記範囲内であると、初期の粘着力が十分に低いため、異物が混入した場合であっても貼り付け直後には加飾フィルムを容易に剥がすことができる傾向にある。なお、貯蔵弾性率 (G') 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。

[0037] 損失正接 ($\tan \delta$)

前記粘着剤層は、 23°C 、 0.01Hz での J I S K 7244 に準拠した動的粘弾性試験で測定したときの損失正接 ($\tan \delta$) が 0.5 以上 10.0 以下であり、好ましくは 0.7 以上 7.0 以下であり、より好ましくは 1.0 以上 5.0 以下である。損失正接が前記範囲内であると、経時での粘着力が十分に大きいため、長期での被着体からの剥がれや浮きなどが生じにくい傾向にある。なお、損失正接は、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。

[0038] 前記粘着剤層の厚さは、好ましくは $3 \sim 1000\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $5 \sim 500\mu\text{m}$ である。

[0039] <ポリエステル系樹脂 (A) を含有する粘着剤組成物>

前記粘着剤層は、以下に説明するポリエステル系樹脂 (A) を含有する粘着剤組成物から形成される。粘着剤組成物は、ポリエステル系樹脂 (A) お

よび必要に応じてその他の成分を含有する組成物である。

[0040] ポリエステル系樹脂 (A)

本発明で用いられるポリエステル系樹脂 (A) は、構成原料として、多価カルボン酸類 (A 1) および多価アルコール (A 2) を含む共重合成分を共重合することにより得られるものである。なかでも、多価アルコール (A 2) が、ポリエーテルグリコール (A 2-1) およびアルキレングリコール (A 2-2) の少なくとも一方を含有することが初期の粘着力と経時での粘着力とのバランスなどの点から好ましい。

[0041] 多価カルボン酸類 (A 1)

本発明で用いられる多価カルボン酸類 (A 1) としては、二価カルボン酸類、三価以上の多価カルボン酸類があり、ポリエステル系樹脂を安定的に得られる点から二価カルボン酸類が好ましく用いられる。

[0042] 上記二価カルボン酸類としては、例えば、マロン酸類、ジメチルマロン酸類、コハク酸類、グルタル酸類、アジピン酸類、トリメチルアジピン酸類、ピメリン酸類、2, 2-ジメチルグルタル酸類、アゼライン酸類、セバシン酸類、フマル酸類、マレイン酸類、イタコン酸類、チオジプロピオン酸類、ジグリコール酸類、等の脂肪族ジカルボン酸類；

テレフタル酸類、イソフタル酸類、ベンジルマロン酸類、ジフェン酸類、4, 4'-オキシジ安息香酸類、ナフタレンジカルボン酸類、等の芳香族ジカルボン酸類；

1, 3-シクロペンタンジカルボン酸類、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸類、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸類、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸類、2, 5-ノルボルナンジカルボン酸類、アダマンタンジカルボン酸類、等の脂環族ジカルボン酸類；

等が挙げられる。

また、上記三価以上のカルボン酸類としては、例えば、トリメリット酸類、ピロメリット酸類、アダマンタントリカルボン酸類、トリメシン酸類、等が挙げられる。

これらの多価カルボン酸類（A 1）は単独でもしくは2種以上を用いることができる。

[0043] また、上記多価カルボン酸類（A 1）の中でも、凝集力を付与する点から、芳香族多価カルボン酸類（A 1-1）を用いることが好ましく、特にテレフタル酸類、イソフタル酸類が好ましく用いられる。

[0044] かかる芳香族多価カルボン酸類（A 1-1）の含有割合としては、多価カルボン酸類（A 1）全体に対して、30モル%以上であることが好ましく、より好ましくは50～90モル%であり、さらに好ましくは60～80モル%である。かかる含有割合が前記範囲内であると、経時での粘着力が十分に大きくなる傾向がある。

[0045] また、上記多価カルボン酸類（A 1）の中でも、タック感を付与する点から、脂肪族多価カルボン酸類を用いることもでき、例えば、セバシン酸類、アゼライン酸類が挙げられる。

[0046] かかる脂肪族多価カルボン酸類の含有割合としては、多価カルボン酸類（A 1）全体に対して、50モル%以下であることが好ましく、より好ましくは40モル%以下であり、さらに好ましくは30モル%以下である。かかる含有割合が前記範囲内であると、経時での粘着力が十分に大きくなる傾向がある。

[0047] 本発明においては、粘着物性などの点から、多価カルボン酸類（A 1）として、芳香族多価カルボン酸類（A 1-1）および脂肪族多価カルボン酸類を併用することもできる。芳香族多価カルボン酸類（A 1-1）および脂肪族多価カルボン酸類の含有比率（モル比）としては、芳香族多価カルボン酸類（A 1-1）／脂肪族多価カルボン酸類＝30／70～100／0であることが好ましく、より好ましくは50／50～100／0、さらに好ましくは80／20～100／0である。

[0048] なお、ポリエステル系樹脂（A）中に分岐点を増やす目的で、三価以上の多価カルボン酸類を用いることが好ましく、なかでも比較的、ゲル化が発生しにくい点でトリメリット酸類を用いることがさらに好ましい。

[0049] かかる三価以上の多価カルボン酸類の含有割合としては、粘着剤の凝集力を高めることができるなどの点で、多価カルボン酸類（A 1）全体に対して、好ましくは10モル%以下であり、より好ましくは0.1～5モル%である。かかる含有量が前記範囲内であると、ポリエステル系樹脂（A）の製造時にゲル化が生じにくい傾向がある。

[0050] 多価カルボン酸類（A 1）の含有割合は、ポリエステル系樹脂（A）全体に対して、5質量%以上であることが好ましく、より好ましくは20～60質量%であり、さらに好ましくは30～50質量%である。かかる含有割合が前記範囲内であると、初期の粘着力が十分に低い傾向がある。

[0051] 多価アルコール（A 2）

本発明で用いられる多価アルコール（A 2）としては、二価アルコール、三価以上の多価アルコールがある。

[0052] 上記二価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、2,4-ジメチル-2-エチルヘキサン-1,3-ジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール（ネオペンチルグリコール）、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-イソブチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサンジオール等の脂肪族ジオール；

1,2-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、スピログリコール、トリシクロデカンジメタノール、アダマンタンジオール、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール等の脂環族ジオール；

4,4'-チオジフェノール、4,4'-メチレンジフェノール、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、o-, m-およびp-ジヒドロキシベンゼン

、2, 5-ナフタレンジオール、p-キシレンジオールおよびそれらのエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド付加体等の芳香族ジオール；
等が挙げられる。

[0053] また、上記三価以上の多価アルコールとしては、例えば、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1, 3, 6-ヘキサントリオール、アダマンタントリオールが挙げられる。

さらに、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテルグリコール（A2-1）が挙げられる。

[0054] 上記のこれら多価アルコール（A2）は単独でもしくは2種以上を用いることができる。

[0055] 本発明においては、上記多価アルコール（A2）の中でも、初期の粘着力を低くすることができるなどの点から、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール等の脂肪族ジオールが好ましい。

[0056] さらに、上記多価アルコール（A2）の中でも、初期の粘着力を低くすることができるなどの点から、ポリエーテルグリコール（A2-1）を含むことが好ましく、なかでもポリテトラメチレンエーテルグリコールが好ましく用いられる。

[0057] 多価アルコール（A2）におけるポリエーテルグリコール（A2-1）の含有割合は、多価アルコール（A2）全体に対して10～99モル%であることが好ましく、より好ましくは30～98モル%であり、さらに好ましくは51～97モル%である。かかる含有割合が前記範囲内であると、初期の粘着力が十分に低い傾向がある。

[0058] さらに、本発明において、上記多価アルコール（A2）の中でも、重合のしやすさの点から、アルキレングリコール（A2-2）を含むことが好ましく、アルキレングリコール（A2-2）としては、例えば、エチレングリコ

ール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール（ネオペンチルグリコール）等の脂肪族ジオールが挙げられ、なかでも1, 6-ヘキサジオール、エチレングリコール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオールが好ましく用いられる。

[0059] 上記アルキレングリコール（A2-2）の含有割合の下限は、多価アルコール（A2）全体に対して、1モル%以上であることが好ましく、より好ましくは10モル%以上であり、さらに好ましくは30モル%以上であり、特に好ましくは70モル%以上である。一方、上記アルキレングリコール（A2-2）の含有割合の上限は、多価アルコール（A2）全体に対して、100モル%以下であることが好ましく、より好ましくは95モル%以下であり、さらに好ましくは90モル%以下であり、特に好ましくは85モル%以下である。これらの上限および下限は、任意に組み合わせることができる。かかる含有割合が前記範囲内であると、安定した樹脂形成が得られ易くなる傾向があり、また、経時での粘着力が十分に大きくなる傾向がある。

[0060] また、ポリエステル系樹脂（A）中に分岐点を増やす目的で三価以上の多価アルコールを用いることが好ましく、このような三価以上の多価アルコールとしては、例えば、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1, 3, 6-ヘキサントリオール、アダマンタントリオールが挙げられる。

[0061] かかる三価以上の多価アルコールの含有割合としては、多価アルコール（A2）全体に対して、20モル%以下であることが好ましく、より好ましくは0.1～10モル%であり、さらに好ましくは0.5～5.0モル%である。かかる含有割合が前記範囲内であると、ポリエステル系樹脂（A）の製造が容易となる傾向がある。

[0062] 上記多価アルコール（A2）の含有割合は、ポリエステル系樹脂（A）全体に対して、15質量%以上であることが好ましく、より好ましくは40～95質量%であり、さらに好ましくは50～80質量%である。かかる含有

割合が前記範囲内であると、十分に初期粘着力が低い傾向がある。

[0063] 多価カルボン酸類（A 1）と多価アルコール（A 2）の配合割合としては、多価カルボン酸類（A 1）1当量あたり、多価アルコール（A 2）が1～3.0当量であることが好ましく、特に好ましくは1.1～2.0当量である。多価アルコール（A 2）の配合割合が前記範囲内であると、酸価が適度な範囲となり高分子量化が容易となり、収率が良好となる傾向がある。

[0064] （ポリエステル系樹脂（A）の製造方法）

本発明で用いられるポリエステル系樹脂（A）は、上記多価カルボン酸類（A 1）と多価アルコール（A 2）とを任意に選び、これらを触媒存在下、公知の方法により重縮合反応させることにより製造される。

[0065] 重縮合反応に際しては、まずエステル化反応が行われた後、重縮合反応が行われる。

[0066] かかるエステル化反応においては、触媒が用いられ、具体的には、例えば、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート等のチタン系触媒、三酸化アンチモン等のアンチモン系触媒、二酸化ゲルマニウム等のゲルマニウム系触媒等の触媒や酢酸亜鉛、酢酸マンガン、ジブチル錫オキシサイド等の触媒を挙げることができ、これらの1種あるいは2種以上が用いられる。これらの中でも、触媒活性の高さと色相のバランスから、三酸化アンチモン、テトラブチルチタネート、二酸化ゲルマニウム、酢酸亜鉛が好ましい。

[0067] 該触媒の配合量は、全共重合成分に対して1～10,000ppmであることが好ましく、より好ましくは10～5,000ppmであり、さらに好ましくは20～3,000ppmである。かかる配合量が少なすぎると、重合反応が十分に進行しにくい傾向があり、多すぎても反応時間短縮等の利点はなく副反応が起こりやすい傾向がある。

[0068] エステル化反応時の反応温度については、200～300℃が好ましく、より好ましくは210～280℃、さらに好ましくは220～250℃である。かかる反応温度が低すぎると反応が十分に進みにくい傾向があり、高すぎると分解等の副反応が起こりやすい傾向がある。また、反応時の圧力は通

常、常圧下である。

[0069] 上記エステル化反応が行われた後、重縮合反応が行われる。

重縮合反応の反応条件としては、上記のエステル化反応で用いるものと同様の触媒をさらに同程度の量を配合し、反応温度を好ましくは220～280℃、特に好ましくは230～270℃として、反応系を徐々に減圧して最終的には5 hPa以下で反応させることが好ましい。かかる反応温度が低すぎると反応が十分に進行しにくい傾向があり、高すぎると分解等の副反応が起こりやすい傾向がある。

[0070] なお、ポリエステル系樹脂（A）の樹脂組成割合（各成分由来の構造単位割合）は、例えば、NMRにより求めることができる。

[0071] 本発明の一態様において、ポリエステル系樹脂（A）は、ポリエステルエマルジョンであることが好ましい。なお、「エマルジョン」とは、乳化剤や界面活性剤を用いることで水性媒体中に分散させた樹脂粒子を指す。

[0072] 本発明の一態様において、ポリエステル系樹脂（A）は、自己乳化可能な樹脂であることが好ましい。自己乳化可能な樹脂であれば、乳化剤や界面活性剤等を使用せずにエマルジョンを形成することができるため、耐水性に優れた加飾フィルムを得ることができる。

なお、「自己乳化可能」とは、樹脂骨格に何らかの親水性基を化学的に導入し、乳化剤や界面活性剤の添加を必要とせず、樹脂自体が乳化能を有することを意味する。

[0073] さらに、本発明の一態様において、前記ポリエステルエマルジョンは、ポリエステル系樹脂の水溶化あるいは水分散化を容易にするため、スルホン酸基を有するポリエステル系樹脂を水性媒体中に分散させたエマルジョン、およびカルボキシル基を有するポリエステル系樹脂を塩基性化合物で中和することにより水性媒体中に分散させたエマルジョンからなる群より選ばれる少なくとも一種のエマルジョンであることが好ましい。

[0074] スルホン酸基を有するポリエステル系樹脂の原料として使用されるスルホン酸基および／またはスルホン酸金属塩基を有する単量体としては、スルホ

イソフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2,7ジカルボン酸、5-(4-スルホフェノキシ)イソフタル酸、5-(スルホプロポキシ)イソフタル酸、スルホプロピルマロン酸、スルホコハク酸、2-スルホ安息香酸、3-スルホ安息香酸、5-スルホサリチル酸及びこれらカルボン酸のメチルエステル類等、あるいはこれらスルホン酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩類等が挙げられる。

[0075] スルホン酸基および／またはスルホン酸金属塩基を有する単量体の使用量は、ポリエステル系樹脂(A)全体に対して、0.1～10質量%であることが好ましく、2～6質量%であることがより好ましい。

[0076] カルボキシル基を有するポリエステル系樹脂の原料として使用されるカルボン酸基および／またはカルボン酸金属塩基を有する単量体としては、上記「多価カルボン酸類(A1)」の欄で挙げた多価カルボン酸類等、あるいはこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

[0077] カルボン酸基および／またはカルボン酸金属塩基を有する単量体の使用量は、ポリエステル系樹脂(A)全体に対して、0.1～10質量%であることが好ましく、2～6質量%であることがより好ましい。

[0078] カルボキシル基を有するポリエステル系樹脂の中和に用いられる塩基性化合物としては、特に限定されないが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基や、トリメチルアミン、ジメチルアミノエタノール、2-メチル2-アミノ-1-プロパノール、トリエチルアミン、アンモニア等の有機アミンを挙げることができる。中でも有機アミン化合物が好ましく、特にトリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチレントリアミン等の第3級アミンを用いることが好ましい。

[0079] (ポリエステル系樹脂(A)の物性)

以下、ポリエステル系樹脂(A)の物性に関して詳述する。

ポリエステル系樹脂(A)のガラス転移温度は、粘着物性などの点から好

ましくは $-100\sim 40^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは $-80\sim 20^{\circ}\text{C}$ 以下であり、さらに好ましくは $-70\sim 5^{\circ}\text{C}$ 以下である。ガラス転移温度が前記範囲内であると、ポリエステル系樹脂の安定性や水分散性が優れる。

[0080] なお、上記ポリエステル系樹脂(A)のガラス転移温度(T_g)は、JIS K 7121に準拠して測定した値であり、具体的には実施例に記載の方法にて、測定することができる。

[0081] ポリエステル系樹脂(A)の数平均分子量(M_n)は、好ましくは $1,000\sim 100,000$ であり、より好ましくは $2,000\sim 80,000$ であり、さらに好ましくは $4,000\sim 50,000$ である。数平均分子量が前記範囲内であると、ポリエステル系樹脂の水への溶解性や分散性が優れる。

[0082] ポリエステル系樹脂(A)の重量平均分子量(M_w)は、好ましくは $8,000\sim 200,000$ であり、より好ましくは $10,000\sim 180,000$ であり、さらに好ましくは $20,000\sim 150,000$ である。重量平均分子量が前記範囲内であると、ポリエステル系樹脂の水への溶解性や分散性が優れる。

[0083] なお、上記ポリエステル系樹脂(A)の数平均分子量および重量平均分子量の値は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法で測定される標準ポリスチレン分子量換算による値であり、具体的には実施例に記載の方法にて、測定することができる。

[0084] ポリエステル系樹脂(A)の水酸基価は $1\sim 50\text{mg KOH/g}$ であることが好ましく、より好ましくは $2\sim 30\text{mg KOH/g}$ であり、さらに好ましくは $3\sim 20\text{mg KOH/g}$ であり、特に好ましくは $4\sim 15\text{mg KOH/g}$ である。水酸基価が前記範囲内であると、後述する硬化剤(B)との架橋効率が良好な傾向がある。

[0085] ポリエステル系樹脂(A)の酸価は、好ましくは 10mg KOH/g 以下であり、より好ましくは 5mg KOH/g 以下であり、さらに好ましくは 3mg KOH/g 以下である。酸価が前記範囲内であると、加水分解が進行し

難く、湿熱耐久性、粘着力、耐湿熱白化性が良好な傾向があり、また粘着剤層の一方の面に金属等の層を貼り合せた場合であっても金属を腐食させることがない傾向がある。

[0086] なお、上記ポリエステル系樹脂（A）の水酸基価および酸価は、JISK 0070-1992に基づき中和滴定により求められるものである。

[0087] 硬化剤（B）

粘着剤組成物は、上述したポリエステル系樹脂（A）に加えて、硬化剤（B）を含有することができる。

硬化剤（B）としては、ポリエステル系樹脂（A）と架橋反応を起こすことができる成分であれば特に限定されない。硬化剤（B）としては、例えば、エポキシ系硬化剤、金属キレート系硬化剤、イソシアネート系硬化剤が挙げられる。

[0088] 硬化剤（B）は1種または2種以上を用いることができる。

粘着剤組成物において、硬化剤（B）の含有量は、ポリエステル系樹脂（A）100質量部に対して、好ましくは4質量部未満であり、より好ましくは0.01～3質量部であり、さらに好ましくは0.5質量部以下である。このような態様であると、粘着剤層が所期の粘弾性（貯蔵弾性率および損失正接）を有し、好適な粘着力を発揮する加飾フィルムを得ることができる。さらに、架橋構造が充分かつ適度に形成され、凝集力が高く、また粘着物性のバランスに優れ、耐久性に優れた加飾フィルムを得ることができる。

[0089] 《エポキシ系硬化剤》

エポキシ系硬化剤としては、例えば、1分子中のエポキシ基数が2以上のエポキシ化合物が挙げられ、具体的には、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、1,3-ビス（N, N-ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキサン、N, N, N', N'-テトラグリシジルー-m-キシリレンジアミン、N, N, N', N'-テトラグリシジルアミノフェニルメタン、トリグリシジルイソシアヌレート、m-

N, N-ジグリシジルアミノフェニルグリシジルエーテル、N, N-ジグリシジルトルイジン、N, N-ジグリシジルアニリンが挙げられる。前記エポキシ化合物における1分子中のエポキシ基数は、例えば2~10である。

エポキシ系硬化剤は1種または2種以上を用いることができる。

[0090] 《金属キレート系硬化剤》

金属キレート系硬化剤としては、例えば、アルミニウム、鉄、銅、亜鉛、スズ、チタン、ニッケル、アンチモン、マグネシウム、バナジウム、クロム、ジルコニウム等の多価金属に、アルコキシド、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル等の成分が配位した化合物が挙げられる。これらの中でも、アルミニウムキレート化合物が好ましい。具体的には、アルミニウムイソプロピレート、アルミニウムセカンダリーブチレート、アルミニウムエチルアセトアセテート・ジイソプロピレート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスアセチルアセトネートが挙げられる。

金属キレート系硬化剤は1種または2種以上を用いることができる。

[0091] 《イソシアネート系硬化剤》

イソシアネート系硬化剤としては、例えば、1分子中のイソシアネート基数が2以上のイソシアネート化合物が挙げられる。

[0092] 1分子中のイソシアネート基数が2のジイソシアネート化合物としては、例えば、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネートが挙げられる。1分子中のイソシアネート基数が3以上のイソシアネート化合物としては、例えば、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネートが挙げられる。また、イソシアネート化合物としては、例えば、イソシアネート基数が2または3以上の上記イソシアネート化合物の、多量体（例えば2量体または3量体、ビウレット体、イソシアヌレート体）、誘導体（例えば、多価アルコールと2分子以上のジイソシアネート化合物との付加反応生成物）、重合物が挙げられる。

イソシアネート系硬化剤は1種または2種以上を用いることができる。

[0093] 可塑剤 (C)

粘着剤組成物は、上述したポリエステル系樹脂（A）に加えて、可塑剤（C）を含有することができる。

[0094] 可塑剤（C）としては、例えば、芳香族系多価カルボン酸のアルキルエステルや、脂肪族系多価カルボン酸のアルキルエステル等が挙げられ、芳香族系多価カルボン酸のアルキルエステルが好ましい。

[0095] 可塑剤（C）は、1種または2種以上を用いることができる。

かかる可塑剤（C）の含有量は、前記ポリエステル系樹脂（A）100質量部に対して、2～40質量部であることが好ましく、より好ましくは3～30質量部であり、さらに好ましくは4～25質量部である。かかる含有量が、多すぎると可塑剤のブリードアウトによる粘着力の低下を招く傾向があり、少なすぎるとなじみ性の低下により粘着力が低下する傾向がある。

[0096] 添加剤

粘着剤組成物は、上記成分のほか、本発明の効果を損なわない範囲で、上記ポリエステル系樹脂（A）以外の樹脂成分、帯電防止剤、シランカップリング剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、消泡剤、充填剤、安定剤、軟化剤、粘着付与剤、および濡れ性調整剤から選択される少なくとも1種を含有してもよい。

[0097] 有機溶媒

粘着剤組成物は、その塗布性を調整するため、有機溶媒を含有することが好ましい。

有機溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等の脂環式炭化水素；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソール、フェニルエチルエーテル、ジフェニルエーテル等のエーテル；クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、

プロピオン酸メチル等のエステル；アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン；N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセタミド、N－メチルピロリドン等のアミド；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル；ジメチルスルホキシド、スルホラン等のスルホキシドが挙げられる。

[0098] 有機溶媒は1種または2種以上用いることができる。

粘着剤組成物において、有機溶媒の含有割合は、好ましくは0～90質量％であり、より好ましくは10～80質量％である。

[0099] (粘着剤組成物の製造方法)

粘着剤組成物は、上述の各成分を、公知の方法により逐次または同時に混合することにより製造することができる。

すなわち粘着剤組成物は、ポリエステル系樹脂(A)と、必要に応じ硬化剤(B)、可塑剤(C)、添加剤、有機溶媒等の他の成分とを、従来公知の方法により混合することで調製することができる。一実施態様では、例えば、ポリエステル系樹脂(A)を合成する際に得られた、当該ポリマーと有機溶媒とを含むポリマー溶液に、必要に応じて硬化剤(B)、可塑剤(C)、添加剤等を配合することが挙げられる。

[0100] <剥離フィルム>

本発明の一実施形態に係る加飾フィルムは、必要に応じて、粘着剤層上に剥離フィルムを有していてもよい。剥離フィルムは、加飾フィルムを実際に使用するまでの間、粘着剤層の表面を保護するものであり、加飾フィルムの使用時に剥離除去される。剥離フィルムとしては、粘着剤層からの剥離が容易に行なえるフィルムであれば特に限定されず、樹脂フィルムが挙げられ、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステルのフィルム；ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン－酢酸ビニル共重合体等のポリオレフィンのフィルムが挙げられる。剥離フィルムの少なくとも片面は、シリコーン系、フッ素系、長鎖アルキル系または脂肪酸アミド系等の剥離処理剤により、易剥離処理が施されていてもよい。

[0101] 剥離フィルムの厚さは、好ましくは10～500 μ mであり、より好ましくは25～200 μ mである。

[0102] <装飾層>

本発明の一実施形態に係る加飾フィルムは、基材と粘着剤層との間あるいは基材上に、装飾層をさらに有することができる。装飾層は、加飾フィルムに意匠性を付与するために設けられる層であり、模様、文字および絵柄などを表現する層である。

[0103] <加飾フィルムの製造方法>

本発明の一実施形態に係る加飾フィルムの製造には、基材と粘着剤層を有する加飾フィルムを形成し得る方法を特に制限なく採用することができる。例えば、粘着剤組成物を、基材上に塗布・乾燥して粘着剤層を形成する方法；該方法により得られた加飾フィルムの粘着剤層上に必要に応じてさらに剥離フィルムを貼り合わせる方法；粘着剤組成物を剥離フィルムに塗布し乾燥して粘着剤層を形成し、得られた粘着剤層における剥離フィルムとは接しない露出した面と基材とを貼り合わせ、養生して形成する方法；が挙げられる。

[0104] 粘着剤層は、上述した粘着剤組成物を、基材上または剥離フィルム上に塗布し、乾燥することにより得ることができる。乾燥条件は、組成物中に含まれる有機溶媒の種類や、粘着剤層の厚さ等によっても異なるが、通常は乾燥温度が50～150℃であり、乾燥時間が1～10分間である。

[0105] 粘着剤組成物の塗布方法としては、例えば、スピンコート法、ナイフコート法、ロールコート法、バーコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法が挙げられる。

[0106] 養生の条件は、例えば以下のとおりである。好ましくは1日以上、より好ましくは2～10日間、好ましくは5～60℃、より好ましくは15～50℃、好ましくは30～70%RH、より好ましくは40～70%RHの環境下で、養生する。この養生条件で架橋を行うと、ポリエステル系樹脂（A）と硬化剤（B）とからなる架橋体（ネットワークポリマー）を効率良く形成

することができる。

[0107] <用途・加飾成形体>

本発明の一実施形態に係る加飾フィルムを有する加飾成形体は、被着体である成形体の表面の少なくとも一部に、本発明の一実施形態に係る加飾フィルムを貼付したものである。

[0108] 本発明の一実施形態に係る加飾フィルムの被着体としては、立体形状を有する物品などの成形体が挙げられ、3次元曲面を有する物品が好ましい。具体的には、車両の車体、車両内装材、建材、化粧板が挙げられる。なお、「車両」としては、例えば、乗用車、バス、トラック等の4輪車；オートバイ、スクーター、原動機付自転車等の二輪車；電車が挙げられる。

[0109] 被着体を形成する材料としては、特に制限されず、金属材料；木材；ABS樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂等のプラスチックが挙げられ、その表面に塗装が施されていてもよい。

[0110] 加飾フィルムを被着体である成形体に貼付する方法としては、例えば、手作業による貼り付け、真空成形法、圧空成形法、真空圧空成形法、熱高压成形法が挙げられる。これらの中でも、真空圧空成形法が好ましい。

[0111] 加飾成形体は、成形体（前述した被着体）と、前記成形体の表面に配置された、前記加飾フィルムから剥離フィルムを除去してなる粘着剤層付き基材とを有する。より具体的には、前記加飾成形体は、成形体、粘着剤層、必要に応じて装飾層、および基材をこの順に有する。

実施例

[0112] 以下、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。以下の実施例等の記載において、特に言及しない限り、「部」は「質量部」を示す。

[0113] 以下の各種物性値は、下記の方法により測定した値である。

[数平均分子量（ M_n ）]

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により、下記条件

で標準ポリスチレン換算による数平均分子量 (M_n) を求めた。

・測定装置：HLC-8220GPC（東ソー製）

・GPCカラム構成：以下の5連カラム（すべて東ソー製）

(1) TSK-GEL HXL-H（ガードカラム）

(2) TSK-GEL G7000HXL

(3) TSK-GEL GMHXL

(4) TSK-GEL GMHXL

(5) TSK-GEL G2500HXL

・サンプル濃度：1.0 mg / cm^3 となるように、テトラヒドロフランで希釈

・移動相溶媒：テトラヒドロフラン

・流量：1.0 cm^3 / 分

・カラム温度：40℃

[0114] [ガラス転移温度 (T_g)]

JIS K 7121 に準拠し、示差走査熱量計（ティー・エイ・インストルメント・ジャパン（株）製、製品名「DSC Q2000」）を用いて、昇温速度 20℃ / 分にて測定した。

[0115] [酸価、水酸基価]

JIS K 0070-1992 に準拠して測定した。

[0116] <ポリエステル系樹脂>

粘着剤層を構成するポリエステル系樹脂として、下記表 1 に示す市販品および合成品を使用した。表 1 に各ポリエステル系樹脂の物性を示す。

[0117]

[表1]

ポリエステル系樹脂		Mn	Tg	水酸基価	酸価
			[°C]	[KOHmg/g]	[KOHmg/g]
バイロナール	MD-1480	15,000	20	6	3
バイロナール	MD-1335	8,000	4	13	<3
バイロン	550	28,000	-15	4	<2
ポリエステルA		9,000	1	7.8	0.1
ポリエステルB		-	14	-	1.2

[0118] ポリエステルA：特開2022-153321号公報[0134]に記載のポリエステル系樹脂(A-1)

ポリエステルB：特開2022-111238号公報[0129]に記載のポリエステル系樹脂(A-3)

[0119] <粘着剤組成物の調製>

以下に示す配合1-10において、粘着剤組成物の調製を行い、その配合比を表2に示す。なお、得られた組成物の形態として、エマルジョンと溶剤型とに分けて記載している。

[0120] [配合1-2]

配合1では、ポリエステル系樹脂「バイロナール MD-1480（東洋紡製）」（固形分濃度25%、固形分として100質量部）に対して、可塑剤としてフタル酸ジエチル（DEP）を25質量部、アルミニウムキレート硬化剤「M-12AT（綜研化学製）」を2質量部添加し、攪拌、混合することにより、粘着剤組成物（I）を得た。配合2では、アルミニウムキレート硬化剤を添加しないこと以外は配合1と同様の方法により、粘着剤組成物（II）を得た。

[0121] [配合3]

ポリエステル系樹脂「バイロナール MD-1335（東洋紡製）」（固形分濃度30%、イソプロピルアルコール（IPA）30質量%含有）を使用し、粘着剤組成物（III）を得た。

[0122] [配合 4－5]

ポリエステル系樹脂「バイロン 550（東洋紡製）」（固形分濃度 100%）をメチルエチルケトンで希釈したもの（固形分として 100 質量部）に対して、各成分を表 2 に示す配合量で添加することにより、粘着剤組成物（I V）および（V）を得た。

[0123] [配合 6－7]

配合 6 では、表 1 に記載のポリエステル A（固形分濃度 50%、固形分として 100 質量部）に対して、各成分を表 2 に示す配合量で添加することにより、粘着剤組成物（V I）を得た。配合 7 では、表 1 に記載のポリエステル B を用いたこと以外は配合 6 と同様の方法により、粘着剤組成物（V I I）を得た。

[0124] [配合 8－10]

配合 8 では、アクリル樹脂「E O 3 H（綜研化学製）」（固形分として 100 質量部）を使用し、粘着剤組成物（V I I I）を得た。配合 9 および 10 では、それぞれアクリル樹脂「1604 N（綜研化学製）」、および「2094（綜研化学製）」を用い、各々のアクリル樹脂（固形分として 100 質量部）に対して、各成分を表 2 に示す配合量で添加することにより、粘着剤組成物（I X）および（X）を得た。

[0125]

[表2]

配合		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ポリエステル系 樹脂 (A)	バイロナールMD-1480	100	100								
	バイロナールMD-1355			100							
	バイロン550				100	100					
	ポリエステルA					100					
	ポリエステルB						100				
アクリル樹脂	E03H								100		
	1604N									100	
	2094										100
	M-12AT	2									
硬化剤 (B)	L-45E					1.7	4	4		1.6	
	E-AX										0.054
可塑剤 (C)	DEP	25	25								
組成物形態		エマルジョン	エマルジョン	エマルジョン	溶剤	溶剤	溶剤	溶剤	エマルジョン	溶剤	溶剤

[0126] [実施例 1]

＜加飾フィルムの作製＞

剥離処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム（剥離フィルム）上に、ドクターブレードを用いて脱泡後の粘着剤組成物（I）を塗布し、80℃で5分間乾燥して、乾燥膜厚20μmの塗膜を有するシートを得た。当該シートの塗膜面に、厚さ50μmの易成型ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム「FT50」（帝人製）を貼り合わせ、23℃／50%RHの条件で24時間静置して熟成させて、剥離フィルムと厚さ20μmの粘着剤層と易成型PETフィルムとを有する加飾フィルムを得た。

[0127] ＜物性の評価＞

加飾フィルムの物性を以下の通り評価した。評価結果を表3に示す。

[粘弾性試料の作製]

粘弾性の評価用に用いた粘着剤層は、以下の手順で作製した。まず、剥離フィルム上に形成された厚さ25μmの粘着剤層に、23℃／50%RH環境下で、別の剥離フィルム上の厚さ25μmの粘着剤層を積層させ、50℃／5atmのオートクレーブで20分間処理して、50μmの粘着剤層を得た。一方の剥離フィルムを剥離し、さらに別の剥離フィルム上の厚さ25μmの粘着剤層を積層させるという操作を同様に繰り返し、合計厚さ1.0mmの粘弾性試料を作製した。

[0128] [貯蔵弾性率（G'）]

上述の厚さ1.0mmの粘弾性試料について、Anton Paar製「Physica MCR300」を用いて、JIS K7244に準拠した動的粘弾性測定法（温度範囲-40～180℃、昇温速度3.67℃／分、周波数1Hzの条件）により粘弾性スペクトルを測定し、温度23℃における貯蔵弾性率（G'）を測定した。

[0129] [損失正接（tanδ）]

上述の厚さ1.0mmの粘弾性試料について、Anton Paar製「Physica MCR300」を用いて、JIS K7244に準拠した動的

粘弾性測定法（温度範囲－40～180℃、昇温速度3.67℃/分、周波数0.01Hzの条件）により粘弾性スペクトルを測定し、温度23℃における損失正接（ $\tan \delta$ ）を測定した。

[0130] [粘着力（N/20mm）対ポリカーボネート（PC）]

厚さ50μmの易成型ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に、ドクターブレードを用いて脱泡後の粘着剤組成物（I）を塗布し、80℃で3分間乾燥して、乾燥膜厚20μmの粘着剤層を形成し、粘着力試験用の粘着シートを作製した。その後、該粘着シートから150mm×20mmの試験片を切り出し、前記粘着剤層面をポリカーボネート板の被着体に貼付し、23℃、50%RH環境下で30秒間放置した後に、オートグラフを用いて、剥離速度300mm/minで180度剥離強度（N/20mm）を測定することにより、粘着力（a）を求めた。20分後の粘着力（b）、および24時間後の粘着力（c）についても、被着体に貼付後の放置時間を変更したこと以外は粘着力（a）を求めるときと同様の条件により求めた。粘着力の測定には、オートグラフ（島津製作所製「オートグラフAG-X」）を用いた。

[0131] [粘着力（N/20mm）対アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン（ABS）]

被着体をABSに変更したこと以外は上記の[粘着力（N/20mm）対ポリカーボネート（PC）]に記載の方法と同様の方法により、30秒後の粘着力（d）、20分後の粘着力（e）、および24時間後の粘着力（f）を求めた。

[0132] [耐水性]

上記[粘着力（N/20mm）対ポリカーボネート（PC）]に記載の方法により得られた易成型PETフィルム付き粘着シートを、常温下で水中に浸漬して24時間経過後の外観の変化を目視で評価した。

○・・・透明

△・・・半透明

× . . . 白濁

[0133] [実施例 2 ～ 5、比較例 1 ～ 5]

粘着剤組成物 (I) の代わりに、上記配合 2 ～ 5、および配合 6 ～ 10 に
応じて調製した、粘着剤組成物 (II) ～ (V)、および粘着剤組成物 (VI)
～ (X) を用いたこと以外は実施例 1 と同様の方法により、実施例 2 ～
5、および比較例 1 ～ 5 の加飾フィルムを作製した。また、各々の加飾フ
ィルムについて、実施例 1 中の＜物性の評価＞の欄に記載の方法と同様の条件
で物性を評価した。評価結果を表 3 に示す。

[0134]

[表3]

加飾フィルム		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
		配合 1	配合 2	配合 3	配合 4	配合 5	配合 6	配合 7	配合 8	配合 9	配合 10
粘着剤層の厚さ (μm)		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
貯蔵弾性率(G') (23°C、1.0Hz)[Pa]		7.2×10 ⁵	5.6×10 ⁵	1.4×10 ⁵	7.6×10 ⁵	8.9×10 ⁵	5.2×10 ⁶	7.1×10 ⁶	8.3×10 ⁴	9.4×10 ⁴	2.6×10 ⁵
損失正接(tanδ) (23°C、0.01Hz)	a (0.5min)	1.3	2.1	1.2	1.5	0.7	0.4	0.2	0.5	0.4	0.4
	b (20min)	1.3	4.2	1.9	1.4	0.9	0.4	0.2	8.0	10.0	10.7
	c (24h)	7.3	9.8	13.2	8.0	7.7	10.4	6.2	6.0	11.6	11.8
粘着力 (N/20mm) 対PC	b/a	14.0	16.0	17.8	11.9	11.0	16.0	14.4	6.4	13.7	14.3
	c/a	5.6	2.3	6.9	5.7	8.6	26.0	31.0	0.8	1.2	1.1
		10.8	3.8	9.4	8.5	12.2	40.0	72.0	0.8	1.4	1.3
粘着力の比 (N/20mm) 対ABS	d (0.5min)	0.9	1.1	1.4	1.2	1.3	0.4	0.2	6.4	6.6	4.5
	e (20min)	4.9	5.0	4.4	3.5	4.0	5.6	4.4	7.7	8.3	6.5
	f (24h)	12.3	13.9	14.1	11.4	11.0	14.8	13.0	8.1	10.6	11.4
粘着力の比	e/d	5.4	4.5	3.1	2.9	3.1	14.0	22.0	1.2	1.3	1.4
	f/d	13.7	12.6	10.1	9.5	8.5	37.0	65.0	1.3	1.6	2.5
耐水性		○	△	○	○	○	○	○	×	○	○

[0135] アクリル樹脂

E O 3 H (綜研化学製)

1 6 0 4 N (綜研化学製)

2 0 9 4 (綜研化学製)

硬化剤

M - 1 2 A T : アルミニウムキレート硬化剤 (綜研化学製)

L - 4 5 : イソシアネート系硬化剤 (綜研化学製)

E - A X : エポキシ系硬化剤 (綜研化学製)

請求の範囲

[請求項1] 基材と、ポリエステル系樹脂（A）を含有する粘着剤組成物より形成される粘着剤層とを備える加飾フィルムであって、

前記粘着剤層の、下記粘着力試験で測定される粘着力（a）と、粘着力（b）との比（ b/a ）が1.5以上であり、

前記粘着剤層の、23℃、1Hzでの動的粘弾性試験で測定したときの貯蔵弾性率（ G' ）が $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $1.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以下であり、かつ、

前記粘着剤層の、23℃、0.01Hzでの動的粘弾性試験で測定したときの損失正接（ $\tan \delta$ ）が0.5以上10.0以下である、加飾フィルム。

〔粘着力試験〕

粘着力（a）：厚さ20 μm の前記粘着剤層と、該粘着剤層の片面に厚さ50 μm の易成型ポリエチレンテレフタレートフィルムからなる、粘着力試験用の粘着シートから150mm $\times$ 20mmの試験片を切り出し、前記粘着剤層面をポリカーボネート板に貼付し、23℃、50%RH環境下で30秒間放置した後に、引張試験機を用いて、剥離速度300mm/minでの180度剥離強度（N/20mm）で測定される粘着力。

粘着力（b）：前記粘着力試験用の粘着シートから150mm $\times$ 20mmの試験片を切り出し、前記粘着剤層面をポリカーボネート板に貼付し、23℃、50%RH環境下で20分間放置した後に、引張試験機を用いて、剥離速度300mm/minでの180度剥離強度（N/20mm）で測定される粘着力。

[請求項2] 前記粘着力（a）が0.8N/20mmを超え、7.0N/20mm以下である、請求項1に記載の加飾フィルム。

[請求項3] 前記粘着剤組成物が前記ポリエステル系樹脂（A）100質量部に対し、硬化剤（B）を4質量部未満含む、請求項1または請求項2に

記載の加飾フィルム。

[請求項4] 前記ポリエステル系樹脂（A）がポリエステルエマルジョンである、請求項1または請求項2に記載の加飾フィルム。

[請求項5] 前記ポリエステル系樹脂（A）が自己乳化可能な樹脂である、請求項1または請求項2に記載の加飾フィルム。

[請求項6] 前記ポリエステルエマルジョンが、スルホン酸基を有するポリエステル系樹脂を水性媒体中に分散させたエマルジョン、およびカルボキシル基を有するポリエステル系樹脂を塩基性化合物で中和することにより水性媒体中に分散させたエマルジョンからなる群より選ばれる少なくとも一種のエマルジョンである、請求項4に記載の加飾フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/000144

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C09J 7/38**(2018.01)i; **C09J 167/00**(2006.01)i

FI: C09J7/38; C09J167/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J7/38; C09J167/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-189580 A (KURAMOTO SANGYO KK) 02 September 2010 (2010-09-02) claims 1, 5, 12, examples, comparative examples, paragraphs [0009], [0088], table 1	1-3
A	entire text	4-6
A	JP 2012-111043 A (SUMIKA BAYER URETHANE K.K.) 14 June 2012 (2012-06-14) entire text	1-6
A	JP 2019-59892 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 18 April 2019 (2019-04-18) entire text	1-6
A	JP 2009-221388 A (NICHIEI KAKO KK) 01 October 2009 (2009-10-01) entire text	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“D” document cited by the applicant in the international application
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 March 2024

Date of mailing of the international search report

26 March 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/000144

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2010-189580	A	02 September 2010	(Family: none)	
JP	2012-111043	A	14 June 2012	US 2013/0236719	A1
				WO 2012/065966	A1
				EP 2640581	A1
				CN 103221229	A
				KR 10-2013-0118889	A
JP	2019-59892	A	18 April 2019	(Family: none)	
JP	2009-221388	A	01 October 2009	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
C09J 7/38(2018.01)i; C09J 167/00(2006.01)i
FI: C09J7/38; C09J167/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
C09J7/38; C09J167/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
日本国実用新案公報 1922 - 1996年
日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年
日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年
日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2010-189580 A（株式会社倉本産業）02.09.2010（2010 - 09 - 02）	1-3
A	請求項1、5、12、実施例、比較例、[0009]、[0088]、表1 全文	4-6
A	JP 2012-111043 A（住化バイエルウレタン株式会社）14.06.2012（2012 - 06 - 14） 全文	1-6
A	JP 2019-59892 A（日本合成化学工業株式会社）18.04.2019（2019 - 04 - 18） 全文	1-6
A	JP 2009-221388 A（日栄化工株式会社）01.10.2009（2009 - 10 - 01） 全文	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
12. 03. 2024

国際調査報告の発送日
26. 03. 2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）
井上 明子 4Z 3230
電話番号 03-3581-1101 内線 3480

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/000144

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2010-189580	A	02.09.2010	(ファミリーなし)	
JP	2012-111043	A	14.06.2012	US 2013/0236719	A1
				WO 2012/065966	A1
				EP 2640581	A1
				CN 103221229	A
				KR 10-2013-0118889	A
JP	2019-59892	A	18.04.2019	(ファミリーなし)	
JP	2009-221388	A	01.10.2009	(ファミリーなし)	