

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6574109号
(P6574109)

(45) 発行日 令和1年9月11日(2019.9.11)

(24) 登録日 令和1年8月23日(2019.8.23)

(51) Int. Cl.	F I	
C 0 9 J 7/38 (2018.01)	C 0 9 J 7/38	
C 0 9 J 7/24 (2018.01)	C 0 9 J 7/24	
C 0 9 J 133/14 (2006.01)	C 0 9 J 133/14	
B 3 2 B 15/08 (2006.01)	B 3 2 B 15/08	H
B 3 2 B 15/082 (2006.01)	B 3 2 B 15/082	Z

請求項の数 4 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2015-125789 (P2015-125789)	(73) 特許権者	505005049
(22) 出願日	平成27年6月23日 (2015.6.23)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公開番号	特開2017-8222 (P2017-8222A)		ズ カンパニー
(43) 公開日	平成29年1月12日 (2017.1.12)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
審査請求日	平成30年5月22日 (2018.5.22)		-3427, セント ポール, ポスト オ
			フィス ボックス 33427, スリーエ
			ム センター
		(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100128495
			弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 装飾フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1面及び前記第1面の反対側の第2面を有する可視光領域で透明なフィルム層と、前記第2面上に配置された可視光領域で透明な感圧接着層とを含む、金属基材への接着に適合した装飾フィルムであって、

前記フィルム層は、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤、及びベンゾフェノン系紫外線吸収剤からなる群より選択される少なくとも1つの紫外線吸収剤を含み、前記フィルム層の波長280nm~380nmにおける平均透過率は1.5%以下であり、

前記感圧接着層は、前記金属基材から生じる金属イオンと金属錯体を形成しうるアミノ基を有する(メタ)アクリル系ポリマーを含む、前記フィルム層がアクリル樹脂フィルムを含む、装飾フィルム。

【請求項2】

前記金属基材がステンレス鋼又は鉄を含み、前記金属基材から生じる金属イオンが鉄イオンである、請求項1に記載の装飾フィルム。

【請求項3】

前記フィルム層が、前記フィルム層100質量部に対して前記紫外線吸収剤を2.5質量部以上含む、請求項1又は2のいずれかに記載の装飾フィルム。

【請求項4】

前記感圧接着層が、カルボキシル基含有粘着性(メタ)アクリル系ポリマーを含む、請

求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の装飾フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、ステンレス鋼、鉄などを含む金属基材への接着に適した透明装飾フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

車両、建築物、交通標識、看板、包装材料などにおいて、フィルム基材に感圧接着層が設けられた装飾フィルム又はシートが使用されている。例えば、透明装飾フィルムは、屋外及び屋内のマーキング用途、例えばガラス装飾、バックライト看板、プラスチック着色などにおける塗装代替手段として有用である。

10

【0003】

屋外マーキング用途において、透明装飾フィルムを金属基材、特にステンレス鋼又は鉄を含む金属基材に対して適用すると、装飾フィルムに含まれる接着剤が経時で劣化する場合がある。このような接着剤の劣化は、日光への暴露（特に紫外線暴露）、蓄熱性の高い金属基材から提供される継続的な高温環境、金属基材から放出された金属イオンの触媒作用による接着剤成分（ポリマー）の解重合、ポリマー自体に含まれる酸性基などが主な要因であると考えられている。

【0004】

20

接着剤の劣化は、接着剤の凝集破壊、フィルム収縮、接着剤の変色（褐変）、エステル臭などの臭気の発生として観察される。通常、接着剤の劣化は非常にゆっくり進行する。しかし、着色装飾フィルムと異なり、透明装飾フィルムでは、透明フィルム基材を透過した日光が接着剤及びその下の金属基材に直接入射するため、金属基材に含まれる金属のイオン化が促進されやすい。そして、金属イオンによるポリマーの解重合は触媒的に進行するため、金属基材から金属イオンが少量でも一旦放出されると接着剤は急速に劣化する。

【0005】

特許文献 1（特開平 9 - 001722 号公報）は、「ステンレス鋼の表面に、非塩素系樹脂フィルムと感圧接着剤層からなる粘着フィルムを貼着した上に、塩化ビニル樹脂フィルムと感圧接着剤層からなる装飾フィルムを積層することを特徴とするマーキングフィルムの施工方法」を記載している。

30

【0006】

特許文献 2（特開平 10 - 204389 号公報）は、「塩化ビニル樹脂 100 重量部と、分子内に紫外線吸収性基を有するビニルモノマーの（共）重合体であり、且つ、重量平均分子量が 5000 ~ 20000 である紫外線吸収性樹脂 0.5 ~ 6 重量部とからなる塩化ビニル樹脂シートの片面に粘着剤層が積層されていることを特徴とする対ステンレス用塩化ビニル樹脂粘着テープ」を記載している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

40

【特許文献 1】特開平 9 - 001722 号公報

【特許文献 2】特開平 10 - 204389 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

透明装飾フィルムを金属基材に適用した場合の接着剤の劣化に対しては、特許文献 1 及び特許文献 2 で解決方法が提案され、短期的な効果が開示されているものの、屋外で非常に長期間、例えば 3 年以上又は 5 年以上にわたって装飾性を失わずに装飾フィルムを金属基材に接着させた状態を維持することは非常に困難であった。

【0009】

50

本開示は、屋外用途において、金属基材、特にステンレス鋼又は鉄を含む金属基材に対して長期間安定した接着力を発揮することが可能な透明装飾フィルムを提供する。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本開示の一実施態様によれば、第1面及び前記第1面に対向する第2面を有する可視光領域で透明なフィルム層と、前記第2面上に配置された可視光領域で透明な感圧接着層とを含む、金属基材への接着に適合した装飾フィルムであって、前記フィルム層は、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤、及びベンゾフェノン系紫外線吸収剤からなる群より選択される少なくとも1つの紫外線吸収剤を含み、前記フィルム層の波長280nm～380nmにおける平均透過率は1.5%以下であり、前記感圧接着層は、前記金属基材から生じる金属イオンと金属錯体を形成しうるアミノ基を有する(メタ)アクリル系ポリマーを含む、装飾フィルムが提供される。

10

【発明の効果】

【0011】

本開示の装飾フィルムは、屋外用途において、金属基材、特にステンレス鋼又は鉄を含む金属基材に対して長期間安定した接着力を発揮する。そのため、屋外で使用される車両、建築物、交通標識、看板などの物品に長期間にわたって優れた装飾性を付与することができる。

【0012】

なお、上述の記載は、本発明の全ての実施態様及び本発明に関する全ての利点を開示したものとみなしてはならない。

20

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本開示の一実施態様の装飾フィルムの概略断面図である。

【図2】本開示の別の実施態様の装飾フィルムの概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の代表的な実施態様を例示する目的で、図面を参照しながらより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施態様に限定されない。図面の参照番号について、異なる図面において類似する番号が付された要素は、類似又は対応する要素であることを示す。

30

【0015】

本開示において「フィルム」には「シート」と呼ばれる物品も包含される。

【0016】

本開示において「(メタ)アクリル」とはアクリル又はメタクリルを意味し、「(メタ)アクリレート」とはアクリレート又はメタクリレートを意味する。

【0017】

本開示において「感圧接着」とは、使用温度範囲で、例えば0℃以上、50℃以下の範囲で初期粘着性(タック)を有し、軽い圧力で様々な表面に接着し、相変化(液体から固体へ)を呈さない材料又は組成物の特性を意味する。

【0018】

40

本開示において「透明」とは、可視光領域(400nm～800nm)において、装飾フィルムが、光の平均透過率が約60%以上、好ましくは約80%以上、より好ましくは約90%以上である領域を有することを意味する。装飾フィルムの全体が透明であってもよく、一部又は複数の部分が透明であってもよい。

【0019】

本開示の一実施態様の装飾フィルムは、第1面及び第1面に対向する第2面を有する可視光領域で透明なフィルム層と、第2面上に配置された可視光領域で透明な感圧接着層とを含み、金属基材への接着に適合している。フィルム層はベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤、及びベンゾフェノン系紫外線吸収剤からなる群より選択される少なくとも1つの紫外線吸収剤を含み、フィルム層の波長2

50

80 nm ~ 380 nmにおける平均透過率は1.5%以下である。感圧接着層は、金属基材から生じる金属イオンと金属錯体を形成しうるアミノ基を有する(メタ)アクリル系ポリマーを含む。

【0020】

装飾フィルムを適用する金属基材に特に限定はないが、例えばステンレス鋼、鉄、銅、溶融亜鉛メッキ鋼などが例示できる。これらの金属基材から生じる金属イオンは、鉄イオン、銅イオン、亜鉛イオンなどである。いくつかの実施態様では、金属基材はステンレス鋼又は鉄を含み、金属基材から生じる金属イオンは鉄イオンである。本開示の装飾フィルムは、従来の透明装飾フィルムを長期間接着することが難しかったステンレス鋼又は鉄を含む金属基材に対しても好適に適用することができる。

10

【0021】

図1に、本開示の一実施態様による装飾フィルム10の概略断面図を示す。装飾フィルム10は、第1面(図1中、上面)及び第1面に対向する第2面(図1中、下面)を有する可視光領域で透明なフィルム層12と、フィルム層12の第2面上に配置された可視光領域で透明な感圧接着層14とを含む。図1では、任意の構成要素として、感圧接着層14の上にライナー16が配置されている。図1に示すようにフィルム層12と感圧接着層14とは直接結合していてもよく、接合層を介して結合していてもよい。フィルム層12と感圧接着層14の間に他の層、例えば印刷層、金属層などの装飾層、バルク層などが存在してもよい。フィルム層の上に他の層、例えば印刷層、金属層などの装飾層、バルク層、表面保護層、クリア層などが積層されていてもよい。フィルム層12は、感圧接着層14との結合面にプライマー処理、コロナ処理などの表面処理を有してもよい。

20

【0022】

図1に示すように、装飾フィルムは、フィルム層とは反対側の感圧接着層の表面にライナーを有していてもよい。ライナーとして、例えば、紙；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、酢酸セルロースなどのプラスチック材料；このようなプラスチック材料で被覆された紙などを挙げることができる。これらのライナーは、シリコンなどにより剥離処理した表面を有してもよい。ライナーの厚さは、一般に、約5 µm以上、約15 µm以上又は約25 µm以上、約300 µm以下、約200 µm以下又は約150 µm以下である。

【0023】

フィルム層として、可視光領域で透明な樹脂フィルムを使用することができる。例えば、フィルム層は、ポリウレタン、アクリル樹脂、アクリル-ウレタン樹脂、ポリエステル、ポリオレフィン、塩化ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル樹脂、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル-アミドなどの樹脂フィルム又はこれらの積層体を含んでもよい。

30

【0024】

耐候性に優れていることから、フィルム層はアクリル樹脂フィルムを含むことが有利である。一実施態様のアクリル樹脂フィルムは、カルボキシル基含有(メタ)アクリル系ポリマー及びアミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーのポリマーブレンドを含む。このようなポリマーブレンドを含むアクリル樹脂フィルムは、高い引張強さ及び優れた伸び特性を有することから、三次元形状を有する表面に対して良好な追従性を有する装飾フィルムを提供することができる。ポリマーブレンドは、必要に応じて、1種又は2種以上のカルボキシル基含有(メタ)アクリル系ポリマーと、1種又は2種以上のアミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーとを混合して形成することもできる。

40

【0025】

フィルム層として、押出フィルム、押出延伸フィルム、カレンダーフィルム、キャストフィルムなど、様々な成形方法で形成されたフィルム又はこれらの積層体を使用することができる。残留内部応力が比較的低いキャストフィルムは金属基材表面への追従性に優れていることから、隆起部、陥凹部などを含む三次元形状を有する表面に対して装飾フィルムを接着することができる。

50

【0026】

フィルム層は、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤、及びベンゾフェノン系紫外線吸収剤からなる群より選択される少なくとも1つの紫外線吸収剤(UVA)を含む。これらの紫外線吸収剤は、フィルム層に含まれる樹脂との相溶性に優れているため多量に添加することができ、かつ紫外線吸収能力が高いため、フィルム層を透過して感圧接着層に到達する紫外線量を効果的に低減することができる。

【0027】

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤として、例えば、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-(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-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3,5-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-4-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、5-トリフルオロメチル-2-(2-ヒドロキシ-3-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-3,5-ジ-tert-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチル-6-(3,4,5,6-テトラヒドロフタリミジルメチル)フェノール、2,2'-メチレンビス[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]、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(tert-ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、C₇~C₉-アルキル-3-[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオンエーテル、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(1-メチル-1-フェニルエチル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノールなどを使用することができる。これらの中でも、可視光透過率が高く紫外線吸収能力が高い、C₇~C₉-アルキル-3-[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオンエーテル、又は2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(1-メチル-1-フェニルエチル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノールを有利に使用することができる。

【0028】

ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤として、例えば、2-ヒドロキシフェニル-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-ビス(2-ヒドロキシ-4-ブトキシフェニル)-6-(2,4-ジブトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジンと(C₁₀~C₁₆(主としてC₁₂~C₁₃)アルキルオキシ)メチルオキシランとの反応生成物などを使用することができる。これらの中でも、可視光透過率が高く紫外線吸収能力が高い2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジンと(C₁₀~C₁₆(主としてC₁₂~C₁₃)アルキルオキシ)メチルオキシランとの反応生成物を有利に使用することができる。

【0029】

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤として、2-ヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、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-オクチルオ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、2

10

20

30

40

50

、4-ジヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸水和物などを使用することができる。これらの中でも、アクリル樹脂フィルムを用いる場合は、アクリル樹脂との相溶性が良い2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシベンゾフェノン、又は2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンを有利に使用することができる。

【0030】

紫外線吸収剤は、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤又はヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤であることが好ましく、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤であることがより好ましい。このことは特にフィルム層がアクリル樹脂フィルムを含む実施態様に当てはまる。いかなる理論に拘束される訳ではないが、アクリル樹脂中のカルボニル基又はカルボキシル基と紫外線吸収剤に含まれる含窒素複素環との相互作用により、紫外線吸収剤をより大量にかつ安定にアクリル樹脂中に分散できると考えられている。

10

【0031】

いくつかの実施態様では、フィルム層は、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤、及びベンゾフェノン系紫外線吸収剤からなる群より選択される少なくとも1つの紫外線吸収剤を、フィルム層100質量部に対して約2.5質量部以上、約3質量部以上、又は約4質量部以上含む。いくつかの実施態様では、フィルム層は、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤、及びベンゾフェノン系紫外線吸収剤からなる群より選択される少なくとも1つの紫外線吸収剤を、フィルム層100質量部に対して約20質量部以下、約15質量部以下、又は約10質量部以下含む。

20

【0032】

紫外線吸収に寄与するベンゾトリアゾール構造、ヒドロキシフェニルトリアジン構造、又はベンゾフェノン構造をペンダント基として有するオリゴマー又はポリマーを使用することもできる。

【0033】

フィルム層は可視光領域において透明、すなわち波長400~800nmの光の平均透過率が約60%以上であるのに対して、紫外線領域、すなわち波長280nm~380nmの光の平均透過率は約1.5%以下である。いくつかの実施態様では、フィルム層の波長280nm~380nmにおける平均透過率は約1.0%以下、約0.5%以下、又は約0.3%以下である。このように紫外線透過率を大幅に低減させたフィルム層を、金属基材から生じる金属イオンと金属錯体を形成しうるアミノ基を有する(メタ)アクリル系ポリマーを含む感圧接着層と組み合わせることにより、粘着性ポリマーの解重合の原因となる金属イオンの発生を効果的に抑制し、長期間にわたって装飾フィルムを金属基材に接着することができる。

30

【0034】

フィルム層の厚さは、用途によっても異なるが、一般に約5µm以上、約10µm以上、又は約20µm以上、約1000µm以下、約500µm以下、約300µm以下、又は約100µm以下とすることができる。装飾フィルムに不燃性が要求される用途では、フィルム層の厚さを約80µm以下、約70µm以下、又は約50µm以下とすることができる。フィルム層が積層体である場合は、上記厚さは積層体の厚さを意味する。

40

【0035】

装飾フィルムの用途に応じて、例えば酸化防止剤、他の紫外線吸収剤、光安定剤、可塑剤、滑材、帯電防止剤、難燃剤、充填剤などの従来公知の添加剤の1種以上をフィルム層に添加することもできる。

【0036】

感圧接着層の接着剤として、粘着性ポリマーを含有する感圧接着剤を使用することができる。感圧接着層として、例えば、粘着性ポリマーを含有する単層フィルム状の感圧接着フィルム、2層の感圧接着層を有する両面接着シートなどを使用することができる。

【0037】

50

感圧接着層は、例えば、粘着性ポリマーを含有する感圧接着剤組成物の塗膜から形成できる。感圧接着層は架橋された粘着性ポリマーを含有してもよい。本開示における「粘着性ポリマー」とは、常温（約25℃）でタックを有しており、感圧接着剤に感圧接着性を付与するポリマーである。粘着性ポリマーとして、（メタ）アクリル系ポリマー、ポリウレタン、ポリオレフィン、ポリエステルなどが使用できる。

【0038】

一実施態様では、感圧接着層は、粘着性ポリマーとしてカルボキシル基含有（メタ）アクリル系ポリマーを含む。カルボキシル基含有粘着性（メタ）アクリル系ポリマーは、モノエチレン性不飽和モノマーを主成分として、これとカルボキシル基を含有するモノエチレン性不飽和モノマー（カルボキシル基含有モノエチレン性不飽和モノマー）とを共重合

10

【0039】

モノエチレン性不飽和モノマーは、ポリマーの主成分となるものであって、一般には式 $CH_2 = CR^1COOR^2$ （式中、 R^1 は水素又はメチル基であり、 R^2 は直鎖、環状又は分岐状のアルキル基、フェニル基、アルコキシアルキル基、フェノキシアルキル基、ヒドロキシアルキル基、又は環状エーテル基である。）で表されるものに加えて、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニルモノマー、酢酸ビニルなどのビニルエステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの不飽和ニトリル類も含まれる。式 $CH_2 = CR^1COOR^2$ で表されるモノエチレン性不飽和モノマーとして、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、 n -ブチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、2-メチルブチル（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、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレートなどのアルキル（メタ）アクリレート；フェノキシエチル（メタ）アクリレートなどのフェノキシアルキル（メタ）アクリレート；メトキシプロピル（メタ）アクリレート、2-メトキシブチル（メタ）アクリレートなどのアルコキシアルキル（メタ）アクリレート；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなどのヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート；グリシジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレートなどの環状エーテル含有（メタ）アクリレートなどを挙げることができる。モノエチレン性不飽和モノマーは、必要に応じて、1種又は2種以上のモノエチレン性不飽和モノマーを使用することができる。

20

30

【0040】

カルボキシル基含有モノエチレン性不飽和モノマーとして、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などの不飽和モノカルボン酸；イタコン酸、フマル酸、シトラコン酸、マレイン酸などの不飽和ジカルボン酸； α -カルボキシポリカプロラクトンモノアクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、 α -カルボキシエチルアクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸などを挙げることができる。

40

【0041】

いくつかの実施態様では、カルボキシル基含有粘着性（メタ）アクリル系ポリマーのガラス転移温度（ T_g ）は、約0℃以下、約-20℃以下、又は約-40℃以下であり、約-80℃以上、約-70℃以上、又は約-60℃以上である。 T_g がこれらの範囲より低いと、感圧接着剤の凝集力が低下する傾向がある。一方、 T_g がこれらの範囲より高いと感圧接着剤の接着性が低下する傾向がある。

【0042】

カルボキシル基含有粘着性（メタ）アクリル系ポリマーは、例えばモノエチレン性不飽和モノマーを約80質量部以上、約85質量部以上、又は約90質量部以上、約99.5質量部以下、約99質量部以下、又は約95質量部以下と、カルボキシル基含有モノエチ

50

レン性不飽和モノマーを約0.5質量部以上、約1質量部以上、又は約5質量部以上、約20質量部以下、約15質量部以下、又は約10質量部以下の割合で共重合することにより得ることができる。

【0043】

カルボキシル基含有粘着性(メタ)アクリル系ポリマーの重量平均分子量は、一般に約100,000以上、約200,000以上、又は約300,000以上、約2,000,000以下、約1,000,000以下、又は約800,000以下とすることができる。本開示における重量平均分子量は、GPC法による標準ポリスチレンで換算した分子量を意味する。

【0044】

カルボキシル基含有粘着性(メタ)アクリル系ポリマーは、感圧接着剤組成物の主成分として用いることができる。カルボキシル基含有粘着性(メタ)アクリル系ポリマーの配合量は、固形分換算で、感圧接着剤組成物全体を100質量部としたときに、約50質量部以上、約55質量部以上、又は約60質量部以上、約99質量部以下、約95質量部以下、又は約90質量部以下とすることができる。

【0045】

感圧接着層は、金属基材から生じる金属イオンと金属錯体を形成しうるアミノ基を有する(メタ)アクリル系ポリマー(以下、本開示において、「金属錯形成性アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマー」ともいう。)を含む。このような金属錯形成性アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーは、モノエチレン性不飽和モノマーを主成分とし、これとアミノ基含有不飽和モノマーとを共重合することにより得ることができる。金属錯形成性アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーは、金属基材から放出された金属イオンと金属錯体を形成して、これらの金属イオンによって触媒される粘着性ポリマーの解重合を防止又は効果的に抑制することができる。また、金属錯形成性アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーは、低分子アミノ化合物と異なり、経時で揮散したり外部に移行したりする傾向が低いことから、長期間にわたって感圧接着剤中に留まって感圧接着剤の劣化を抑制することができる。粘着性ポリマーが、カルボニル基、カルボキシル基、エステル基、ウレタン基などの官能基を有する場合、特に粘着性ポリマーがカルボキシル基含有粘着性(メタ)アクリル系ポリマーである場合、金属錯形成性アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーはこれらの粘着性ポリマーと相互作用して、感圧接着剤の凝集力を高め、優れた接着性を感圧接着層に付与することができる。

【0046】

モノエチレン性不飽和モノマーは、カルボキシル基含有粘着性(メタ)アクリル系ポリマーの場合と同様である。必要に応じて、1種又は2種以上のモノエチレン性不飽和モノマーを使用することができる。

【0047】

いくつかの実施態様では、金属錯形成性アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーは、芳香族ビニルモノマーに由来するモノマー単位を含まないアミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーである。ここでいう「芳香族ビニルモノマー」には、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ビニルアントラキノン、芳香族アミンの(メタ)アクリルアミド、水酸基含有芳香族化合物の(メタ)アクリレートなどが包含される。芳香族アミンとして、アニリン、ベンジルアミン、ナフチルアミン、アミノアントラセン、アミノアントラキノン又はこれらの誘導体が挙げられる。水酸基含有芳香族化合物として、上記芳香族アミンに対応する水酸基含有化合物が挙げられる。金属錯形成性アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーが芳香族ビニルモノマーに由来するモノマー単位を含まない実施態様では、ポリマーの着色が抑制され長期間透明性を維持することができる。

【0048】

アミノ基含有不飽和モノマーとして、1級、2級若しくは3級アミノ基、又はそれらの組合せを有する不飽和モノマーを使用することができる。必要に応じて、1種又は2種以

10

20

30

40

50

上のアミノ基含有不飽和モノマーを使用することができる。

【0049】

窒素原子上に活性な水素原子を持たないため、金属イオンに対して十分な錯体形成能を有しつつ金属基材に対して安定である点で、金属錯形成性アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーは、3級アミノ基を有する(メタ)アクリル系ポリマーであることが有利である。そのような3級アミノ基を有する(メタ)アクリル系ポリマーは、カルボニル基、カルボキシル基、エステル基、ウレタン基などの官能基を有する粘着性(メタ)アクリル系ポリマーを用いた場合にそれらとの相互作用を適度なものとし、感圧接着剤の凝集力を過度に高めないという点でも有利である。3級アミノ基は、3級アミノ基を有する不飽和モノマーを用いて金属錯形成性アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーに導入することができる。3級アミノ基を有する不飽和モノマーとして、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート(DMAEA)、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEMA)などのジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート; N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド(DMAPAA)、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドなどのジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミド; N,N-ジメチルアミノエチルビニルエーテル、N,N-ジエチルアミノエチルビニルエーテルなどのジアルキルアミノアルキルビニルエーテルなどが挙げられる。

10

【0050】

金属錯形成性アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーは、例えばモノエチレン性不飽和モノマーを約80質量部以上、約85質量部以上、又は約90質量部以上、約99.5質量部以下、約99質量部以下、又は約95質量部以下と、アミノ基含有不飽和モノマーを約0.5質量部以上、約1質量部以上、又は約5質量部以上、約20質量部以下、約15質量部以下、又は約10質量部以下の割合で共重合することにより得ることができる。

20

【0051】

金属錯形成性アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーの重量平均分子量は特に限定されない。いくつかの実施態様では、金属錯形成性アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーの重量平均分子量は、約1,000以上、約5,000以上、約10,000以上、約100,000以下、約80,000以下、又は約70,000以下である。金属錯形成性アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーの重量平均分子量がこのように比較的低い実施態様では、揮発はしないものの接着層中を移動しやすく、錯体形成に有利である。別のいくつかの実施態様では、金属錯形成性アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーの重量平均分子量は、約100,000以上、約200,000以上、約300,000以上、約2,000,000以下、約1,000,000以下、又は約800,000以下である。金属錯形成性アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーの重量平均分子量がこのように比較的高い実施態様では、金属錯形成性アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーが粘着性ポリマーとしても機能して、高い接着力を有する感圧接着層を得ることができる。

30

【0052】

金属錯形成性アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーの配合量は、固形分換算で、感圧接着剤組成物全体を100質量部としたときに、約1質量部以上、約2質量部以上、約4質量部以上、又は約8質量部以上、約25質量部以下、約20質量部以下、又は約15質量部以下とすることができる。

40

【0053】

いくつかの実施態様では、金属錯形成性アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーのガラス転移温度(Tg)は約0以上、約20以上、又は約40以上、約150以下、約135以下、又は約120以下である。別のいくつかの実施態様では、金属錯形成性アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーのガラス転移温度(Tg)は約0以下、約-20以下、又は約-40以下、約-80以上、約-70以上、又は約-60以上である。

【0054】

カルボキシル基含有粘着性(メタ)アクリル系ポリマー、及び金属錯形成性アミノ基含

50

有(メタ)アクリル系ポリマーのガラス転移温度(T_g)は、各ポリマーがn種類のモノマーから共重合されているとして、FOXの式(下式)より求めることができる。

【数1】

$$1/T_g = X_1/(T_{g1} + 273.15) + X_2/(T_{g2} + 273.15) + \dots + X_n/(T_{gn} + 273.15)$$

(T_{g1} : 成分1のホモポリマーのガラス転移温度

T_{g2} : 成分2のホモポリマーのガラス転移温度

...

T_{gn} : 成分nのホモポリマーのガラス転移温度

X_1 : 重合の際に添加した成分1のモノマーの質量分率

X_2 : 重合の際に添加した成分2のモノマーの質量分率

...

X_n : 重合の際に添加した成分nのモノマーの質量分率

($X_1 + X_2 + \dots + X_n = 1$)

10

【0055】

これらのポリマーの共重合は、ラジカル重合により行なうことが好ましく、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、塊状重合などの公知の重合方法を用いることができる。開始剤として、過酸化ベンゾイル、ラウロイルペルオキシド、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネートなどの有機過酸化物、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、4,4'-アゾビス(4-シアノバレリアン酸)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸)ジメチル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(AVN)などのアゾ系重合開始剤を用いることができる。開始剤の使用量は、モノマー混合物100質量部に対して、一般に約0.01質量部以上、又は約0.05質量部以上、約5質量部以下、又は約3質量部以下である。

20

【0056】

感圧接着剤組成物は架橋剤を含んでもよい。架橋剤を用いて粘着性ポリマーを架橋することができる。それにより感圧接着剤の凝集力を高めて、高温時でも接着力を維持することができる。架橋剤として、粘着性ポリマーの有する官能基又は骨格部分と反応することが可能な部位を有する化合物を使用することができる。カルボキシル基含有粘着性(メタ)アクリル系ポリマーに対しては、例えばビスアミド系架橋剤(例えば、1,1'-イソフタロイル-ビス(2-メチルアジリジン)、アジリジン系架橋剤(例えば、株式会社日本触媒製ケミタイトPZ33、アビシア社製NeoCryl CX-100)、カルボジイミド系架橋剤(例えば、日清紡ケミカル株式会社製カルボジライトV-03、V-05、V-07)、エポキシ系架橋剤(例えば、綜研化学株式会社製E-AX、E-5XM及びE5C; N, N, N', N'-テトラグリシジル-1,3-ベンゼンジ(メタンアミン))、イソシアネート系架橋剤(例えば、日本ポリウレタン工業株式会社製コロネートL、コロネートHK、バイエル社製デスモジュールH、デスモジュールW、デスモジュールI)などを用いることができる。一つの好適な実施態様では、架橋はビスアミド系架橋剤及びエポキシ系架橋剤の少なくとも一つを用いて形成されている。

30

40

【0057】

金属錯形成性アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーが架橋されていてもよい。金属錯形成性1級又は2級アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーに対しては、エポキシ系架橋剤(例えば、綜研化学株式会社製E-AX、E-5XM及びE5C; N, N, N', N'-テトラグリシジル-1,3-ベンゼンジ(メタンアミン))、イソシアネート系架橋剤(例えば、日本ポリウレタン工業株式会社製コロネートL、コロネートHK、バイエル社製デスモジュールH、デスモジュールW、デスモジュールI)などを用いることができ

50

る。

【0058】

架橋剤の添加量は、粘着性ポリマー100質量部に対して、約0.01質量部以上、約0.03質量部以上、又は約0.05質量部以上、約1.0質量部以下、約0.5質量部以下、又は約0.3質量部以下とすることができる。

【0059】

感圧接着剤組成物は、その他の成分として、タルク、カオリン、炭酸カルシウム、アルミニウムフレーク、フェームドシリカ、アルミナ、ナノ粒子などの充填剤、酸化防止剤、UV安定剤、粘着付与剤、弾性微小球、粘着性ポリマー微小球、結晶性ポリマー、無機粉末、紫外線吸収剤などを含んでもよい。

10

【0060】

感圧接着剤組成物は、粘着性ポリマーと、金属錯形成性アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマーと、その他任意成分とを、公知の方法を用いて混合することにより得ることができる。

【0061】

感圧接着層は公知の方法によってフィルム層の第2面上に形成することができる。例えば、感圧接着剤組成物を有機溶媒に溶解した溶液を、ナイフコート、バーコートなどによりライナー上に塗布し乾燥して、感圧接着層を形成する。得られた感圧接着層の上にフィルム層をドライラミネートなどにより積層して装飾フィルムを形成することができる。

【0062】

感圧接着層の厚さは、一般に約5 μm 以上、約10 μm 以上、又は約20 μm 以上、約100 μm 以下、約80 μm 以下、又は約50 μm 以下である。

20

【0063】

感圧接着層は、一般に平坦な接着面を形成するが、凹凸接着面を形成してもよい。この凹凸接着面には、感圧接着層の接着面に、接着剤を含む凸部と、その凸部の周りを取り囲んだ凹部とが形成され、金属基材に接着された状態で金属基材表面と接着面との間に凹部が画する外部と連通した連通路が形成される接着面を含む。凹凸接着面を形成する方法の一例を以下説明する。

【0064】

所定の凹凸構造を有する剥離面を持つライナーを用意する。このライナーの剥離面に、感圧接着剤組成物を塗布し、必要に応じて加熱して、感圧接着層を形成する。これにより、感圧接着層のライナーと接する面(これが装飾フィルムにおける接着面となる。)に、ライナーの凹凸構造(ネガ構造)を転写し、接着面に所定の構造(ポジ構造)を有する凹凸接着面を形成する。接着面の凹凸は、前述したように、金属基材に凸部が接着した際に連通路が形成可能な溝を含むように予め設計される。

30

【0065】

感圧接着層の溝は、装飾フィルムを施工する際に気泡残りを防止できる限り、一定形状の溝を規則的パターンに沿って接着面に配置して規則的パターンの溝を形成してもよく、不定形の溝を配置し不規則なパターンの溝を形成してもよい。複数の溝が互いに略平行に配置される様に形成される場合、溝の配置間隔は10~2000 μm であるのが好ましい。溝の深さ(接着面からフィルム層の方向に向かって測定した溝の底までの距離)は、通常約10 μm 以上、約100 μm 以下である。溝の形状も、本発明の効果を損なわない限り特に限定されない。例えば、溝の形状を、接着面に垂直な方向の溝の断面において、略矩形(台形を含む)、略半円形、又は略半楕円形とすることができる。

40

【0066】

一実施態様では、装飾フィルムは、フィルム層の第1面上に配置された装飾層をさらに含む。装飾フィルムは、装飾層及びフィルム層を覆う表面保護層をさらに含んでもよい。図2に、このような実施態様による装飾フィルム10の概略断面図を示す。装飾フィルム10は、フィルム層12の第1面上に配置された装飾層26と、装飾層26及びフィルム層12を覆う表面保護層22とを含む。図2では、表面保護層22とフィルム層12とが

50

接合層 24 により接合されている。

【0067】

装飾層は、装飾フィルムに装飾性又は意匠性を付与するために使用することができる。装飾層として、印刷層、金属層などが挙げられる。装飾層は、装飾フィルムの第1面の全体に配置されていてもよく、第1面の一部又は複数の部分に配置されていてもよい。

【0068】

印刷層は、フィルム層の上にトナー、インクなどの着色剤を用いて印刷することにより形成することができる。印刷インクとして、溶剤系インク、又はUV硬化型インクを用いることができる。印刷は、グラビア印刷、静電印刷、スクリーン印刷、インクジェット印刷、オフセット印刷などを用いることができる。

10

【0069】

印刷層の厚さは様々であってよく、一般に、約1µm以上、約2µm以上、又は約5µm以上、約30µm以下、約25µm以下、又は約20µm以下とすることができる。

【0070】

金属層は、インジウム、スズ、クロムなどの金属を蒸着、スパッタなどによってフィルム層の上に堆積することによって形成することができる。蒸着又はスパッタの際に金属マスクなどを使用してパターン又は絵柄を形成することもできる。金属層の厚さは、様々であってよく、一般に、約5nm以上、約10nm以上、又は約20nm以上、約10µm以下、約5µm以下、又は約2µm以下とすることができる。

【0071】

20

表面保護層として、様々な樹脂フィルム又は粘着剤付き樹脂フィルムを使用することができる。表面保護層は可撓性及び/又は延伸性を有することが望ましい。そのような表面保護層に使用される樹脂として、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリウレタン、アクリル系樹脂、ポリオレフィン、又はそれらの組み合わせが挙げられる。表面保護層は通常可視光領域で透明である。表面保護層の厚さは様々であってよく、一般に、約10µm以上、約20µm以上、又は約30µm以上、約200µm以下、約150µm以下、又は約100µm以下とすることができる。

【0072】

装飾フィルムを構成する層を結合する接合層は任意であるが、接合層を含む場合は、一般に使用されるアクリル系、ポリオレフィン系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ゴム系などの、溶剤型、エマルジョン型、感圧型、感熱型、熱硬化型又は紫外線硬化型の接着剤を接合層として使用することができ、熱硬化型ポリウレタン接着剤が有利に使用できる。接合層の厚さは、一般に、約0.05µm以上、約0.5µm以上、又は約5µm以上、約100µm以下、約50µm以下、又は約20µm以下とすることができる。

30

【0073】

本開示の装飾フィルムは、車両、建築物、交通標識、看板などの屋外で使用される物品の装飾に使用することができる。

【0074】

本明細書においては、表1に示す以下の略称を使用することがある。

【0075】

40

【表 1】

表 1

略称	説明
MMA	メチルメタクリレート
BMA	n-ブチルメタクリレート
DMAEMA	ジメチルアミノエチルメタクリレート
BA	n-ブチルアクリレート
AN	アクリロニトリル
AA	アクリル酸
2MBA	2-メチルブチルアクリレート
MA	メチルアクリレート
IOA	イソオクチルアクリレート
2EHA	2-エチルヘキシルアクリレート
DMAEA	ジメチルアミノエチルアクリレート

10

【実施例】

【0076】

20

以下の実施例において、本開示の具体的な実施態様を例示するが、本発明はこれに限定されるものではない。部及びパーセントは全て、特に明記しない限り質量による。

【0077】

<粘着性ポリマー1 (ADH1) の製造>

BA58質量部、2EHA36質量部、AN2質量部、及びAA4質量部を、酢酸エチル203質量部に溶解させ、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(商品名V-65、和光純薬工業株式会社、日本国大阪府大阪市)0.2質量部を加えた後、窒素雰囲気下65で24時間反応させ、粘着性ポリマー1(ADH1)の酢酸エチル溶液(固形分33%)を調製した。ADH1の重量平均分子量(Mw)は500,000、ガラス転移温度(Tg)は-53であった。Tgは、各ポリマーがn種類のモノマーから共重合されているとして、FOXの式(下式)より求めた。

30

【数2】

$$1/Tg = X_1/(Tg_1 + 273.15) + X_2/(Tg_2 + 273.15) + \dots + X_n/(Tg_n + 273.15)$$

(Tg₁ : 成分1のホモポリマーのガラス転移温度)

Tg₂ : 成分2のホモポリマーのガラス転移温度

...

Tg_n : 成分nのホモポリマーのガラス転移温度

X₁ : 重合の際に添加した成分1のモノマーの質量分率

X₂ : 重合の際に添加した成分2のモノマーの質量分率

...

X_n : 重合の際に添加した成分nのモノマーの質量分率

X₁ + X₂ + ... + X_n = 1)

40

【0078】

<粘着性ポリマー2 (ADH2) の製造>

BA90質量部、及びAA10質量部を、トルエン/酢酸エチル(質量比50:50)の混合溶媒203質量部に溶解させ、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(商品名V-65、和光純薬工業株式会社、日本国大阪府大阪市

50

） 0.2 質量部を加えた後、窒素雰囲気下 65 で 24 時間反応させ、粘着性ポリマー 2（ADH2）のトルエン/酢酸エチル溶液（固形分 33%）を調製した。ADH2 の重量平均分子量（Mw）は 630,000、ガラス転移温度（Tg）は -44 であった。

【0079】

<粘着性ポリマー 3（ADH3）の製造>

BA96 質量部、及び AA4 質量部を、トルエン/酢酸エチル（質量比 50:50）の混合溶媒 138 質量部に溶解させ、重合開始剤として 2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）（商品名 V-65、和光純薬工業株式会社、日本国大阪府大阪市）0.2 質量部を加えた後、窒素雰囲気下 65 で 24 時間反応させ、粘着性ポリマー 3（ADH3）のトルエン/酢酸エチル溶液（固形分 42%）を調製した。ADH3 の重量平均分子量（Mw）は 580,000、ガラス転移温度（Tg）は -54 であった。

10

【0080】

<粘着性ポリマー 4（ADH4）の製造>

2MBA90 質量部、及び AA10 質量部を、酢酸エチル 150 質量部に溶解させ、重合開始剤として 2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）（商品名 V-65、和光純薬工業株式会社、日本国大阪府大阪市）0.2 質量部を加えた後、窒素雰囲気下 65 で 24 時間反応させ、粘着性ポリマー 4（ADH4）の酢酸エチル溶液（固形分 40%）を調製した。ADH4 の重量平均分子量（Mw）は 400,000、ガラス転移温度（Tg）は -23 であった。

【0081】

20

<粘着性ポリマー 5（ADH5）の製造>

IOA70 質量部、MA22.5 質量部、及び AA7.5 質量部を、酢酸エチル 150 質量部に溶解させ、重合開始剤として 2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）（商品名 V-65、和光純薬工業株式会社、日本国大阪府大阪市）0.2 質量部を加えた後、窒素雰囲気下 65 で 24 時間反応させ、粘着性ポリマー 5（ADH5）の酢酸エチル溶液（固形分 40%）を調製した。ADH5 の重量平均分子量（Mw）は 360,000、ガラス転移温度（Tg）は -35 であった。

【0082】

<金属錯形成性アミノ基含有（メタ）アクリル系ポリマー 1（AAP1）の製造>

MMA60 質量部、BMA34 質量部、及び DMAEMA6 質量部を酢酸エチル 150 質量部に溶解させ、重合開始剤としてジメチル-2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）（商品名 V-601、和光純薬工業株式会社、日本国大阪府大阪市）0.6 質量部を加えた後、窒素雰囲気下 65 で 24 時間反応させ、金属錯形成性アミノ基含有（メタ）アクリル系ポリマー 1（AAP1）の酢酸エチル溶液（固形分 40%）を調製した。AAP1 の重量平均分子量（Mw）は 68,000、ガラス転移温度（Tg）は 63 であった。

30

【0083】

<金属錯形成性アミノ基含有（メタ）アクリル系ポリマー 2（AAP2）の製造>

BA90 質量部、及び DMAEA10 質量部を酢酸エチル 100 質量部に溶解させ、重合開始剤としてジメチル-2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）（商品名 V-601、和光純薬工業株式会社、日本国大阪府大阪市）0.6 質量部を加えた後、窒素雰囲気下 65 で 24 時間反応させ、金属錯形成性アミノ基含有（メタ）アクリル系ポリマー 2（AAP2）の酢酸エチル溶液（固形分 50%）を調製した。AAP2 の重量平均分子量（Mw）は 300,000、ガラス転移温度（Tg）は -50 であった。

40

【0084】

<カルボキシル基含有（メタ）アクリル系ポリマー 1（CAP1）の製造>

BA94 質量部、及び AA6 質量部を、酢酸エチル 203 質量部に溶解させ、重合開始剤として 2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）（商品名 V-65、和光純薬工業株式会社、日本国大阪府大阪市）0.2 質量部を加えた後、窒素雰囲気下 65 で 24 時間反応させ、カルボキシル基含有（メタ）アクリル系ポリマー 1（CAP1）

50

の酢酸エチル溶液（固形分 33%）を調製した。CAP1 の重量平均分子量（ M_w ）は 600,000、ガラス転移温度（ T_g ）は -48 であった。

【0085】

本実施例において装飾フィルムの作製に使用した粘着性ポリマー、金属錯形成性アミノ基含有（メタ）アクリル系ポリマー、カルボキシル基含有（メタ）アクリル系ポリマー、架橋剤及び紫外線吸収剤を表 2 に示す。

【0086】

【表 2】

組成	Tg ¹⁾ (°C)	重量平均分子量 (Mw)	溶媒	固形分 (%)
粘着性ポリマー1 (ADH1)	-53	500,000	酢酸エチル	33
粘着性ポリマー2 (ADH2)	-44	630,000	トルエン/酢酸エチル	33
粘着性ポリマー3 (ADH3)	-54	580,000	トルエン/酢酸エチル	42
粘着性ポリマー4 (ADH4)	-23	400,000	酢酸エチル	40
粘着性ポリマー5 (ADH5)	-35	360,000	酢酸エチル	40
アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマー1 (AAP1)	63	68,000	酢酸エチル	40
アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマー2 (AAP2)	-50	300,000	酢酸エチル	50
カルボキシ基含有(メタ)アクリル系ポリマー1 (CAP1)	-48	600,000	酢酸エチル	33
架橋剤1 (CL1)	-	-	トルエン	5
ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤	-	-	-	-
シアノアクリレート系紫外線吸収剤	-	-	-	-

1) FOX式を用いて計算した値

【0087】

< 評価方法 >

装飾フィルムの耐候性を以下の方法に従って評価した。装飾フィルムを70mm幅×40mm長さで切断し試験片とした。試験片を1.5mm厚さのステンレス板(SUS304)上にスキージで圧着し貼り付けた。試験片を屋外で3年間曝露した。試験片の外観、臭気及び糊残りを官能試験で評価した。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 8 】

1 . 外 観

屋外曝露 3 年経過後に試験片の変色、収縮及び皺が認められなかった場合「 A 」(優良)、屋外曝露 3 年経過後に試験片の変色、収縮又は皺が認められた場合「 B 」(悪い)、屋外曝露 1 年経過後に試験片の変色、収縮又は皺が認められた場合「 C 」(非常に悪い)と判断した。

【 0 0 8 9 】

2 . 臭 気

屋外曝露 3 年経過後に試験片から発生する臭気が認められなかった場合「 A 」(優良)、屋外曝露 3 年経過後に試験片から発生する臭気が認められた場合「 B 」(悪い)、屋外曝露 1 年経過後に試験片から発生する臭気が認められた場合「 C 」(非常に悪い)と判断した。

【 0 0 9 0 】

3 . 糊 残 り

試験片をステンレス板から剥離したときに、屋外曝露 3 年経過後に粘着剤の糊残り及び凝集破壊を生じることなく界面剥離した場合「 A 」(優良)、屋外曝露 3 年経過後に粘着剤の糊残り又は凝集破壊が認められた場合「 B 」(悪い)、屋外曝露 1 年経過後に粘着剤の糊残り又は凝集破壊が認められた場合「 C 」(非常に悪い)と判断した。

【 0 0 9 1 】

< 例 1 >

アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマー 1 (A A P 1)、カルボキシル基含有(メタ)アクリル系ポリマー 1 (C A P 1)、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤及び架橋剤 1 (C L 1) からなる透明フィルム用溶液を準備した。100 質量部の A A P 1 に対して、固形分換算で、C A P 1 を 70 質量部、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を 8 . 5 質量部、C L 1 を 0 . 1 4 質量部添加した。溶液の固形分は約 3 2 % であった。透明フィルム用溶液を片面に剥離処理を施した 5 0 μ m 厚ポリエステルフィルムからなる支持層の剥離処理面にナイフコートで塗布した。得られた透明フィルム層を 9 5 ° で 5 分間及び 1 5 5 ° で 3 分間乾燥した。乾燥後、フィルム層として、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤をフィルム層 1 0 0 質量部当たり 5 質量部含む、厚さ 5 0 μ m の透明アクリルフィルムが得られた。J I S A 5 7 5 9 : 2 0 0 8 に従って透明アクリルフィルムの紫外線透過率を測定した。波長 2 8 0 n m ~ 3 8 0 n m の紫外線領域における透明アクリルフィルムの平均透過率は 0 . 2 % であった。粘着性ポリマー (A D H 1)、A A P 1 及び C L 1 からなる感圧接着剤組成物を準備した。A D H 1、A A P 1 及び C L 1 の質量比は固形分換算で 1 0 0 : 1 0 : 0 . 2 であった。得られた感圧接着剤組成物を、片面がシリコーン処理された両面ポリエチレンラミネート剥離紙のシリコーン処理面上にナイフコートで塗布し、9 5 ° で 5 分間乾燥した。乾燥後、厚さ 3 0 μ m の透明感圧接着層が得られた。透明感圧接着層と透明アクリルフィルムとを貼り合わせて例 1 の装飾フィルムを得た。

【 0 0 9 2 】

< 例 2 >

A D H 1 を A D H 2 に変更したことを除き、例 1 と同様にして例 2 の装飾フィルムを作製した。

【 0 0 9 3 】

< 例 3 >

A D H 1 を A D H 3 に変更したことを除き、例 1 と同様にして例 3 の装飾フィルムを作製した。

【 0 0 9 4 】

< 例 4 >

A D H 1 を A D H 4 に変更したことを除き、例 1 と同様にして例 4 の装飾フィルムを作製した。

【 0 0 9 5 】

10

20

30

40

50

< 例 5 >

A D H 1 を A D H 5 に変更したことを除き、例 1 と同様にして例 5 の装飾フィルムを作製した。

【 0 0 9 6 】

< 例 6 >

A A P 1 を A A P 2 に変更したことを除き、例 1 と同様にして例 6 の装飾フィルムを作製した。

【 0 0 9 7 】

< 例 7 >

例 1 と同様の手順で、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤をフィルム層 1 0 0 質量部当たり 2 . 5 質量部含む、厚さ 3 0 μ m の透明アクリルフィルムを作製した。フィルム層としてこの透明アクリルフィルムを用いたことを除き、例 1 と同様にして例 7 の装飾フィルムを作製した。波長 2 8 0 n m ~ 3 8 0 n m の紫外線領域における透明アクリルフィルムの平均透過率は 1 . 3 % であった。

【 0 0 9 8 】

< 比較例 1 >

フィルム層として、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤をフィルム層 1 0 0 質量部当たり 2 質量部含む、ポリフッ化ビニリデン (P V d F) とアクリル樹脂の混合物を含む厚さ 3 0 μ m のフィルムを用いたことを除き、例 1 と同様にして比較例 1 の装飾フィルムを作製した。波長 2 8 0 n m ~ 3 8 0 n m の紫外線領域におけるポリフッ化ビニリデン / アクリル樹脂フィルムの平均透過率は 1 . 6 % であった。

【 0 0 9 9 】

< 比較例 2 >

フィルム層として、比較例 1 で用いたフィルムを用い、A A P 1 を感圧接着剤組成物に添加しなかったことを除き、例 5 と同様にして比較例 2 の装飾フィルムを作製した。

【 0 1 0 0 】

< 比較例 3 >

フィルム層として、シアノアクリレート系紫外線吸収剤をフィルム層 1 0 0 質量部当たり 5 質量部含む、厚さ 5 0 μ m のポリ塩化ビニルフィルムを用いたことを除き、比較例 2 と同様にして比較例 3 の装飾フィルムを作製した。波長 2 8 0 n m ~ 3 8 0 n m の紫外線領域におけるポリ塩化ビニルフィルムの平均透過率は 2 3 . 8 % であった。

【 0 1 0 1 】

< 比較例 4 >

A A P 1 を感圧接着剤組成物に添加しなかったことを除き、例 1 と同様にして比較例 4 の装飾フィルムを作製した。

【 0 1 0 2 】

例 1 ~ 7 及び比較例 1 ~ 4 の装飾フィルムの評価結果を表 3 に示す。

【 0 1 0 3 】

10

20

30

【 表 3 】

例	フィルム層平均透過率 (%)	UV吸収剤	フィルム厚 (μm)	UV吸収剤添加量 (フィルム層100質量部当たりの質量部)	粘着性ポリマー	アミノ基含有(メタ)アクリル系ポリマー	外観	臭気	糊残り
例1	0.2	ベンゾトリアゾール系	50	5	ADH1	AAP1	A	A	A
例2	0.2	ベンゾトリアゾール系	50	5	ADH2	AAP1	A	A	A
例3	0.2	ベンゾトリアゾール系	50	5	ADH3	AAP1	A	A	A
例4	0.2	ベンゾトリアゾール系	50	5	ADH4	AAP1	A	A	A
例5	0.2	ベンゾトリアゾール系	50	5	ADH5	AAP1	A	A	A
例6	0.2	ベンゾトリアゾール系	50	5	ADH1	AAP2	A	A	A
例7	1.3	ベンゾトリアゾール系	30	2.5	ADH1	AAP1	A	A	A
比較例1	1.6	ベンゾトリアゾール系	30	2	ADH1	AAP1	B	B	B
比較例2	1.6	ベンゾトリアゾール系	30	2	ADH5	なし	B	C	C
比較例3	23.8	シアノアクリレート系	50	5	ADH5	なし	C	C	C
比較例4	0.2	ベンゾトリアゾール系	50	5	ADH1	なし	C	B	B

表3

10

20

30

40

【 0 1 0 4 】

本発明の基本的な原理から逸脱することなく、上記の実施態様及び実施例が様々に変更可能であることは当業者に明らかである。また、本発明の様々な改良及び変更が本発明の趣旨及び範囲から逸脱せずに実施できることも当業者には明らかである。本発明の実施態様の一部を以下の項目 [1] - [8] に記載する。

50

[1]

第 1 面及び前記第 1 面に対向する第 2 面を有する可視光領域で透明なフィルム層と、前記第 2 面上に配置された可視光領域で透明な感圧接着層とを含む、金属基材への接着に適合した装飾フィルムであって、

前記フィルム層は、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤、及びベンゾフェノン系紫外線吸収剤からなる群より選択される少なくとも 1 つの紫外線吸収剤を含み、前記フィルム層の波長 280 nm ~ 380 nm における平均透過率は 1 . 5 % 以下であり、

前記感圧接着層は、前記金属基材から生じる金属イオンと金属錯体を形成しうるアミノ基を有する(メタ)アクリル系ポリマーを含む、装飾フィルム。

10

[2]

前記金属基材がステンレス鋼又は鉄を含み、前記金属基材から生じる金属イオンが鉄イオンである、項目 1 に記載の装飾フィルム。

[3]

前記フィルム層が、前記フィルム層 100 質量部に対して前記紫外線吸収剤を 2 . 5 質量部以上含む、項目 1 又は 2 のいずれかに記載の装飾フィルム。

[4]

前記フィルム層がアクリル樹脂フィルムを含む、項目 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の装飾フィルム。

[5]

前記感圧接着層が、カルボキシル基含有粘着性(メタ)アクリル系ポリマーを含む、項目 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の装飾フィルム。

20

[6]

前記金属基材から生じる金属イオンと金属錯体を形成しうるアミノ基を有する(メタ)アクリル系ポリマーが、3級アミノ基を有する(メタ)アクリル系ポリマーである、項目 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の装飾フィルム。

[7]

前記フィルム層の前記第 1 面上に配置された装飾層をさらに含む、項目 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の装飾フィルム。

[8]

前記装飾層及び前記フィルム層を覆う表面保護層をさらに含む、項目 7 に記載の装飾フィルム。

30

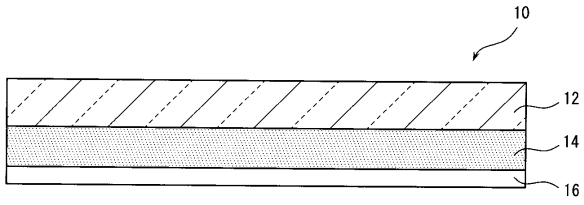
【符号の説明】【 0 1 0 5 】

- 1 0 装飾フィルム
- 1 2 フィルム層
- 1 4 感圧接着層
- 1 6 ライナー
- 2 2 表面保護層
- 2 4 接合層
- 2 6 装飾層

40

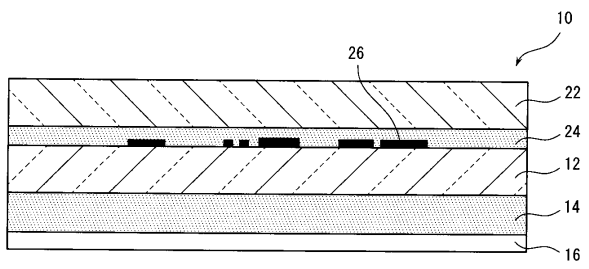
【 図 1 】

図1



【 図 2 】

図2



フロントページの続き

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(74)代理人 100146466

弁理士 高橋 正俊

(74)代理人 100173107

弁理士 胡田 尚則

(72)発明者 阿部 秀俊

山形県東根市大字若木5500番地 スリーエム ジャパン プロダクツ株式会社内

審査官 田澤 俊樹

(56)参考文献 特開平09-302312(JP,A)

特開2011-231218(JP,A)

特開2009-035602(JP,A)

特開平01-256582(JP,A)

特開2001-240813(JP,A)

特開2002-019309(JP,A)

特開2012-206378(JP,A)

特開2013-056424(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 1/00 - 201/10

B32B 1/00 - 43/00