

明 細 書

発明の名称：多層フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、熱可塑性ポリウレタン層および表面コート層を有する多層フィルムに関する。

背景技術

[0002] 自動車等の乗り物外装部の擦り傷、飛び石による傷防止や、天候による劣化防止のための塗装保護シートあるいは表面保護シートとして用いられる粘着シートは、自動車の塗装面、ヘッドライト、窓ガラス等の保護として用いられるため、段差や三次元曲面の厳しい部位にも沿って貼付ける必要がある。このことから、追従性、延伸性が求められ、熱可塑性のポリウレタンフィルムをベースにすることが多く、通常、ポリエステル系、ポリカプロラクトン系、ポリカーボネート系等、ポリオールの種類によって定義され得る。

[0003] このポリウレタンフィルムはベタつきがあり、屋外環境で使用した場合、表面に砂、埃等の汚れが付着すると、汚れが定着し除去できないことから、上述した保護シートは、ポリウレタンフィルムの表面に汚れ防止のコート層を設けて多層フィルムとすることが一般的である（たとえば特許文献1～6参照）。

[0004] この多層フィルムにおいても、様々な検討がなされており、たとえば特許文献7では、施工時のハンドリング性の向上を目的として、表面保護層に高硬度の熱可塑性ポリエステル系ポリウレタンを用いることが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2005-272558号公報

特許文献2：特表2008-539107号公報

特許文献3：特開2015-98574号公報

特許文献4：特開2015-52100号公報

特許文献5：特開2014-166748号公報

特許文献6：特開2018-53193号公報

特許文献7：特開2019-1015号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] ところで、自動車に貼り付けられた保護シートでは、薬品が付着することがある。詳しくは、エンジンクリーナーや、エンジンコンディショナーと呼ばれる洗浄剤であり、エンジンルームのみならず、ホイール回りなど様々な部位の清掃に使用される。この薬品が保護シートに付着した場合、コート層を透過してポリウレタンフィルムまで到達し、フィルムが薬品で溶けたり、フィルムが膨潤したのち乾燥することで、外観を損なうことがある。
- [0007] また、ポリウレタンフィルム表面に汚れ防止のコート層を設ける際、コート層は溶剤で希釈されたコーティング剤を使用することが多いが、ポリウレタンフィルム表面に直接コーティングする場合が多く、コーティング剤の溶剤がポリウレタンフィルムに浸透し、コート層のない反対面のポリウレタンフィルム表面が変質することがある。さらには、この変質により、その面に粘着剤を塗布したり、熱溶着で被着体に貼り付ける場合において、密着強度が不足することがある。
- [0008] そのため、表面コート層にエンジンクリーナーを滴下した際に染み込むことで生じる熱可塑性ポリウレタンフィルムの膨潤がなく、外観変化が生じないこと、および、粘着剤を塗布したり、熱溶着等でその他の被着体と貼り付けて使用したりする際に、接着強度の低下が生じないことが望まれていた。
- [0009] ここで、多層構成の熱可塑性のポリウレタンフィルムについて言及している特許文献7においては、耐薬品性については記載も示唆もされていない。
- [0010] また、耐薬品性については特許文献3で言及があるが、表面に付着する薬品としてガソリン等の有機溶剤を対象としており、エンジンクリーナーの成分であるジクロロメタンのような溶解性の高い薬品については想定されてい

ないし、薬品が付着した際の外観変化については言及していない。

[0011] 本発明の目的は、耐薬品性に優れる多層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

[0012] 本発明者は、上述の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、以下の知見を得た。

[0013] つまり、熱可塑性ポリウレタン層および表面コート層を有する多層フィルムの熱可塑性ポリウレタン層に、ヘキサメチレンジイソシアネートを用いた反応生成物である熱可塑性ポリウレタンを使用し、その含有量や層の厚さを最適化することにより、耐薬品性に優れるものとすることができるという知見である。

[0014] 本発明は、この本発明者の知見に基づき、上述の課題を解決するための手段は以下の通りである。

[0015] <1> 熱可塑性ポリウレタン層および表面コート層を有する多層フィルムであって、

前記熱可塑性ポリウレタン層は、単層または複数層からなり、前記表面コート層と隣接する層が、ヘキサメチレンジイソシアネートを用いた反応生成物である熱可塑性ポリウレタン（以下、「HDI-TPU」と言う。）を30質量%よりも多く含み、かつ厚さが5 μ m以上であることを特徴とする多層フィルムである。

[0016] <2> 前記熱可塑性ポリウレタン層が単層からなる場合は、さらに、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートを用いた反応生成物である熱可塑性ポリウレタン（以下、「H₁₂MDI-TPU」と言う。）を含む<1>に記載の多層フィルムである。

[0017] <3> 前記熱可塑性ポリウレタン層が複数層からなる場合は、表面コート層と隣接する層以外の層がH₁₂MDI-TPUを含む<1>に記載の多層フィルムである。

[0018] <4> 前記熱可塑性ポリウレタン層が複数層からなる場合は、前記表面コート層と隣接する層がHDI-TPUを100質量%含む<1>または<

3>のいずれかに記載の多層フィルムである。

[0019] <5> 前記表面コート層がウレタン結合を有する<1>から<4>のいずれかに記載の多層フィルムである。

[0020] <6> 10%伸長時の応力が20N/25mm以下、40%伸ばした状態で停止してから30秒経過後の負荷（残留応力）が25N/25mm以下である<1>から<5>のいずれかに記載の多層フィルムである。

[0021] <7> JIS K7136によるヘイズ値が3.0%以下である<1>から<6>のいずれかに記載の多層フィルムである。

[0022] <8> 曲面を有する被着体を保護するために用いられる<1>から<7>のいずれかに記載の多層フィルムである。

発明の効果

[0023] 本発明の多層フィルムは、熱可塑性ポリウレタン層の表面コート層と隣接する層に、ヘキサメチレンジイソシアネートを用いた反応生成物である熱可塑性ポリウレタン（以下、「HDI-TPU」と言う。）を30質量%よりも多く含み、かつ厚さを5μm以上としたので、耐薬品性を優れたものとする事が可能となる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]図1は、本発明の多層フィルムの層構成の一形態を示す断面図である。

[図2]図2は、図1の多層フィルムの被着体への貼付け例を示す図である。

[図3]図3は、図1の多層フィルムの被着体への他の貼付け例を示す図である。

[図4]図4は、本発明の多層フィルムの層構成の他の形態を示す断面図である。

[図5]図5は、図4の多層フィルムの被着体への貼付け例を示す図である。

[図6]図6は、図4の多層フィルムの被着体への他の貼付け例を示す図である。

[図7]図7は、実施例1の耐エンジンクリーナー性評価の結果を示す写真である。

[図8]図8は、比較例2の耐エンジンクリーナー性評価の結果を示す写真である。

[図9]図9は、実施例22の自動車ドアミラーへの貼付け作業性の結果を示す写真である。

[図10]図10は、実施例24の段差を有する塗装鋼板への貼付け作業性の結果を示す写真である。

発明を実施するための形態

[0025] 本発明の多層フィルムは、少なくとも熱可塑性ポリウレタン層および表面コート層を有する。

[0026] 図1は本発明の多層フィルムの層構成の一形態例を示した図、図2は図1の多層フィルムの被着体への貼付け例を示す図、図3は図1の多層フィルムの被着体への他の貼付け例を示す図である。また、図4は本発明の多層フィルムの層構成の他の形態例を示した図、図5は図4の多層フィルムの被着体への貼付け例を示す図、図6は図4の多層フィルムの被着体への他の貼付け例を示す図である。

[0027] 図1に示す多層フィルム10は、中央の熱可塑性ポリウレタン層11と、この表面に隣接するように形成された表面コート層12とから構成されている。

[0028] 多層フィルム10は、保護対象物への貼付けの際には、熱可塑性ポリウレタン層11および表面コート層12を基材として、図2に示すように、表面コート層のない反対面の熱可塑性ポリウレタン面に粘着層13を設けて、被着体aに貼り付ける。これにより、たとえば自動車の塗装面、ヘッドライト、窓ガラス等の乗り物外装部などの保護対象物の傷防止や劣化防止をするために用いられる。

[0029] また、多層フィルム10は、ポリウレタンが熱可塑性であり、熱溶融により接着性も得られることから、図3に示すように、粘着層を設けずに、被着体aに直接、熱溶融しながら貼り付けて使用することもできる。

[0030] 一方、図4に示す多層フィルム20は、中央の熱可塑性ポリウレタン層2

１が、表面コート層１２に隣接する側から順に、第１のポリウレタン層２２と、第２のポリウレタン層２３との二層構成となっている。

[0031] 多層フィルム２０では、熱可塑性ポリウレタン層２１を二層構成とすることで、第２のポリウレタン層２３により第１のポリウレタン層２２の貼付け作業性の向上を図れるようになる。なお、熱可塑性ポリウレタン層２１の表面に表面コート層１２が形成されることは、図１の多層フィルム１０と同様である。

[0032] また、多層フィルム２０は、図１の多層フィルム１０と同様に、図５に示すように、表面コート層のない反対面の熱可塑性ポリウレタン面に粘着層１３を設けて、保護対象物の被着体ａに貼り付けて用いられ、図６に示すように、粘着層を設けずに、被着体ａに直接、熱溶融しながら貼り付けて使用することもできる。

[0033] つづいて、本発明の多層フィルムを構成する各層の成分について説明する。

[0034] ＜熱可塑性ポリウレタン層＞

本発明において、熱可塑性ポリウレタンとは、ポリイソシアネートと、鎖延長剤およびポリオールを重合することで得られるブロック共重合体を意味し、熱可塑性ポリウレタン層とは、熱可塑性ポリウレタンからなる単層体または複数層からなる積層体を意味する。

[0035] 本発明は、熱可塑性ポリウレタン層を構成する成分としてヘキサメチレンジイソシアネート（以下、「ＨＤＩ」とも言う。）を用いた反応生成物である熱可塑性ポリウレタン（以下、「ＨＤＩ－ＴＰＵ」と言う。）を使用することによって、耐薬品性に優れたフィルムとすることができる。

[0036] 本発明で使用するＨＤＩ－ＴＰＵのポリイソシアネート成分は、ＨＤＩのみから構成されることが好ましいが、本発明の効果が損なわれない範囲内で、他のポリイソシアネートを重合成分として含めることができる。

[0037] 熱可塑性ポリウレタンのポリイソシアネートは、表面コート層と隣接する層にＨＤＩが主成分として含まれていれば特に制限はないが、たとえば、脂

肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、ポリイソシアネートと活性水素基含有化合物との反応によるイソシアネート基末端化合物、ポリイソシアネートの反応によるポリイソシアネート変性体、活性水素を分子内に1個有するブロック剤で一部を安定化したポリイソシアネートが挙げられる。脂肪族ジイソシアネートとしては、たとえば、ドデカンジイソシアネート、トリメチルーヘキサメチレンジイソシアネートなどが挙げられる。脂環式ジイソシアネートとしては、たとえば、シクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネートメチルなどが挙げられる。ポリイソシアネートの反応としては、たとえば、カルボジイミド化反応などが挙げられる。活性水素を分子内に1個有するブロック剤としては、たとえば、メタノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール、アセト酢酸エチル、ε-カプロラクタム、メチルエチルケトンオキシム、フェノール、クレゾールなどが挙げられる。

[0038] 熱可塑性ポリウレタンの鎖延長剤としては、特に制限はないが、分子量500以下の化合物が挙げられる。このような化合物としては、たとえば、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、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-メチルー1,3-プロパンジオール、3-メチルー1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、N-フェニルジイソプロパノールアミン、モノエタノールアミン、ジプロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンなどが挙げられる。

[0039] 熱可塑性ポリウレタンのポリオールは、1分子中に2個の水酸基を有する分子量200~10,000程度の化合物であれば特に制限はなく、たとえば、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオールなどが挙げられる。

- [0040] 具体的には、ポリエーテルジオールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール（PPG）、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとの共重合体、ポリテトラメチレングリコール（PTMG）などが挙げられる。
- [0041] ポリエステルジオールとしては、ポリ（エチレンアジペート）ジオール、ポリ（プロピレンアジペート）ジオール、ポリ（ブチレンアジペート）ジオール（PBA）、ポリ（ヘキサメチレンアジペート）ジオール、ポリ（ブチレンイソフタレート）ジオール、ポリ-ε-カプロラクトンジオール（PCL）などが挙げられる。
- [0042] ポリカーボネートジオールとしては、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール（PHC）、ポリヘキサメチレンカーボネートジオールと他のポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリエーテル・エステルジオールとの共縮合物等が挙げられる。
- [0043] なお、これらのポリイソシアネート、鎖延長剤、ポリオールのそれぞれについては、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせてもよい。
- [0044] 熱可塑性ポリウレタンは、ワンショット法、プレポリマー法等の公知の方法によって合成され、バッチ反応法、連続反応法等の公知の方法によってペレット状に製造可能である。
- [0045] HDI-TPUの市販品としては、たとえば、東ソー株式会社の商品名「ミラクトラン（登録商標）XN-2000」シリーズ、BASFジャパン社の「エラストラン（登録商標）」シリーズなどを使用することができる。
- [0046] 熱可塑性ポリウレタン層から構成されるフィルムの硬度は、特に限定されないが、通常ショアA硬度70～ショアD硬度65の範囲であり、ショアA硬度80～ショアD硬度60が好ましく、ショアA硬度85～95が、より好ましい。硬度がショアD硬度65より大きいと、フィルムを40%伸ばした状態で停止してから30秒経過後の負荷（残留応力）や、フィルムを10%伸ばした状態の応力値が高くなり、多層フィルムを作製した際の貼付け時に、フィルムが硬く、曲面追従性が得られないおそれがある。ショアA硬度

70より小さいと、コシが弱く、貼付けの際、取扱い難くなるおそれがある。なお、ショアA硬度は一般ゴムの硬さを測定する規格で、ショアD硬度はショアA硬度95を超える高硬度のゴム用の同様の規格であり、いずれも、デュロメータ（スプリング式ゴム硬度計）を用い、JIS K7311にしたがって測定することができる。

[0047] 熱可塑性ポリウレタン層がHDI-TPUのみ、つまり不純物や添加物等の微量の成分を除き、HDI-TPUを100質量%含む場合、ゴム弾性的性質が強いことがあり、段差や三次元曲面を有する被着体への貼付け作業性を向上させるため、耐薬品性が損なわれない範囲で、貼付け作業性に優れる熱可塑性ポリウレタンを混合するのが好ましい。

[0048] HDI-TPUと貼付け作業性に優れる熱可塑性ポリウレタンを混合する場合、HDI-TPUと貼付け作業性に優れる樹脂との質量での配合比は、3:7よりもHDI-TPUが多く、4:6以上が好ましく、5:5以上がより好ましい。つまり、HDI-TPUは、熱可塑性ポリウレタン層中、30質量%より多く含み、40質量%以上含むことが好ましく、50質量%以上含むことが好ましい。HDI-TPUを50質量%以上含むと、極めて耐薬品性に優れたものとすることができる。一方、HDI-TPUの配合量が30質量%以下であると、樹脂の相溶性が悪く、後述する熱可塑性ポリウレタン層のヘイズ値が3.0%より大きくなるなど、外観に優れないことがある。

[0049] また、段差や三次元曲面を有する被着体への貼付け作業性を向上させるため、耐薬品性が損なわれない範囲で、HDI-TPUと貼付け作業性に優れる熱可塑性ポリウレタンの多層構成としてもよい。その場合、本発明では、耐薬品性を得るために表面コート層に隣接する層を構成する成分としてHDI-TPUを使用する。なお、図4に示す第2のポリウレタン層23が、このような貼付け作業性に優れる熱可塑性ポリウレタンを含む層に相当する。

[0050] 貼付け作業性に優れる熱可塑性ポリウレタンとしては、上述したポリイソシアネートのうち、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートを用いた反応

生成物である熱可塑性ポリウレタン（以下、「 H_{12} MDI-TPU」と言う。）が、好適に挙げられる。

- [0051] H_{12} MDI-TPUの市販品としては、たとえば、ループリゾール（Lubrizol）社の商品名「ESTANE（登録商標）」シリーズ、BASFジャパン社の「エラストラン（登録商標）」シリーズ、ハンツマン（Huntsman）社の商品名「KRYS TAL GRAN」シリーズなどを使用することができる。
- [0052] 熱可塑性ポリウレタン層を複数層とする場合、表面コート層と隣接するHDI-TPUを含む層は $5\mu m$ 以上であることが好ましく、 $10\mu m$ 以上であることがより好ましい。 $5\mu m$ 未満の場合、耐薬品性に優れないことがある。
- [0053] ここで、熱可塑性ポリウレタン層の厚さは、市販の膜厚測定器を用いてJIS K7130に準じて測定することができる。また、各層の厚さは、たとえば、その断面の3か所（両端と中央部）を顕微鏡で観察することによって測定することができる。
- [0054] また、このように複数層とする場合、HDI-TPUを含む層は、不純物や添加物等の微量の成分を除けば、HDI-TPUのみ、つまりHDI-TPUを100質量%含むことが好ましい。他の樹脂を配合しないことで、ヘイズが良好になりやすく、より耐薬品性に優れたフィルムとすることができる。
- [0055] 熱可塑性ポリウレタン層は、単層および複数層のいずれの場合も、たとえば、Tダイキャスト成形法、Tダイニップ成形法、インフレーション成形法、カレンダー成形法等の公知の方法によって形成可能であるが、特にTダイニップ法が好ましい。
- [0056] また、貼付け作業性に優れる樹脂と複数層構成とする場合、共押出成形、熱融着及び押出ラミネート等のように直接積層する方法、ドライラミネート等のように接着剤を利用して間接的に積層する方法などを適宜選択して行うことができる。これらの中でも、複数の樹脂層をTダイから共押出して複数

層のフィルムを形成することが好ましい。

- [0057] 熱可塑性ポリウレタン層は、Tダイニップ法で成形する場合、フラットダイから押し出された熔融状態の熱可塑性ポリウレタンの片面もしくは両面に、フィルム状（またはシート状）のセパレーターを添わせて冷却ロールを通過させて製造することができる。
- [0058] セパレーターを形成する材料としては、たとえば、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル系樹脂、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン系樹脂、ポリイミド（PI）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、紙等が挙げられる。
- [0059] 熱可塑性ポリウレタン層は、通常、セパレーター上に熔融状態の熱可塑性ポリウレタンを一旦積層させ、熱可塑性ポリウレタンが冷却硬化した後にセパレーターを剥離して得る。これらのセパレーターと熱可塑性ポリウレタンとの積層フィルムから、セパレーターを容易に剥離できない場合は、セパレーター表面が更に剥離処理されたものを用いることが好ましい。剥離処理の方法としては、たとえば、シリコン系、フッ素系、アクリル系、メラミン系、アルキド系等の剥離剤をコーティングする方法、ポリエチレンまたはポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂をラミネートする方法が挙げられる。特に、ポリエチレンテレフタレートからなるフィルムの表面が剥離剤によって処理されたものがセパレーターとして好適に用いられる。
- [0060] なお、後工程で熱可塑性ポリウレタン層に表面コート層形成のための膜形成樹脂組成物や粘着剤を塗布する場合、シリコン系の剥離剤を使用すると、熱可塑性ポリウレタン層表面に剥離剤が移行して、熱可塑性ポリウレタン層と被着体の他、粘着剤等の成分との密着ないしは接着を阻害するおそれがあるので、非シリコン系の剥離剤が好ましい。
- [0061] 熱可塑性ポリウレタン層の厚さは、特に制限はないが、単層および複数層いずれの場合も、通常は全層を合計した厚さが50～500 μm であり、好ましくは100～300 μm 、より好ましくは100～200 μm である。50 μm よりも薄いと、貼付けの際に取扱い難くなり、飛び石による傷がつ

きやすくなるおそれがある。500 μ mよりも厚いと、貼り付け難く、段差や三次元曲面への追従性が得られないおそれがある。

[0062] 熱可塑性ポリウレタン層の光学特性は、多層フィルムとした際に保護対象物の視認に影響が及ばないようにするには、全光線透過率が90%以上、好ましくは92%以上であり、ヘイズ値が3.0%以下、好ましくは2.0%以下である。全光線透過率が90%より小さく、ヘイズ値が3.0%より大きくなると、自動車等の光沢のある塗装面に貼り付けた際、白っぽく見えることがある。なお、全光線透過率およびヘイズ値の測定は、ヘイズメーターを用い、全光線透過率はJIS K 7361-1、ヘイズ値はJIS K 7136にしたがって測定することができる。

[0063] 熱可塑性ポリウレタン層は、23℃ $\pm$ 2℃の温度条件下にて、フィルムを10%伸ばした状態の応力値が、20N/25mm以下であることが好ましく、15N/25mm以下であることが、より好ましい。この応力値が20N/25mmよりも大きくなると、フィルムが硬く、引き伸ばしにくく、シワになるなど、貼付け作業性が悪くなることがある。

[0064] また、熱可塑性ポリウレタン層は、23℃ $\pm$ 2℃の温度条件下にて、40%伸ばした状態で停止してから30秒経過後の負荷（残留応力）が、通常25N/25mm以下であり、20N/25mm以下が好ましく、16N/25mm以下が、より好ましい。多層フィルムを作製し、段差や三次元曲面に貼り付ける際には、一部分を被着体に貼り付けた後、片手でフィルムを引き伸ばしながら段差や三次元曲面に沿わせ、反対の手に持ったスキージーによって被着体とフィルムを密着させる。この際に、残留応力が25N/25mmより大きいと、貼付け時にフィルムの引き戻す力が大きく、片手でフィルムを延伸させた状態で位置を固定することが困難であったり、糊ずれが起こったりして、取扱い難くなるおそれがある。

[0065] なお、これらの応力は、たとえば、サンプルを適度な大きさに切り出し、市販の引張り試験機にて所定の長さに伸ばすことで測定することができる。

[0066] また、熱可塑性ポリウレタン層は、紫外線吸収剤を含むことが好ましい。

紫外線吸収剤を含むことで、屋外で使用した際に、ポリウレタン層の劣化や粘着剤等を塗布して使用する際の粘着剤の劣化などを軽減することができる。

[0067] 紫外線吸収剤としては、従来公知のものであれば特に制限されないが、例えば、ベンゾトリアゾール系、トリアジン系、ベンゾフェノン系のものが好ましい。

[0068] ベンゾトリアゾール系としては、たとえば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5,6-ジクロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-ブチルフェニル)、ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-メチル-5'-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-フェニルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチルフェニル)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}ベンゾトリアゾール、2-{2'-ヒドロキシ-3,5-ビス(α , α' -ジメチルベンジル)フェニル}-2'-ヒドロキシベンゾトリアゾール等や、これらの混合物、変性物、重合物、誘導体が挙げられる。

[0069] トリアジン系としては、たとえば、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-[(2'-ヒドロキシ-3-ドデシルオキシプロピル) オキシ]-

2-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、2-[4-[(2-ヒドロキシ-3-トリデシルオキシプロピル)オキシ]-2-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、2, 4-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-6-(2-ヒドロキシ-4-イソオクチルオキシフェニル)-s-トリアジン等やこれらの混合物、変性物、重合物、誘導体が挙げられる。

[0070] ベンゾフェノン系としては、たとえば、2, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン等が挙げられる。

[0071] また、熱可塑性ポリウレタン層には、これらの紫外線吸収剤に光安定剤や酸化防止剤を併用することが好ましい。

[0072] 光安定剤としては、たとえば、ポリ[{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル}{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ビス(1-オクチロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート等のヒンダードアミン系光安定剤が挙げられる。

[0073] 酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、リン酸系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤などが使用でき、たとえば、BASFジャパン株式会社製、商品名イルガノックス1010、イルガノックス1076等のヒンダードフェノール系酸化防止剤、株式会社ADEKA製、商品名アデカスタブPEP8等のリン系酸化防止剤などが挙げられる。

[0074] 熱可塑性ポリウレタン層は、JIS R3106に準拠して自記分光光度計で測定したデータを、JIS S3107に準拠して算出した光線透過率

が、300～380 nmの波長の透過率が25%以下であり、15%以下であることが好ましく、10%以下であることが、より好ましい。このように紫外線領域の光線の透過を抑制することによって、紫外線を遮断することが必要とされる農業用のフィルムや、紫外線を視認可能な鳥獣類が引き起こす種々の被害を防止するためのフィルムとして、使用することができる。

[0075] <表面コート層>

本発明における表面コート層は、通常、主鎖中にウレタン結合を含有する。ウレタン結合を含有することで、段差や三次元曲面への貼付け時に、熱可塑性ポリウレタン層の伸びに表面コート層が追従し易くなるとともに、フィルムを伸長した際の表面コート層の割れ（クラック）を防ぐことができる。

[0076] 表面コート層の延伸性は、多層フィルムを伸長させることで確認できる。具体的には、熱可塑性ポリウレタン層に表面コート層を形成して得られた多層フィルムを短冊状に切り出した後、引張試験機に固定して伸長させると、表面コート層にクラックが生じることが視認される。この表面コート層にクラックが入り始める伸び率を表面コート層割れ伸度とする。表面コート層割れ伸度は、特に限定されないが、通常は60%以上であり、好ましくは80%以上、より好ましくは100%以上である。

[0077] 表面コート層に用いられる膜形成用樹脂組成物としては、ウレタン結合を含んでいれば特に制限はないが、ポリイソシアネート化合物とポリオール化合物を使用時に混合させて得られる2液硬化型が好ましく、熱硬化型がより好ましい。

[0078] ポリイソシアネート化合物としては、たとえば、脂肪族ジイソシアネート、環状脂肪族ジイソシアネート、3官能以上のイソシアネート化合物等が挙げられる。脂肪族ジイソシアネートとしては、たとえば、リジンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサレンジイソシアネート等が挙げられる。環状脂肪族ジイソシアネートとしては、たとえば、水素添加キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキサン-2, 4-（または2, 6）-ジイソシアネート、4, 4'

ーメチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、1, 3-（イソシアナトメチル）シクロヘキサン等が挙げられる。3官能以上のものとしては、たとえばリジントリイソシアネート等が挙げられる。

[0079] また、ポリイソシアネート化合物としては、いわゆるイソシアヌレート体、ビウレット体、アダクト体、アロファネート体などのイソシアネート多量体や、イソシアネート化合物を多価アルコールまたは低分子量ポリエステル樹脂に付加したものを挙げることもできる。

[0080] なお、ポリイソシアネート化合物は、ジオールと反応する限り、いわゆるブロックイソシアネートの形態であってもよい。

[0081] ポリオール化合物は、ポリカプロラクトンポリオール、ポリカプロラクタムポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオールおよびフッ素ポリオールからなる群より選択される少なくともいずれかであることが好ましい。

[0082] また、ポリオール化合物にフッ素成分、シリコン成分などを共重合したブロック重合体や、フッ素成分やシリコン成分などを側鎖として結合させたグラフト重合体や、それらを組み合わせたブロック・グラフト重合体も膜形成用樹脂組成物として挙げられる。

[0083] 表面コート層に用いられる膜形成用樹脂組成物には、熱可塑性ポリウレタン層と同様の紫外線吸収剤、光安定剤や酸化防止剤を適宜添加することができる。

[0084] 表面コート層に用いられる塗膜形成用樹脂組成物の市販品としては、たとえば、大日精化工業株式会社、株式会社トクシキ、荒川化学工業株式会社などから商業的に入手可能である。

[0085] 表面コート層は、膜形成用樹脂組成物を、塗布前に適宜に溶剤や水で希釈して粘度を調整し、熱可塑性ポリウレタン層の表面に塗布した後、溶剤や水を乾燥させ、公知の方法で硬化させることができる。

[0086] この希釈溶媒としては、特に制限はないが、たとえば、メチルイソブチルケトン（MIBK）、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン（ME

K)、トルエンなどが好適に挙げられる。

[0087] また、硬化の方法としては、たとえば、熱硬化、光硬化、電子線硬化、湿気硬化、酸化硬化などが挙げられる。ここで、光硬化は、紫外線によって硬化させるUV硬化も可能であるが、屋外で使用する際は紫外線吸収剤等の耐候剤を使用する必要がある、硬化が阻害されてしまうために紫外線を吸収する紫外線吸収剤の使用が制限されることがある。そのため、これらの中でも、特に、加熱することにより架橋構造を形成し、硬化させる熱硬化が好ましい。

[0088] 塗布の方法としては特に制限はなく、たとえば、バーコーター、スプレーコーター、エアナイフコーター、キスロールコーター、メタリングバーコーター、グラビアロールコーター、リバースロールコーター、ディップコーター、ダイコーター等の公知の塗工装置を用いて塗布することができる。また、乾燥の方法も特に制限はなく、たとえば、公知のフィルム塗工の乾燥技術を、適宜に用いることができる。

[0089] 熱硬化の温度や時間は、熱可塑性ポリウレタン層の変形などがない範囲で適宜に設定すればよい。温度は、たとえば40～120℃、時間は、たとえば10分～1週間である。熱硬化の方法としては、熱風や、公知のコーティングマシンの乾燥炉（ドライヤー）、エージングルームを用いる等の方法を挙げることができる。

[0090] 表面コート層の厚さは特に限定されないが、好ましくは3～50μm、より好ましくは5～20μmである。厚さが、3μm未満であると、表面コート層が所望の性能が得られないことがあり、50μmよりも厚いと、段差や三次元曲面への貼付け時に、熱可塑性ポリウレタン層の伸びに表面コート層が追従せず、表面コート層が割れてしまうことがある。

[0091] 表面コート層には、表面コート層の保護と表面コート層の表面に平滑性を付与することを目的として、表面コート層を構成する膜形成用樹脂組成物の塗布後に、当該膜形成用樹脂組成物の表面にフィルム状（またはシート状）のセパレーターが貼り付けられることが好ましい。

[0092] セパレーターを形成する材料としては、たとえば、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル系樹脂、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン系樹脂、ポリイミド（PI）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、紙などが挙げられる。

[0093] セパレーターは、上述した材料からなるフィルムの表面が、さらに剥離処理されたものを用いることが好ましい。剥離処理の方法としては、たとえば、シリコン系、フッ素系、アクリル系、メラミン系、アルキド系等の剥離剤をコーティングする方法、ポリエチレンまたはポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂をラミネートする方法が挙げられる。特に、ポリエチレンテレフタレートからなるフィルム表面が剥離剤により処理されたものがセパレーターとして好適に用いられる。

[0094] セパレーターは、表面が平滑であることが望ましい。セパレーターの表面コート層が隣接する面の表面粗さ R_a （算術平均粗さ）は、20nm以下であることが好ましく、15nm以下であることがさらに好ましい。この表面粗さ R_a が20nmよりも大きいと、自動車等の光沢のある塗装面に貼り付けた際、白っぽく見えることがある。また、貼り付け後、白っぽく見えるか否かは、目視による評価だけでなく、反射ヘイズによっても評価することができる。反射ヘイズは、コニカミノルタジャパン（株）製の表面分析計「Rhopoint IQ-S」などで測定することができる。反射ヘイズは、2.0%以下が好ましく、1.5%以下がより好ましい。

[0095] <粘着層>

粘着層を設けて使用する場合は、公知の粘着剤を用いることができる。粘着剤としては、たとえば、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤、シリコン系粘着剤、ポリエステル系粘着剤、ウレタン系粘着剤等、一般的なものを使用できる。これらの中でも、好適な粘着力、耐久性等を発揮し得るアクリル系粘着剤が好ましい。

[0096] また、熱可塑性ポリウレタン層、表面コート層、粘着層には、上述した成分以外にも、たとえば、難燃剤、耐熱向上剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、

導電付与剤、着色剤、無機および有機充填剤、繊維系補強剤、反応遅延剤など、通常、上述した成分に添加され得る材料を、物性に影響を与えない範囲で添加してもよい。

- [0097] 得られた多層フィルムの光学特性は、熱可塑性ポリウレタン層と同様に、全光線透過率は90%以上であり、92%以上が好ましく、ヘイズ値は3.0%以下であり、2.0%以下が好ましい。
- [0098] 得られた多層フィルムは、10%伸長時の応力が20N/25mm以下であり、40%伸ばした状態で停止してから30秒経過後の負荷（残留応力）が25N/25mm以下であることが好ましい。10%伸長時の応力が20N/25mm以下、40%伸ばした状態で停止してから30秒経過後の負荷（残留応力）が25N/25mm以下であると、熱可塑性ポリウレタン層が適度の延伸性を示すとともに、表面コート層の熱可塑性ポリウレタン層への追従性が良好になり、保護対象物への貼付け作業性を良好にすることができる。
- [0099] 本発明の多層フィルムは、熱可塑性ポリウレタン層に、HDI-TPUを用いることで耐薬品性に優れ、外観変化や接着強度の低下を防ぐことができる。また、ウレタン結合を含む表面コート層を有することで、適度な延伸性が得られ、熱可塑性ポリウレタン層への追従性が良好となり、保護対象物への貼付けをスムーズに行うことができる。
- [0100] そのため、本発明の多層フィルムは、自動車等の乗り物外装部の擦り傷、飛び石による傷防止や、天候による劣化防止のための塗装保護シートあるいは表面保護シートはもとより、フレキシブル液晶等の曲面部に貼り付けて画面を保護するフィルムと言った、段差や三次元曲面を有する被着体を保護するために広く用いることができる。

実施例

- [0101] 以下、本発明の実施例について説明するが、本発明は下記実施例に限定されない。
- [0102] 検証1. 熱可塑性ポリウレタン層が単層かつポリイソシアネート成分が単独

の場合の物性について

まず、本発明者は、熱可塑性ポリウレタン層を単層とした場合（図1参照）であって、使用したポリイソシアネート成分も単独の場合に、ポリイソシアネート成分により、どのように物性が変化するかを、下記のように検証した。

[0103] （実施例1）

ポリイソシアネート成分としてのヘキサメチレンジイソシアネート（以下、「HDI」と言う。）と、ポリオール成分としてのポリカーボネートポリオールとの共重合により反応生成した熱可塑性ポリウレタン樹脂を押出機に供給し、熔融および混練後、押出機の先端に取り付けたTダイから押し出した。

その両面をセパレーターとしてのポリエチレンテレフタレート（以下、「PET」と言う。）フィルムで挟んだ状態でニップし、厚さ150 μ mの層状の熱可塑性ポリウレタン（以下、「TPU」とも言う。）フィルム（熱可塑性ポリウレタン層）を作製した。

[0104] この作製した熱可塑性ポリウレタンフィルムからPETフィルムを両側とも剥離し、下記のようにして、熱可塑性ポリウレタンフィルムの硬度、応力緩和性、引張特性、および光学特性を測定した。結果を表1に示す。なお、この状態における熱可塑性ポリウレタンフィルムは、100質量%ヘキサメチレンジイソシアネートを用いた反応生成物である熱可塑性ポリウレタン（以下、「HDI-TPU」と言う。）からなる。

[0105] 一方、表面コート層の膜形成用樹脂組成物の塗布液として、フッ素変性アクリルポリオール（固形分率35%）に、イソシアネート系硬化剤（固形分率60%）と、希釈溶媒として酢酸エチルとを39：19：42の質量分率で配合したフッ素変性アクリルウレタン樹脂Aの塗布液を調製した。

[0106] この表面コート層用塗布液を、作製したTPU層の片側のPETフィルムを剥離し、乾燥後の厚みが10 μ mとなるよう塗布して、実施例1の多層フィルムを作製し、下記のように耐薬品性の指標としての耐エンジンクリーナ

一性を評価した。結果を表 1 に示す。

[0107] [各物性の測定]

<硬度>

デュロメータ（スプリング式ゴム硬度計）を用い、J I S K 7 3 1 1 にしたがって測定した。

[0108] <応力緩和性>

測定用サンプルを幅 2 5 m m、長さ 1 5 0 m m に切り出し、チャック間の距離が 1 0 0 m m になるように、引張り試験機（オートグラフ A G - X : (株) 島津製作所製）に固定した。つづいて、2 3 ° C ± 2 ° C の温度条件下で、速度 2 0 0 m m / 分で引っ張り、チャック間距離が 1 4 0 m m となって 4 0 % 伸ばした状態（最初の長さの 1 . 4 倍の伸張状態）としてから停止し、その停止から 3 0 秒経過後の負荷（残留応力）を N 単位で測定した。

[0109] <引張特性>

測定用サンプルを幅 2 5 m m、長さ 1 0 0 m m に切り出し、チャック間の距離が 5 0 m m になるように、引張り試験機（オートグラフ A G - X : (株) 島津製作所製）に固定した。つづいて、2 3 ° C ± 2 ° C の温度条件下で、速度 3 0 0 m m / 分で引っ張り、1 0 % 伸ばした状態の応力を N 単位で測定した。

[0110] <光学特性>

ヘイズメーター（N D H 7 0 0 0 : 日本電色工業（株）製）を用いて、J I S K 7 3 6 1 - 1 : 1 9 9 7 に準じて全光線透過率（%）を測定するとともに、J I S K 7 1 3 6 : 2 0 0 0 に準じてヘイズ値（%）を測定した。

[0111] <耐エンジンクリーナー性>

ジクロロメタンとメタノールをメスシリンダーで同体積はかりとり、エンジンクリーナーとして調製し、これを耐薬品性試験用の混合液とした。測定用サンプルの表面コート層上に、この混合液を 1 滴だけ滴下した後、5 秒、6 0 秒が経過するまでそれぞれ静置した。その後、滴下面を紙製ウエスで拭

き取り、外観異常がないか目視で確認した。評価基準は以下の通りとした。

○：60秒経過後、外観に変化なし。

△：5秒間経過後は外観に変化ないが、60秒経過後は外観が白っぽく変化する。

×：5秒間経過後、外観が白っぽく変化する。

なお、例として、実施例1の結果写真を図7に、比較例2の結果写真を図8に、それぞれ示す。

[0112] (実施例2～4)

実施例1において、硬度の異なる熱可塑性ポリウレタン樹脂を用いた以外は、実施例1と同様にして、熱可塑性ポリウレタンフィルム（熱可塑性ポリウレタン層）および多層フィルムを作製し、実施例1と同様に、熱可塑性ポリウレタン層について、硬度、応力緩和性、引張特性、および光学特性を、多層フィルムについて耐エンジンクリーナー性を、それぞれ測定した。結果を表1に示す。

[0113] (実施例5)

実施例1において、ポリオール成分をポリカプロラクトンポリオールとした以外は、実施例1と同様にして、実施例5の熱可塑性ポリウレタンフィルム（熱可塑性ポリウレタン層）および多層フィルムを作製した。実施例1と同様に、熱可塑性ポリウレタン層について、硬度、応力緩和性、引張特性、および光学特性を、多層フィルムについて耐エンジンクリーナー性を、それぞれ測定した。結果を表1に示す。

[0114] (実施例6)

実施例1において、ポリオール成分をポリアジペートポリオールとした以外は、実施例1と同様にして、実施例6の熱可塑性ポリウレタンフィルム（熱可塑性ポリウレタン層）および多層フィルムを作製した。実施例1と同様に、熱可塑性ポリウレタン層について、硬度、応力緩和性、引張特性、および光学特性を、多層フィルムについて耐エンジンクリーナー性を、それぞれ測定した。結果を表1に示す。

[0115] (実施例 7)

実施例 1 において、ポリオール成分をポリエーテルポリオールとした以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 7 の熱可塑性ポリウレタンフィルム（熱可塑性ポリウレタン層）および多層フィルムを作製した。実施例 1 と同様に、熱可塑性ポリウレタン層について、硬度、応力緩和性、引張特性、および光学特性を、多層フィルムについて耐エンジנקリーナー性を、それぞれ測定した。結果を表 1 に示す。

[0116] (参考例 1)

実施例 1 において、ポリイソシアネート成分を芳香族系イソシアネートのジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）とし、ポリオール成分をポリエーテルポリオールとした以外は、実施例 1 と同様にして、参考例 1 の熱可塑性ポリウレタンフィルム（熱可塑性ポリウレタン層）および多層フィルムを作製した。実施例 1 と同様に、熱可塑性ポリウレタン層について、硬度、応力緩和性、引張特性、および光学特性を、多層フィルムについて耐エンジנקリーナー性を、それぞれ測定した。結果を表 1 に示す。

[0117] (比較例 1)

実施例 1 において、ポリイソシアネート成分をジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（以下、「H₁₂MDI」と言う。）とした以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 1 の熱可塑性ポリウレタンフィルム（熱可塑性ポリウレタン層）および多層フィルムを作製した。実施例 1 と同様に、熱可塑性ポリウレタン層について、硬度、応力緩和性、引張特性、および光学特性を、多層フィルムについて耐エンジנקリーナー性を、それぞれ測定した。結果を表 2 に示す。

[0118] (比較例 2)

実施例 5 において、ポリイソシアネート成分を H₁₂MDI とした以外は、実施例 5 と同様にして、比較例 2 の熱可塑性ポリウレタンフィルム（熱可塑性ポリウレタン層）および多層フィルムを作製した。実施例 1 と同様に、熱可塑性ポリウレタン層について、硬度、応力緩和性、引張特性、および光学

特性を、多層フィルムについて耐エンジンクリーナー性を、それぞれ測定した。結果を表2に示す。

[0119] (比較例3および4)

比較例2において、硬度の異なる熱可塑性ポリウレタン樹脂を用いた以外は、比較例2と同様にして、熱可塑性ポリウレタンフィルム（熱可塑性ポリウレタン層）および多層フィルムを作製し、実施例1と同様に、熱可塑性ポリウレタン層について、硬度、応力緩和性、引張特性、および光学特性を、多層フィルムについて耐エンジンクリーナー性を、それぞれ測定した。結果を表2に示す。

[0120] (比較例5)

実施例6において、ポリイソシアネート成分をH₁₂MDIとした以外は、実施例6と同様にして、比較例5の熱可塑性ポリウレタンフィルム（熱可塑性ポリウレタン層）および多層フィルムを作製した。実施例1と同様に、熱可塑性ポリウレタン層について、硬度、応力緩和性、引張特性、および光学特性を、多層フィルムについて耐エンジンクリーナー性を、それぞれ測定した。結果を表2に示す。

[0121] (比較例6)

実施例7において、ポリイソシアネート成分をH₁₂MDIとした以外は、実施例7と同様にして、比較例6の熱可塑性ポリウレタンフィルム（熱可塑性ポリウレタン層）および多層フィルムを作製した。実施例1と同様に、熱可塑性ポリウレタン層について、硬度、応力緩和性、引張特性、および光学特性を、多層フィルムについて耐エンジンクリーナー性を、それぞれ測定した。結果を表2に示す。

[0122]

[表1]

項目	TPU層	イソシアネート		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1
		ポリオール		MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI
構造	TPU層	ポリオール		600-600-4	600-600-4	600-600-4	600-600-4	600-600-4	600-600-4	600-600-4	600-600-4
		硬 度	シヤダ	97	95	93	90	85	80	85	90
		厚 さ	mm	150	150	150	150	150	150	150	150
物性	TPUフィルム	応力緩和性	40%・30秒	N/25mm	27.4	30.1	43.5	12.0	27.0	25.1	21.8
		引張特性	10%Mo	N/25mm	10.2	20.1	19.2	7.9	23.1	15.7	13.9
		光学特性	全光透過率	%	92.96	92.14	92.57	92.92	91.98	92.06	92.13
		光学特性	ヘイズ値	%	1.38	1.18	1.44	1.38	1.74	1.45	1.48
評価	耐エンジンクリーナー性			○	○	○	○	○	○	○	○

[0123] [表2]

項目	TPU層	イソシアネート		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
		ポリオール		H ₁₂ MDI	H ₁₂ MDI	H ₁₂ MDI	H ₁₂ MDI	H ₁₂ MDI	H ₁₂ MDI
構造	TPU層	ポリオール		600-600-4	600-600-4	600-600-4	600-600-4	600-600-4	600-600-4
		硬 度	シヤダ	90	95	91	90	80	88
		厚 さ	mm	150	150	150	150	150	150
物性	TPUフィルム	応力緩和性	40%・30秒	N/25mm	10.2	14.5	11.4	17.4	8.4
		引張特性	10%Mo	N/25mm	11.5	14.9	10.1	12.8	7.9
		光学特性	全光透過率	%	92.05	92.30	92.03	92.10	91.86
		光学特性	ヘイズ値	%	1.70	1.37	1.04	1.90	1.35
評価	耐エンジンクリーナー性			×	×	×	×	×	×

[0124] 表1および表2の結果から明らかなように、本発明である実施例1～7の熱可塑性ポリウレタン層がHDIを用いた反応生成物からなる多層フィルムでは、表面コート層にエンジンクリーナーを滴下しても、これが熱可塑性ポリウレタン層を膨潤させず、外観に変化がなく、耐薬品性に優れていた（図7参照）。これに対し、熱可塑性ポリウレタン層がHDIを用いていない比較例の多層フィルムは、当該エンジンクリーナーが熱可塑性ポリウレタン層を膨潤させ、外観が白っぽく変化してしまい、耐薬品性に劣っていた（図8参照）。

このことから、熱可塑性ポリウレタン層の表面にコート層を設けた多層フィルムにて、エンジンクリーナー等の薬品に熱可塑性ポリウレタン層が膨潤することなく、耐薬品性を良好にするには、熱可塑性ポリウレタン層を、HDIを用いた反応生成物にて構成すればよいことがわかった。

ここで、参考例1の多層フィルムも耐薬品性に優れるが、この多層フィルムでは、熱可塑性ポリウレタン層に、芳香族系イソシアネートであるMDIを用いているため、光を当てると黄変してしまい、表面保護シート等としての本発明の用途には適していない。

[0125] また、硬度は、いずれの例も好適な範囲内にあり、光学特性についても、全光線透過率90%以上、ヘイズ値2.0%以下であり、いずれの例も良好であった。

[0126] 一方、熱可塑性ポリウレタン層の応力緩和性を示す値は25N/25mm以上、引張特性を示す値は20N/25mm以上となる例があったため、多層フィルムの貼付け作業性を考慮すると、さらなる検討が望まれた。

[0127] 検証2. 熱可塑性ポリウレタン層が複数層の場合の物性について

次に、本発明者は、耐薬品性について良好な結果を示しつつ、貼付け作業性についても良好な結果を得るべく、熱可塑性ポリウレタン層をHDI-TPUからなる層と、貼付け作業性に優れる熱可塑性ポリウレタンであるH₁₂MDI-TPUからなる層との複数層とし（図4参照）、層の厚さを変えた場合に、どのように物性が変化するか検証した。

[0128] （実施例8）

ポリイソシアネート成分としてのHDIと、ポリオール成分としてのポリカーボネートポリオールとの共重合により反応生成した熱可塑性ポリウレタンを押出機に供給し、熔融および混練後、押出機の先端に取り付けたTダイから押し出した。その一方の片面をPETフィルム、他方の片面をマット調の二軸延伸ポリプロピレン（以下、「OPP」と言う。）フィルムで挟んだ状態でニップし、厚さ25μmの層状の熱可塑性ポリウレタンフィルム（第1の熱可塑性ポリウレタン層）を得た。得られた熱可塑性ポリウレタンフィルムを1日ほど養生し、OPPフィルムだけを剥離した。

[0129] ポリイソシアネート成分としてのH₁₂MDIと、ポリオール成分としてのポリカプロラクトンポリオールとの共重合により反応生成した熱可塑性ポリウレタンを押出機に供給し、熔融および混練後、押出機の先端に取り付けた

Tダイから厚さ125 μm となるよう押し出した（第2の熱可塑性ポリウレタン層）。その一方の片面をPETフィルム、他方の片面を上述した第1の熱可塑性ポリウレタン層に相当する熱可塑性ポリウレタンフィルムで挟んだ状態でニップし、合計の厚さ150 μm の熱可塑性ポリウレタンフィルム（熱可塑性ポリウレタン層）を作製した。この作製した熱可塑性ポリウレタンフィルムの構成は、PET/HDI-TPU 25 μm /H₁₂MDI-TPU 125 μm /PETとなっている（記号「/」は層間を表し、PETとTPUは手で剥離することができる。）。この状態において、第1の熱可塑性ポリウレタン層は、100質量%HDI-TPUからなる。

[0130] なお、積層前のHDI-TPU層と積層後の熱可塑性ポリウレタンフィルム（HDI-TPU 25 μm /H₁₂MDI-TPU 125 μm ）の厚さは、株式会社尾崎製作所製の定圧厚み測定器「FFA-1 1.25N」を用いてJIS K7130に準じ、得られた幅300mmのフィルムにおいて、幅方向に10か所を測定して算出した平均値を採用した。

[0131] この作製した熱可塑性ポリウレタンフィルムから、PETフィルムを剥離し、実施例1と同様に、熱可塑性ポリウレタン層の応力緩和性、引張特性、および光学特性を測定した。結果を表3に示す。なお、表中の第1の熱可塑性ポリウレタン層の硬度については、検証1で測定した値を記載している（以後の実施例および比較例も同様）。

[0132] また、作製した熱可塑性ポリウレタン層のHDI-TPU側のPETフィルムを剥離し、HDI-TPU面に、実施例1のフッ素変性アクリルウレタン樹脂Aの塗布液を乾燥後の厚さが10 μm となるよう塗布して、実施例8の多層フィルムを作製した。この多層フィルムについて、断面を顕微鏡（デジタルマイクロスコープVHX-6000：株式会社キーエンス製）で観察し、HDI-TPU層が25 μm であることを確認した。その断面を切り出した近辺で、実施例1と同様に、耐エンジンクリーナー性を評価した。結果を表3に示す。

[0133] （実施例9）

実施例 8 において、第 1 の熱可塑性ポリウレタン層の HDI-TPU の層の厚さを $20\ \mu\text{m}$ とする一方、第 2 の熱可塑性ポリウレタン層の $\text{H}_{12}\text{MDI-TPU}$ の層の厚さを $130\ \mu\text{m}$ とした以外は、実施例 8 と同様にして、熱可塑性ポリウレタンフィルム（熱可塑性ポリウレタン層）および多層フィルムを作製した。実施例 8 と同様に、熱可塑性ポリウレタン層について、応力緩和性、引張特性、および光学特性を、多層フィルムについて耐エンジンクリーナー性を、それぞれ測定した。結果を表 3 に示す。

[0134]（実施例 10）

実施例 8 において、第 1 の熱可塑性ポリウレタン層の HDI-TPU の層の厚さを $15\ \mu\text{m}$ とする一方、第 2 の熱可塑性ポリウレタン層の $\text{H}_{12}\text{MDI-TPU}$ の層の厚さを $135\ \mu\text{m}$ とした以外は、実施例 8 と同様にして、熱可塑性ポリウレタンフィルム（熱可塑性ポリウレタン層）および多層フィルムを作製した。実施例 8 と同様に、熱可塑性ポリウレタン層について、応力緩和性、引張特性、および光学特性を、多層フィルムについて耐エンジンクリーナー性を、それぞれ測定した。結果を表 3 に示す。

[0135]（実施例 11）

実施例 8 において、第 1 の熱可塑性ポリウレタン層の HDI-TPU の層の厚さを $10\ \mu\text{m}$ とする一方、第 2 の熱可塑性ポリウレタン層の $\text{H}_{12}\text{MDI-TPU}$ の層の厚さを $140\ \mu\text{m}$ とした以外は、実施例 8 と同様にして、熱可塑性ポリウレタンフィルム（熱可塑性ポリウレタン層）および多層フィルムを作製した。実施例 8 と同様に、熱可塑性ポリウレタン層について、応力緩和性、引張特性、および光学特性を、多層フィルムについて耐エンジンクリーナー性を、それぞれ測定した。結果を表 3 に示す。

[0136]（実施例 12）

実施例 8 において、第 1 の熱可塑性ポリウレタン層の HDI-TPU の層の厚さを $5\ \mu\text{m}$ とする一方、第 2 の熱可塑性ポリウレタン層の $\text{H}_{12}\text{MDI-TPU}$ の層の厚さを $145\ \mu\text{m}$ とした以外は、実施例 8 と同様にして、熱可塑性ポリウレタンフィルム（熱可塑性ポリウレタン層）および多層フィルム

を作製した。実施例 8 と同様に、熱可塑性ポリウレタン層について、応力緩和性、引張特性、および光学特性を、多層フィルムについて耐エンジnkリーナー性を、それぞれ測定した。結果を表 3 に示す。

[0137] (実施例 1 3)

実施例 8 において、ポリオール成分をポリカプロラクトンポリオールとした以外は、実施例 8 と同様にして、実施例 1 3 の熱可塑性ポリウレタンフィルム（熱可塑性ポリウレタン層）および多層フィルムを作製した。実施例 8 と同様に、熱可塑性ポリウレタン層について、応力緩和性、引張特性、および光学特性を、多層フィルムについて耐エンジnkリーナー性を、それぞれ測定した。結果を表 3 に示す。

[0138] (実施例 1 4)

実施例 1 3 において、第 1 の熱可塑性ポリウレタン層の HDI-TPU の層の厚さを $20\text{ }\mu\text{m}$ とする一方、第 2 の熱可塑性ポリウレタン層の $\text{H}_{12}\text{MDI-TPU}$ の層の厚さを $130\text{ }\mu\text{m}$ とした以外は、実施例 1 3 と同様にして、熱可塑性ポリウレタンフィルム（熱可塑性ポリウレタン層）および多層フィルムを作製した。実施例 8 と同様に、熱可塑性ポリウレタン層について、応力緩和性、引張特性、および光学特性を、多層フィルムについて耐エンジnkリーナー性を、それぞれ測定した。結果を表 3 に示す。

[0139] (実施例 1 5)

実施例 1 3 において、第 1 の熱可塑性ポリウレタン層の HDI-TPU の層の厚さを $15\text{ }\mu\text{m}$ とする一方、第 2 の熱可塑性ポリウレタン層の $\text{H}_{12}\text{MDI-TPU}$ の層の厚さを $135\text{ }\mu\text{m}$ とした以外は、実施例 1 3 と同様にして、熱可塑性ポリウレタンフィルム（熱可塑性ポリウレタン層）および多層フィルムを作製した。実施例 8 と同様に、熱可塑性ポリウレタン層について、応力緩和性、引張特性、および光学特性を、多層フィルムについて耐エンジnkリーナー性を、それぞれ測定した。結果を表 3 に示す。

[0140] (実施例 1 6)

実施例 1 3 において、第 1 の熱可塑性ポリウレタン層の HDI-TPU の

層の厚さを $10\ \mu\text{m}$ とする一方、第2の熱可塑性ポリウレタン層の H_{12}MDI -TPUの層の厚さを $140\ \mu\text{m}$ とした以外は、実施例13と同様にして、熱可塑性ポリウレタンフィルム（熱可塑性ポリウレタン層）および多層フィルムを作製した。実施例8と同様に、熱可塑性ポリウレタン層について、応力緩和性、引張特性、および光学特性を、多層フィルムについて耐エンジンクリーナー性を、それぞれ測定した。結果を表3に示す。

[0141]（比較例7）

実施例8において、第1の熱可塑性ポリウレタン層の HDI -TPUの層の厚さを $4\ \mu\text{m}$ とする一方、第2の熱可塑性ポリウレタン層の H_{12}MDI -TPUの層の厚さを $146\ \mu\text{m}$ とした以外は、実施例8と同様にして、熱可塑性ポリウレタンフィルム（熱可塑性ポリウレタン層）および多層フィルムを作製した。実施例8と同様に、熱可塑性ポリウレタン層について、応力緩和性、引張特性、および光学特性を、多層フィルムについて耐エンジンクリーナー性を、それぞれ測定した。結果を表4に示す。

[0142]（比較例8）

実施例8において、第1の熱可塑性ポリウレタン層の HDI -TPUの層の厚さを $2\ \mu\text{m}$ とする一方、第2の熱可塑性ポリウレタン層の H_{12}MDI -TPUの層の厚さを $148\ \mu\text{m}$ とした以外は、実施例8と同様にして、熱可塑性ポリウレタンフィルム（熱可塑性ポリウレタン層）および多層フィルムを作製した。実施例8と同様に、熱可塑性ポリウレタン層について、応力緩和性、引張特性、および光学特性を、多層フィルムについて耐エンジンクリーナー性を、それぞれ測定した。結果を表4に示す。

[0143]

[表3]

				実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	
構成	TPU層	HDI-TPU層	イソシアネート	H8					H8			
			ポリオール	832-834					832-834			
			硬さ	97					98			
			厚さ	μm					μm			
			HMDI-TPU層	厚さ	μm	135	130	135	140	135	130	135
TPUフィルム	物性	応力緩和性	40%・30秒	H/25mm	19.6	20.0	19.8	19.7	19.5	19.7	19.8	19.4
		引張特性	10%Mod	H/25mm	13.1	13.6	14.7	14.1	13.8	13.7	12.9	12.6
		光学特性	全光透過率	%	92.38	92.74	92.57	92.29	92.36	92.27	92.89	92.37
		ヘイズ値	%	1.10	1.12	0.86	0.95	1.01	1.07	1.06	1.03	0.99
評価	耐エンジンクリーナー性			○	○	○	○	○	○	○	○	

[0144] [表4]

				比較例7	比較例8
構成	TPU層	HDI-TPU層	イソシアネート	H8	
			ポリオール	832-834	
			硬さ	97	
			厚さ	μm	
			H ₁₂ MDI-TPU層	厚さ	μm
TPUフィルム	物性	応力緩和性	40%・30秒	H/25mm	18.9
		引張特性	10%Mod	H/25mm	13.4
		光学特性	全光透過率	%	92.24
			ヘイズ値	%	1.37
評価	耐エンジンクリーナー性			△	×

[0145] 表3および表4の結果から明らかなように、本発明である実施例8～16のHDI-TPUの層の厚さが5 μm 以上である多層フィルムでは、表面コート層にエンジンクリーナーを滴下しても、HDI-TPUが膨潤することなく、外観に変化がなく、耐薬品性に優れていた。これに対し、HDI-TPUの層の厚さが5 μm 未満である比較例の多層フィルムは、短時間で外観が白っぽく変化してしまい、耐薬品性に劣っていた。また、HDI-TPUの層の厚さが5 μm 以下では、1 mを超える幅で安定して製膜することが難しく、製造上問題がある。

このことから、熱可塑性ポリウレタン層が、HDI-TPUの層とH₁₂MDI-TPUの層との複数層からなる多層フィルムにて、エンジンクリーナー等の薬品が熱可塑性ポリウレタン層を膨潤させることなく、耐薬品性を良好にするには、HDI-TPUの層の厚さを5 μm 以上とする必要があるこ

とがわかった。

- [0146] また、熱可塑性ポリウレタン層が、HDI-TPUの層とH₁₂MDI-TPUの層との複数層からなる、実施例8～16の多層フィルムでは、熱可塑性ポリウレタン層の応力緩和性を示す値が、熱可塑性ポリウレタン層が単層からなる実施例1～7に比して相対的に低かった。たとえば、同じHDIとポリオール成分との組み合わせによりHDI-TPUを形成した実施例1と実施例8～12、実施例5と実施例13～16とで、それぞれ比較すると、実施例8～12は実施例1に対して50～71%程度であり、実施例13～16は実施例5に対して46～51%程度であった。

同様に、実施例8～16の多層フィルムでは、熱可塑性ポリウレタン層の引張特性を示す値が、実施例1～7に比して相対的に低かった。たとえば、同じHDIとポリオール成分との組み合わせによりHDI-TPUを形成した実施例5と実施例13～16とで比較すると、実施例13～16は実施例5に対して51～57%程度であった。

これらのことから、実施例8～16の多層フィルムでは、HDI-TPUの層にH₁₂MDI-TPUの層を組み合わせた多層構成とすることにより、応力緩和性が向上し、多層フィルムの保護対象物に対する貼付け作業性に優れることが推測される。

- [0147] なお、光学特性については、全光線透過率92%以上、ヘイズ値2.0%以下であり、いずれの例も良好であった。

- [0148] 検証3. 熱可塑性ポリウレタン層が単層、かつポリイソシアネート成分としてHDI-TPUと貼付け作業性に優れる熱可塑性ポリウレタンとしてH₁₂MDI-TPUとを組み合わせた場合の物性について

つづいて、本発明者は、耐薬品性について良好な結果を示しつつ、貼付け作業性についても良好な結果を得るべく、熱可塑性ポリウレタン層を単層とした場合（図1参照）に、HDI-TPUと貼付け作業性に優れる熱可塑性ポリウレタンとしてのH₁₂MDI-TPUとを組み合わせ、両者の含有量により、どのように物性が変化するか検証した。

[0149] (実施例 17)

ポリイソシアネート成分としての HDI とポリオール成分としてのポリカーボネートポリオールとの共重合により反応生成した HDI-TPU を 50 質量部と、ポリイソシアネート成分としての H₁₂MDI と、ポリオール成分としてのポリカプロラクトンポリオールとの共重合により反応生成した H₁₂MDI-TPU 50 質量部とを押出機に供給し、溶融および混練後、押出機の先端に取り付けた T ダイから押し出した。その両面をセパレーターとしての PET フィルムで挟んだ状態でニップし、厚さ 150 μm の層状の熱可塑性ポリウレタンフィルム（熱可塑性ポリウレタン層）を作製した。

[0150] この作製した熱可塑性ポリウレタンフィルムから PET フィルムを剥離し、実施例 1 と同様に、熱可塑性ポリウレタンフィルムの応力緩和性、引張特性、および光学特性を測定した。結果を表 5 に示す。なお、この状態において、熱可塑性ポリウレタンフィルムは、HDI-TPU を 50 質量% 含むことになる。

[0151] また、作製した熱可塑性ポリウレタン層の片側の PET フィルムを剥離し、実施例 1 のフッ素変性アクリルウレタン樹脂 A の塗布液を乾燥後の厚さが 10 μm となるよう塗布して、実施例 17 の多層フィルムを作製した。実施例 1 と同様に、熱可塑性ポリウレタン層について、応力緩和性、引張特性、および光学特性を、多層フィルムについて、耐エンジンクリーナー性を評価した。結果を表 5 に示す。

[0152] (実施例 18)

実施例 17 において、HDI-TPU を 40 質量部、H₁₂MDI-TPU を 60 質量部に、両者の配合を変えた以外は実施例 17 と同様にして、実施例 18 の熱可塑性ポリウレタンフィルム（熱可塑性ポリウレタン層）および多層フィルムを作製した。実施例 17 と同様に、熱可塑性ポリウレタン層について、応力緩和性、引張特性、および光学特性を、多層フィルムについて耐エンジンクリーナー性を、それぞれ測定した。結果を表 5 に示す。なお、この例では、熱可塑性ポリウレタンフィルムは、HDI-TPU を 40 質量

%含むことになる。

[0153]（比較例 9）

実施例 17 において、HDI-TPU を 30 質量部、H₁₂MDI-TPU を 70 質量部に、両者の配合を変えた以外は実施例 17 と同様にして、比較例 9 の熱可塑性ポリウレタンフィルム（熱可塑性ポリウレタン層）および多層フィルムを作製した。実施例 17 と同様に、熱可塑性ポリウレタン層について、応力緩和性、引張特性、および光学特性を、多層フィルムについて耐エンジンクリーナー性を、それぞれ測定した。結果を表 5 に示す。なお、この例では、熱可塑性ポリウレタンフィルムは、HDI-TPU を 30 質量%含むことになる。

[0154]（比較例 10）

実施例 17 において、HDI-TPU を 20 質量部、H₁₂MDI-TPU を 80 質量部に、両者の配合を変えた以外は実施例 17 と同様にして、比較例 10 の熱可塑性ポリウレタンフィルム（熱可塑性ポリウレタン層）および多層フィルムを作製した。実施例 17 と同様に、熱可塑性ポリウレタン層について、応力緩和性、引張特性、および光学特性を、多層フィルムについて耐エンジンクリーナー性を、それぞれ測定した。結果を表 5 に示す。なお、この例では、熱可塑性ポリウレタンフィルムは、HDI-TPU を 20 質量%含むことになる。

[0155] [表5]

				実施例17	実施例18	比較例9	比較例10	
構成	TPU層	HDI-TPU質量部	イソシアネート	MDI				
			ポリオール	6/12-6/12				
			濃度	シオラン	87			
		割合	質量部	50	43	30	23	
		H ₁₂ MDI-TPU質量部	割合	質量部	50	53	70	83
		厚さ	μm	150	150	150	150	
物性	TPUフィルム	応力緩和性	40%・30秒	8/25mm	14.8	13.9	12.8	11.3
		引張特性	10%Mod	8/25mm	12.5	12.3	11.5	10.7
		光学特性	全光線透過率	%	91.87	81.08	91.80	82.18
			ヘイズ値	%	0.20	2.83	4.21	5.03
		評価	耐エンジンクリーナー性	○	△	△	×	

[0156] 表 5 の結果から明らかなように、実施例 17 および 18 と比較例 9 の HD

I-TPUとH₁₂MDI-TPUとを組み合わせた多層フィルムでは、いずれも、表面コート層にエンジンクリーナーを滴下しても、問題とならない程度の外観変化であり、耐薬品性を有していた。ただし、長時間エンジンクリーナーに曝されても外観に変化がなく、優れた耐薬品性を得るには、実施例17のように、5：5以上、つまり50質量%以上のHDI-TPU樹脂の配合が望まれることがわかった。

[0157] また、実施例17および18のHDI-TPUとH₁₂MDI-TPUとを組み合わせた多層フィルムでは、熱可塑性ポリウレタン層の応力緩和性を示す値が、熱可塑性ポリウレタン層がHDI-TPUのみからなる実施例1～7に比して相対的に低かった。たとえば、同じHDIとポリオール成分との組み合わせによりHDI-TPUを形成した実施例1と比較すると、51～54%程度であった。

同様に、実施例17および18の多層フィルムでは、熱可塑性ポリウレタン層の引張特性を示す値が、実施例1～7に比して相対的に低かった。たとえば、同じHDIとポリオール成分との組み合わせによりHDI-TPUを形成した実施例1と比較すると、76～77%程度であった。

これらのことから、実施例17および18の多層フィルムでは、HDI-TPU樹脂とH₁₂MDI-TPU樹脂とを組み合わせることにより、応力緩和性が向上し、多層フィルムの保護対象物に対する貼付け作業性に優れることが推測される。

[0158] また、光学特性については、全光線透過率は90%以上であり、いずれの例も良好であったが、ヘイズ値は、実施例17および18では3.0%以下で良好であったものの、比較例9および比較例10では3.0%を大きく超えていた。そのため、光学特性を良好にするためにも、HDI-TPUとH₁₂MDI-TPUは3：7、つまり30質量%よりはHDI-TPUを多く配合し、5：5以上、つまり50質量%以上のHDI-TPUの配合が望まれることがわかった。

[0159] 検証4. 接着強度について

さらに、表面コート層の膜形成用樹脂組成物を塗布した際の希釈剤の熱可塑性ポリウレタン層への浸透により熱可塑性ポリウレタン層の表面コート層と反対の面が変質している可能性があるので、耐薬品性の優劣による接着強度への影響を、下記のように検証した。

[0160] (実施例 19)

表面コート層の塗膜形成用塗布液として、変性アクリルポリオール（固形分率 50%）にイソシアネート系硬化剤（固形分率 45%）と、希釈溶媒として酢酸ブチルとを 32 : 20 : 48 の質量分率で配合した変性アクリルウレタン樹脂の塗布液を調製した。

[0161] つづいて、実施例 16 で作製した熱可塑性ポリウレタン層の HDI-TPU 側の PET フィルムを剥離し、HDI-TPU 面に、変性アクリルウレタン樹脂の塗布液を、乾燥後の厚さが 10 μm となるよう塗布して、実施例 19 の多層フィルムを作製した。この多層フィルムについて、下記のように接着強度の指標としてのテープ接着力を評価した。結果を表 6 に示す。

[0162] <テープ接着力>

作製した多層フィルムの測定用サンプルを幅 30 mm、長さ 100 mm に切り出し、熱可塑性ポリウレタン層の表面コート層と反対の面の PET フィルムを剥離し、剥離した側の熱可塑性ポリウレタン面に、20 μm のアクリル系粘着剤層と 150 μm の熱可塑性ポリウレタン層を有する幅 25 mm、長さ 120 mm のテープを、ゴムローラーで圧着させた。圧着後、ただちに引張り試験機（オートグラフ AG-X : (株) 島津製作所製）の上チャックにテープを、下チャックにサンプルを固定した。次いで、速度 300 mm/分で、チャックの移動距離を 160 mm として、圧着部分を剥離して剥離荷重を N 単位で測定し、その測定値の平均をテープ接着力とした。ただし、この測定値の平均では、チャックの最初の移動距離 25 mm の部分の測定値は除いている。

[0163] (実施例 20)

実施例 19 において、熱可塑性ポリウレタン層を実施例 11 で作製したフ

フィルムに代えた以外は、実施例 19 と同様に、実施例 20 の多層フィルムを作製した。この多層フィルムについて、実施例 19 と同様に、テープ接着力を測定した。結果を表 6 に示す。

[0164] (実施例 21)

実施例 19 において、熱可塑性ポリウレタン層を実施例 12 で作製したフィルムに代えた以外は、実施例 19 と同様に、実施例 21 の多層フィルムを作製した。この多層フィルムについて、実施例 19 と同様に、テープ接着力を測定した。結果を表 6 に示す。

[0165] (比較例 11)

実施例 19 において、熱可塑性ポリウレタン層を比較例 2 で作製したフィルムに代えた以外は、実施例 19 と同様に、比較例 11 の多層フィルムを作製した。この多層フィルムについて、実施例 19 と同様に、テープ接着力を測定した。結果を表 6 に示す。

[0166] [表6]

				実施例19	実施例20	実施例21	比較例11
構成	表面コート層			変性アクリルウレタン樹脂			
	TPU層	HMDI-TPU層	インシードコート	HB4	HB9	HB4HB4	
			ポリオール	グリセリン	グリセレート	グリセリン	
			重量	10	9	8	10
			厚さ	10	10	8	10
	MgO2-TPU層	厚さ	140	140	145	-	
評価	テープ離層力	14.25N/mm	12.4	11.8	11.0	8.5	

[0167] 表 6 の結果から明らかなように、本発明である実施例 19 ～ 21 の多層フィルムでは、テープ接着力が 10 N / 25 mm 以上であり、高い接着強度を有しており、相対的には、比較例 11 の多層フィルムに比して、1.29 ～ 1.46 倍ほど高かった。これは、実施例 19 ～ 21 の多層フィルムでは、表面コート層形成の際に含まれる希釈溶剤の熱可塑性ポリウレタン層への浸透がなく、耐薬品性に優れ、薬品による接着強度の低下がないためと推測される。

因みに、表面コート層が形成されていない 150 μm の H₁₂MDI-TP

Uのテープ接着力を同様の方法で確認した際のテープ接着力は12.2N/25mmであった。実施例19～21の多層フィルムは、これと比較しても同等の値を示しており、表面コート層形成の際の希釈溶剤の熱可塑性ポリウレタン層への浸透がないことがわかる。

[0168] 検証5. 貼付け作業性について

さらに、熱可塑性ポリウレタン層を、HDI-TPU層の単層とした場合と、HDI-TPU層とH₁₂MDI-TPU層との複数層とした場合と、の貼付け作業性を確認するため、下記のように検証した。

[0169] (実施例22)

表面コート層の塗膜形成用塗布液として、フッ素変性アクリルポリオール(固形分率30%)にイソシアネート系硬化剤(固形分率60%)と、希釈溶媒としてメチルイソブチルケトン(MIBK)を38:23:39の質量分率で配合したフッ素変性アクリルウレタン樹脂Bの塗布液を調製した。

[0170] つづいて、実施例13で作製した熱可塑性ポリウレタン層の第1の熱可塑性ポリウレタン層であるHDI-TPU側のPETフィルムを剥離し、HDI-TPU面に、フッ素変性アクリルウレタン樹脂Bの塗布液を、乾燥後の厚さが10μmとなるよう塗布して、実施例22の多層フィルムを作製した。

[0171] 作製した多層フィルムのH₁₂MDI-TPU側のPETフィルムを剥離し、実施例1と同様に、多層フィルムの応力緩和性、引張特性、および光学特性を測定した。また、耐エンジンクリーナー性についても実施例1と同様に評価するとともに、下記のように貼付け作業性を評価した。結果を表7に示す。

[0172] <貼付け作業性>

作製した多層フィルムのサンプルをA4サイズに切り出し、熱可塑性ポリウレタン層側のPETを剥がしてアクリル粘着剤を施した後、モニターに、保護対象物としての自動車のドアミラーの曲面および段差を有する塗装鋼板に、それぞれ貼り付けてもらった。貼付けの難易度としては、三次元曲面を

有するドアミラーの方が段差を有する塗装鋼板よりも高いため、評価基準は以下の通りとした。

○：多層フィルムにシワを発生させることなく自動車のドアミラーに貼り付けることができた。

△：自動車のドアミラーに貼り付けた際はシワが発生したものの、段差を有する塗装鋼板にはシワを発生させずに貼り付けることができた。

×：段差を有する塗装鋼板に貼り付けた際もシワが発生した。

なお、例として、実施例 2 2 の自動車ドアミラーへの貼付け作業性の結果写真を図 9 に、実施例 2 4 の段差を有する塗装鋼板への貼付け作業性の結果写真を図 1 0 に、それぞれ示す。

[0173] (実施例 2 3)

実施例 2 2 において、熱可塑性ポリウレタン層を実施例 1 6 で作製したフィルムに代えた以外は、実施例 2 2 と同様にして、実施例 2 3 の多層フィルムを作製した。この多層フィルムについて、実施例 2 2 と同様に、応力緩和性、引張特性、および光学特性を測定するとともに、多層フィルムの耐エンジンクリーナー性および貼付け作業性を評価した。結果を表 7 に示す。

[0174] (実施例 2 4)

実施例 2 2 において、熱可塑性ポリウレタン層を実施例 5 で作製したフィルムに代えた以外は、実施例 2 2 と同様にして、実施例 2 4 の多層フィルムを作製した。この多層フィルムについて、実施例 2 2 と同様に、応力緩和性、引張特性、および光学特性を測定するとともに、多層フィルムの耐エンジンクリーナー性および貼付け作業性を評価した。結果を表 7 に示す。

[0175] (実施例 2 5)

実施例 2 2 において、熱可塑性ポリウレタン層を実施例 7 で作製したフィルムに代えた以外は、実施例 2 2 と同様にして、実施例 2 5 の多層フィルムを作製した。この多層フィルムについて、実施例 2 2 と同様に、応力緩和性、引張特性、および光学特性を測定するとともに、多層フィルムの耐エンジンクリーナー性および貼付け作業性を評価した。結果を表 7 に示す。

[0176]（比較例 1 2）

実施例 2 2 において、熱可塑性ポリウレタン層を比較例 6 で作製したフィルムに代えた以外は、実施例 2 2 と同様に、比較例 1 2 の多層フィルムを作製した。この多層フィルムについて、実施例 2 2 と同様に、応力緩和性、引張特性、および光学特性を測定するとともに、多層フィルムの耐エンジンクリーナー性および貼付け作業性を評価した。結果を表 7 に示す。

[0177]（比較例 1 3）

実施例 2 2 において、熱可塑性ポリウレタン層を比較例 5 で作製したフィルムに代えた以外は、実施例 2 2 と同様に、比較例 1 3 の多層フィルムを作製した。この多層フィルムについて、実施例 2 2 と同様に、応力緩和性、引張特性、および光学特性を測定するとともに、多層フィルムの耐エンジンクリーナー性および貼付け作業性を評価した。結果を表 7 に示す。

[0178]（比較例 1 4）

実施例 2 2 において、熱可塑性ポリウレタン層を比較例 2 で作製したフィルムに代えた以外は、実施例 2 2 と同様に、比較例 1 4 の多層フィルムを作製した。この多層フィルムについて、実施例 2 2 と同様に、応力緩和性、引張特性、および光学特性を測定するとともに、多層フィルムの耐エンジンクリーナー性および貼付け作業性を評価した。結果を表 7 に示す。

[0179] [表7]

				実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	比較例12	比較例13	比較例14
検 査 項 目	表面コート層			ブツ実装性アクリルウレタン樹脂B3						
	TPU層	1403-TPU層	インシアンネート	HDM			HDM	H ₂ ADR	H ₂ ADR	H ₂ ADR
			ポリオール	カプロラクトン			エーテル	エーテル	アジペート	アジペート
			硬 度	シバム	90		90	88	90	88
			厚 さ	μm	25	10	150	150	150	150
			厚 さ	μm	125	140	-	-	-	-
多層フィルム の特性	応力緩和性			40%・30秒	41/25sec	25.0	13.3	35.8	33.0	15.4
	引張特性			10%Mod	41/25sec	13.0	16.7	26.5	21.8	12.3
	光学特性			全光線透過率	%	92.32	92.24	91.68	92.09	92.32
	光学特性			ヘイズ値	%	1.07	1.31	1.46	1.57	2.09
評価	貼付け作業性			○	○	△	△	○	○	○
	耐エンジンクリーナー性			○	○	○	○	×	×	×

[0180] 表 7 の結果から明らかなように、本発明の実施例 2 2 ～ 2 5 の多層フィル

ムでは、いずれも耐薬品性に優れていた。

ただし、貼付け時に、実施例 2 2 および 2 3 では、自動車のドアミラーおよび段差を有する塗装鋼板のいずれに貼り付けた場合も、シワが発生しなかった（図 9 参照）のに対し、実施例 2 4 および 2 5 では、段差を有する塗装鋼板ではシワが発生しなかったものの（図 1 0 参照）、自動車のドアミラーではシワが発生した。

そのため、耐薬品性を有し、かつ優れた貼付け作業性を得るには、実施例 2 2 および 2 3 のように、HDI-TPU と H₁₂MDI-TPU とを組み合わせることが望まれた。

[0181] 一方、熱可塑性ポリウレタンが H₁₂MDI-TPU のみからなる比較例 1 2 ～ 1 4 の多層フィルムは、貼付け作業性には優れるが、耐薬品性が悪かった。このことから、貼付け作業性の向上には H₁₂MDI が寄与し得るが、優れた耐薬品性とするには HDI が必要であることがわかった。

[0182] また、実施例 2 2 および 2 3 の多層フィルムの応力緩和性を示す値は 2 5 N / 2 5 m m 以下、引張特性を示す値は 2 0 N / 2 5 m m 以下で良好であったが、実施例 2 4 および 2 5 では、その応力緩和性を示す値は 3 0 N / 2 5 m m 以上であり、引張特性を示す値は 2 0 N / 2 5 m m を超えていた。そのため、これらの応力値を所望の範囲とし、多層フィルムを適度な延伸性とすることが、優れた貼付け作業性とするためには必要であり、実施例 2 2 および 2 3 のように、HDI-TPU と H₁₂MDI-TPU とを組み合わせることが望まれることがわかった。

[0183] なお、光学特性については、全光線透過率 9 2 % 以上、ヘイズ値 3 . 0 % 以下であり、いずれの例も良好であった。

[0184] 以上、本発明の実施の形態および実施例を詳細に説明したが、本発明の多層フィルムは、上記実施の形態に限定されず、その範囲内で想定されるあらゆる技術的思想を含んでもよい。

産業上の利用可能性

[0185] 本発明は、自動車等の乗り物外装部の擦り傷、飛び石による傷防止や、天

候による劣化防止のための塗装保護シートあるいは表面保護シート、フレキシブル液晶等の曲面部に貼り付けて画面を保護するフィルムなど、段差や三次元曲面を有する被着体を保護するために用いることができる。

符号の説明

[0186]	1 0, 2 0	多層フィルム
	1 1, 2 1	熱可塑性ポリウレタン層
	1 2	表面コート層
	1 3	粘着層
	2 2	第 1 の熱可塑性ポリウレタン層
	2 3	第 2 の熱可塑性ポリウレタン層
	a	被着体