

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2024-518949

(P2024-518949A)

(43)公表日 令和6年5月8日(2024.5.8)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
B 3 2 B 27/40 (2006.01)	B 3 2 B 27/40	4 F 1 0 0
C 0 8 G 18/40 (2006.01)	C 0 8 G 18/40	4 J 0 3 4
B 6 4 G 1/58 (2006.01)	B 6 4 G 1/58	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全24頁)

(21)出願番号	特願2023-569612(P2023-569612)	(71)出願人	505005049
(86)(22)出願日	令和4年5月9日(2022.5.9)		スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー
(85)翻訳文提出日	令和5年12月25日(2023.12.25)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3
(86)国際出願番号	PCT/IB2022/054280		3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト
(87)国際公開番号	WO2022/238864		オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリー
(87)国際公開日	令和4年11月17日(2022.11.17)		エム センター
(31)優先権主張番号	63/186,326	(74)代理人	100130339
(32)優先日	令和3年5月10日(2021.5.10)		弁理士 藤井 憲
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(74)代理人	100135909
			弁理士 野村 和歌子
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA, RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く	(74)代理人	100133042
			弁理士 佃 誠玄
		(74)代理人	100171701
			弁理士 浅村 敬一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多層表面フィルム

(57)【要約】

複数の層を含む表面フィルムが提供される。それらの層は、イソシアネートと、スチレン繰り返し単位及びヒドロキシル含有(メタ)アクリレート繰り返し単位を含有するポリオールとを含む反応性混合物の反応生成物である架橋ポリウレタンから製造された第1のクリアコート層を含む。表面フィルムは、熱可塑性ポリウレタンから製造されたバルク層と、接着剤層と、を更に含む。任意選択で、表面フィルムは、少なくとも部分的に架橋されているポリウレタンから製造することができる第2のクリアコート層を含む。得られた表面フィルムは、高い耐汚染性、高い剥離強度、優れた耐スクラッチ性及び自己修復特性を示すことができる。

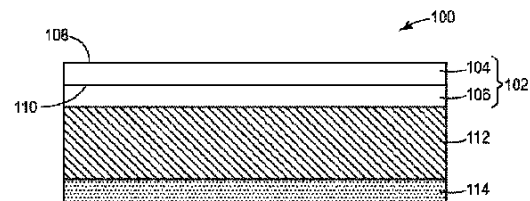


Fig. 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

以下の順序で、複数の層：

イソシアネートと、スチレン繰り返し単位及びヒドロキシル含有（メタ）アクリレート繰り返し単位を含有するポリオールとを含む反応性混合物の反応生成物である架橋ポリウレタンを含む第 1 のクリアコート層と、

熱可塑性ポリウレタンを含むバルク層と、

接着剤層と、

を含む、表面フィルム。

## 【請求項 2】

前記ヒドロキシル含有（メタ）アクリレート繰り返し単位が、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート繰り返し単位である、請求項 1 に記載の表面フィルム。

## 【請求項 3】

前記ポリオールが、5 個～50 個の官能基を有する、請求項 2 に記載の表面フィルム。

## 【請求項 4】

前記ポリオールが、250 g/mol～30000 g/mol の重量平均分子量を有する、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の表面フィルム。

## 【請求項 5】

前記反応性混合物が、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、及びポリアクリレートポリオールのうちの 1 つ以上を更に含む、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の表面フィルム。

## 【請求項 6】

少なくとも部分的に架橋されているポリマーから構成される第 2 のクリアコート層を更に含む、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の表面フィルム。

## 【請求項 7】

前記第 2 のクリアコート層が、少なくとも部分的に架橋されているポリウレタンから構成される、請求項 6 に記載の表面フィルム。

## 【請求項 8】

前記第 2 のクリアコート層の前記ポリウレタンが、水性ポリウレタンである、請求項 7 に記載の表面フィルム。

## 【請求項 9】

前記イソシアネートが、脂肪族イソシアネートである、請求項 1～8 のいずれか一項に記載の表面フィルム。

## 【請求項 10】

前記バルク層が、脂肪族熱可塑性ポリウレタンを含む、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の表面フィルム。

## 【請求項 11】

前記バルク層が、着色熱可塑性ポリウレタン層と、その上に配置された透明又は半透明熱可塑性ポリウレタン層と、を更に含む、請求項 10 に記載の表面フィルム。

## 【請求項 12】

前記着色熱可塑性ポリウレタン層が、半透明である着色副層と、実質的に不透明であるベース副層と、を含む、請求項 11 に記載の表面フィルム。

## 【請求項 13】

表面フィルムを製造するプロセスであって、

第 1 の硬化性ポリウレタンクリアコート組成物を第 1 の剥離ライナー上に配置することであって、前記第 1 の硬化性ポリウレタンクリアコート組成物が、スチレンとヒドロキシル含有（メタ）アクリレートとのコポリマーを含む、配置することと、

前記第 1 の硬化性ポリウレタンクリアコート組成物を部分的にのみ硬化させて、第 1 のクリアコート層を設けることと、

第 2 の硬化性ポリウレタンクリアコート組成物を前記第 1 のクリアコート層上に配置す

10

20

30

40

50

ることと、

前記第2の硬化性ポリウレタンクリアコート組成物を少なくとも部分的に硬化させて、

前記第1のクリアコート層上に第2のクリアコート層を設けることと、

前記第2のクリアコート層上に熱可塑性ポリウレタン層を配置することと、

前記熱可塑性ポリウレタン層上に接着剤層を配置することと、

を含む、プロセス。

【請求項14】

前記部分的にのみ硬化された第1の硬化性ポリウレタンクリアコート組成物が、30%～70%硬化されている、請求項13に記載のプロセス。

【請求項15】

前記第1の硬化性ポリウレタンクリアコート組成物が、

イソシアネートと、

スチレン繰り返し単位及びヒドロキシル含有(メタ)アクリレート繰り返し単位を含有するポリオールと、

を含む、請求項13又は14に記載のプロセス。

【請求項16】

前記熱可塑性ポリウレタン層を前記第2のクリアコート層上に配置することが、前記熱可塑性ポリウレタン層を前記第2のクリアコート層上に押出すること又は熱的に積層することを含む、請求項13～15のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項17】

前記熱可塑性ポリウレタン層が前記第2のクリアコート層上に積層され、前記接着剤層を前記熱可塑性ポリウレタン層上に配置することが、前記熱可塑性ポリウレタン層を前記第2のクリアコート層上に配置する前に行われる、請求項13～16のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項18】

前記接着剤層が、前記熱可塑性ポリウレタン層上に共押出されるか、又は熱的に積層され、前記接着剤層が、前記接着剤層を前記熱可塑性ポリウレタン層上に熱的に積層する前に剥離ライナー上に配置される、請求項13～17のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項19】

前記熱可塑性ポリウレタン層が、着色熱可塑性ポリウレタン層と、その上に配置された透明熱可塑性ポリウレタン層と、を含む、請求項13～18のいずれか一項に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

塗料保護又は塗料代替用途のための表面フィルムが提供される。提供されるフィルムは、例えば、自動車及び航空宇宙外装のための塗料保護又は塗料代替用途において有用であり得る。

【背景技術】

【0002】

表面フィルムは、外表面に適用され、下にある基材を、環境風化、化学曝露、熱、及び/又は摩耗によって引き起こされる損傷から保護する。これらのフィルムは、塗装された表面又は塗装されていない表面のいずれかを保護するために使用され得る。塗装された表面に適用される場合、それらは一般に塗料保護フィルムと呼ばれる。塗装されていない表面に適用される場合、それらは、色を提供するために使用され得、その場合、それらは、ポディカラーフィルム又は塗料代替フィルムと呼ばれ得る。

【0003】

ポリウレタンから製造されたフィルムは、過酷な環境に耐えることができ、これらの用途に好適である。ポリウレタンは、商業的及び工業的に非常に重要な合成ポリマーである。それらは一般に、触媒の存在下で多官能性イソシアネートを多官能性ジオール又はポリ

10

20

30

40

50

オールと反応させて、カルバメート( - NH - CO - O - )結合を含有するポリマーを生成することによって調製される。熱可塑性ポリウレタンは、自己配列ブロック構造を有する直鎖状ポリマー鎖によって特徴付けられるが、熱硬化性ポリウレタンは、共有結合によって高度に架橋される。

#### 【0004】

ポリウレタンを製造するために使用される成分に応じて、これらの材料は、高度の耐薬品性及び広範囲の材料特性を示すように設計することができる。ポリウレタンはまた、非常に耐久性があり可撓性であり得、多くの用途に望ましい材料となる。他の有用な商業的及び工業的用途としては、高弾性フォームシート、硬質フォーム絶縁パネル、微孔質フォームシール及びガasket、ホース、エラストマーホイール及びタイヤ、自動車サスペンションブッシング、電気ポッティング化合物、高性能接着剤、コーティング及びシーラント、合成繊維、並びにカーペット下敷が挙げられる。

10

#### 【発明の概要】

#### 【0005】

従来表面フィルムは、様々な程度の耐スクラッチ性、自己修復特性、及び耐汚染性を示すが、改善の余地は大きい。例えば、初期接着剥離強度及び経時接着剥離強度の両方を改善する可能性が引き続き存在する。更に、これらの製品は、接着剤中の残留溶媒及び/又は他の揮発性化合物の結果として強い臭気を有する場合があります、これは望ましくないユーザ体験を提供する可能性がある。これらの従来フィルム耐スクラッチ性及び自己修復特性は、それらの組成及び架橋密度によっても制限され得る。

20

#### 【0006】

提供されるプロセス及び物品は、多数のヒドロキシル基を含有する共重合アクリル-スチレンポリオールを使用する。これにより、架橋密度を従来フィルム組成物の架橋密度に比べて劇的に増加させることができる。更に、二重層クリアコート層構造を使用して、上記の臭気問題を軽減又は排除することが可能である。

#### 【0007】

例示的なプロセスでは、表面フィルムは、硬化されて第1のクリアコート層を生成する剥離可能なポリエステルキャリアウェブ上に架橋性反応性ポリウレタンクリアコートの第1の層をコーティングし、次いで、少なくとも部分的に硬化されてプライマー層を提供する第1のクリアコート層の上に第2の架橋性ポリウレタンクリアコート層をコーティングすることによって製造され得る。次いで、1つ以上の熱可塑性ポリウレタン層を、押出プロセス又は熱積層プロセスによって、架橋性ポリウレタン層の第2のクリアコート層の露出表面に積層することができる。次に、熱可塑性ポリウレタン層の残りの面を転写接着剤に積層することができる。

30

#### 【0008】

得られた表面フィルムは、驚くほど高い耐汚染性及び高い初期接着剥離強度並びに経時剥離強度を示す。提供される表面フィルムはまた、優れた耐スクラッチ性及び自己修復特性を示すことができる。また、上記クリアコート組成物を二重構造に組み込む場合、接着剤に起因する溶剤臭を実質的に回避することも可能である。多層塗装フィルムを製造するプロセスはまた、著しく改善されたスループット収率及び低減された工場コストを可能にする。

40

#### 【0009】

第1の態様では、表面フィルムを提供する。表面フィルムは、以下の順序で、複数の層:イソシアネートと、スチレン繰り返し単位及びヒドロキシル含有(メタ)アクリレート繰り返し単位を含有するポリオールとを含む反応性混合物の反応生成物である架橋ポリウレタンを含む第1のクリアコート層と、熱可塑性ポリウレタンを含むバルク層と、接着剤層と、を含む。

#### 【0010】

第2の態様では、表面フィルムを製造するプロセスであって、第1の硬化性ポリウレタンクリアコート組成物を第1の剥離ライナー上に配置することであって、第1の硬化性ポ

50

リウレタンクリアコート組成物が、スチレンとヒドロキシル含有（メタ）アクリレートとのコポリマーを含む、配置することと、第1の硬化性ポリウレタンクリアコート組成物を部分的にのみ硬化させて第1のクリアコート層を設けることと、第2の硬化性ポリウレタンクリアコート組成物を第1のクリアコート層上に配置することと、第2の硬化性ポリウレタンクリアコート組成物を少なくとも部分的に硬化させて第1のクリアコート層上に第2のクリアコート層を設けることと、第2のクリアコート層上に熱可塑性ポリウレタン層を配置することと、熱可塑性ポリウレタン層上に接着剤層を配置することと、を含む、プロセスが提供される。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】2つの例示的实施形態による表面フィルムの垂直断面図である。

【図2】2つの例示的实施形態による表面フィルムの垂直断面図である。

【図3】表面フィルムを製造するための例示的なプロセスを示すブロック図である。

【0012】

明細書及び図面中の参照文字が繰り返して使用されている場合、本開示の同じ又は類似の特徴又は要素を表すことを意図している。当業者は多くの他の修正形態及び実施形態を考案することができ、それらは本開示の原理の範囲及び趣旨に含まれることを理解されたい。図は、縮尺通りに描かれていないことがある。

【発明を実施するための形態】

【0013】

定義

本明細書で使用する時、

「周囲条件」は、摂氏21度の温度及び1気圧（約100キロパスカル）の圧力を意味し、

「触媒」は、化学反応の速度を増すことができる物質を意味し、

「ジオール」は、厳密に2個のヒドロキシル官能基を有する化合物を意味し、

「ジイソシアネート」は、厳密に2個のイソシアネート官能基を有する化合物を意味し、

「硬化」は、組成物の物理的状態及び/又は化学的状態を、流体から流動性がより少ない状態に、粘着性から非粘着性の状態に、可溶性から不溶性の状態に変化させるように、化学反応中の重合性材料の消費によりその量を低減するように、又は特定の分子量の材料からより高分子量にするように、変化させることを意味し、

「硬化性」は、硬化可能であることを意味し、

「完全に硬化した」は、Chai, C, Hou, J, Yang, X, Ge, Z, Huang, M & Li, G 2018, 'Two-component waterborne polyurethane: Curing process study using dynamic in situ IR spectroscopy', Polymer Testing, vol. 69, pp. 259 - 265に記載される方法を使用してフーリエ変換赤外分光法（FTIR）によって決定されるパーセント変換などの、組成物がその意図された用途での使用のために好適な状態に硬化したことを意味する。

「部分的硬化」とは、完全硬化未満の状態に硬化することを意味し、

「ポリイソシアネート」は、2個以上のイソシアネート官能基を有する化合物を意味し、

「ポリオール」は、2個以上のヒドロキシル官能基を有する化合物を意味する。

「第一級イソシアネート」は、イソシアネート基が結合している炭素原子が2個の水素原子も有することを意味する。

「重量平均分子量」は、当業者に公知の技術を使用するゲル透過クロマトグラフィー（すなわち、サイズ排除クロマトグラフィー）による重量平均分子量を指す。

【0014】

発明を実施するための形態

本明細書で使用する時、「好ましい」及び「好ましくは」という用語は、特定の状況下で特定の利点をもたらすことができる本明細書に記載される実施形態を指す。ただし、他の実施形態もまた、同じ又は他の状況下で好ましい場合がある。更にまた、1つ以上の好ましい実施形態の記載は、他の実施形態が有用でないことを含意するものではなく、他の実施形態は、本発明の範囲から除外されない。

【0015】

本明細書及び添付の特許請求の範囲において使用する場合、文脈上別段の明記がない限り、単数形「a」、「an」及び「the」は複数の指示物を含むものとする。したがって、例えば、「a」又は「the」が付いた構成要素への言及には、構成要素及び当業者に公知のその均等物のうちの1つ以上を含んでもよい。更に、「及び/又は」という用語は、列挙された要素のうちの1つ若しくは全て、又は列挙された要素のうちの任意の2つ以上の組み合わせを意味する。

10

【0016】

「含む」という用語及びそのバリエーションは、これらの用語が添付の記載に現れた場合、限定的意味を有しないことに注意されたい。また更に、「a」、「an」、「the」、「少なくとも1つの」及び「1つ以上の」は、本明細書では互換的に使用される。

【0017】

左、右、前方、後方、上部、底部、側、上方、下方、水平、垂直などの相対語が、本明細書で使用される場合があり、その場合、特定の図において見られる視点からのものである。しかしながら、これらの用語は、記載を簡単にするために使用されるに過ぎず、決して本発明の範囲を制限するものではない。図は、必ずしも一定の比率の縮尺ではない。

20

【0018】

本明細書全体を通して、「一実施形態」、「特定の実施形態」、「1つ以上の実施形態」又は「実施形態」に対する言及は、その実施形態に関して記載される特定の特徴、構造、材料又は特徴が、本発明の少なくとも1つの実施形態に含まれることを意味する。したがって、本明細書全体を通して様々な箇所にある「1つ以上の実施形態では」、「特定の実施形態では」、「一実施形態では」又は「実施形態では」などの句の出現は、必ずしも本発明の同一の実施形態に言及しているわけではない。更に、具体的な特徴、構造、材料、又は特性は、1つ以上の実施形態において任意の好適な方法で組み合わせられてもよい。

【0019】

30

層構成

一実施形態による多層表面フィルムを図1に示し、本明細書では参照数字100で示す。示されるように、表面フィルム100は、第1のクリアコート層104及び第2のクリアコート層106を含む複合クリアコート層102を含む。

【0020】

示されるように、第1のクリアコート層104は、上面108及び底面110を有する。上面108は、示されているように、任意選択で、表面フィルム100の露出された主表面であるが、保管及び取り扱い中に表面フィルム100を引っ掻くことを回避するように、任意選択で、保護ライナー又はカバー層によって覆うことができる。

【0021】

40

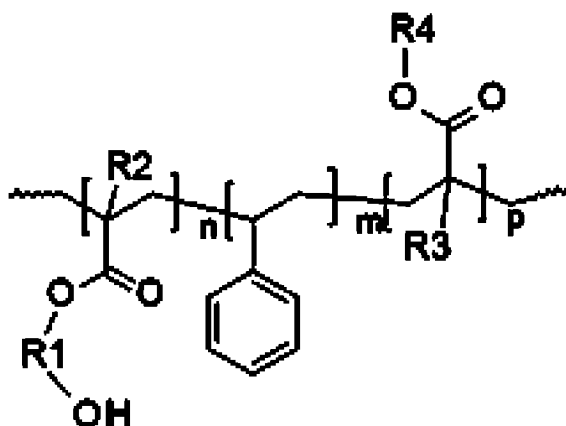
第1のクリアコート層104は、反応性混合物を硬化させることによって得られる反応生成物である。反応性混合物は、互いに反応して硬化した硬化層を提供するモノマー化合物を含む。第1のクリアコート層104を得るために使用される好ましい反応性混合物は、イソシアネートと、スチレン繰り返し単位及びヒドロキシル含有(メタ)アクリレート繰り返し単位を含むポリオールとを含む反応性ウレタン組成物である。好ましい実施形態では、ポリオールは、少なくともスチレン繰り返し単位及びヒドロキシル含有(メタ)アクリレート繰り返し単位を含むコポリマーである。このコポリマーは、ランダムコポリマー、ブロックコポリマー、又はそれらの組み合わせ(例えば、テーパーブロックコポリマー)であってもよい。

【0022】

50

有用なコポリマーは、ヒドロキシアルキルアクリレート、スチレン、及びアルキル（メタ）アクリレートのコポリマーを示す以下の構造 I：

【化 1】



(I)

によって表され、式中、R 1 は、1 個～12 個の炭素原子を有する二価アルキレン基であり、R 2 及び R 3 は、独立して、水素原子又は C H<sub>3</sub> 基のいずれかであり、R 4 は、1 個～8 個の炭素原子を有するアルキル基である。

【0023】

いくつかの実施形態では、ヒドロキシル含有（メタ）アクリレートは、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートである。ポリオールに使用されるヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートは、特に限定される必要はなく、例えば、ヒドロキシメチル（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、5 - ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレート、2 - ヒドロキシオクチル（メタ）アクリレート、12 - ヒドロキシドデシル（メタ）アクリレート、又はそれらの組み合わせを含むことができる。

【0024】

第 1 のクリアコート層 104 の硬度を高めるために 2 個よりも著しく大きい官能基を有することは、上記構造 I のポリオールなどのポリオールにとって重要な技術的利点であり得る。ポリオールの官能基は、2 個～50 個、5 個～50 個、10 個～50 個であり得るか、又はいくつかの実施形態で、2、3、4、5、7、10、12、15、20、25、30、35、40、45、若しくは 50 個未満であるか、又はそれと等しいか、又はそれを超えることができる。ポリオールは、250 g/mol～30000 g/mol、275 g/mol～20000 g/mol、300 g/mol～10000 g/mol、又は、いくつかの実施形態では、250 g/mol、275、300、350、400、450、500、600、700、800、900、1000、2000、5000、7000、10000、15000、20000、25000、若しくは 30000 g/mol 未満であるか、又はそれと等しいか、又はそれを超える重量平均分子量を有することができる。

【0025】

上記構造 I における第 3 のモノマーは存在する必要はないが、メチルメタクリレートなどの比較的高い T<sub>g</sub> モノマーの繰り返し単位を組み込むことは、コーティングの T<sub>g</sub> を増加させ、このポリオールと反応性混合物中の他のポリオールとの混和性を向上させるのに有益であり得る。更なる（メタ）アクリレートモノマーもまた、必要に応じて、第 1 のクリアコート層 104 の機械的特性を最適化するために含まれ得る。

【0026】

第 1 のクリアコート層 104 を製造するために使用される反応性混合物は、任意の数の

10

20

30

40

50

追加のポリオールを更に含むことができ、これは、ジオール及び2個を超えるヒドロキシル官能基を有するポリオールを含む。好適なポリオールとしては、カプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアクリレートポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリオレフィンポリオール、及びこれらの混合物を挙げることができる。これらの追加のポリオールの添加は、第1のクリアコート層104の $T_g$ 及び全体的な機械的特性を調整する際に有益であり得る。追加のポリオールは、第1のクリアコート層104を製造するために使用される反応性混合物の総重量の20重量パーセント～80重量パーセント、又はいくつかの実施形態では、20重量パーセント、22、25、27、30、32、35、37、40、42、45、46、50、55、57、60、62、65、67、70、72、75、77、若しくは80重量パーセント未満であるか、又はそれと等しいか、又はそれを超える重量パーセントに相当することができる。

【0027】

全体的に、第1のクリアコート層104を製造する際に使用されるポリオール成分は、未硬化ポリウレタン組成物の全重量に対して、25重量%～80重量%、30重量%～70重量%、30重量%～60重量%、又はいくつかの実施形態では、25重量%、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、若しくは80重量%未満であるか、又はそれと等しいか、又はそれを超える割合を占め得る。

【0028】

好適なイソシアネートとしては、2個を超えるイソシアネート官能基を有するジイソシアネート及びポリイソシアネートが挙げられる。例示的な実施形態では、ポリイソシアネートは、第一級脂肪族ポリイソシアネートなどの第一級ポリイソシアネートである。3個以上のイソシアネート官能基を有する第一級ポリイソシアネートは、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,3-キシレンジイソシアネート、1,4-キシレンジイソシアネート、1,12-ドデカメチレンジイソシアネート、2-メチルペンタメチレンジイソシアネート、又は1,4-シクロヘキサジメチレンジイソシアネートなどの、第一級ジイソシアネートから製造することができる。

【0029】

ポリイソシアネートは、未硬化ポリウレタン組成物の総重量に対して、30重量%～90重量%、40重量%～80重量%、50重量%～70重量%であり得るか、又はいくつかの実施形態では、30重量%、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、若しくは90重量%未満であるか、又はそれと等しいか、又はそれを超える重量パーセントに相当することができる。

【0030】

硬化性組成物は、ポリイソシアネートとポリオール成分との反応を促進するための触媒を更に含むことができる。ポリウレタンの重合に有用な触媒としては、アルミニウム、ビスマス、スズ、バナジウム、亜鉛、水銀、及びジルコニウム系触媒、アミン触媒、及びこれらの混合物が挙げられる。好ましい触媒としては、ジブチルスズ化合物などのスズ系触媒が挙げられる。特に好ましいのは、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセチルアセトネート、ジブチルスズジメルカプチド、ジブチルスズジオクトエート、ジブチルスズジマレエート、ジブチルスズアセトニルアセトネート、及びジブチルスズオキシドからなる群から選択される触媒である。

【0031】

触媒の好適な量は、未硬化ポリウレタン組成物の総重量に基づいて、0.001重量%～0.2重量%、0.001重量%～0.15重量%、0.001重量%～0.1重量%であり得るか、又はいくつかの実施形態では、0.001重量%、0.002、0.005、0.007、0.01、0.02、0.05、0.07、0.1、0.12、0.15、0.17、若しくは0.2重量%未満であるか、又はそれと等しいか、又はそれを超えることができる。

10

20

30

40

50

## 【0032】

所望であれば、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン、レベリング剤、着色剤、難燃剤、及び可使時間延長剤 (pot life extender) などの他の成分も、第1の硬化性クリア組成物中に含むことができる。

## 【0033】

第1のクリアコート層104を製造するために使用される反応性混合物の粘度を調整するために、有機溶媒を使用することができる。このような有機溶媒としては、エーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ケトン、ベンゼン誘導体、及びこれらの混合物を挙げることができる。溶媒の量は、硬化性ポリウレタン組成物の適切な混合及びキャストリングを容易にするように選択することができる。使用される有機溶媒は、第1のクリアコート層104の硬化前に、又はそれと同時に除去することができるように、概して揮発性である。このような蒸発は、熱、真空、又は両方によって容易になり得る。

10

## 【0034】

前述の反応性成分が混合され、十分に加熱されると、それらは重合し、架橋ネットワークになる。ポリウレタンの架橋密度は、3個以上の官能基を有する反応成分の重量をポリウレタンの総重量で除し、100を乗じることによって計算される。高架橋密度 (例えば、30パーセントを超える) は、概して、剛性ポリウレタン材料と関連している。しかしながら、第一級脂肪族ポリイソシアネートの使用は、可撓性と、高架橋密度の両方を有するポリウレタンを可能にすることができる。有用な架橋密度は、25%~100%、30%~100%であり得るか、又はいくつかの実施形態では、25%、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、若しくは95%又は100%未満であるか、又はそれと等しいか、又はそれを超えることができる。

20

## 【0035】

第1のクリアコート層104の最終的な厚さは、最終用途の必要に応じて変えることができる。典型的には、第1のクリアコート層104の厚さは、2マイクロメートル~25マイクロメートル、2マイクロメートル~20マイクロメートル、2マイクロメートル~15マイクロメートルであるか、又はいくつかの実施形態では、2マイクロメートル、3、4、5、6、7、8、9、10、12、15、17、20、22、又は25マイクロメートル未満であるか、又はそれと等しいか、又はそれを超える。

30

## 【0036】

第2のクリアコート層106は、第1のクリアコート層104の底面110に沿って延び、それと平坦に接触する。第2のクリアコート層106は、第2のポリウレタン組成物を少なくとも部分的に硬化させることによって製造される。部分的にのみ架橋された (すなわち、部分的に硬化された) 第2のポリウレタン組成物の使用は、第2のクリアコート層106が第1のクリアコート層104との接着を強化するためのプライマーとして使用される場合に有利であり得る。いくつかの実施形態では、二次結合 (例えば、水素結合) が、第1のポリウレタンクリアコート層と第2のポリウレタンクリアコート層との間の界面で生じ、層間接着の増加をもたらす。いくつかの実施形態では、後述するように、第1のクリアコート層104はまた、2つの層が合わせられるときに部分的にのみ硬化され得る。

40

## 【0037】

第2のポリウレタン組成物は、上述の第1のポリウレタン組成物と同様の特性を有することができるが、スチレン繰り返し単位及びヒドロキシル含有 (メタ) アクリレート繰り返し単位を含有するポリオールを含有しないという点で第1のポリウレタン組成物とは異なる。

## 【0038】

いくつかの実施形態では、第2のポリウレタン組成物は、水性ポリウレタン分散体である。好ましい水性ポリウレタン分散体としては、脂肪族ポリカーボネートポリウレタン分散体が挙げられる。分散体は、水及び1つ以上の共溶媒を含む溶媒系を使用することがで

50

きる。ジエチレングリコールモノメチルエーテルなどの特定の共溶媒は、分散体の揮発性を低減することによってコーティング品質を改善するのに有用であり得る。

【0039】

ポリウレタン分散体は、アニオン性界面活性剤などの多数の好適な界面活性剤のいずれかを含むことができる。アニオン性界面活性剤としては、例えば、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシル硫酸アンモニウム、及びラウリルエーテル硫酸ナトリウムなどの硫酸塩、並びに、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム及びスルホコハク酸ラウリル二ナトリウムなどのスルホコハク酸塩が挙げられる。上述した水性ポリウレタンでは、これらの界面活性剤は、共分散剤と組み合わせて使用することができる。共分散剤としては、アミノアルコールが挙げられる。2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールなどのアミノアルコールは、酸官能性樹脂を中和するのを補助することができ、水性コーティングでの使用に好適である。

10

【0040】

第2のポリウレタン組成物は、多官能性アジリジン液体架橋剤などの任意の好適な架橋剤を含むことができる。架橋剤の量は重要ではなく、所望の架橋度を提供するように選択することができる。架橋剤の量は、第2のポリウレタン組成物の総重量に対して、0.5重量%~5重量%、0.5重量%~4重量%、0.5重量%~3重量%、又はいくつかの実施形態では、0.5重量%、0.6、0.7、0.8、0.9、1、1.1、1.2、1.5、1.7、2、2.2、2.5、2.7、3、3.2、3.5、3.7、4、4.2、4.5、4.7、若しくは5重量%未満、それに等しい、又はそれを超え得る。

20

【0041】

重要ではないが、紫外線吸収剤及び安定剤などの他の添加剤も、第1及び第2のポリウレタン組成物のいずれか又は両方に含めることができる。安定剤としては、ポリマーの光酸化によって生成されるフリーラジカルを排除するヒンダードアミン光安定剤を挙げることができる。有利なことに、これらの添加剤は、クリアコート層における亀裂及び光沢低下によって引き起こされる欠陥を最小限にするのを助けることができる。

【0042】

好ましい実施形態では、水性ポリウレタン分散体は、30重量%~40重量%の固形分含有量及び5重量%~15重量%の全溶媒含有量を有するポリカーボネートポリウレタンである。

30

【0043】

第2のクリアコート層106は、第1のクリアコート層104に恒久的に接着可能な化学組成を有する。好ましくは、第1及び第2のクリアコート層104、106は、過酷な環境下であっても、表面フィルム100の寿命の間に互いから剥離しない。有利には、提供される表面フィルム100は、前述したような反応性混合物を硬化させることによって得られる予め製造された第1のクリアコート層104に強力に接着することができる第2のクリアコート層106を使用する。

【0044】

第2のクリアコート層106の厚さは、特に制限される必要はない。いくつかの実施形態では、この厚さは、第1のクリアコート層104の厚さと同様であり得る。典型的には、硬化されたときの第2のクリアコート層106の厚さは、2マイクロメートル~30マイクロメートル、2マイクロメートル~25マイクロメートル、2マイクロメートル~15マイクロメートルであるか、又はいくつかの実施形態では、2マイクロメートル、3、4、5、6、7、8、9、10、12、15、17、20、22、25、27、又は30マイクロメートル未満であるか、又はそれと等しいか、又はそれを超える。

40

【0045】

再び図1を参照すると、複合クリアコート層102は、第2のクリアコート層106の底面にわたって延び、それと連続して接触するバルク層112上に配置される。

【0046】

好ましい実施形態では、バルク層112は、熱可塑性ポリウレタンから構成される。し

50

かしながら、バルク層 112 を、ポリエステル及び/又はポリオレフィン、例えばポリプロピレン、ポリエチレン及びポリエチレンとポリプロピレンとのブレンド、エチレン変性コポリマー、例えばエチレン-酢酸ビニル、エチレン-(メタ)アクリル酸、エチレン-メタクリレート又はそれらのブレンドから製造することも可能である。自動車の外表面を保護する表面フィルムに有用なバルク層組成物としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、亜鉛、アルミニウム及びカルシウムのカチオンを含む種々の金属カチオンと組み合わせたエチレン-アクリル酸及びエチレン-メタクリル酸コポリマーなどのオレフィン/カルボン酸ビニルコポリマーのアイオノマーが挙げられる。好適な市販のアイオノマー樹脂としては、E. I. Du Pont de Nemours & Co. (Wilmington, DE) から商品名 SURLYN で市販されている材料が挙げられる。

10

## 【0047】

好ましい実施形態では、バルク層 112 は、脂肪族熱可塑性ポリウレタンであり、これは、優れた光学特性、高い可撓性、良好な耐熱性及び耐紫外線性、並びに良好な耐チップ性を提供することができる。

## 【0048】

バルク層 112 の厚さは、特に制限されない。好ましくは、表面フィルム 100 全体を必要に応じて伸張させて、湾曲した又は不規則な形状の三次元輪郭を有する基材に適合するように十分に薄い、使用中に遭遇する擦過及び衝撃に対して基材を保護するのに十分な厚さである。バルク層 112 の厚さは、50 マイクロメートル～500 マイクロメートル、50 マイクロメートル～500 マイクロメートル、50 マイクロメートル～350 マイクロメートルであり得るか、又はいくつかの実施形態では、50 マイクロメートル、60、70、80、90、100、125、150、175、200、225、250、270、300、325、350、375、400、450、又は500 マイクロメートル未満であるか、又はそれと等しいか、又はそれを超えることができる。

20

## 【0049】

接着剤層 114 は、第 1 及び第 2 のクリアコート層 104、106 から離れて面するバルク層 112 の主表面にわたって延び、それと直接接触する。接着剤層 114 は感圧接着剤であり、通常は周囲条件で粘着性である。好適な感圧接着剤は、ポリアクリレート系、合成及び天然ゴム系、ポリブタジエン及びコポリマー系、又はポリイソプレン及びコポリマー系であり得る。任意選択で、ポリジメチルシロキサン及びポリメチルフェニルシロキサンなどのシリコン系接着剤も使用することができる。

30

## 【0050】

特に好ましい感圧接着剤としては、高い透明度、UV 安定性、及びエージング耐性のような有利な特性を示すことができる、ポリアクリレート系接着剤が挙げられる。表面フィルム用途に使用することができるポリアクリレート接着剤は、例えば、米国特許第 4,418,120 号 (Kealy ら)、同 RE24,906 号 (Ulrich)、同第 4,619,867 号 (Charbonneau ら)、同第 4,835,217 号 (Haskett ら)、及び国際特許公開公報 WO87/00189 号 (Bonk ら) に記載されている。

## 【0051】

好ましくは、ポリアクリレート感圧接着剤は、C4～C12 アルキルアクリレートとアクリル酸との架橋性コポリマーを含む。接着剤は、架橋剤あり又はなしで使用することができる。有用な架橋反応としては、化学架橋及びイオン架橋が挙げられる。化学架橋剤としては、ポリアジリジン及び/又はビスアミドを挙げることができ、イオン架橋剤としては、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウムの金属イオン、又はこれらの混合物を挙げることができる。化学架橋剤とイオン架橋剤との混合物も使用することができる。いくつかの実施形態では、ポリアクリレート感圧接着剤は、ロジンエステルなどの粘着付与剤を含む。本発明において有用な接着剤はまた、表面への接着剤の結合の品質を過度に劣化させない量で供給される限り、すりガラス、二酸化チタン、シリカ、ガラスビーズ、蠟、粘着付与剤、低分子量熱可塑性樹脂、オリゴマー種、可塑剤、顔料、金属フレーク、及び金属粉末

40

50

などの添加剤を含有してもよい。

【0052】

感圧接着剤の代替として、接着剤層114は、室温で粘着性ではなく、加熱時に粘着性となるホットメルト接着剤であってもよい。このような接着剤としては、アクリル、エチレンビニルアセテート、及びポリウレタン材料が挙げられる。

【0053】

一般に、接着剤層114は、15マイクロメートル～60マイクロメートル、15マイクロメートル～50マイクロメートル、15マイクロメートル～45マイクロメートル、又はいくつかの実施形態では、15マイクロメートル、17、20、22、25、27、30、35、40、45、50、55、又は60マイクロメートル未満であるか、又はそれと等しいか、又はそれを超える厚さを有することができる。

10

【0054】

表面フィルム200を自動車外装に適用するなどの特定の用途では、恒久的結合が形成される前に、所望の場所に適合させるようにシートを調節することができるように、接着剤が少なくとも最初は位置変更可能であることが望ましい場合がある。このような位置変更可能性は、例えば、米国特許第3,331,729号(Danielsonら)において開示されているように、接着剤表面上に微小なガラスバブルズの層を提供することによって達成され得る。

【0055】

図2は、代替実施形態による表面フィルム200を示す。表面フィルム100と同様に、表面フィルム200は、第1のクリアコート層204及び第2のクリアコート層206を含む複合クリアコート層202を、表面フィルム200の反対側の主表面上の接着剤層214と共に含む。

20

【0056】

しかしながら、先の実施形態とは異なり、複合クリアコート層202は、複合バルク層上に配置される。示された複合バルク層は、透明バルク層213及び着色バルク層212を含む二層構造を有する。任意選択で、透明バルク層213及び着色バルク層212の両方は、先に記載したように、熱可塑性ポリウレタン、ポリエステル、ポリオレフィン、又はそれらのブレンドのいずれかなどの同じマトリックスポリマーを使用して製造することができる。好ましい実施形態では、着色バルク層212は、層を色で満たすのに十分な量の着色剤を含有するが、透明バルク層213は本質的に着色剤を全く含まない。有用な着色剤は限定されず、金属フレーク及び真珠光沢顔料を含む、当技術分野で公知の任意の染料又は顔料を含むことができる。着色バルク層212中の着色剤の量も制限されず、この層を不透明にするのに十分であってよい。代替実施形態では、透明バルク層213は、軽く充填された真珠光沢顔料層などの半透明着色層で置き換えられる。この場合、着色バルク層212は、例えば、顔料添加量が真珠光沢顔料層の顔料添加量よりも実質的に高い白色着色ベース層とすることができる。

30

【0057】

更に別の実施形態によれば、ここでは明示的に示されていないが、着色バルク層212自体が、2つ以上の構成副層を含んでもよい。例えば、着色バルク層212は、着色副層の下にベース副層を含むことができ、その両方が透明バルク層213の下に延びている。顔料の選択及び添加量に基づいて、着色副層を半透明にし、ベース副層を実質的に不透明又は反射性にするすることができる。更なる例として、ベース副層は光吸収性又は反射性金属フレークを含有することができる、着色副層は半透明であり、真珠光沢顔料を含有することができる。

40

【0058】

有利なことに、そのような多層バルク層の使用は、表面フィルムが観察者に対して向上した奥行き視覚を示すことを可能にし、それによって改善された審美性を提供する。この奥行き視覚は、複合クリアコート層202の視覚的に明らかな奥行きを効果的に拡張する透明バルク層213によって提供され、一方、着色バルク層212は、表面フィルム

50

200の所望の背景を保存する。第1のクリアコート層204の高度に架橋された性質は、強い補剛効果を有する傾向があるので、この構成は、表面フィルム200全体の取り扱い特性に悪影響を及ぼすことなく、この向上した奥行き知覚を提供することができる。

#### 【0059】

二重層バルク層を使用するこれらの実施形態では、透明バルク層213と着色バルク層212との間の相対比率は、所望の視覚効果に従って変動させることができる。透明バルク層213は、25マイクロメートル～125マイクロメートルの厚さを有し得るか、又はいくつかの実施形態では、25マイクロメートル、30、35、40、45、50、60、70、80、90、100、105、110、115、120、若しくは125マイクロメートル未満であるか、又はそれと等しいか、又はそれを超える厚さを有することができる。着色バルク層212は、25マイクロメートル～375マイクロメートルの厚さを有し得るか、又はいくつかの実施形態では、25マイクロメートル、30、35、40、45、50、55、60、70、80、90、100、125、150、175、200、225、250、275、300、325、350、若しくは375マイクロメートル未満であるか、又はそれと等しいか、又はそれを超える厚さを有することができる。

10

#### 【0060】

##### 製造のプロセス

提供される表面フィルム及び関連するプロセスによって提供される重要な技術的利点は、これらのフィルムを製造する際のスループット、ウェブ取り扱い、及び品質管理の改善に由来する。

20

#### 【0061】

提供される表面フィルムを製造する例示的なプロセスを、図3のブロック図に提供する。

#### 【0062】

ブロック250において、第1の硬化性ポリウレタンクリアコート組成物が、剥離ライナー又は他の剥離表面上に配置される。このクリアコート組成物は液体であり、任意の既知の技術を用いてコーティングすることができる。好適な技術としては、例えば、剥離ライナー上へのコーティング又は押出が挙げられる。開示された硬化性クリアコート組成物のコーティング及び押出は、バッチ又は連続技術のいずれかを使用して行うことができる。

30

#### 【0063】

例示的な押出プロセスでは、第1の硬化性ポリウレタンクリアコート組成物の成分を最初に2つの別個の部分に混合して、早期反応を防止する。1つの部分は、ポリオール成分、好適な溶媒（必要な場合）、及びいずれかの任意選択の添加剤を最初に混合することによって調製することができる。他の部分は、任意の溶媒又は任意選択の添加剤と共にイソシアネート成分を含有する。次いで、第1及び第2の部分を実量で混合して、所望のNCO：OH比を得る。これらの実施形態では、NCO：OH比は、0.75～1.25であるように選択することができる。

#### 【0064】

混合したら、組成物を、ポリエステル剥離ライナーなどの剥離表面上にコーティングすることができる。コーティングは、ナイフコータ、ロールコータ、リバースロールコータ、ノッチ付きバーコータ、カーテンコータ、ロトグラビアコータ、又は回転プリンタなどの従来の装置を使用して製造することができる。コーティングは、手で広げるか又は自動化することができ、バッチ又は連続プロセスのいずれかに従って実施してもよい。組成物の粘度は、使用されるコータの種類に適するように、必要に応じて調整することができる。

40

#### 【0065】

ブロック252で提供されるように、次いで、第1の硬化性ポリウレタンクリアコート組成物が硬化される。これは、クリアコート組成物が熱及び/又は真空中に供されて、有機溶媒及び任意の他の揮発性成分を除去し、ポリオールとイソシアネートとの間の硬化反応

50

を熱活性化し、クリアコート組成物を部分的に硬化させることによって達成することができる。いくつかの実施形態では、第1の硬化性ポリウレタンクリアコート組成物は、45%～55%硬化され、40%～60%硬化され、30%～70%硬化されているか、又はいくつかの実施形態では、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、若しくは70%未満であるか、又はそれと等しいか、又はそれを超えて硬化されている。

【0066】

第1の硬化性クリアコート組成物の部分的な硬化は、特に、第2の硬化性ポリウレタンクリアコート組成物が部分的に硬化された第1の硬化性クリアコート組成物上に配置され、両方の層と一緒に硬化される場合に、第2のクリアコート層の第1のクリアコート層への接着を改善することが見出された。対照的に、第1の硬化性クリアコート組成物を完全に硬化させると、第1及び第2のクリアコート層の互いへの接着が低減することが観察された。

10

【0067】

オープンを使用して、まず溶媒を蒸発させ、組成物を部分的に硬化させることができる。一般に、乾燥/硬化工程は空気中で行われる。連続プロセスが使用される場合、これらのプロセスは、移動ウェブに作用することができる。例示的な連続プロセスでは、厚さ0.0076センチメートル(0.003インチ)の湿潤コーティングは、約45%の固形分含有量を有し得、80で2分間の滞留時間、続いて125で10分の滞留時間を有する温度プロファイルを使用して乾燥及び硬化させることができる。

20

【0068】

一般に、クリアコート組成物は、好ましくは、25～150の予め定められた温度で、又はいくつかの実施形態では、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、100、105、110、115、120、125、130、135、140、145、若しくは150未満であるか、又はそれと等しいか、又はそれを超える予め定められた温度で乾燥及び/又は硬化される。所与の温度での滞留時間は、温度に大きく依存するが、5秒～180秒、5秒～150秒、5秒～120秒であり得るか、又はいくつかの実施形態では、5秒、10、15、20、25、30、35、40、45、50、60、70、80、90、100、110、120、130、140、150、160、170、若しくは180秒未満であるか、それと等しいか、又はそれを超えることができる。クリアコート組成物は、好ましくは、全体的なスループット及びエネルギー効率を有する溶媒除去及び硬化有効性をバランスさせる、滞留時間及び温度又は温度範囲に供される。

30

【0069】

ブロック254において、第2の硬化性ポリウレタンクリアコート組成物が、部分的に硬化した第1のクリアコート層上に配置され、これは、この時点では依然として剥離ライナー上に支持されている。第2の硬化性ポリウレタンクリアコート組成物は、水性ポリウレタン分散液又はエマルジョンであり得る。市販のポリウレタン分散物及びエマルジョンとしては、例えば、Alberdingk Boley, Inc., Greensboro, NCによって製造されるものが挙げられる。

40

【0070】

第2の硬化性ポリウレタンクリアコート組成物を下層上に配置するために、第1の硬化性ポリウレタンクリアコート組成物をコーティングするために上述したもののいずれかを含む、任意の既知の方法を使用することができる。

【0071】

ブロック256では、第2の硬化性ポリウレタンクリアコート組成物を硬化させて、第2のクリアコート層を設ける。典型的には、熱を再度適用して水及び/又は任意の他の揮発物種を蒸発させ、次いで第1及び第2のクリアコート層を硬化させる。オープン温度プロファイルは、第1の硬化性ポリウレタンクリアコート組成物を部分的に硬化させるために上述したものと同様であり得る。しかしながら、硬化の程度はこの第2の硬化サイクル

50

に限定される必要はないため、温度が著しく上昇しない場合には、より高い温度を使用するか、又は硬化工程の継続時間を増加させることが有利であり得る。

【0072】

いくつかの実施形態では、第1及び第2のクリアコート層は、加熱工程後及び任意の更なるコーティング又は積層工程（lamination steps）の前に冷却された硬化を継続することができる。これは、複合クリアコート層を周囲条件でエージングすることによって達成することができる。エージングは、少なくとも1週間、少なくとも2週間、少なくとも3週間、又は少なくとも4週間行われて、第1及び第2のクリアコート層が概して安定かつ一貫した架橋度に達することを可能にする。

【0073】

ブロック258は、次の工程を示し、ここでは、1つ以上の熱可塑性ポリウレタンバルク層が、第2のクリアコート層の露出した主表面上に配置される。図2の表面フィルム200におけるように、2つ以上の熱可塑性ポリウレタンバルク層が存在する場合、個々の層は、同時に（例えば、共押出によって）製造され得るか、あるいは異なる時間に製造され、後に組み合わされ得る。

【0074】

この時までには、第1及び第2のクリアコート層の両方が機能的に硬化されている。いくつかの実施形態では、熱可塑性ポリウレタン層を溶融処理し、溶融物から複合クリアコート層上に直接押出すことができる。代替的な実施形態では、熱可塑性ポリウレタン層は、溶融処理され、均一なシートに別個に形成され、次いで、その後、複合クリアコート層に熱的に積層され得る。

【0075】

ブロック260に示すように、次に、上記組成物の感圧接着剤層を熱可塑性ポリウレタン層上に配置することができる。バルク層と同様に、接着剤層は、表面フィルムの残りの層上に直接コーティングされてもよく、又は接着フィルムに形成され、次いで、その後の工程においてバルク層に積層され得る。後者の場合、犠牲剥離ライナーは、典型的には、ウェブの取り扱い及び保管を容易にするために、接着剤層と接触して配置される。他の実施形態では、ブロック260において感圧接着剤層の代わりに感圧接着剤以外の接着剤を使用することができる。

【0076】

任意選択で、ブロック258及び260の工程は逆の順序で実行することができる。例えば、感圧接着剤及びポリウレタンバルク層を剥離ライナー上に一緒に提供し、次いで、ポリウレタンバルク層/接着剤/ライナーにクリアコート層を一括して積層して、完成した表面フィルムを得ることができる。

【0077】

複合クリアコート層が本質的に完全に硬化された後に、複合クリアコート層上にバルク層を配置することの重要な利点は、ポリウレタンバルク層及び/又は感圧接着剤中の不純物の低減、更には排除である。この利点は、複合クリアコート層が残りの層と接触して配置される前に、本質的に全ての溶媒及び他の揮発性化合物を複合クリアコート層から排除することから生じる。対照的に、従来の方法は、未硬化のクリアコート組成物をバルク層上に配置する。その結果、未硬化クリアコート組成物からの溶媒がバルク層に浸透する可能性がある。これは、次に、バルク層の著しい軟化を引き起こす可能性があり、ワックス及び固着防止剤などのバルク層中の不純物が、隣接する感圧接着剤層中に移動し、結合性能を低下させる可能性もある。

【0078】

予期せぬことに、バルク層への小分子の移動を低減/排除することはまた、表面フィルムにより安定した剛性を提供する効果を有した。バルク層は熱可塑性ポリウレタンから製造されるので、イソシアネート系架橋剤が溶媒及び他の添加剤と共に第1のクリアコート層から第2のクリアコート層を通してバルク層中に移動する結果として硬化する傾向がある。これは、2ヶ月～3ヶ月の期間にわたってバルク層の軽度の架橋をもたらす得る。こ

10

20

30

40

50

れは貯蔵中に起こるので、最終製品が一貫性のないフィルム剛性を有する結果となり、これは望ましくない。この現象は、熱可塑性バルク層を好適な溶媒に溶解させようと試みることによって観察することができ、この層が部分的に架橋されている場合、完全には溶解しない。

#### 【0079】

前述のプロセスの更に別の利点は、表面フィルム中の層の製造を段階的に行う可能性がある。構成層は、安価な剥離ライナー上に連続段階で連続的に製造することができる。複合クリアコート層が最初に製造される場合、安価な剥離ライナー上へのバルク層の押出しを最適化し、次いで剥離ライナーを複合クリアコート層で置き換えて層を融合させることが可能である。同様のプロセスを使用して、接着剤層をバルク層に適用することができる。この改良は、製品収率を大幅に改善し、ポリウレタンフィルムの無駄を最小限に抑えることができる。

10

#### 【0080】

##### 用途及び特性

提供される表面フィルムは、塗料保護及び塗料交換用途において有用であり得る。これらのフィルムは、多種多様な基材のいずれかに適用することができる。このような基材は、平坦であっても湾曲していてもよい。これらの表面フィルムをそのような湾曲面に接着することが望ましい場合、物品は、縁部で層間剥離することもしわになることもなく、基材の表面に適合するのに十分な柔軟性を有することが好ましい。

#### 【0081】

保護に好適な一般的な基材としては、例えば、バンパーフェイス、ピラーポスト、ロッカーパネル、ホイールカバー、ヘッドライト、ドアパネル、トランク及びフードリッド、ミラーハウジング、ダッシュボード、フロアマット、及びドアシルが挙げられる。適用の例示的なプロセスでは、表面フィルムは、単一の連続運動でフィルムを基材上に適用しながら、剥離ライナーを接着剤層から同時に剥離することによって、好適な基材に取り付けることができる。

20

#### 【0082】

いくつかの実施形態では、提供される表面フィルムは、自動車、トラック、オートバイ、列車、飛行機、回転翼航空機、船舶、及びスノーモービルの外表面に適用される。代替的实施形態では、表面フィルムは、固定具、建造物、及び建築面などの車両以外の構造体の表面に適用することができる。これらのフィルムの用途は、事実上、屋内又は屋外のいずれかであってもよい。提供される表面フィルムは、それらの低い表面エネルギー及び容易な洗浄特性のためだけでなく、それらが高い可撓性を維持しながら優れた耐候性、耐薬品性及び耐摩耗性を示すため、屋外で特に有利である。

30

#### 【0083】

いくつかの実施形態では、表面フィルムは露出した上面を有する。有利には、第1のクリアコート層104は、保護フィルム用途において最も外側の層として特に好適になる、望ましい光学的特性と機械的特性との組み合わせを提供する。

#### 【0084】

クリアコート層又は表面フィルムの光学特性は、その測定された光透過率及びヘイズ値によって特徴付けることができる。一般に、クリアコート用途のために可能な限り低いヘイズを有することが望ましい。クリアコート層試料の透過率及びヘイズ値は、例えば、Columbia, MDのBYK Gardner USAから入手可能なHaze-Gard Plus機器を使用して得ることができる。硬化されたクリアコート層又は表面フィルムは、好ましくは、米国特許第10,711,156号(Hora)に記載されるようなヘイズ試験に従って測定される場合、6%未満、5%未満、4%未満、3.5%未満、又は3%未満のヘイズ値を示す。硬化された第1のクリアコート層104はまた、耐汚染性クリアコート表面を示す。

40

#### 【実施例】

#### 【0085】

50

本開示の目的及び利点は以下の非限定的な実施例によって更に例証されるが、これらの実施例に引用される具体的な材料及びそれらの量、並びに他の条件及び詳細は、本開示を過度に制限するものと解釈されるべきではない。別段の記載がない限り、実施例及び本明細書の他の箇所における全ての部、百分率、比などは、重量基準である。

【表 1】

表 1: 材料

名称	説明	供給元
AA	「アセチルアセトン」の名称で入手可能な2,4-ペンタンジオン	Alfa Aesar, Haverhill, MA, US
AMP-95	AMP-95の名称で入手可能な5%添加水を含有する2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール	ANGUS Chemical Company, Buffalo Grove, IL, United States
BA	「酢酸ブチル」の名称で入手可能なエステル溶媒	Alfa Aesar
BC	「ブチルカルビトール」という名称の親水性グリコールエーテル	The Dow Chemical Company, Midland, MI, United States
CAPA-2054	商品名「CAPA 2054」で入手可能な低分子量ポリカプロラクトンポリオールジオール	Perstorp, Malmo, Sweden
CAPA-3031	商品名「CAPA 3031」で入手可能な低分子量ポリカプロラクトンポリオールトリオール	Perstorp, Malmo, Sweden
C-381	「CAB 381-0.1」の名称で入手可能な中程度のブチリル含有量及び低粘度の酢酸酪酸セルロースエステル	Eastman Chemicals, Kingsport, TN, United States
CX-100	「Neocryl(登録商標)CX-100」の名称で入手可能な100%活性多官能性アジリジン液体架橋剤	DSM Coating Resins, LLC, Wilmington, MA, United States
F55-112	「Fomrez(登録商標)55-112」の名称で入手可能なヒドロキシル末端飽和線状ポリエステル	Chemtura Corporation, Middlebury, CT, United States
F55-225	「Fomrez(登録商標)55-225」の名称で入手可能なヒドロキシル末端飽和線状ポリエステル	Chemtura Corporation
GR-7M	TRITON GR-7Mの商品名で入手可能なアニオン性界面活性剤	The Dow Chemical Company
J587-AC	Joncryl(登録商標)587-ACの名称で入手可能なアクリルポリオール	BASF Corporation, Southfield, MI, United States
MIBK	「メチルイソブチルケトン(MIBK)」の名称で入手可能な中程度に蒸発性の溶媒	Sigma Aldrich, St. Louis, MO, United States
N3039	「Uvinul(登録商標)N-3039」の名称で入手可能な紫外線吸収剤(UVA)	BASF Corporation
N3390	「DESMODUR N3390 BA/SN」の名称で入手可能な脂肪族ポリイソシアネート	Covestro AG, Leverkusen, Germany
PMA	「PMアセテート」の名称で入手可能なプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート低速蒸発性溶媒	Alfa Aesar
S17-1608	「SETALUX(登録商標)17-1608」の名称で入手可能なヒドロキシ官能性アクリル樹脂	Allnex, Frankfurt, Germany
T-12	商品名「DABCO T-12」で入手可能なジブチルスズジラウレートDBTDL触媒	Air Products, Allentown, PA, United States
T-123	商品名「TINUVIN 123」で入手可能な液体ヒンダードアミン光安定剤(HALS)	BASF Corporation
T-292	商品名「TINUVIN 292」で入手可能な液体ヒンダードアミン光安定剤(HALS)	BASF Corporation
T-405	商品名「TINUVIN 405」で入手可能な固体トリアジン系紫外線(UV)吸収剤	BASF Corporation
T-479	商品名「TINUVIN 479」のヒドロキシフェニルトリアジン(HPT)UV吸収剤	BASF Corporation
U933	「ALBERDINGK(登録商標)U 933」の名称で入手可能な脂肪族ポリカーボネート-ポリウレタンの水性コロイド状低粘度分散液	Alberdingky Boley, Inc., Greensboro, NC, United States
U9190	「ALBERDINGK(登録商標)UL9190」の名称で入手可能な脂肪族ポリカーボネートポリウレタン	Alberdingky Boley, Inc.
キシレン	芳香族炭化水素溶媒	Azer Scientific, Inc, Morgantown, PA, United States

10

20

30

40

【 0 0 8 6 】

試験方法:

汚染性

試料の接着剤側を、ACT Test Panels Technologies of Hillsdale, MI, United Statesから入手可能な標準RK 8

50

014 クリアコート白色塗装パネルに接着させた。直径 2.54 cm (1 インチ) の汚染液を試料上に置き、23.9 (75 °F) で 24 時間エージングさせた。24 時間後、試料を塗料用ナフサ (VM & P Naphtha (Ashland Chemical Co., Covington, KY. United States 製)) で洗浄した。黄色度 (b) 及び全体の色変化 (E) を染色の前後に比色計を使用して測定した。試験は、無鉛ガソリン中に AC-20 非乳化アスファルトセメント (Marathon Petroleum Company (Findlay, OH. United States 製)) を 50 体積% 混合することで調製した汚染液を使用して実施した。試料を汚染液中に 10 秒間浸漬し、次いで換気フードチャンパー中に 15 分間吊るして汚染液を蒸発させた。試料を塗料用ナフサで洗浄した。試験を行った際に、臭気は記載された通りであり、臭気が検出されたか否かについてのテキストコメントを記録した。 10

【0087】

実施例 1 (EX1)

第 1 の反応性ポリウレタンクリアコーティング溶液を、6.8 グラムの CAPA-2054、27.2 グラムの J587-AC、0.43 グラムの T-405、0.35 グラムの T-292、0.43 グラムの T-479、19.75 グラムの PMA、23.0 グラムの BA、19.84 グラムのキシレン、2.20 グラムの C-381、11.72 グラムの N3390、及び 0.9 グラムの AA と T-12 との 97.5 : 2.5 の比の混合物を混合することによって調製した。クリアコート溶液の混合物を 15 分間十分に攪拌し、27.94 cm (11 インチ) 幅のダイコーターによってメラミンアクリル下塗りポリエステル剥離キャリアウェブ上に溶液をコーティングした。溶液流量を 45 グラム/分に制御し、ライン速度を 3.66 メートル/分 (12 フィート/分) にした。反応性ポリウレタンクリアコートを実アオープン中で 115.56 (240 °F) で硬化させた。得られた第 1 のクリアコートの乾燥厚さは、約 8 マイクロメートルであった。 20

【0088】

第 2 の反応性ポリウレタンクリアコーティング溶液を、83.78 グラムの U9190、0.35 グラムの T-123、0.03 グラムの AMP-95、0.19 グラムの GR-7M、8.47 グラムの BC、1.08 グラムの T-405、0.45 グラムの T-292、14.0 グラムの脱イオン水、及び 2.0 グラムの CX-100 を混合することによって調製した。溶液混合物を約 15 分間十分に混合した。次いで、第 2 の反応性ポリウレタンクリアコートの溶液混合物を、40 グラム/分及び 3.66 メートル/分 (12 フィート/分) の流量で、第 1 の反応性ポリウレタンクリアコート上にコーティングした。二重層クリアコートを、93.33 (200 °F)、121.11 (250 °F) 及び 135 (275 °F) の 3 つの温度ゾーンを通して進行させながら、実アオープン中で硬化させた。各ゾーンにおけるオープン滞留時間は約 38 秒であった。第 2 のクリアコートの乾燥厚さは、約 12 マイクロメートルであった。 30

【0089】

次いで、二重層クリアコートを、表面保護ウレタンフィルム (3M Company (St. Paul, MN. United States)) から入手) に熱的に積層し、これは、ウレタンフィルムの層、接着剤 (酢酸イソアセチル/酢酸アクリル/酢酸ビニル)、及びポリエステル剥離ライナーを含んでいた。ホットカン温度を 112.78 (235 °F) に設定し、ニップロール圧力を 275.79 kPa (40 psi) に設定し、ライン速度を 4.57 メートル/分 (15 フィート/分) とした。第 1 の反応性ポリウレタンクリアコート表面上のポリエステルキャリアウェブを 24 時間後に除去した。試験を行う前に、二重層クリアコートベースの塗料保護フィルムを室温で 4 週間エージングした。汚染試験を実施し、結果を表 2 に示す。 40

【0090】

実施例 2 (EX2)

第 1 の反応性ポリウレタンクリアコーティング溶液を、4.0 グラムの F55-112、4.0 グラムの F55-225、4.0 グラムの CAPA-3031、15.0 グラム 50

の S 1 7 - 1 6 0 8、1.0 グラムの T - 4 0 5、0.5 グラムの T - 2 9 2、13.3 グラムの P M A、23.3 グラムの B A、80.5 グラムの M I B K、10.0 グラムのキシレン、2.50 グラムの C - 3 8 1、18.73 グラムの N 3 3 9 0、及び 1.9 グラムの A A と T - 1 2 との 9 7 . 5 : 2 . 5 の比の混合物を混合することによって調製した。クリアコート溶液の混合物を 15 分間十分に攪拌し、27.94 cm (11 インチ) 幅のダイコーターによってメラミンアクリル下塗りポリエステル剥離キャリアウェブ上に溶液をコーティングした。溶液流量を 35 グラム / 分に制御し、ライン速度を 7.62 メートル / 分 (25 フィート / 分) にした。反応性ポリウレタンクリアコートを、エアオープン中、143.33 (290 ° F) で、合計滞留時間約 84 秒で硬化させた。得られた第 1 のクリアコートの厚さは、約 4.0 マイクロメートルであった。

10

## 【0091】

第 2 の反応性ポリウレタンクリアコーティング溶液を、89.30 グラムの U 9 3 3、0.35 グラムの T - 1 2 3、0.05 グラムの A M P - 9 5、0.20 グラムの G R - 7 M、8.5 グラムの B C、1.16 グラムの N 3 0 3 9、38.0 グラムの脱イオン水、及び 1.78 グラムの C X - 1 0 0 を混合することによって調製した。溶液混合物を約 15 分間十分に混合した。次いで、第 2 の反応性ポリウレタンクリアコートの溶液混合物を、40 グラム / 分及び 6.09 メートル / 分 (20 フィート / 分) の流量で、第 1 の反応性ポリウレタンクリアコート上にコーティングした。クリアコートを、107.22 (225 ° F) 及び 143.33 (290 ° F) の 2 つの温度ゾーンを通して進行させながら、エアオープン中で硬化させた。各ゾーンにおけるオープン滞留時間は約 54 秒であった。第 2 のクリアコートの乾燥厚さは、約 6.13 マイクロメートルであった。

20

## 【0092】

次いで、二重層クリアコートを、ウレタンフィルムの層、接着剤 (酢酸イソアセチル / 酢酸アクリル / 酢酸ビニル) の層、及びポリエステル剥離ライナーを含む表面保護ウレタンフィルム (3 M Company から入手) に熱的に積層した。ホットカン温度を 112.78 (235 ° F) に設定し、ニップロール圧力を 275.79 kPa (40 psi) に設定し、ライン速度を 4.57 メートル / 分 (15 フィート / 分) とした。第 1 の反応性ポリウレタンクリアコート表面上のポリエステルキャリアウェブを 24 時間後に除去した。試験を行う前に、二重層クリアコートベースの塗料保護フィルムを室温で 4 週間エージングした。汚染試験を実施し、結果を表 2 に示す。

30

## 【0093】

## 比較例 1 (CE1)

溶媒系クリアコート (EX1 又は EX2 に記載されるように組み立てられた) を、標準ウレタンフィルム (3 M Company (St. Paul, MN, United States) から入手) 上に直接コーティングし、これは、125 マイクロメートルのウレタンフィルムの層、35 マイクロメートルの標準接着剤 (酢酸イソアセチル / 酢酸アクリル / 酢酸ビニル) 層、及びポリエステル剥離ライナーを含み、146.11 (295 ° F) のエアオープン中で硬化させた。

## 【0094】

## 比較例 2 (CE2)

ULTIMATE PLUS フィルム (XPEL, Inc (San Antonio, TX, United States) から入手) に対して汚染試験を行い、結果を表 2 に示す。

40

## 【0095】

## 比較例 3 (CE3)

Extreme フィルム (XPEL, Inc (San Antonio, TX, United States) から入手) に対して染色試験を行い、結果を表 2 に示す。

## 【0096】

## 比較例 4 (CE4)

PPF Clear フィルム (Eastman Performance Film (

50

Martinsville, VA, United States)の子会社であるSUNTEKから入手)に対して汚染試験を行い、結果を表2に示す。

【表2】

表2: 汚染試験の結果

	EX1	EX2	CE1	CE2	CE3	CE5
$\Delta b$	0.71	0.80	2.04	1.13	4.6	2.54
$\Delta E$	0.76	0.89	2.2	1.24	5.1	2.75
臭気	なし	なし	あり	あり	あり	あり

【0097】

10

特許状のための上記特許出願において引用された全ての文献、特許文献又は特許出願は、一貫した形でそれらの全容が参照により本明細書に組み込まれる。組み込まれた参照文献の一部と本出願との間に不一致又は矛盾がある場合、前述の記載における情報が優先するものとする。前述の記載は、当業者が、特許請求の範囲に記載の開示を実践することを可能にするためのものであり、本開示の範囲を限定するものと解釈すべきではなく、本開示の範囲は特許請求の範囲及びその全ての等価物によって定義される。

【図面】

【図1】

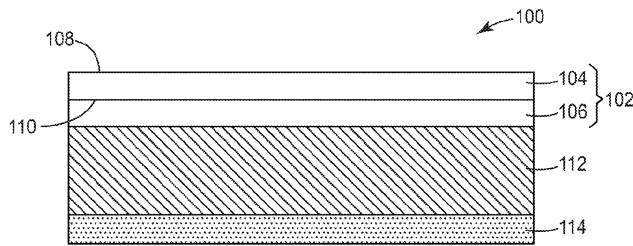


Fig. 1

【図2】

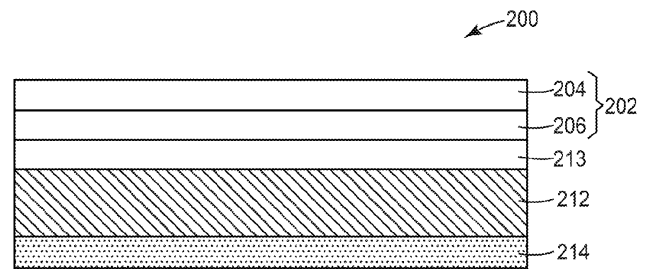


Fig. 2

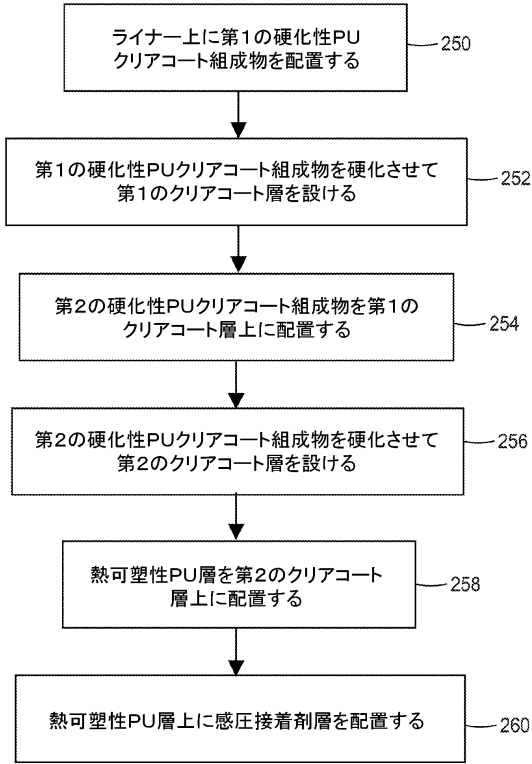
20

30

40

50

【 図 3 】



*Fig. 3*

10

20

30

40

50

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No <b>PCT/IB2022/054280</b>
--

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<b>INV.</b>	<b>C09D175/14</b>	<b>C08G18/42</b>
	<b>C08G18/24</b>	<b>C08G18/44</b>
	<b>C08G18/62</b>	<b>C08G18/32</b>
	<b>C08G18/40</b>	<b>C08L75/04</b>
	<b>C08G18/73</b>	<b>C09D175/04</b>
<b>ADD.</b>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <b>C09D C08G C08L</b>		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) <b>EPO-Internal, WPI Data</b>		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
<b>X</b>	<b>WO 2020/129024 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 25 June 2020 (2020-06-25) page 7, line 4 - line 12; claims 1-15 -----</b>	<b>1-19</b>
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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	"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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search <b>10 August 2022</b>	Date of mailing of the international search report <b>19/08/2022</b>	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <b>Scheuer, Sylvie</b>	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

10

20

30

40

1

50

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

**PCT/IB2022/054280**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
<b>WO 2020129024 A1</b>	<b>25-06-2020</b>	<b>CN 113227184 A</b>	<b>06-08-2021</b>
		<b>EP 3898742 A1</b>	<b>27-10-2021</b>
		<b>US 2022041897 A1</b>	<b>10-02-2022</b>
		<b>WO 2020129024 A1</b>	<b>25-06-2020</b>
-----			

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,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,ME,MG,MK,MN,MW,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

- (72)発明者 ル, ヨンシャン  
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 ホー, チャーリー シア - ティエ  
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 ブルックショー, ティモシー ジェイ .  
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 ジェネン, ジェイ エム .  
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 ペット, トッド ジー .  
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 ウェイ, トン  
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 シグリン, デイヴィッド  
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

F ターム ( 参考 ) 4F100 AK01B AK12A AK25A AK25E AK51A AK51B AK51C AK51D BA02D BA03  
BA05 BA07 CB00E CB05E EH17C EH17D EH20E EH46 EJ05A EJ05B EJ91  
GB32 JB05B JB12A JB16C JB16D JL06 JL10D JL13E JN01A JN01B JN01C  
JN01D JN02D YY00A

4J034 BA07 BA08 CA03 CB02 CC01 DA01 DB05 DC02 DC43 DF01  
DF02 DF12 DP03 DP13 DP18 DQ15 DQ18 EA08 HA06 HA11 HC03  
JA02 JA14 JA32 KA01 KB02 KC17 KD04 KE02 QC08 RA07 RA12