

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5883138号
(P5883138)

(45) 発行日 平成28年3月9日(2016.3.9)

(24) 登録日 平成28年2月12日(2016.2.12)

(51) Int.Cl. F I
B 3 2 B 23/20 (2006.01) B 3 2 B 23/20
B 3 2 B 27/40 (2006.01) B 3 2 B 27/40

請求項の数 5 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2014-524021 (P2014-524021)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成24年7月31日(2012.7.31)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2014-521537 (P2014-521537A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成26年8月28日(2014.8.28)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/048934		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号	W02013/019772		フィス ボックス 33427, スリーエ
(87) 国際公開日	平成25年2月7日(2013.2.7)		ム センター
審査請求日	平成26年2月3日(2014.2.3)	(74) 代理人	100099759
(31) 優先権主張番号	61/514, 323		弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成23年8月2日(2011.8.2)	(74) 代理人	100077517
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラフィック物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

グラフィック多層フィルムであって、前記グラフィック多層フィルムの少なくとも1つの層が、熱可塑性ポリウレタン及びセルロースエステルを含むポリマー配合物を含み、そのポリマー配合物が熔融混合又は溶液混合により得られ、前記熱可塑性ポリウレタンが、前記熱可塑性ポリウレタン及びセルロースエステルの合計重量に基づいて、10重量%を超えて90重量%までの量で含まれており、前記グラフィック多層フィルムの少なくとも1つの表面にインク層を含む、グラフィック多層フィルム。

【請求項 2】

前記セルロースエステルが、酢酸酪酸セルロース又は酢酸プロピオン酸セルロースである、請求項1に記載のグラフィック多層フィルム。

【請求項 3】

前記熱可塑性ポリウレタン及びセルロースエステルのポリマー配合物を含む層がホットメルト加工により製造される、請求項1に記載のグラフィック多層フィルム。

【請求項 4】

前記グラフィック多層フィルムに隣接する接着層を含む、請求項1に記載のグラフィック多層フィルム。

【請求項 5】

前記グラフィック多層フィルムの少なくとも1つの層に顔料を含む、請求項1に記載のグラフィック多層フィルム。

10

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明はフィルム物品、その製造方法、及びそのグラフィックフィルムとしての使用に関する。

【背景技術】**【0002】**

グラフィックフィルムは、例えば、画像、グラフィック、文章及び／又は情報を、窓、建物、舗道、並びに自動車、パン、バス、トラック、路面電車などの車両の上に、例えば、広告又は装飾を目的とするデザインに適用するために使用される。この表面（例えば自動車）の多くは不規則形状及び／又は非平坦である。

10

【0003】

グラフィックフィルムでは、フィルムを曲線又は突出部の周りに引き伸ばせるように、又はフィルムを破壊若しくは離層させることなく押し付けて凹部を作製できるように、基材表面上の曲線、凹部、又は突出部に適応するフィルムを有することが望ましい。この特性は一般に、柔軟性と呼ばれる。また、適用後にフィルムが基材表面から剥離又は遊離（ポップアップと呼ばれる）しないことが望ましい。またグラフィックフィルムは、画像形成可能であり（すなわち、印刷及び／又はグラフィックを受容でき）、屋外適用において良好な耐候性を呈し得る。

【0004】

20

ポリ塩化ビニル（PVC）フィルムは従来より、グラフィックフィルムを含む幅広い用途に使用されている。PVCはそのような適用において有利な数多くの特性を有し、現在の印刷技術（例えばピエゾインクジェット）を用いて容易に印刷される。例えば、PVCグラフィックフィルムは、基材（例えば、自動車）の外側にある様々な形状に適合する。しかしながら、場合によっては、ハロゲン含有プラスチックの適用が、環境的理由から望ましくないことがある。

【0005】

ポリオレフィンフィルムとそのグラフィックフィルムとしての使用は、典型的にハロゲンを含まないという点で有利である。しかしながらポリオレフィンフィルムは画像形成が難しく、よって、追加の画像受容層（例えば、インク受容層、トナー受容層、プライマー層など）を適用する必要があることがある。

30

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

本出願は、グラフィックフィルムとして有用な物品を目的とする。具体的には、本出願は、多層フィルムを目的とし、この多層フィルムの少なくとも1つの層が、熱可塑性ポリウレタン及びセルロースエステルを含むポリマー配合物を含む。いくつかの実施形態において、この多層フィルムの第2層が、可塑性ポリウレタンとセルロースエステルとを含む。いくつかの実施形態において、この多層フィルムの第2層が、ポリマー配合物とは異なる材料を含む。

40

【課題を解決するための手段】**【0007】**

顔料が、この多層フィルムの少なくとも1つの層に含まれ得る。

【0008】

いくつかの実施形態において、多層フィルムは、その多層フィルムに隣接する接着層を含む。この接着層は構造化接着層であり得る。いくつかの実施形態において、この多層フィルムは、多層フィルムの少なくとも1つの表面に隣接するインク層を含む。いくつかの実施形態において、この多層フィルムは、多層フィルムの1つの主表面上に印刷受容層を含む。いくつかの実施形態において、この多層フィルムはこれらの特性の任意の組み合わせを含む。

50

【0009】

いくつかの実施形態において、このセルロースエステルは酢酸酪酸セルロースである。他の実施形態において、このセルロースエステルは酢酸プロピオン酸セルロースである。

【0010】

このフィルム層は更に、ポリエステル、スチレンコポリマー（例えば、スチレンアクリロニトリルコポリマー）、可塑剤、ポリ（メタ）アクリレート、又はこれらすべての材料を含み得る。いくつかの実施形態において、フィルム層はホットメルト加工可能である。

【0011】

いくつかの実施形態において、このフィルム層の第2層は透明である。

【発明を実施するための形態】

10

【0012】

本発明の物品は多層フィルムを含む。

【0013】

本発明によるこのフィルムは、ポリマー配合物を含む。この配合物は、熱可塑性ポリウレタンとセルロースエステルを含む。このセルロースエステルは、例えば、酢酸酪酸セルロース又は酢酸プロピオン酸セルロースであり得る。一般に、このフィルムはホットメルト加工可能である。他の材料を、このポリマー配合物に追加として混入することができる。例えば、ポリ（メタ）アクリレートをこのポリマー配合物に追加することができる。

【0014】

熱可塑性ポリウレタン材料は、セルロースエステルと配合される。熱可塑性ポリウレタンは、脂肪族又は芳香族であり得る。有用な熱可塑性ポリウレタンの例としては、例えば、商標名ESTANEとして販売されるもの、例えばESTANE 58213、ESTANE 58277、ESTANE ALR CL87A TPU、及びESTANE ALR E60D TPU (Lubrizol Advanced Materials、Inc.、Cleveland、Ohioから販売)、KRYSTALGRAN PN3429-218及びKRYSTALGRAN PN03-217 (Huntsman International LLCの国際子会社であるHuntsman Polyurethanes (The Woodlands、Texas)から販売)、並びにTEXIN 3044及びTEXIN 3075 (Bayer Corporation、Pittsburgh、Pennsylvaniaから販売)が挙げられる。

20

30

【0015】

ポリウレタン材料とセルロースエステル材料の配合は、ポリマーの好適な混合をもたらす任意の方法によって行われる。いくつかの実施形態において、この混合は多相系である。ポリマーは、いくつかの方法を用いて配合することができる。特に、ポリマーは溶融混合又は溶媒混合によって配合することができる。溶融混合の例には、単軸スクリュウ押出、二軸スクリュウ押出、又は内部ミキサー（例えば、商標名BANBURYとして販売されているもの）が挙げられる。溶媒混合では、配合物中のポリマーが、使用される溶媒中に実質的に可溶性であるべきである。

【0016】

熱可塑性ポリウレタンは、10重量%を超える量が配合物中に存在してもよく、いくつかの実施形態においては40重量%を超える量が存在してもよい。いくつかの実施形態において、熱可塑性ウレタンは、最高60重量%の量が存在し、いくつかの実施形態においては、最高90重量%の量が存在する。熱可塑性ポリウレタンの重量パーセントは、ポリウレタンとセルロースエステルの合計重量に基づく。配合比は一般に、フィルムの望ましい特性を最適化することによって決定される。配合物及びその特性の具体的な例は、本明細書の実施例の項に記載されている。

40

【0017】

配合物には、結果として得られる配合物を含むフィルムの特性を調節するよう、添加剤を含めることができる。例えば、この添加剤は、印刷性能を改変し、耐久性を強化し、環境安定性を改変し、機械的特性を調節し、外観を変化させる等が可能である。添加剤の具

50

体的な例としては、他のポリマー（例えば、ポリエステル、スチレンコポリマー（例えば、スチレン・アクリロニトリルコポリマー）、ポリ（メタ）アクリレート、ポリ塩化ビニル）、モノマー若しくはポリマー可塑剤、顔料、染料、蛍光増白剤、充填剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、抗酸化剤、難燃剤等が挙げられる。これらの添加剤はそれぞれ、望ましい結果を生じる量で使用される。

【0018】

顔料は、色、不透明度などのフィルムの光学的特性を改変し、紫外線耐候性を改善するために使用することができる。好適な顔料には、例えば、二酸化チタン、カーボンブラック、又は市販されている任意の顔料が挙げられる。典型的な顔料は一般に、合計フィルム重量に対して0.5～約40重量%の量で使用される。いくつかの実施形態において、この顔料は、例えば白色顔料が使用される場合、フィルムの重量に対して約10～25%の量で存在する。

10

【0019】

充填剤は、例えば引裂き特性を改善し、剛性を高め、フィルムの難燃性を改善し、又は表面粘着性を低減するなど、ポリマー配合物を延伸し、フィルムの特性を改変するのに使用することができる。充填剤の例としては、炭酸カルシウム、ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩、三酸化アンチモン、雲母、グラファイト、タルク、及びその他類似の鉱物充填剤、セラミックマイクロファイバ、ガラス又はポリマービーズ又はバブル、金属粒子、繊維、デンブ、及び同様が挙げられる。充填剤は典型的に、合計フィルム重量に対して0.5～約40重量%、例えば、10重量%超の量で使用される。

20

【0020】

フィルムは更に、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、熱安定剤、及び/又は抗酸化剤を含んでいてもよく、これにより更に、紫外線又は熱により生じる環境経年変化に対する保護を強化することができる。紫外線（UV）吸収材には、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール及びヒドロキシベンゾフェノンが挙げられる。UV安定剤は一般に、ヒンダードアミン系光安定剤（HALS）である。抗酸化剤には例えば、ヒンダードフェノール、アミン、並びに硫黄及びリンの水酸化物分解剤が挙げられる。典型的にそのような添加剤は、合計フィルム重量に対して約0.1～約5重量%の量で使用される。

【0021】

フィルムは、当業者に周知の任意の従来的方法を用いて形成することができる。例えば、フィルムは溶融押出技法を用いて形成することができる。押出は、公知のフィルムの製造方法である。押出とは、本出願において、溶融ストリームの溶融プロセスを意味する。共押出は、複数のストリームが同時に存在し、これを合わせて単一の統合された構造（又は共押出フィルム）とされることを意味する。押出プロセスの例としては、型押出又はブローンフィルム押出のいずれかを用いた単層又は多層押出が挙げられる。

30

【0022】

プロセスは、通常、原料をその融点以上の温度でダイを通して処理して実行され、結果としてフィルムが得られる。共押出フィルムは、通常、共押出プロセスに入れた全溶融原料のコンボジットである。

【0023】

このフィルムは、別の方法として、溶媒系方法を用いてコーティングにより形成することができる。例えば、配合物を、ナイフコーティング、ロールコーティング、グラビアコーティング、ロッドコーティング、カーテンコーティング、及びエアナイフコーティングのような方法によりコーティングすることができる。コーティングされた溶媒系配合物を次に、例えば高温（例えば炉で供給される）で乾燥させて溶媒を除去し、乾燥を促進する。

40

【0024】

このフィルムは更に、例えば配向により処理することができる。フィルムの配向の1つの例は2軸配向である。2軸配向は、相互に直角の2方向への、通常、ダウンウェブ方向及びクロスウェブ方向への、フィルムを延伸することを伴う。標準的な操作においては、

50

新しく押し出された熔融フィルムはクエンチされた非晶質フィルムを製造するために冷却ロールの上に送り込まれ、クエンチフィルムは短時間加熱されダウンウェブ方向に延伸され、次にテンタ機に導かれ穏やかに加熱されながら横方向に延伸される。ダウンウェブ方向の延伸は、2セットのニップロールの間を通し、第2セットの回転を第1セットより速くすることにより達成することができる。

【0025】

フィルムは、多層フィルム構造であり得る。そのような一実施形態において、フィルムの層は異なる材料であってよく、又は同じ材料で異なる添加剤であってよく、又は同じ材料で配合比が異なるものであってもよい。例えば、多層フィルム構造は、本出願のポリマー配合物を含むフィルム層と、第2のフィルム層とで形成することができる。この第2のフィルム層は、本出願のポリマー配合物を含み得、又は異なるポリマー若しくは配合物を含み得、フィルム層の一方に顔料を含んでもよい。具体的に、フィルムは、白い層の上に透明層を含んでもよく、また別の顔料色の上に白い層を含んでもよい。本出願の目的のため、明細書で「フィルム」と述べられているときは、単層と多層のフィルムを包含する。

【0026】

いくつかの実施形態において、接着層がフィルムの一表面に適用される。この接着層は、圧力、熱、溶媒、又はこれらの任意の組み合わせによって活性化させることができ、また、ポリ- α -オレフィン、ブロックコポリマー、アクリレート、天然若しくは合成のゴム樹脂、又はシリコン系のタイプのものであり得る。感圧性接着剤(PSA)層が使用される場合、本発明に有用なPSAは、自己粘着性のものであってよく、又は粘着付与剤の添加を必要とするものであってもよい。そのような材料としては、粘着付与天然ゴム、粘着付与合成ゴム、粘着付与スチレンブロックコポリマー、自己粘着又は粘着付与アクリレート又はメタクリレートコポリマー、自己粘着又は粘着付与ポリ- α -オレフィン、及び粘着付与シリコンなどが挙げられるがこれらに限定されない。

【0027】

接着層は、当業者に周知の任意の従来的方法を用いて適用することができる。例えば、接着層は、例えば、回転ロッドダイ、スリットダイ又はグラビアロールを用いたコーティングによって、あるいは従来のコーティング重量(例えば、 $0.0004 \sim 0.008 \text{ g/cm}^2$)での押出コーティングによって、フィルム表面上に適用することができる。接着層の適用は、接着層でフィルムをラミネートし、所望により剥離ライナーで覆うことによって、達成することもできる。剥離ライナーを使用する場合は、接着剤は、ライナー上にコーティングしてフィルムに積層するか、又は、フィルム上にコーティングしてその後接着層に剥離ライナーが適用される。いくつかの実施形態において、接着層はフィルムと共に、また所望により剥離ライナーと共に、共押出することができる。接着層は、連続層として、又は不連続層が有用であり得る場合は模様付きで、適用することができる。接着層は典型的に、約5~50マイクロメートルの厚さを有する。

【0028】

接着剤の例としては、適用時に感圧性であるPSA、ホットメルト、又は感熱性接着剤が挙げられ、これには例えば、米国特許第4,994,322号(Delgadoら)、同第4,968,562号(Delgado)、EP 0 570 515号、及びEP 0 617 708号に開示されている感圧性接着剤、並びに、米国特許第5,296,277号及び同第5,362,516号(両方ともWilsonら)並びに同第5,141,790号(Calhounら)及び国際公開第96/1687号(Kellerら)に開示されている感圧性接着剤、並びに、Handbook of Pressure-Sensitive Adhesives, Ed. D. Satas, 2nd Edition, Von Nostrand Reinhold, New York, 1989に開示されている任意のタイプのPSAが挙げられる。他のPSAの例は、米国特許第Re 24,906号(Ulrich)、同第4,833,179号(Youngら)、同第5,209,971号(Babuら)、同第2,736,721号(Dester)、及び同第5,461,134号(Leirら)、並びに、Encyclopedia o

10

20

30

40

50

f Polymer Science and Engineering, vol. 13、Wiley-Interscience Publishers, New York、1988及びEncyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 13、Wiley-Interscience Publishers, New York、1964に記述されている。本発明で特に有用なアクリレート系PSAとしては、米国特許第4,181,752号(Clemensら)及び同第4,418,120号(Kealyら)、国際公開第95/13331号、及びHandbook of Pressure-Sensitive Adhesives, Ed. D. Satas, 2nd Editionに記載されているものが挙げられる。

10

【0029】

いくつかの実施形態において、この接着層は、再配置可能な接着層である。本出願の目的において、「再配置可能」とは、少なくとも初期において、顕著な接着能力を失うことなく、基材に繰り返し接着して除去することが可能な能力を指す。再配置可能な接着剤は通常、少なくとも初期において、従来の強力な粘着性のPSAよりも低い、基材表面に対する剥離強度を有する。好適な再配置可能接着剤には、CONTROLTAC Plus Filmブランド及びSCOTCHLITE Plus Sheetingブランドに使用されている接着剤タイプが挙げられ、これらは両方とも、Minnesota Mining and Manufacturing Company (St. Paul, Minnesota, USA)で製造されている。

20

【0030】

接着層は、構造化接着層、あるいは少なくとも1つの微細構造化表面を有する接着層をも有し得る。そのような構造化接着層を含むフィルム物品を基材表面に適用すると、チャンネル又は同様構造のネットワークがフィルム物品と基材表面との間に存在する。そのようなチャンネル又は同様構造の存在により、接着層を通して横方向に空気が通り抜けることができ、これにより、適用中のフィルム物品と表面基材の下から空気が逃げることができる。

【0031】

トポロジ的構造化接着剤はまた、再配置可能な接着剤を提供するのにも使用され得る。例えば、比較的大規模な接着剤エンボス加工が、感圧性接着剤/基材接触面積を永久的に低減させ、これにより感圧性接着剤の接着強度も低減することが記述されている。様々なトポロジには、凹面及び凸面のV字溝、ダイヤモンド、カップ、半球、コーン、噴火口形、及びその他の3次元形状で、接着層の底表面よりも顕著に小さな上表面を有するものが挙げられる。一般に、これらのトポロジは、滑らかな表面の接着層に比べ、より低い剥離接着値を備えた接着シート、フィルム及びテープを提供する。多くの場合において、このトポロジ的構造化表面の接着材はまた、接触時間の増加に伴う接着の構築が遅いことも示されている。

30

【0032】

微細構造化接着表面を有する接着層には、接着表面の機能部分全体にわたって均一に分布し、かつ接着表面から外向きに突出した、接着性又は複合接着剤「ペグ」が含まれ得る。そのような接着層を含むフィルム物品は、基材表面上に配置したときに、再配置可能なシート材料を提供する(米国特許第5,296,277号を参照)。そのような接着層は、保管及び加工中に接着ペグを保護するため、一致した微細構造化剥離ライナーも必要とする。微細構造化接着表面の形成は、例えば、対応する微細エンボスパターンを有する剥離ライナー上に接着剤をコーティングすることによって、又は、国際公開98/29516号に記述されているように、対応する微細エンボスパターンを有する剥離ライナーに対して接着剤(例えばPSA)を圧迫することによって、達成することもできる。

40

【0033】

望ましい場合は、接着層は、複数の接着剤サブ層を含み、組み合わせた接着層アセンブリを提供することができる。例えば、接着層には、連続的又は不連続なPSAの被覆層又

50

は再配置可能な接着剤を備えた、ホットメルト接着剤のサブ層を含み得る。

【0034】

この接着層は所望により、剥離ライナーで保護することができる。剥離ライナーは好ましくは接着剤忌避性であり、より具体的には紙又はフィルムを含み、これが、適用される接着剤よりも低い表面エネルギーの化合物でコーティング又は改変されているものである。オルガノシリコン化合物、フルオロポリマー、ポリウレタン及びポリオレフィンが、この目的にかなう。この剥離ライナーはまた、接着剤忌避性化合物の添加有り又はなしで、ポリエチレン、ポリプロピレン、PVC、ポリエステルから製造されたポリマーシートであり得る。上述のように、剥離ライナーは、接着層に対して構造を付与するための、微細構造化又は微細エンボス模様を有し得る。

10

【0035】

一実施形態において、本出願の物品は、熱可塑性ウレタンとセルロース系エステルとを含むフィルムを提供する工程と、接着層をそのフィルムの第1主表面上に適用する工程とによって製造することができる。いくつかの実施形態において、接着層は次に剥離ライナーで覆われて、フィルム物品が形成される。別の一実施形態において、接着層は所望により剥離ライナーで覆われ、次に、フィルムの第1主表面上に接着層が適用されて、フィルム物品が形成される。

【0036】

いくつかの実施形態においてこのフィルムは画像形成可能である（すなわち、インク層を受容できる）ため、本出願のフィルムは有利にグラフィックフィルムとして使用することができる。画像形成されたグラフィックフィルムは、熱可塑性ウレタンとセルロース系エステルと、を含み、この画像形成されるフィルムは特に、様々なグラフィック適用において有用である。

20

【0037】

グラフィックフィルムにデザイン（例えば、画像化されたグラフィックフィルム）を設ける方法には、熱可塑性ウレタンとセルロース系エステルとを含むフィルムを提供することと、そのフィルムの少なくとも1つの表面にインク層を提供することと、が含まれる。いくつかの実施形態において、インク層がデザインを形成する。

【0038】

フィルム画像化に好適な画像化技法には、インクジェット印刷、熱質量転写、フレキソ印刷、染料昇華、スクリーン印刷、静電印刷、オフセット印刷、グラビア印刷、又はその他の印刷プロセスが挙げられる。有用なインクには、ピエゾインクジェットインク、熱転写インク、紫外線硬化性インク、溶媒系インク、及びラテックスインクが挙げられる。

30

【0039】

機能性層として、トップコートも採用することができる。トップコートはポリマー製であってよく、例えば、ポリウレタン、ポリカーボネート、又はポリアクリルで製造することができる。トップコートは、表面特性を改変するのに使用できるが、例えばある画像の上の保護層として使用することもできる。

【0040】

フィルムは、従来型のプライマーコーティングで処理してもよく、及び/又は炎若しくはコロナ放電で活性化してもよく、及び/又はその他の表面処理で活性化してもよく、これによって機能層やそれに対する接着層との接着を強化することができる。

40

【0041】

フィルムは、優れた耐候性特性を呈するため、本発明によるフィルム及び画像化されたグラフィックフィルムは、屋外グラフィック用途に有利に好適である。例えば、基材に接着された画像化グラフィックフィルムは特に有利であり、画像化グラフィックフィルムは屋外環境にさらされている。

【0042】

基材にグラフィックデザインを設ける方法には、熱可塑性ポリウレタンとセルロース系エステルとを含むフィルムを提供することと、そのフィルムの少なくとも一表面にインク

50

層を提供することと、例えば、デザインを備えたフィルム表面を画像化して、画像化されたグラフィックフィルムを形成することと、その画像化されたグラフィックフィルムを基材の表面に適用することと、が含まれる。

【 0 0 4 3 】

画像化グラフィックフィルムは加熱してからこのフィルムを基材表面に接着することができ、いくつかの実施形態において、画像化グラフィックフィルムは、基材の表面に接着される際に加熱される。加熱された画像化グラフィックフィルムは、フィルムを曲面又は突起の周囲で延伸し、及び／又は、シート材料を凹部に押し込むことにより、容易に基材表面の形状に合わせて適合させることができる。一般に、加熱は最高約 80 の温度で実施することができ、例えば、約 40 ～ 約 80 の温度で実施することができる。基材に接着された画像化グラフィックフィルムは、ポップアップを生じる傾向が低いため、本明細書に記述されている方法及び接着されたグラフィックフィルムは、特に、不規則な、粗い、及び／又は不均一な表面（例えば曲面）を有する基材に関して好ましい。具体的な実施形態において、この基材は、自動車、窓、建物、又は舗装である。

10

【 0 0 4 4 】

特定の状況において、適用の後に基材表面からフィルムを容易に除去できることが有利であり得る。除去性を強化するために、本発明のフィルムは、除去温度での接着強度よりも大きな切断点引っ張り強度を有し得る。

【 実施例 】

【 0 0 4 5 】

以下の実施例はあくまで例示を目的としたものにすぎず、付属の「特許請求の範囲」に対して限定的であることを意図するものではない。特に断りがないかぎり、以下の実施例及び明細書の残りの部分に記載される部、比率（％）、比などはすべて重量基準のものである。

20

【 0 0 4 6 】

【表 1 - 1】

材料

PU 1	KRYSTALGRAN PN3429-218、ポリエステル系の脂肪族熱可塑性ポリウレタン、ショア-Aデュロメーター90、引っ張り強度55.1 MPa (8000 psi)、最終的伸長450%、100%伸長時の引っ張り弾性率5.5 MPa (800 psi)、熱溶解範囲90~130°C (105~265°F)、Huntsman Polyurethanes (Huntsman International LLCの国際子会社) (The Woodlands, Texas) から入手可能。
PU 2	KRYSTALGRAN PN03-217、ポリカプロラク톤系の脂肪族熱可塑性ポリウレタン、ショア-Aデュロメーター92、引っ張り強度52 MPa (6500 psi)、最終的伸長450%、100%伸長時の引っ張り弾性率7 MPa (1050 psi)、軟化範囲90~125°C (194~257°F)、Huntsman Polyurethanes (Huntsman International LLCの国際子会社) (The Woodlands, Texas) から入手可能。
PU 3	ESTANE 58277、芳香族ポリエステル系熱可塑性ポリウレタン、ショア-Aデュロメーター92、引っ張り強度62.1 MPa (9000 psi)、最終的伸長450%、100%伸長時の引っ張り弾性率9.7 MPa (1400 psi)、Tm (DSC) 130°C (266°F)、Tg (DSC) -20°C (-4°F)、Lubrizol Advanced Materials, Inc. (Cleveland, Ohio) から入手可能。
PU 4	ESTANE 58213、芳香族ポリエステル系熱可塑性ポリウレタン、ショア-Aデュロメーター75、引っ張り強度37.9 MPa (5500 psi)、最終的伸長680%、100%伸長時の引っ張り弾性率2.8 MPa (400 psi)、Tm (DSC) 110°C (230°F)、Tg (DSC) -30°C (-22°F)、Lubrizol Advanced Materials, Inc. (Cleveland, Ohio) から入手可能。
PU 5	ESTANE ALR CL87A TPU、脂肪族、ポリカプロラク톤系熱可塑性ポリウレタン (TPU)、ショア-Aデュロメーター85~90、引っ張り強度62.2 MPa (9015 psi)、最終的伸長410%、100%伸長時の引っ張り弾性率6.9 MPa (1000 psi)、Lubrizol Advanced Materials, Inc. (Cleveland, Ohio) から入手可能。
PU 6	ESTANE ALR E60D TPU、透明な脂肪族熱可塑性ポリウレタン (TPU)、ショア-Dデュロメーター60、引っ張り強度57.2 MPa (8300 psi)、最終的伸長360%、100%伸長時の引っ張り弾性率15.2 MPa (2200 psi)、Lubrizol Advanced Materials, Inc. (Cleveland, Ohio) から入手可能。
PU 7	TEXIN 3044、脂肪族ポリエステル系熱可塑性ポリウレタン、ショア-Aデュロメーター92、引っ張り強度29.0 MPa (4200 psi)、最終的伸長40%、100%伸長時の引っ張り弾性率8.3 MPa (1200 psi)、ビカット軟化点39°C (102°F)、Tg (DMA) -20°C (-4°F)、Bayer Material Science LLC (Pittsburgh, Pennsylvania) から入手可能。
PU 8	TEXIN 3075 (開発中製品 TEXIN 825342)、脂肪族ポリエステル系熱可塑性ポリウレタン、ショア-Dデュロメーター76、引っ張り強度37.8 MPa (5482 psi)、最終的伸長372%、100%伸長時の引っ張り弾性率23.8 MPa (3447 psi)、Bayer Material Science LLC (Pittsburgh, Pennsylvania) から入手可能。
CAB 1	TENITE プチレート 485E3720008、透明な、酢酸酪酸セルロース、8%ビス (2-エチルヘキシル) アジパート可塑性含有、引っ張り強度47.6 MPa (6900 psi)、最終的伸長50%、曲げ弾性率1586 MPa (2.30E5 psi)、ビスカット軟化点109°C (228°F)、Eastman Chemical Company (Kingsport, Tennessee) から入手可能。
CAB 2	TENITE プチレート 485E3720016、透明な、酢酸酪酸セルロース、16%ビス (2-エチルヘキシル) アジパート可塑性含有、引っ張り強度33.8 MPa (4900 psi)、最終的伸長50%、曲げ弾性率1103 MPa (1.60E5 psi)、ビスカット軟化点96°C (205°F)、Eastman Chemical Company (Kingsport, Tennessee) から入手可能。

【 0 0 4 7 】

10

20

30

40

(上記表の続き)

CAB 3 a	TENITEブチラート285E3720023、透明な、酢酸酪酸セルロース、23%ビス(2-エチルヘキシル)アジバート可塑性を含有、引っ張り強度20.0MPa(2900psi)、最終的伸長50%、曲げ弾性率827MPa(1.20E5psi)、ビスカット軟化点88°C(190°F)、Eastman Chemical Company(Kingsport, Tennessee)から入手可能。
CAB 3 b	TENITEブチラート485E3720023、透明な、酢酸酪酸セルロース、23%ビス(2-エチルヘキシル)アジバート可塑性を含有、引っ張り強度20.0MPa(2900psi)、最終的伸長50%、曲げ弾性率827MPa(1.20E5psi)、ビスカット軟化点88°C(190°F)、Eastman Chemical Company(Kingsport, Tennessee)から入手可能。
CAB 4	TENITEブチラート530E3720005、透明な、酢酸酪酸セルロース、5%ビス(2-エチルヘキシル)アジバート可塑性を含有、引っ張り強度51.0MPa(7400psi)、最終的伸長55%、曲げ弾性率1724MPa(2.50E5psi)、及びビスカット軟化点115°C(239°F)、Eastman Chemical Company(Kingsport, Tennessee)から入手可能。
CAB 5	Tenite CAB Milibase 200AZ005610-白色半透明の練り顔料、白色顔料入りの酢酸酪酸セルロース、10%ビス(2-エチルヘキシル)アジバート可塑性を含有、Eastman Chemical Company(Kingsport, Tennessee)から入手可能。
CAP 1	TENITEプロピオネート381A400008、透明な、酢酸プロピオン酸セルロース、8%トリエチレングリコールビス(2-エチルヘキシル)エートを含有、引っ張り強度42.7MPa(6700psi)、最終的伸長50%、曲げ弾性率1862MPa(2.70x105psi)、ビスカット軟化点107°C(225°F)、Eastman Chemical Company(Kingsport, Tennessee)から入手可能。
CAP 2	TENITEプロピオン酸セルロース300AZ021716、白色半透明の練り顔料、白色顔料入りの酢酸プロピオン酸セルロース、16%ビス(2-エチルヘキシル)アジバート可塑性を含有、Eastman Chemical Company(Kingsport, Tennessee)から入手可能。
CAP 3	酢酸プロピオン酸セルロース482-20、次の特性を有する粉末、融点188~210°C、ガラス転移温度(Tg)147°C、アセチル含有率1.3重量%、プロピオン含有率48重量%、ヒドロキシル含有率1.7重量%、Eastman Chemical Company(Kingsport, Tennessee)から入手可能。
CAP 4	TENITEプロピオネート307A4000015、無色透明な酢酸プロピオン酸セルロース、15%トリエチレングリコールビス(2-エチルヘキシル)エートを含有、Eastman Chemical Company(Kingsport, Tennessee)から入手可能。
CAP 5	酢酸プロピオン酸セルロースEX000640-059-3、15%トリエチレングリコールビス(2-エチルヘキシル)エートと35% TiO ₂ を含有、Eastman Chemical Company(Kingsport, Tennessee)から入手可能。
A1	PARAPLEX A-8600アジピン酸ポリエステル、中分子量ポリマーエステル、HallStar Company(Chicago, Illinois)から入手可能。
A2	ADMEX 770、アジピン酸とフタル酸の配合物系の中〜高分子量ポリマー可塑性、Veliscol Chemical, LLC(Rosemont, Illinois)から入手可能。
A3	SURLYN 1705-1、エチレン/メタクリル酸亜鉛アイノマー樹脂、融点(DSC)95°C(203°F)、ピカット軟化点65°C(149°F)、E. I. duPont de Nemours and Company, Inc.(Wilmingtong, Delaware)から入手可能。
A4	ELVAX 4260、高分子量エチレン-酢酸ビニル/酸ターポリマー樹脂、通常は28重量%の酢酸ビニルと15重量%のメタクリル酸を含み、融点(DSC)72°C(162°F)、E. I. duPont de Nemours and Company, Inc.(Wilmingtong, Delaware)から入手可能。
A5	PP H110-02N、ポリプロピレンホモポリマー、融点(DSC)161°C(322°F)、密度0.9g/cc、Dow Plastics(Michigan)から入手可能。
A6	EASTMANコポリエステル14285、固体ポリエステルポリマー、軟化点が100°C(212°F)を上回る、Eastman Chemical Company(Kingsport, Tennessee)から入手可能。

【表 1 - 3】

(上記表の続き)	A7	VITEL 2200B、熱可塑性、高分子量、芳香族、直鎖飽和アモルファスポリマー、高い引っ張り強度と低い伸長を呈し、ガラス転移温度 (T _g) (発生) 63°C (145°F)、引っ張り強度 66.2MPa (9600psi)、最終的伸長 7%、分子量 (重量平均) 47,500、BOSTIK (Middleton, Massachusetts) から入手可能。
	A8	LEVAMELT 800、エチレンと酢酸ビニルのコポリマー、酢酸ビニル含有量が80重量%、LANXESS Corporation (Pittsburgh, Pennsylvania) から入手可能。
	A9	KURARAY LA 2250、全ての三元ブロックコポリマーを含む (メタ) アクリル熱可塑性エラストマーで、約31重量%ポリ (メチル (メタ) アクリレート) を有し、引っ張り強度 9.0MPa (1305psi)、最終的伸長 380%である。
	A10	STYROFLEX 2G66、スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー、ショアーA硬度 91、引っ張り強度 3.1MPa (450psi)、引っ張り弾性率 128MPa (18,600psi)、ビスカッソ軟化点 48°C (118°F)、Styroplution (BASF Chemical Company 子会社) (Florham Park, New Jersey) から入手可能。
	3545 C	3M CONTROLTAC取り外し可能グラフティックフィルム (COMPLY接着剤付き) 3545C、厚さ 0.10mm (0.004インチ)、白色、不透明なポリオレフィンフィルム、マット仕上げ、一方の面が、厚さ 0.013~0.025mm (0.0005~0.001インチ) であり、透明で着色された、摺動可能かつ配置可能な感圧性接着剤で、エアリリースチャネルを備えているもの、3M Company (St. Paul, Minnesota) から入手可能。
	IJ 180	3M CONTROLTACグラフティックフィルムIJ 180-10、白色不透明のキャストビニルフィルム、厚さ 0.05mm (0.002インチ)、3M Company (St. Paul, Minnesota) から入手可能。
	IJ 380	3M CONTROLTACグラフティックフィルムIJ 380-10、白色不透明のキャストビニルフィルム、厚さ 0.05mm (0.002インチ)、優れた柔軟性と隆起耐性を有する、3M Company (St. Paul, Minnesota) から入手可能。
	透明PVC	SCOTCHCAL ELECTROGUTグラフティックフィルム7725-114、厚さ 0.051mm (0.002インチ)、透明キャストビニルフィルム、片方の面に厚さ 0.063~0.09mm (0.0025~0.0035インチ) の透明感圧性接着剤、その接着剤の上に透明な合成ライナーが提供されており、ライナーは適用前に除去、3M Company (St. Paul, Minnesota) から入手可能。
	ベース金属パネル	エッチング済み、スマット除去済み、フラッシュ製造陽極酸化アルミニウムパネル、厚さ 0.63cm×幅 7.0cm×長さ 27.9cm (0.25×2.75×111インチ)、Q-Panel Lab Products (Cleveland, Ohio) から入手。
	透明ポリエステルフィルム	未処理、透明ポリエステルフィルム、厚さ 0.061mm (0.0024インチ)。
	3640 GPS	3M SCOTCHCALグロスオーバーラミネート3640GPS、透明、厚さ 25.4マイクロメートル (0.001インチ) のポリ (ビニリデンフルオリド) フィルム、光沢仕上げ、3M Company (St. Paul, Minnesota) から入手可能。
	-114	
	8518	3M SCOTCHCALグロスオーバーラミネート8518、透明オーバーラミネート、光沢仕上げ、3M Company (St. Paul, Minnesota) から入手可能。
	8580	3M SCOTCHCALグロスオーバーラミネート8580、透明オーバーラミネート、光沢仕上げ、3M Company (St. Paul, Minnesota) から入手可能。

【0049】

試験方法

引っ張り弾性率 (ヤング率)、最終的応力、及び最終的ひずみ

弾性率 (ヤング率)、最終的応力、及び最終的ひずみ (伸長) は、下記のパラメータを
用い、ASTM D882-10:「Standard Test Method fo
r Tensile Properties of Thin Plastic She

10

20

30

40

50

etting」に従って測定された。幅25.4mm(1インチ)、長さ100mm(4インチ)、厚さが概ね約45~65マイクロメートルのまっすぐな断片試料3枚を、フィルムサンプルからダウンウェブ方向に切り、 22 ± 2 に最短15分間置いて条件を整えてから、試験を行った。平行なゴム被覆グリップの間の分離距離は50.8マイクロメートル、クロスヘッド速度は304.8mm/分(12インチ/分)、ひずみ率は6分⁻¹であった。分離率、力測定、及びデータ計算は、システムコントローラーによって実施された。

【0050】

印刷適性

印刷適性は、ASTM D7305-08a:「Standard Test Method for Reflection Density of Printed Matter」に従って、絶対的印刷密度試験方法を用い、測定ヘッドに5mm開口を有するGretag SPM 50 LTスペクトロ濃度計を使って評価された。スペクトル応答は、校正ブラックを用いて校正され、2%以内で正確であることが見出された。白色紙剥離ライナー上の、厚さ25マイクロメートル(0.001インチ)のアクリル感圧性接着剤層ラミネートは、室温でニップロールによりラミネートされ、下記の「フィルムの一般的調製」に記述されているように押出フィルム製品とし、これにより、接着剤と押出フィルムの表面が接合されてフィルム物品とされた。白色紙剥離ライナーは、0.06~0.10の光学密度を有していた。押出フィルム層の反対側にあるポリエステル担体を除去し、フィルム物品の白色剥離ライナー側を、スプレー接着剤を用いて、グラフィックフィルム担体に取り付けた。フィルム物品の露出面に、少なくとも15cm²を覆うよう原色カラーバーで印刷を行った。この際、プラテン温度設定は65(150°F)、VUTEK UltraVu IIモデル150 SCプリンター(EFI Corporationの一部門であるVUTEK(Meredith, New Hampshire)から入手)を使用し、最低24時間空気乾燥させてから、カラーバーの印刷密度を測定した。

【0051】

柔軟性

柔軟性は、ASTM D412-6a^{e2}:「Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers-Tension」に準拠し、永久伸び試験方法を用いて、下記のように評価された。幅2.54cm(1インチ)、長さ10.2cm(4インチ)を有する試験試料が用いられた。フィルム試験試料の上に最初のジョー分離距離(50.8mm)の印をつけ、次に試料を304.8mm/分(12インチ/分)の速度で、元の長さより50%大きくなるよう(76.2mm)延伸し、30秒間保持した。次に、この試験試料をジョーグリップから解放し、24時間後、元のマークの間の長さを再び測定した。柔軟性は、永久伸びのパーセントで測定され、次のように計算された:

$$\% \text{ 永久伸び} = [(L_{24} - L_0) / (L_1 - L_0)] \times 100$$

式中、L₂₄は24時間後に測定された長さ、L₀は初期のジョー分離距離、及びL₁は50%伸長長さである。永久伸び値は、100%が、弾性回復ゼロに対応する。そのような値を有するフィルムは、収縮なしに延伸された位置に留まる。永久伸び値0%は、完全な弾性回復に対応する。

【0052】

耐久性

シリコンコーティングされた剥離ライナー上の、厚さ25マイクロメートル(0.001インチ)のアクリル感圧性接着層(イソオクチルアクリレート:アクリル酸/90:10w/w)のラミネートを合わせて、透明な押出フィルム製品とした。これは、下記「フィルムの一般的調製」の記述に従い、室温で、1.79kg/直線cm(10ポンド/直線インチ)でのラバーロールラミネーターを用いて製造され、これにより接着剤と押出フィルムの表面が接触してフィルム物品が得られた。5.1cm(2インチ)角の断片に

切断した後、剥離ライナーを除去し、フィルム物品を、触媒作用された自動車用白色エナメルで塗装されたアルミニウムパネルに接着し、経年変化サンプルを得た。次に、ポリエステル担体をフィルム表面から除去し、フィルムの初期の反射光学密度を、上記の「印刷適性」試験に使用された Gretag SPM 50 LT スペクトロ濃度計を用いて測定した。次に、経年変化サンプルを 90 (194) の炉に入れた。7 日後、サンプルを取り出し、前と同様に再び光学密度を測定し、変化が記録された。3 回の測定の平均が報告された。

【0053】

フィルムの一般的調製

フィルムはすべて、タイプ 2523 単軸スクリー押出機 (C. W. Brabender、South Hackensack、New Jersey) を用い、スクリー直径 1.90 cm (0.75 インチ)、長さ 61 cm (24 インチ)、Maddox エレメントを用いて押出成形された。押出機は、速度 90 rpm で操作され、供給スロートを冷却し、およそのゾーン及びダイ温度は次の通りであった：Z1：182 (360 °F)、Z2：188 (370 °F)、Z3：193 (380 °F)、Z4：193 (380 °F)、ダイ：193 (380 °F)。ゾーン温度は、個々のフィルム配合に応じて必要により調整され、入れた材料の融解粘度に対応した。フィルムは、幅 15.2 cm (6 インチ) のポリエステル担体フィルム上に、0.102 mm (0.004 インチ) のダイ隙間を通して押し出し厚さ約 50 マイクロメートル + / - 15 マイクロメートル (0.002 インチ)、幅 10.2 ~ 15.2 cm (4 ~ 6 インチ) のフィルム製品を提供した。ポリエステル担体をフィルム製品から除去してから、試験を行った。

【0054】

下記の表に示す配合を有するフィルムが、「フィルムの一般的調製」の記述に従って調製され、上記の試験方法に記述されているように評価された。結果を以下に示す。

【0055】

10

20

【表 2】

表 1 A : 配合一様なポリウレタン、CAB、及びCAP樹脂の影響

実施例	PU 1	PU 2	PU 5	PU 8	PU 7	PU 6	PU 4	PU 3	CAB 1	CAB 3 a	CAP 1
1	60								40		
2		60							40		
3			60						40		
4				60					40		
5					60				40		
6						60			40		
7							60		40		
8								60	40		
9	60									40	
10		60								40	
11			60							40*	
12				60						40	
13	60										40
14			60								40
15					60						40
16						60					40

* 実施例 1 1 は C A B 3 b を使用

【 0 0 5 6 】

10

20

30

40

【表 3】

表1B：結果一様なポリウレタン樹脂、CAB、及びCAP樹脂の影響

実施例	厚さ (マイクロメートル)	最終的ひずみ (%)	最終的応力 (MPa)	ヤング率 (MPa)	印刷密度					柔軟性 (%)
					シアンプルー	マゼンタ	黄色	黒色	合計	
1	36.7	146	40.7	891.8	1.98	1.95	1.10	2.27	7.29	25
2	49.7	160	32.8	377.9	2.11	1.91	1.10	2.35	7.47	78
3	43.0	114	68.3	981.2	1.94	1.60	1.12	2.41	7.06	59
4	45.0	104	74.3	1679.1	2.16	1.95	1.08	2.16	7.34	63
5	45.0	189	42.5	407.5	1.29	1.15	0.98	1.22	4.64	62
6	44.0	94	52.5	1202.8	1.70	1.56	1.11	2.11	6.47	50
7	59.7	118	22.7	213.7	2.09	1.77	1.08	1.94	6.87	76
8	46.7	61	59.0	1024.2	1.92	1.73	1.08	2.05	6.78	14
9	52.3	210	47.9	59.9	2.12	2.05	1.14	2.29	7.58	5
10	41.0	147	68.6	1016.9	2.09	1.95	1.12	2.30	7.45	0
11	47.7	166	34.0	326.9	1.92	1.73	1.04	2.33	7.01	15
12	49.7	147	54.3	769.5	1.92	1.82	1.08	2.10	6.91	72
13	52.7	121	54.7	956.5	2.26	1.96	1.09	2.31	7.61	55
14	51.0	135	60.7	987.0	2.00	1.65	1.12	2.43	7.20	73
15	51.0	150	48.0	449.4	2.15	1.90	1.09	2.21	7.35	48
16	66.7	30	30.8	916.0	1.63	1.55	1.11	2.06	6.35	*

* 50%伸長未滿で破断した。

【0057】

10

20

30

40

【表 4】

表 2 A : 配合一様々な P U : C A B 及び P U : C A P 比の影響

実施例	P U 1	C A B 3 a	C A P 1
1 7	6 0	4 0	0
1 8	4 5	5 5	0
1 9	3 0	7 0	0
2 0	1 5	8 5	0
2 1	9 0	0	1 0
2 2	7 5	0	2 5
2 3	6 0	0	4 0
2 4	4 5	0	5 5
2 5	3 0	0	7 0
2 6	1 5	0	8 5

【 0 0 5 8 】

【表 5】

表2B：結果一様なPU：CAB及びPU：CAP比の影響

実施例	厚さ (マイクロメートル)	最終的ひずみ (%)	最終的応力 (MPa)	ヤング率 (MPa)	印刷密度					柔軟性 (%)
					シアンプルー	マゼンタ	黄色	黒色	合計	
17	52.3	210	47.9	59.9	2.12	2.05	1.14	2.29	7.58	5
18	50.3	145	45.3	413.8	2.20	2.09	1.16	2.36	7.80	24
19	49.7	121	37.5	572.5	2.21	2.08	1.15	2.30	7.74	80
20	46.7	119	34.7	794.9	2.17	1.99	1.10	2.30	7.55	81
21	58.0	261	47.6	280.8	2.02	1.69	1.22	2.23	7.17	-1
22	55.5	390	50.2	17.1	2.12	1.68	1.06	2.26	7.12	7
23	52.7	121	54.7	956.5	2.26	1.96	1.09	2.31	7.61	55
24	45.3	84	66.8	1527.1	2.22	1.97	1.09	2.29	7.58	75
25	54.5	64	61.0	1796.2	2.20	1.97	1.10	2.29	7.56	68
26	53.3	7	45.7	1693.4	2.09	1.87	1.08	2.18	7.21	*

* 50%伸長未満で破断した。

【0059】

10

20

30

40

【表 6】

表 3 B : 結果一可塑剤濃度の影響実施例

実施例	厚さ (マイクロメートル)	最終的ひずみ (%)	最終的応力 (MPa)	ヤング率 (MPa)	印刷密度					柔軟性 (%)
					シアンプルー	マゼンタ	黄色	黒色	合計	
27	49.7	142	51.9	385.5	2.24	1.85	1.10	2.41	7.65	16
28	36.7	146	40.7	891.8	1.98	1.95	1.10	2.27	7.29	25
29	57.3	169	51.2	246.7	2.12	1.83	1.08	2.25	7.28	15
30	52.3	210	47.9	59.9	2.12	2.05	1.14	2.29	7.58	5

【 0 0 6 0 】

10

20

30

40

【表 7】

表 4 A : 配合—ポリマー可塑剤の影響

実施例	P U 1	C A P 1	C A P 3	A 1	A 2
3 1	5 5		3 8 . 2 5	6 . 7 5	
3 2	5 5		3 8 . 2 5		6 . 7 5
3 3	5 5	4 5			

【 0 0 6 1 】

【表 8】

表 4 B : 結果ーポリマー可塑剤の影響									
実施例	厚さ (マイクロメートル)	最終的ひずみ (%)	最終的応力 (MPa)	ヤング率 (MPa)	印刷密度				柔軟性 (%)
					シアンプルー	マゼンタ	黄色	黒色	
31	53.0	144	53.6	762.1	2.29	2.03	1.11	2.42	7.85
32	51.3	139	57.9	1007.4	2.19	2.00	1.10	2.43	7.72
33	45.0	179	64.0	618.4	2.06	1.98	1.11	2.03	7.18

【表 9】

表 5 A : 配合一様々な添加剤の影響

実施例	PU	1	CAB	1	CAB	5	CAP	2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
34	35	35	35						30							
35	52	43	43								5					
36	30				60					10						
37	60				30							10				
38	60				30								10			
39	30						45							25		
40	30						45								25	
41	30						45									25

【 0 0 6 3 】

10

20

30

40

【表 10】

表5B：結果一様々な添加剤の影響

実施例	厚さ (マイクロメートル)	最終的ひずみ (%)	最終的応力 (MPa)	ヤング率 (MPa)	印刷密度					柔軟性 (%)
					シアブルー	マゼンタ	黄色	黒色	合計	
34	51.3	81	44.0	781.8	2.01	1.69	1.09	2.25	7.04	43
35	77.0	21	13.5	445.7	1.711	1.765	1.096	1.805	6.377	*
36	52.7	100	29.4	711.5	1.67	1.73	0.98	1.66	6.04	33
37	54.0	193	36.9	512.2	1.87	1.34	1.00	2.03	6.23	35
38	56.7	198	35.1	353.0	1.99	1.72	1.02	2.00	6.72	27
39	55.0	190	34.8	737.8	1.80	1.78	1.01	1.78	6.37	-3
40	52.7	188	28.1	589.2	1.98	1.97	1.03	1.85	6.83	49
41	51.3	81	44.0	781.8	1.71	1.64	0.98	1.77	6.10	50

ND：未決定／未測定

* 50%伸長未満で破断した。

【0064】

10

20

30

40

【表 1 1】

表 6 A : 配合—顔料添加フィルムと組み合わせ

実施例	P U 1	C A B 1	C A B 5	C A P 1	C A P 2	C A P 4
4 2	3 8	1 4	4 8			
4 3	4 5 . 6	6 . 4	4 8			
4 4	5 0			1 0	4 0	
4 5	5 5				4 5	
4 6	5 5		4 5			
4 7	5 5					4 5

【 0 0 6 5 】

【表 1 2】

実施例	厚さ (マイクロメートル)	最終的ひずみ (%)	最終的応力 (MPa)	ヤング率 (MPa)	印刷密度					柔軟性 (%)
					シアンプルー	マゼンタ	黄色	黒色	合計	
42	48.3	130	51.5	907.7	1.95	1.71	1.01	2.07	6.73	76
43	65.3	164	33.7	691.6	1.88	1.71	1.03	2.02	6.65	43
44	53.7	175	40.6	350.0	1.84	1.82	0.98	2.07	6.71	10
45	52.3	198	23.3	60.4	2.17	1.89	1.11	2.18	7.36	0
46	45.7	290	45.9	101.5	1.65	1.42	.93	1.60	5.60	6
47	48.3	238	48.6	226.1	1.70	1.73	1.07	1.94	6.44	8

表 6 B : 結果一顔料添加フィルム

【 0 0 6 6 】

サンプル 4 6 及び 4 7 は、市販されている I J 1 8 0 - 1 0 に使用される接着剤を、前述のようにフィルムそれぞれの一方の表面にラミネートすることにより、感圧性フィルムに変換した。次に、サンプル 4 7 を、サンプル 4 6 の非接着表面に接着して、車両装飾に使用される典型的なグラフィックアートフィルムのフィルムラミネートの一例を形成した。このラミネートは、市販フィルムの比較例サンプル (I J 1 8 0 - 1 0 、 8 5 1 8

10

20

30

40

50

でオーバーラミネート)と第2の市販フィルム(IJ 380-10、8580でオーバーラミネート)であり、これを、業界標準のツール及び技法を用いて、2010年型Chevrolet HHRバンパーに適用した。この実施例フィルムラミネートを、バンパーの最も複雑な形状にわたる表面に適用した結果は、IJ 380-10を使用した適用に匹敵した。数時間後、実施例フィルムラミネートとIJ 380-10の適用部分に隆起がないか調べ、両製品とも隆起又はその他の不具合は見られなかった。IJ 180-10の適用ではいくつかの隆起が見られた。

【0067】

【表13】

10

表7A：市販製品の実施例

実施例	説明
48	IJ 180-10
49	3545C
50	IJ 380-10

【0068】

【表 1 4】

表7B：結果一市販製品

実施例	厚さ (マイクロメートル)	最終的ひずみ (%)	最終的応力 (MPa)	ヤング率 (MPa)	印刷密度				柔軟性 (%)
					シアンプルー	マゼンタ	黄色	黒色	
48	55.5	185	23.9	1075.6	2.36	2.08	1.12	2.59	8.14
49	104.6	683	20.9	263.6	1.59	1.39	0.97	1.61	5.57
50	51.6	202	23.4	1021.8	2.30	2.09	1.17	2.43	8.01

【表 15】

表 8 : 結果—耐久性

実施例	説明	光学密度 (初期)	光学密度 (経年変化)	変更
51	PU 1 : CAB 3a / 60 : 40	0.10	0.10	0.00
52	PU 1 : CAB 3a / 45 : 55	0.11	0.11	0.00
53	PU 1 : CAB 3a / 30 : 70	0.11	0.10	-0.01
54	PU 1 : CAB 3a / 15 : 85	0.11	0.10	-0.01
55	PU 1 : CAP 1 / 90 : 10	0.12	0.12	0.00
56	PU 1 : CAP 1 / 75 : 25	0.12	0.12	0.00
57	PU 1 : CAP 1 / 60 : 40	0.11	0.11	0.00
58	PU 1 : CAP 1 / 45 : 55	0.11	0.11	0.00
59	PU 1 : CAP 1 / 30 : 70	0.11	0.10	-0.01
60	PU 1 : CAP 1 / 15 : 85	0.11	0.10	-0.01
61	IJ 180-10	0.07	0.08	0.01
62	透明PVC	0.11	0.18	0.07
63	ベース金属パネル	0.08	0.09	0.01
64	透明ポリエステルフィルム	0.16	0.15	-0.01
65	3640GPS-114	0.09	0.09	0.00

【0070】

(実施例 66) : 本発明の溶媒流延フィルム

コーティング溶液を次のように調製した : 80% (w/w) の N,N-ジメチルホルムアミド、11% (w/w) の PU 1、9% (w/w) の CAP 3 を密封容器に入れ、この容器をローラー上で 25、16 時間置き、次に 65 ° で 4 時間加熱し、更に 24 時間 25 でローラー上に置いた。曇りのある粘性の溶液が得られた。幅 305 mm (12 インチ) のノッチバーコーターを用い、隙間設定を 0.41 mm (0.016 インチ) として、これを厚さ 96.5 マイクロメートル (0.0038 インチ) の未処理ポリエステルフィルム基材上にコーティングした。コーティングされたポリエステル基材を 65 で 6 時間乾燥させて、本発明のフィルムを、ポリエステル基材上に、厚さ 75 マイクロメートル (0.003 インチ) として得た。このフィルムをポリエステル基材から慎重に取り外し、上述のように印刷密度の評価を行った。結果を以下の表 9 に示す。

【0071】

【表 16】

表 9 : 結果—印刷密度

実施例	厚さ (マイクロメートル)	印刷密度				
		シアンブルー	マゼンタ	黄色	黒色	合計
66	75	1.673	1.556	1.042	1.797	6.068

【0072】

(実施例 67)

以下の層を共押出しすることにより、多層フィルムを調製した。

1. 第 1 層 : 1.0 mil、55 重量% の PU 1 と 45 重量% の CAP 4 の配合物

2. 第 2 層 : 0.2 mil、マレイン酸化ポリエチレン (商標名 Amplify GR

209としてDow Chemical Co.から入手可能)、

3. 第3層: 2.55mil、70重量%の低密度ポリエチレン(Equistar Petrothene NA271009、LyondellBasell Corporationから入手可能)、及び30重量%のPolyOne 15077 White CC00038580白色顔料マスターバッチ(PolyOne Corporationから入手可能)の混合物、

4. 第4層: 0.25mil、エチレン・アクリル酸コポリマー(商標名Primacor 1410としてDow Chemical Companyから入手可能)。

【0073】

(実施例68)

以下の層を共押出しすることにより、第2の多層フィルムを調製した。

1. 第1層: 0.24mil、55重量%のPU 1と45重量%のCAP4の配合物

2. 第2の白色顔料添加層: 1.76mil、55重量%のPU 1と45重量%のCAP 2の配合物。

【0074】

(実施例69)

以下の層を共押出しすることにより、第2の多層フィルムを調製した。

3. 第1無顔料層: 0.4mil、55重量%のPU 1と45重量%のCAP4の配合物、

4. 第2の白色顔料添加層: 1.6mil、55重量%のPU 1と45重量%のCAP 5の配合物。

【0075】

実施例67～69のフィルムは、第1層に印刷され、上述のように印刷密度の評価が行われた。その結果を下記に示す:

【0076】

【表17】

実施例	印刷密度				
	シアンブルー	マゼンタ	黄色	黒色	合計
67	1.753	1.531	1.034	1.638	5.956
68	1.558	1.687	0.99	1.592	5.827
69	1.837	1.894	1.042	1.7	6.473

【0077】

サンプル68及び47は、前述のように、市販されているIJ 180-10に使用される接着剤を、フィルムそれぞれの一方の表面にラミネートすることにより、感圧性フィルムに変換した。サンプル47は、次にサンプル68の非接着表面に接着され、車両装飾に使用される典型的なグラフィックアートフィルムのフィルムラミネートの一例を形成した。このラミネートは、市販フィルムの比較例サンプル(IJ 180-10、8518でオーバーラミネート)と第2の市販フィルム(IJ 380-10、8580でオーバーラミネート)であり、これを、業界標準のツール及び技法を用いて、2010年型Chevrolet HHRバンパーに適用した。この実施例フィルムラミネートを、バンパーの最も複雑な形状にわたる表面に適用した結果は、IJ 380-10を使用した適用に匹敵した。数時間後、実施例フィルムラミネートとIJ 380-10の適用部分に隆起がないか調べ、両製品とも隆起又はその他の不具合は見られなかった。IJ 180-10の適用ではいくつかの隆起が見られた。

【0078】

本発明の趣旨及び範囲から逸脱しない、本発明の様々な修正及び変更が、当業者には明

10

20

30

40

50

らかとなるであろう。

本願発明に関連する発明の実施形態を以下に列挙する。

[実施形態 1]

多層フィルムであって、前記多層フィルムの少なくとも 1 つの層が、熱可塑性ポリウレタン及びセルロースエステルを含むポリマー配合物を含む、多層フィルム。

[実施形態 2]

前記多層フィルムの第 2 の層が、可塑性ポリウレタンとセルロースエステルとを含む、実施形態 1 に記載の多層フィルム。

[実施形態 3]

前記多層フィルムの第 2 の層が、前記ポリマー配合物とは異なる材料を含む、実施形態 1 に記載の多層フィルム。

10

[実施形態 4]

前記多層フィルムの少なくとも 1 つの層に顔料を含む、実施形態 1 に記載の多層フィルム。

[実施形態 5]

前記多層フィルムの 1 つの主表面上に印刷受容層を含む、実施形態 1 に記載の多層フィルム。

[実施形態 6]

前記セルロースエステルが酢酸酪酸セルロースである、実施形態 1 に記載の物品。

[実施形態 7]

前記セルロースエステルが酢酸プロピオン酸セルロースである、実施形態 1 に記載の物品。

20

[実施形態 8]

前記フィルムがポリエステルを含む、実施形態 1 に記載の物品。

[実施形態 9]

前記フィルムがスチレンコポリマーを含む、実施形態 1 に記載の物品。

[実施形態 10]

前記スチレンコポリマーがスチレンアクリロニトリルコポリマーである、実施形態 5 に記載の物品。

[実施形態 11]

前記フィルム層が可塑剤を含む、実施形態 1 に記載の物品。

30

[実施形態 12]

前記フィルム層がポリ(メタ)アクリレートを含む、実施形態 1 に記載の物品。

[実施形態 13]

前記フィルム層がホットメルト加工により製造される、実施形態 1 に記載の物品。

[実施形態 14]

前記多層フィルムに隣接する接着層を含む、実施形態 1 に記載の物品。

[実施形態 15]

前記多層フィルムの少なくとも 1 つの表面に隣接するインク層を含む、実施形態 1 に記載の物品。

40

[実施形態 16]

前記多層フィルムの第 2 層が透明である、実施形態 1 に記載の物品。

フロントページの続き

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(72)発明者 ロナルド エス・スティールマン

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, 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

(72)発明者 ジョン エー・ニールセン

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, 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

(72)発明者 キース アール・ライオン

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, 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

(72)発明者 キャスリーン エー・デニソン

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, 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

審査官 平井 裕彰

(56)参考文献 特開2007-302776(JP, A)

特公平07-049560(JP, B2)

特開2004-175972(JP, A)

特開2004-175971(JP, A)

特開2003-171499(JP, A)

特開2004-292696(JP, A)

特開2005-292606(JP, A)

特開平11-286167(JP, A)

特開2002-347184(JP, A)

特表2005-504999(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B1/00～43/00

C08J5/00～5/02

5/12～5/22

C08L1/00～101/14