

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6949048号
(P6949048)

(45) 発行日 令和3年10月13日 (2021. 10. 13)

(24) 登録日 令和3年9月24日 (2021. 9. 24)

(51) Int. Cl.

F I

B 3 2 B 27/30 (2006. 01)

B 3 2 B 27/30 A

B 3 2 B 27/18 (2006. 01)

B 3 2 B 27/30 D

B 3 2 B 7/023 (2019. 01)

B 3 2 B 27/18 A

B 2 9 C 48/18 (2019. 01)

B 3 2 B 7/023

B 2 9 L 9/00 (2006. 01)

B 2 9 C 48/18

請求項の数 10 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-551174 (P2018-551174)
 (86) (22) 出願日 平成29年3月27日 (2017. 3. 27)
 (65) 公表番号 特表2019-511400 (P2019-511400A)
 (43) 公表日 平成31年4月25日 (2019. 4. 25)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2017/024225
 (87) 国際公開番号 W02017/172564
 (87) 国際公開日 平成29年10月5日 (2017. 10. 5)
 審査請求日 令和2年3月26日 (2020. 3. 26)
 (31) 優先権主張番号 62/316, 965
 (32) 優先日 平成28年4月1日 (2016. 4. 1)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 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
 (74) 代理人 100110803
 弁理士 赤澤 太朗
 (74) 代理人 100135909
 弁理士 野村 和歌子
 (74) 代理人 100133042
 弁理士 佃 誠玄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層フルオロポリマーフィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

共押出フィルムである多層フルオロポリマーフィルムであって、順番に；

露出した主表面を有する第1層であって、前記第1層は第1ポリマーを含み、前記第1ポリマーが、前記第1ポリマーの総m o l %に基づいて、少なくとも35 m o l %のテトラフルオロエチレンモノマー、少なくとも15 m o l %のフッ化ビニリデンモノマー、及び少なくとも5 m o l %のヘキサフルオロプロピレンモノマーを含む、第1層と；
 第2ポリマーを含む第2層であって、前記第2ポリマーが、前記第2ポリマーの総m o l %に基づいて、少なくとも50 m o l %のフッ化ビニリデンモノマーを含む、第2層と；

第3ポリマーを含む第3層であって、前記第3ポリマーが、前記第3ポリマーの総m o l %に基づいて、少なくとも50 m o l %のメチルメタクリレートモノマーを含む、第3層と；

を備える、多層フルオロポリマーフィルム。

【請求項 2】

前記第1ポリマーが、前記第1ポリマーの総m o l %に基づいて、少なくとも0.5 m o l %のパーフルオロビニルエーテルモノマーを更に含み、

前記第2ポリマーが、前記第2ポリマーの総m o l %に基づいて、少なくとも1 m o l %のパーフルオロビニルエーテルモノマーを更に含み、且つ

前記第2ポリマーが、前記第2ポリマーの総m o l %に基づいて、少なくとも0.5 m

o 1 %のヘキサフルオロプロピレンモノマーを更に含む、請求項 1 に記載の多層フルオロポリマーフィルム。

【請求項 3】

前記第 2 又は第 3 層のうちの少なくとも 1 つが、それぞれ、前記第 2 又は第 3 層の総重量に基づいて、少なくとも 0 . 1 重量 %の紫外線吸収剤を更に含む、請求項 1 又は 2 に記載の多層フルオロポリマーフィルム。

【請求項 4】

前記第 2 又は第 3 層のうちの少なくとも 1 つが、それぞれ、前記第 2 又は第 3 層の総重量に基づいて、少なくとも 0 . 0 5 重量 %のヒンダードアミン系光安定剤を更に含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の多層フルオロポリマーフィルム。

10

【請求項 5】

前記第 2 層が、少なくとも 1 マイクロメートルの厚さを有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の多層フルオロポリマーフィルム。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の多層フルオロポリマーフィルムのロール。

【請求項 7】

剥離ライナーを含まない、請求項 6 に記載のロール。

【請求項 8】

順番に；

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の多層フルオロポリマーフィルムと；

20

第 1 及び第 2 の対向する主表面を有する多層光学フィルムと、を含む、多層光学フィルムであって、

前記多層フルオロポリマーフィルムの前記第 3 層が、前記多層光学フィルムの前記第 1 主表面に隣接している、多層光学フィルム。

【請求項 9】

第 1 及び第 2 の、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の多層フルオロポリマーフィルムを含む多層光学フィルムであって、順番が、

前記第 1 多層フルオロポリマーフィルム、

第 1 及び第 2 の対向する主表面を有する多層光学フィルム、

前記第 2 多層フルオロポリマーフィルム、

30

であり、前記第 1 多層フルオロポリマーフィルムの前記第 3 層が、前記多層光学フィルムの前記第 1 主表面に隣接しており、前記第 2 多層フルオロポリマーフィルムの前記第 3 層が、前記多層光学フィルムの前記第 2 主表面に隣接している、多層光学フィルム。

【請求項 10】

少なくとも 1 0 0 回繰り返す一連の多層フルオロポリマーフィルムを含む多層光学フィルムであって、順番に、

第 1 ポリマーを含み、前記第 1 ポリマーは、前記第 1 ポリマーの総 m o 1 %に基づいて、少なくとも 3 5 m o 1 %のテトラフルオロエチレンモノマー、少なくとも 1 5 m o 1 %のフッ化ビニリデンモノマー、及び少なくとも 5 m o 1 %のヘキサフルオロプロピレンモノマーを含む第 1 光学層と、

40

フルオロポリマーを含み、前記フルオロポリマーは、前記フルオロポリマーの総 m o 1 %に基づいて、少なくとも 5 0 m o 1 %のフッ化ビニリデンモノマーを含む第 2 光学層と、

第 2 ポリマーを含み、前記第 2 ポリマーは、前記第 2 ポリマーの総 m o 1 %に基づいて、少なくとも 5 0 m o 1 %のメチルメタクリレートモノマーを含む第 3 光学層と、

前記第 2 層と同じフルオロポリマーを含む第 4 光学層と、

のパターンを備え、全ての前記光学ポリマー層は、0 . 0 9 ~ 0 . 4 5 マイクロメートルの範囲の厚さを有し、

前記第 1 ポリマー、前記第 2 ポリマー、及び前記フルオロポリマーは、異なる屈折率を有し、

50

前記第1層は、第1及び第2の対向する主表面を有し、前記第1層の主表面の一方が露出している、多層光学フィルム。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、その開示内容全体が参照により本明細書に組み込まれる、2016年4月1日に出願された米国特許仮出願第62/316965号の利益を主張するものである。

【0002】

フルオロポリマーフィルムは、本来、紫外線(UV)安定性である。このようなフィルムはまた、良好な耐化学薬品性、耐汚れ性、及び耐落書き性を有する傾向がある。しかし、フルオロポリマーフィルムはUV保護を提供せず、他の基材との接着が困難である傾向がある。

【0003】

フィルムは、再帰反射性交通標識、商業グラフィック、自動車塗料、フレキシブル太陽電池などの物品の表面を保護するために使用されることが多い。典型的には、フィルムが、UV保護及び耐落書き性を有する再帰反射性交通標識を提供することが望ましい。典型的には、フィルムが、UV保護、耐汚れ性、及び耐落書き性を有する商業グラフィックを提供することが望ましい。典型的には、フィルムが、UV保護、並びに虫汚れ、樹液、及び道路汚れからの汚れに対する耐性を有する自動車塗料を提供することが望ましい。典型的には、フィルムが、UV保護、耐汚れ性、及び低い表面反射性を有するフレキシブル太陽電池を提供することに加えて、太陽電池封止材にも良好に接着することが望ましい。

【0004】

上記の所望の属性のうちの1つ以上を同時に提供し、好ましくは特定用途のための各属性を有する保護オーバーレイフィルムがなおも要求されている。

【発明の概要】

【0005】

一態様では、本開示は、順番に：

第1ポリマーを含む第1層であって、第1ポリマーが、第1ポリマーの総mol%に基づいて、少なくとも35(いくつかの実施形態では、少なくとも40、45、50、55、60、65、70、75、又は更には最大80、いくつかの実施形態では、35~80、又は更には35~75の範囲)mol%のテトラフルオロエチレンモノマー、少なくとも15(いくつかの実施形態では、少なくとも20、25、30、35、40、45、又は更には最大50、いくつかの実施形態では、15~50、15~40、又は更には15~35の範囲)mol%のフッ化ビニリデンモノマー、及び少なくとも5(いくつかの実施形態では、少なくとも10、15、又は更には少なくとも20、いくつかの実施形態では、5~20、又は更には7~15の範囲)mol%のヘキサフルオロプロピレンモノマーを含む、第1層と；

第2ポリマーを含む第2層であって、第2ポリマーが、第2ポリマーの総mol%に基づいて、少なくとも50(いくつかの実施形態では、55、60、65、70、75、80、85、90、95、又は更には100、いくつかの実施形態では、50~100、75~100、又は更には85~100の範囲)mol%のフッ化ビニリデンモノマーを含む、第2層と；

第3ポリマーを含む第3層であって、第3ポリマーが、第3ポリマーの総mol%に基づいて、少なくとも50(いくつかの実施形態では、55、60、65、70、75、80、85、90、95、又は更には100、いくつかの実施形態では、50~100、75~100、又は更には85~100の範囲)mol%のメチルメタクリレートモノマーを含む、第3層と；

を備える、多層フルオロポリマーフィルムについて記載する。任意に、第3層はポリウレタンを含む。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 6 】

本明細書に記載される多層フルオロポリマーフィルムの実施形態の利点としては、汚れ、UVダメージ、及び/又は溶媒ダメージに対する望ましい耐性が挙げられる。本明細書に記載される多層フルオロポリマーフィルムのいくつかの実施形態は、例えば、多層フィルム用途（例えば、再帰反射性交通標識、商業グラフィック、自動車塗料、窓、ウインドシールド、建造物外装、及び太陽電池）に有用である。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 7 】

【図 1】本明細書に記載される例示的な多層フルオロポリマーフィルムの概略図である。

【 0 0 0 8 】

【図 2】ロール形態の図 1 に示す例示的な多層フルオロポリマーフィルムである。

【 0 0 0 9 】

【図 3】多層光学フィルムに取り付けられた外側保護層として示す例示的な多層フルオロポリマーフィルムである。

【 0 0 1 0 】

【図 4】多層光学フィルムにおける繰り返し光学スタックの光学層として示す例示的な多層フルオロポリマーフィルムである。

【 0 0 1 1 】

【図 5】多層光学フィルムにおける繰り返し光学スタックの光学層として、及び多層光学フィルムに取り付けられた外側保護層として示す例示的な多層フルオロポリマーフィルムである。

【 0 0 1 2 】

【図 6】反射防止表面構造を有する、本明細書に記載される例示的な多層フルオロポリマーフィルムの概略図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

図 1 を参照すると、本明細書に記載される例示的な多層フルオロポリマーフィルム 1 0 0 は、第 1 層 1 0 1、第 2 層 1 0 2、第 3 層 1 0 3、及び任意の第 4 層 1 0 4 を有している。第 1 層 1 0 1 は、第 1 ポリマーを含み、第 1 ポリマーは、第 1 ポリマーの総 mol % に基づいて、少なくとも 3 5 mol % のテトラフルオロエチレンモノマー、少なくとも 1 5 mol % のフッ化ビニリデンモノマー、及び少なくとも 5 mol % のヘキサフルオロプロピレンモノマーを含む。第 2 層 1 0 2 は、第 2 ポリマーを含み、第 2 ポリマーは、第 2 ポリマーの総 mol % に基づいて、少なくとも 5 0 mol % のフッ化ビニリデンモノマーを含む。第 3 層 1 0 3 は、第 3 ポリマーを含み、第 3 ポリマーは、第 3 ポリマーの総 mol % に基づいて、少なくとも 5 0 mol % のメチルメタクリレートモノマーを含む。任意に、第 3 層はポリウレタンを含む。任意の第 4 層 1 0 4 は、接着剤（例えば、感圧性接着剤又はホットメルト接着剤）を含む。図 2 は、本明細書に記載される例示的な多層フルオロポリマーフィルム 1 0 0 のロール形態 2 0 0 を示す。

【 0 0 1 4 】

本明細書に記載される多層フルオロポリマーフィルムの第 1 層は、第 1 ポリマーを含み、第 1 ポリマーは、第 1 ポリマーの総 mol % に基づいて、少なくとも 3 5（いくつかの実施形態では、少なくとも 4 0、4 5、5 0、5 5、6 0、6 5、7 0、7 5、又は更には最大 8 0、いくつかの実施形態では、3 5 ~ 8 0、又は更には 3 5 ~ 7 5 の範囲）mol % のテトラフルオロエチレンモノマー、少なくとも 1 5（いくつかの実施形態では、少なくとも 2 0、2 5、3 0、3 5、4 0、4 5、又は更には最大 5 0、いくつかの実施形態では、1 5 ~ 5 0、1 5 ~ 4 0、又は更には 1 5 ~ 3 5 の範囲）mol % のフッ化ビニリデンモノマー、及び少なくとも 5（いくつかの実施形態では、少なくとも 1 0、1 5、又は更には少なくとも 2 0、いくつかの実施形態では、5 ~ 2 0、又は更には 7 ~ 1 5 の範囲）mol % のヘキサフルオロプロピレンモノマーを含む。いくつかの実施形態では、本明細書に記載される多層フルオロポリマーフィルムの第 1 ポリマーは、第 1 ポリ

10

20

30

40

50

マーの総mol%に基づいて、少なくとも0.5(いくつかの実施形態では、少なくとも1、5、10、25、又は更には少なくとも50、いくつかの実施形態では、0.5~50、又は更には1~10の範囲)mol%のパーフルオロビニルエーテルモノマーを更に含む。

【0015】

第1層の例示的なフルオロポリマーとしては、例えば、3M Dyneon(Oakdale, MN)から、「FLUOROPLASTIC GRANULES THV221GZ」(39mol%のテトラフルオロエチレン、11mol%のヘキサフルオロプロピレン、及び50mol%のフッ化ビニリデン)、「FLUOROPLASTIC GRANULES THV2030GZ」(46.5mol%のテトラフルオロエチレン、16.5mol%のヘキサフルオロプロピレン、35.5mol%のフッ化ビニリデン、及び1.5mol%のパーフルオロプロピルビニルエーテル)、「FLUOROPLASTIC GRANULES THV610GZ」(61mol%のテトラフルオロエチレン、10.5mol%のヘキサフルオロプロピレン、及び28.5mol%のフッ化ビニリデン)、「FLUOROPLASTIC GRANULES THV815GZ」(72.5mol%のテトラフルオロエチレン、7mol%のヘキサフルオロプロピレン、19mol%のフッ化ビニリデン、及び1.5mol%のパーフルオロプロピルビニルエーテル)の商品名にて入手可能なものが挙げられる。

【0016】

本明細書に記載される多層フルオロポリマーフィルムの第2層は、第2ポリマーを含み、第2ポリマーは、第2ポリマーの総mol%に基づいて、少なくとも50(いくつかの実施形態では、55、60、65、70、75、80、85、90、95、又は更には100、いくつかの実施形態では、50~100、75~100、又は更には85~100の範囲)mol%のフッ化ビニリデンモノマーを含む。いくつかの実施形態では、本明細書に記載される多層フルオロポリマーフィルムの第2層は、第2ポリマーを含み、第2ポリマーは、第2ポリマーの総mol%に基づいて、少なくとも0.5(いくつかの実施形態では、0.5~50、1~50、1~40、1~30、1~25、1~20、又は更には1~10)mol%のパーフルオロビニルエーテルモノマー、少なくとも0.5(いくつかの実施形態では、0.5~50、0.5~25、1~25、又は更には1~20の範囲)mol%のヘキサフルオロプロピレンモノマー、少なくとも0.5(いくつかの実施形態では、0.5~50、0.5~25、1~25、又は更には1~20の範囲)mol%のクロロトリフルオロエチレンモノマー、少なくとも0.1(いくつかの実施形態では、少なくとも0.2、0.3、0.4、0.5、又は更には少なくとも1、いくつかの実施形態では、0.1~10、1~20、1~10、又は更には1~5)重量%のUV吸収剤、及び/又は少なくとも0.05(いくつかの実施形態では、少なくとも0.1、0.3、0.4、0.5、又は更には少なくとも1、いくつかの実施形態では、0.05~5、0.1~5、又は更には0.1~2)重量%のヒンダードアミン系光安定剤(HALS)を含む。本明細書に記載されるフルオロポリマー多層フィルムの第2層の例示的な実施形態では、UVAオリゴマー、及び任意のHALSオリゴマーが含まれる。

【0017】

第2層の例示的なフルオロポリマーとしては、3M Dyneon(Oakdale, MN)から、「3M DYNEON FLUOROPLASTIC 6008/0001」、「3M DYNEON FLUOROPLASTIC 11010/0000」、及び「3M DYNEON FLUOROPLASTIC 31508/0001」の商品名にて入手可能なものが挙げられる。

【0018】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載される多層フルオロポリマーフィルムの第1及び/又は第2層は、無機顔料(例えば、二酸化チタン、酸化亜鉛、及び/又は二酸化ジルコニウム)を更に含む。

【0019】

本明細書に記載される多層フルオロポリマーフィルムの第3層は、第3ポリマーを含み、第3ポリマーは、第3ポリマーの総mol%に基づいて、少なくとも50（いくつかの実施形態では、55、60、65、70、75、80、85、90、95、又は更には100、いくつかの実施形態では、50～100、75～100、又は更には85～100の範囲）mol%のメチルメタクリレートモノマー、及び/又は、第3ポリマーの総重量に基づいて、少なくとも0.1（いくつかの実施形態では、少なくとも0.2、0.3、0.4、0.5、1、5、10、15、20、又は更には少なくとも25、いくつかの実施形態では、0.1～50、1～40、10～40、10～30の範囲）のブチルアクリレートモノマーを含む。いくつかの実施形態では、第3層は第3ポリマーとしてポリウレタンを含む。いくつかの実施形態では、本明細書に記載される多層フルオロポリマーフィルムの第3層は、少なくとも0.1（いくつかの実施形態では、少なくとも0.2、0.3、0.4、0.5、又は更には少なくとも1、いくつかの実施形態では、0.1～10、1～20、1～10、又は更には1～5）重量%のUV吸収剤、少なくとも0.05（いくつかの実施形態では、少なくとも0.1、0.3、0.4、0.5、又は更には少なくとも1、いくつかの実施形態では、0.05～5、0.1～5、又は更には0.1～2）重量%のヒンダードアミン系光安定剤（HALS）を更に含む。本明細書に記載されるフルオロポリマー多層フィルムの第3層の例示的な実施形態としては、UVAオリゴマー、及び任意のHALSオリゴマーが挙げられる。

10

【0020】

本明細書に記載される多層フルオロポリマーフィルムの第3層の例示的なポリマーとしては、ポリメチルメタクリレート（PMMA）（例えば、Arkema（Bristol, PA）から、「VO44」の商品名で入手可能）、PMMA-ブチルアクリレートブロックポリマー（例えば、Kuraray Ltd.（Osaka, Japan）から、「LA4285」の商品名で入手可能）、及びこれらのポリマーブレンドが挙げられる。

20

【0021】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載される多層フルオロポリマーフィルムの第3層は、UV吸収剤、HALS及び/又は抗酸化剤を含む。UV吸収層（例えばUV保護層）は、UV光（いくつかの実施形態では、任意のUV光）を吸収することにより、UV光が引き起こす経時的にダメージ/分解（degradation：劣化）から、他の層又は基材を保護することに役立ち得る。一般に、UV吸収層は、感圧性接着剤組成物を含み、UV光に長時間耐えることができる任意のポリマー組成物（即ち、ポリマー+添加物）を含んでもよい。

30

【0022】

いくつかの実施形態では、UV吸収剤は、少なくとも70%（いくつかの実施形態では、少なくとも80%、又は更には90%）の180nm～400nmの波長領域のUV光を吸収する、赤方偏移UV吸収剤（RUVA）である。典型的には、RUVAは、ポリマー中で高溶解性であり、高吸収性であり、光持続性であり、保護層の形成のための押出工程の少なくとも200～300の温度範囲で熱安定性であるならば望ましいことである。いくつかの実施形態では、RUVAは、モノマーと共重合可能であり、フリーラジカル開始剤硬化、UV硬化、ガンマ線硬化、電子ビーム硬化、又は熱硬化プロセスのうちの少なくとも1つによって保護コーティング層を形成する。例示的なUVAは、例えば、国際公開第2014/10055（A1）号（Olsonら）及び同第2014/100580（A1）号（Olsonら）、同第2015/200655号（Olsonら）、同第2015/200669号（Olsonら）、同第2015/200657号（Olsonら）、及び同第2016/210140号（Olsonら）（その開示は、参考として本明細書に組み込まれている）に記載されているようなUVAオリゴマーである。

40

【0023】

RUVAは、典型的に、長波UV領域（即ち、300nm～400nm）において強化されたスペクトル有効範囲を有し、ほとんどのポリマーの黄化を引き起こし得る高波長UV光を遮断することができる。典型的なUV保護層は、約13マイクロメートル～380

50

マイクロメートルの範囲の厚さを有し、R U V A含有濃度が約2～10重量%の範囲である。例示的なR U V Aとしては、ベンゾトリアゾール化合物、5 - トリフルオロメチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - - クミル - 5 - tert - オクチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール (BASF Corporation (Florham , NJ) から、「CGL - 0139」の商品名で入手可能)、ベンゾトリアゾール (例えば、2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - - クミルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、5 - クロロ - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - tert - ブチル - 5 - メチルフェニル) - 2 H - ベンゾチアゾール、5 - クロロ - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - tert - アミルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - - クミル - 5 - tert - オクチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (3 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) - 5 - クロロ - 2 H - ベンゾトリアゾール)、及び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、が挙げられる。追加の市販のR U V Aとしては、BASF Corporationから、「TINUVIN 1577」、「TINUVIN 1600」、及び「TINUVIN 777」の商品名で入手可能なものが挙げられる。他の例示的なUV吸収剤は、例えば、Sukano Polymers Corporation (Duncan , SC) から、「TA11 - 10 MB03」の商品名で、ポリメチルメタクリレート (PMMA) UV Aマスターバッチで入手可能である。いくつかの実施形態では、UV吸収剤は、HALS及び抗酸化剤と組み合わせて使用される。

10

20

【0024】

例示的なHALSとしては、BASF Corporationから、「CHIMASSORB 944」及び「TINUVIN 123」の商品名で入手可能なものが挙げられる。別の例示的なHALSは、例えば、BASF Corp. から、「TINUVIN 944」の商品名で入手可能である。

【0025】

例示的な抗酸化剤としては、BASF Corporationから、「IRGANOX 1010」及び「ULTRANOX 626」の商品名で入手可能なものが挙げられる。

【0026】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載される多層フルオロポリマーフィルムの第4の層は、オレフィンコポリマー、ポリカーボネートポリマー、又はウレタンポリマーのうちの少なくとも1つを含む。

30

【0027】

任意の第4層のための例示的なオレフィンコポリマーは、例えば、E . I . DuPont de Nemours & Co . (Wilmington , DE) から、「ELVAX」及び「BYNEL」の商品名で入手可能である。

【0028】

任意の第4層のための例示的なポリカーボネートポリマーは、例えば、SABIC Innovative Plastics (Pittsfield , MA) から、「LEXAN」の商品名で入手可能である。

40

【0029】

第3層又は任意の第4層のいずれかのための例示的なポリウレタンポリマーは、例えば、Lubrizol Advanced Materials (Cleveland , OH) から、「TECOFLEX」の商品名で入手可能である。

【0030】

任意の第4層のための例示的な接着剤としては、感圧性接着剤及びホットメルト接着剤が挙げられる。押出可能なホットメルト接着剤は、粘着付与剤との押出ブレンディングによって感圧性接着剤に形成することができる。例示的な感圧性接着剤は、例えば、3M Company (St . Paul , MN) から、「OCA8171」及び「OCA817

50

2」の商品名で入手可能である。押出可能な感圧性接着剤は、例えば、Kuraray (Osaka, Japan) から、「LIR-290」、「LA2330」、「LA2250」、「LA2140E」、及び「LA1114」の商品名で、並びにExxon Mobil (Irving, TX) から、「ESCORE」の商品名で市販されている。

【0031】

任意の第4層のための例示的な押出可能な接着剤としては、例えば、Exxon Mobil Corp. から、「EXXON BUTYL 065」、「EXXON BUTYL 068」、及び「EXXON BUTYL 268」(約1.05~約2.30mol%の範囲の不飽和を有すると考えられている)の商品名で、United Chemical Products (Velizy-Villacoublay, France) から、「BK-1675N」(約1.7mol%の不飽和を有すると考えられている)の商品名で、LANXESS (Sarnia, Ontario, Canada) から、「LANXESS BUTYL 301」(約1.85mol%の不飽和を有すると考えられている)、「LANXESS BUTYL 101-3」(約1.75mol%の不飽和を有すると考えられている)、及び「LANXESS BUTYL 402」(約2.25mol%の不飽和を有すると考えられている)の商品名で、並びにKaneka (Osaka, Japan) から、「SIBSTAR」(コポリマーの総モルに基づいて、約15~約30mol%で変化すると考えられているスチレン含有量を有する、ジブロック及びトリブロックの両方として入手可能)の商品名で入手可能なイソブチレン/イソブレンコポリマーが挙げられる。例示的なポリイソブチレン樹脂は、例えば、Exxon Chemical Co. (Irving, TX) から、「VISTANEX」の商品名で、Goodrich Corp. (Charlotte, NC) から、「HYCAR」の商品名で、及びButyl Co., Ltd. (Kanto, Japan) から、「JSR BUTYL」の商品名で市販されている。

【0032】

一般に、好適なポリイソブチレンは、広範囲の分子量及び広範囲の粘度を有してもよい。いくつかの実施形態では、ポリイソブチレンは、1モル当たり少なくとも約300,000(いくつかの実施形態では、少なくとも約400,000、又は更には少なくとも500,000以上)グラムの重量平均分子量(ポリスチレン標準を使用してゲル透過クロマトグラフィーにより測定したとき)を有する。いくつかの実施形態では、ポリイソブチレンは、1モル当たり300,000未満(いくつかの実施形態では、最大約280,000、275,000、270,000、260,000、250,000、240,000、230,000、220,000、210,000、又は最大200,000)グラムの重量平均分子量を有する。いくつかの実施形態では、ジイソブチレン中20で固有粘度によって測定した際の粘度によって定義する場合、ポリイソブチレンは、1モル当たり100,000~10,000,000(いくつかの実施形態では、500,000~5,000,000)グラムの範囲の粘度平均分子量を有する。多くの異なる分子量及び粘度のポリイソブチレンが市販されている。いくつかの実施形態では、ポリイソブチレンの分子量は、PSA作製プロセス中に、変化する。

【0033】

いくつかの実施形態では、PSAはポリイソブチレンを含み、そのPSAは水素添加炭化水素粘着付与剤(いくつかの実施形態では、ポリ(環状オレフィン))を更に含む。いくつかの実施形態では、水素添加炭化水素粘着付与剤は、PSA組成物の総重量に基づいて、約5~約90重量%の範囲で存在する。いくつかの実施形態では、ポリ(環状オレフィン)は、PSA組成物の総重量に基づいて、約10~約95重量%のポリイソブチレンとブレンドされる。いくつかの実施形態では、PSAは、PSA組成物の総重量に基づいて約5~約70重量%の範囲の水素添加炭化水素(例えば、ポリ(環状オレフィン))粘着付与剤、及びPSA組成物の総重量に基づいて約30~約95重量%のポリイソブチレンを含む。いくつかの実施形態では、水素添加炭化水素粘着付与剤(いくつかの実施形態では、ポリ(環状オレフィン))が、PSA組成物の総重量に基づいて、20未満(いく

つかの実施形態では、15未満)重量%の量で存在する。例えば、水素添加炭化水素粘着付与剤(いくつかの実施形態では、ポリ(環式オレフィン))は、PSA組成物の総重量に基づいて、5~19.95重量%、5~19重量%、5~17重量%、5~15重量%、5~13重量%、又は更には5~10重量%の範囲で存在してもよい。いくつかの実施形態では、PSAは、アクリルモノマー及びポリアクリレートを含まない。例示的なポリイソブチレンPSAとしては、国際公開第2007/087281号(Fujitaら)(その開示は、参考として本明細書に組み込まれている)で報告されているものなどの、水素添加ポリ(環状オレフィン)及びポリイソブチレン樹脂を含む接着剤組成物が挙げられる。

【0034】

任意の第4層のための例示的な水素添加炭化水素粘着付与剤は、例えば、Arakawa Chemical Industries Co., Ltd. (Osaka, Japan)から、「ARKON P」及び「ARKON M」の商品名で市販されている。これらの材料は無色透明の水素添加炭化水素樹脂であると、営業用文献に記載されている。商品名「ARKON P」(例えば、P-70、P-90、P-100、P-115、及びP-140)の水素添加炭化水素粘着付与剤は、完全に水素添加されていると言われており、一方で、商品名「ARKON M」(例えば、M-90、M-100、M-115、及びM-135)のものは、部分的に水素添加されている。商品名「ARKON P-100」で入手可能な水素添加炭化水素粘着付与剤は、約850グラム/モルの数平均分子量、約100の軟化点、及び約45のガラス転移温度を有していると言われてい

20

【0035】

任意の第4層のためのその他の例示的な水素添加炭化水素粘着付与剤は、例えば、Exxon Chemicalから、「ESCOREZ 1315」、「ESCOREZ 1310LC」、「ESCOREZ 1304」、「ESCOREZ 5300」、「ESCOREZ 5320」、「ESCOREZ 5340」、「ESCOREZ 5380」、「ESCOREZ 5400」、「ESCOREZ 5415」、「ESCOREZ 5600」、「ESCOREZ 5615」、「ESCOREZ 5637」、及び「ESCOREZ 5690」の商品名で入手可能である。

【0036】

「1300」シリーズの樹脂は、高軟化点を有する脂肪族樹脂であると、営業用文献に記載されている。「ESCOREZ 1315」樹脂は、約2200グラム/モルの重量平均分子量、約112~約118の範囲の軟化点、及び約60のガラス転移温度を有していると言われてい

40

【0037】

「5300」シリーズの樹脂は、営業用文献に、無色透明の脂環式炭化水素樹脂であると記載されており、約370グラム/モル~約460グラム/モルの範囲の重量平均分子量、約85~約140の範囲の軟化点、及び約35~約85の範囲のガラス転移温度を有する。

【0038】

10

20

30

40

50

「5400」シリーズの樹脂は、営業用文献に、非常に明るい色の脂環式炭化水素樹脂であると記載されており、約400グラム/モル～約430グラム/モルの範囲の重量平均分子量、約103 ～約118 の範囲の軟化点、及び約50 ～約65 の範囲のガラス転移温度を有する。

【0039】

「5600」シリーズの樹脂は、営業用文献に、非常に明るい色の芳香族変性された脂環式樹脂であると記載されており、ここで芳香族水素原子の百分率は、樹脂中の全水素原子の重量に基づいて、約6～約12重量%の範囲である。更に、「5600」シリーズの樹脂は、約480グラム/モル～約520グラム/モルの範囲の重量平均分子量、約87 ～約133 の範囲の軟化点、及び約40 ～約78 の範囲のガラス転移温度を有すると言われている。

10

【0040】

任意の第4層のためのその他の例示的で好適な水素添加炭化水素粘着付与剤は、例えば、Eastman (Kingsport, TN) から、「REGALREZ 1085」、「REGALREZ 1094」、「REGALREZ 1126」、「REGALREZ 1139」、「REGALREZ 3102」、及び「REGALREZ 6108」の商品名で入手可能である。これらの樹脂は、水素添加芳香族の純粋モノマー炭化水素樹脂であると、営業用文献に記載されている。これらは、約850グラム/モル～約3100グラム/モルの範囲の重量平均分子量、約87 ～約141 の範囲の軟化温度点、及び約34 ～約84 の範囲のガラス転移温度を有する。「REGALREZ 1018」樹脂は、熱を発生しない用途において使用することができる。この粘着付与樹脂は、約350グラム/モルの重量平均分子量、約19 の軟化点、及び約22 のガラス転移温度を有する。

20

【0041】

任意の第4層のためのその他の例示的で好適な水素添加炭化水素粘着付与剤は、例えば、Cray Valley (Exton, PA) から、「WINGTACK 95」、及び「WINGTACK RWT-7850」の商標名で入手可能である。営業用文献では、これらの粘着付与樹脂は、脂肪族C₅モノマーのカチオン重合により得られる合成樹脂として記載されている。商品名「WINGTACK 95」で入手可能な粘着付与樹脂は、約1700グラム/モルの重量平均分子量、約98 の軟化点、及び約55 のガラス転移温度を有する淡黄色の固体である。商品名「WINGTACK RWT-7850」で入手可能な粘着付与樹脂は、約1700グラム/モルの重量平均分子量、約102 の軟化点、及び52 のガラス転移温度を有する淡黄色の固体である。

30

【0042】

任意の第4層のためのその他の例示的な水素添加炭化水素粘着付与剤は、例えば、Eastman から、「PICCOTAC 6095-E」、「PICCOTAC 8090-E」、「PICCOTAC 8095」、「PICCOTAC 8595」、「PICCOTAC 9095」、及び「PICCOTAC 9105」の商品名で入手可能である。営業用文献では、これらの樹脂は、芳香族変性された脂肪族炭化水素樹脂、又は芳香族変性されたC₅樹脂として記載されている。商品名「PICCOTACK 6095-E」で入手可能な粘着付与剤は、約1700グラム/モルの重量平均分子量、及び約98 の軟化点を有する。商品名「PICCOTACK 8090-E」で入手可能な粘着付与剤は、約1900グラム/モルの重量平均分子量、及び約92 の軟化点を有する。商品名「PICCOTACK 8095-E」で入手可能な粘着付与剤は、約2200グラム/モルの重量平均分子量、及び約95 の軟化点を有する。商品名「PICCOTAC 8595」で入手可能な粘着付与剤は、約1700グラム/モルの重量平均分子量、及び約95 の軟化点を有する。商品名「PICCOTAC 9095」で入手可能な粘着付与剤は、約1900グラム/モルの重量平均分子量、及び約94 の軟化点を有する。商品名「PICCOTAC 9105」で入手可能な粘着付与剤は、約3200グラム/モルの重量平均分子量、及び約105 の軟化点を有する。

40

50

【 0 0 4 3 】

いくつかの実施形態では、水素添加炭化水素粘着付与剤は、水素添加ポリ（環状オレフィン）ポリマーである。ポリ（環状オレフィン）ポリマーは、通常、低い水分透過性を有し、例えば、粘着付与剤としての機能することにより、ポリイソブチレン樹脂の接着特性に影響を与え得る。例示的な水素添加ポリ（環状オレフィン）ポリマーとしては、水素化石油樹脂；水素添加テルペン系樹脂（例えば、Yasuhara Chemical (Hiroshima, Japan) から、「CLEARON」の商品名で入手可能で、等級P、M及びKのもの）；水素添加樹脂又は水素添加エステル系樹脂（例えば、Hercules Inc. (Wilmington, DE) から、「FORAL AX」及び「FORAL 105」の商品名で、Arakawa Chemical Industries Co., Ltd. (Osaka, Japan) から、「PENCEL A」、「ESTERGUM H」及び「SUPER ESTER A」の商品名で入手可能）；不均化樹脂又は不均化エステル系樹脂（例えば、Arakawa Chemical Industries Co., Ltd. から、「PINECRYSTAL」の商品名で入手可能）；水素添加ジシクロペンタジエン系樹脂（例えば、ペンテン、イソブレン又はピペリンなどのC₅留分を、石油ナフサの熱分解を通して製造される1,3-ペンタジエンと共重合することにより得られる水素化C₅型石油樹脂、（例えば、Exxon Chemical Co. から、「ESCOREZ 5300」及び「ESCOREZ 5400」の商品名で、並びに、Eastman Chemical Co. から、「EASTOTACH」の商品名で入手可能））；部分水素添加芳香族変性ジシクロペンタジエン系樹脂（例えば、Exxon Chemical Co. から、「ESCOREZ 5600」の商品名で入手可能）；インデン、ビニルトルエンなどのC₉留分と、石油ナフサの熱分解により製造される - 又は - メチルスチレンとを共重合することにより得られるC₉型石油樹脂の水素添加から生じる樹脂（例えば、Arakawa Chemical Industries Co., Ltd. から、「ARCON P」又は「ARCON M」の商品名で入手可能）；並びに、上記C₅留分及びC₉留分の共重合された石油樹脂の水素添加から生じる樹脂（例えば、Idemitsu Petrochemical Co. (Tokyo, Japan) から商品名「IMARV」で入手可能）が挙げられる。いくつかの実施形態では、水素添加ポリ（環状オレフィン）は、水素添加ポリ（ジシクロペンタジエン）であり、これは、PSAに利点（例えば、低水分透過性及び透明性）を

【 0 0 4 4 】

水素添加炭化水素粘着付与剤は、通常、ポリイソブチレンと同様の、化合物の極性を特徴付ける指標である溶解度パラメータ（SP値）を有し、透明フィルムを形成可能であるようなポリイソブチレンとの良好な相溶性（即ち、混和性）を示す。粘着付与樹脂は、典型的には非晶質であり、5000グラム/モル以下の重量平均分子量を有する。重量平均分子量が約5000グラム/モルを超える場合、ポリイソブチレン材料との相溶性が低下する、粘着度が低下する、又はその両方の場合がある。分子量は、多くの場合は、4000以下（いくつかの実施形態では、2500、2000、1500、1000以下、又は更には500以下、いくつかの実施形態では、分子量は200～5000、200～4000、200～2000、又は更には200～1000の範囲である）グラム/モルである。

【 0 0 4 5 】

PSA層は、PSA組成物の構成成分を含む押出可能な組成物のホットメルト押出などの、当該技術分野において既知の技術によって提供することができる。有利には、PSA層は、このプロセスによって溶媒の非存在下に作製することができる。押出可能な接着剤を作製する例示的な方法は、例えば、国際公開第1995/016754(A1)号（Leonardら）（その開示は、参考として本明細書に組み込まれている）に記載されている。

【 0 0 4 6 】

10

20

30

40

50

いくつかの実施形態では、任意の第4層のためのPSAは、UV吸収剤(UVA)、HALS、又は抗酸化剤のうちの少なくとも1つを含む。例示的なUVAとしては、多層フィルム基材と共に上記に記載したもの(例えば、Ciba Specialty Chemicals Corporationから、「TINUVIN 328」、「TINUVIN 326」、「TINUVIN 783」、「TINUVIN 770」、「TINUVIN 479」、「TINUVIN 928」、「TINUVIN 1577」及び「TINUVIN 1600」の商品名で入手可能なもの)が挙げられる。いくつかの実施形態では、UVAは、使用される場合、PSA組成物の総重量に基づいて、約0.01~約10重量%の範囲で存在する。感圧性接着剤用UVAの例示的な実施形態は、国際公開第2016/210140号(Olsonら)(その開示は、参考として本明細書に組み込まれている)に記載されているように、UVAオリゴマーを含む。

10

【0047】

例示的な抗酸化剤としては、ヒンダードフェノール系化合物及びリン酸系化合物、並びに多層フィルム基材と共に上記に記載したものが挙げられる(例えば、Ciba Specialty Chemicals Corporationから、「IRGANOX 1010」、「IRGANOX 1076」及び「IRGAFOS 126」の商品名で入手可能なもの、並びに、ブチル化ヒドロキシトルエン(BHT))。いくつかの実施形態では、抗酸化剤は、使用される場合、PSA組成物の総重量に基づいて、約0.01~約2重量%の範囲で存在する。

【0048】

20

例示的な安定剤としては、フェノール系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤(例えば、多層フィルム基材と共に上記に記載され、BASFから、「CHIMASSORB 2020」の商品名で入手可能である)、イミダゾール系安定剤、ジチオカルバメート系安定剤、リン系安定剤及びイオウエステル系安定剤が挙げられる。いくつかの実施形態では、このような化合物は、使用される場合、PSA組成物の総重量に基づいて、約0.01~約3重量%の量で存在する。

【0049】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載される多層フルオロポリマーフィルムは、単一スクリーン押出機、二軸スクリーン押出機、及びマルチマニホールドフィルムダイの供給などの当該技術分野において既知の技術を使用して、共押出される。マルチマニホールドフィルムダイは、例えば、多層フィルムを凝固させる冷却したキャストイングロール上に共押出される平坦な多層フィルム中に、3つのポリマー層又は4つのポリマー層を形成することができる。あるいは、例えば、多層フィードブロックを使用して、3つのポリマー層又は4つのポリマー層又は4つ以上のポリマー層を一緒にしてから、多層ポリマー層を平坦な多層フィルムに形成するシングルマニホールドダイに入ることができ、次いでこれが多層フィルムを凝固させる冷却したキャストイングロール上に共押出される。

30

【0050】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載される多層フルオロポリマーフィルムの第1層は、少なくとも10(いくつかの実施形態では、少なくとも15、20、25、50、75、又は更には少なくとも100、いくつかの実施形態では、10~100、10~50、10~25、又は更には10~20の範囲)マイクロメートルの厚さを有する。いくつかの実施形態では、第2層は、少なくとも1(いくつかの実施形態では、少なくとも5、10、15、20、25、50、75、又は更には少なくとも100、いくつかの実施形態では、10~100、10~50、10~25、又は更には10~20の範囲)マイクロメートルの厚さを有する。いくつかの実施形態では、本明細書に記載される多層フルオロポリマーフィルムの第3層は、少なくとも10(いくつかの実施形態では、少なくとも15、20、25、50、75、100、150、又は更には少なくとも200、いくつかの実施形態では、10~200、10~100、又は更には10~50の範囲)マイクロメートルの厚さを有する。いくつかの実施形態では、本明細書に記載される多層フルオロポリマーフィルムの第4層は、少なくとも1(いくつかの実施形態では、少なくとも

40

50

2、3、4、5、10、15、20、25、30、40、又は更には少なくとも50、いくつかの実施形態では、1～50、1～30、又は更には10～30の範囲)マイクロメートルの厚さを有する。

【0051】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載される多層フルオロポリマーフィルムの第1層と第2層との間の層間接着力は、少なくとも40(いくつかの実施形態では、少なくとも50、75、100、150、200、250、300、350、400、450、又は更には少なくとも500、いくつかの実施形態では、40～500、又は更には50～500の範囲)g/cmである。いくつかの実施形態では、本明細書に記載される多層フルオロポリマーフィルムの第2層と第3層との間の層間接着力は、少なくとも40(いくつかの実施形態では、少なくとも50、75、100、150、200、250、300、350、400、450、又は更には少なくとも500、いくつかの実施形態では、40～500、又は更には50～500の範囲)g/cmである。いくつかの実施形態では、本明細書に記載される多層フルオロポリマーフィルムの第3層と第4層との間の層間接着力は、少なくとも40(いくつかの実施形態では、少なくとも50、75、100、150、200、250、300、350、400、450、又は更には少なくとも500、いくつかの実施形態では、40～500、又は更には50～500の範囲)g/cmである。層間接着力は、実施例に記載の層間接着力試験により記載されるように測定される。

【0052】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載される多層フルオロポリマーフィルムの第1層は、実施例に記載の耐落書き性試験で測定した際、1.5未満のCIE DE*色変化を有する露出した主表面を有する。いくつかの実施形態では、本明細書に記載される多層フルオロポリマーフィルムは、ASTM G155-05a(2005年10月)に記載の方法を使用して、実施例に記載の耐UV性試験で測定した際、340nmで30,000mJ/cm²の露光後に少なくとも2の吸光度を有する。いくつかの実施形態では、本明細書に記載される多層フルオロポリマーフィルムの第1層は、実施例に記載の耐溶媒性試験で測定した際、少なくとも67の光沢保持率(percent gloss retention)を有する露出した主表面を有する。

【0053】

屋外用途のために、耐候性は、本明細書に記載される多層フィルム又は上部にそのフィルムを有する物品の望ましい特性である。加速耐候性試験は、本明細書に記載される多層フィルム又はそのフィルムを有する物品の性能を認定するための1つのオプションである。加速耐候性試験は、一般に、ASTM G-155-05a(2005年10月)、「Standard practice for exposing non-metallic materials in accelerated test devices that use laboratory light sources」に記載されているものと同様の技術を使用して、フィルムに対して行われる。上記のASTM技法は、材料性能を正しくランク付けするための屋外耐性の妥当な予測因子と考えられる。

【0054】

いくつかの実施形態では、本明細書で記載される多層フィルム(多層フルオロポリマーフィルムを含む)は、ロールの形態である。いくつかの実施形態では、フィルムは剥離ライナーを含まない。

【0055】

いくつかの実施形態では、複合多層光学フィルムは、本明細書に記載される第1及び任意の第2多層フルオロポリマーフィルムを備え、ここで、順番が、第1多層フルオロポリマーフィルム、第1及び第2の対向する主表面を有する多層光学フィルム、任意の第2多層フルオロポリマーフィルム、であり、第1多層フルオロポリマーフィルムの第3層が、多層光学フィルムの第1主表面に隣接しており、第2多層フルオロポリマーフィルムの第3層が、多層光学フィルムの第2主表面に隣接している。例えば、図3を参照すると、複

合多層光学フィルム300は、本明細書に記載される第1及び第2の任意の多層フルオロポリマーフィルム310、330を備え、ここで、順番が、第1多層フルオロポリマーフィルム310、多層光学フィルム320、第2多層フルオロポリマーフィルム330、である。第1多層フルオロポリマーフィルム310は、第1、第2、及び第3層である、311、312、及び313をそれぞれ有する。任意の第2多層フルオロポリマーフィルム330は、第1、第2、及び第3層である、331、332、及び333をそれぞれ有する。第1多層フルオロポリマーフィルム310の第3層313は、多層光学フィルム320の第1主表面層324aに隣接している。第2多層フルオロポリマーフィルムの第3層333は、多層光学フィルム320の第2主表面325nに隣接している。

a. 多層光学フィルムの反射率は、反射波長での第1光学層と第2光学層の屈折率の差に比例する。屈折率($n_1 - n_2$)の絶対差は、0.50未満(いくつかの実施形態では、0.30、0.20、0.10未満、又は更には0.05未満)であってもよい。第1光学層と第2光学層との屈折率差が大きいほど、より高い屈折力(例えば、反射率)を作り出すことができ、それにより反射帯域幅を大きくすることができる。

b. 適切な層ペア、層ペア及び/又は層厚さの数を選択することによって、所望の光の波長を透過するように、多層光学フィルムを設計することができる。

c. 多層光学フィルム内の光学層の数を増やすことにより、屈折力も高まることがある。例えば、層ペア間の屈折率が小さい場合、多層光学フィルムは、所望の反射率を達成しないことがあるが、層ペアの数を増やすことによって、十分な反射率が達成されることがある。本開示の一実施形態では、多層光学フィルムは、少なくとも2個の第1光学層と少なくとも2個の第2光学層(いくつかの実施形態では、少なくとも5個の第1光学層と少なくとも5個の第2光学層、少なくとも50個の第1光学層と少なくとも50個の第2光学層、又は更には少なくとも200個の第1光学層と少なくとも200個の第2光学層)を備える。

d. 各々の層の厚さは、反射率を変化させるか又は反射帯域をずらすことのいずれかによって、多層光学フィルムの性能に影響を及ぼすこともある。いくつかの実施形態では、光学層は、対象波長の約4分の1の平均個別層厚と、対象波長の約2分の1の層ペア厚と、を有する。例えば、400ナノメートル(nm)で、平均個別層厚は約100nmであり、平均層ペア厚は約200nmである。同様に、800nmで、平均個別層厚は約200nmであり、平均層ペア厚は約400nmである。第1光学層324a、324b、324n-1、324n、第2光学層325a、325b、325n-1、325nは、同じ厚さを有していてもよい。あるいは、例えば、光学スタックは、反射波長範囲を大きくするために異なる厚さを有する光学層を含むことができる。

【0056】

本明細書に記載される多層光学フィルムは、本開示に関連する当該技術分野において既知の一般的な処理技術を使用して、作製することができる。このような技術としては、米国特許第6,783,349号(Neavinら)(その開示は、参考として本明細書に組み込まれている)で報告されているものが挙げられる。

【0057】

いくつかの実施形態では、制御されたスペクトルを持つ多層光学フィルムを提供するための技術は、例えば、米国特許第6,783,349号(Neavinら)で報告されているような共押出されたポリマー層の層厚値を制御するための軸ロッドヒーター; 層厚測定ツール(例えば、原子間力顕微鏡(AFM)、透過電子顕微鏡、又は走査電子顕微鏡)からの製造中に時宜を得た層厚プロファイルのフィードバック; 所望の層厚プロファイルを得るための光学モデリング; 及び測定される層プロファイルと所望の層プロファイルとの間の差に基づく軸ロッド調整の繰り返しの使用を含む。

【0058】

層厚プロファイルを制御する基本プロセスは、典型的には、ターゲット層の厚さプロファイルと測定した層プロファイルの差に基づく軸ロッドゾーン電力設定の調整を含む。所定のフィードバックゾーンにおける層厚値を調整するために必要とされる軸ロッド力の

10

20

30

40

50

増加を、そのヒーターゾーン内で生じた層の得られる厚さ変化の1ナノメートル当たりの入熱ワットに対して較正してもよい。例えば、スペクトルの細かい制御は、275層に対して24個の軸ロッドゾーンを使用して可能である。較正後に、所定のターゲットプロファイルと測定プロファイルの必要な電力調整を一度に計算することができる。この手順は、2つのプロファイルが収束するまで繰り返し得る。

【0059】

特定の波長範囲にわたって少なくとも50%の入射UV光を反射する、本明細書に記載される多層光学フィルムの層厚プロファイル（層厚値）を、例えば、第1（最も薄い）光学層が300nmの光に対して約1/4波長の光学厚さ（屈折率×物理的厚さ）を有し、400nmの光に対して約1/4波長の光学厚さとなるように調整した最も厚い層に進むように、ほぼ線形のプロファイルとなるように調整することができる。

10

【0060】

図4を参照すると、多層光学フィルム400は、少なくとも第1、第2、第3の多様な実質的に透明なポリマー光学層401、402、及び403の複数の層を交互に含み、層の光学厚は約0.03~0.45マイクロメートルである。光学ポリマー層の各々は、異なる屈折率を有し、第2ポリマー材料の屈折率は、第1と第3ポリマー材料のそれぞれの屈折率の間である。本発明はまた、可視スペクトルの光の波長に対して実質的に透明でありながら、スペクトルの赤外線領域の光の波長を反射する、複数の層のポリマーから作製された光学干渉フィルムを提供することができる。

【0061】

20

いくつかの実施形態では、多層光学干渉フィルムは、3つの多様な実質的に透明の光学ポリマー層で作製され、いくつかは同一の光学ポリマーである繰り返し単位を有する。例えば、図4を参照すると、401、402、及び403である光学ポリマー層、並びに401、402、403、404である繰り返し単位であって、そこで402及び404は、同一の光学ポリマーである。いくつかの実施形態では、光学ポリマー層は、約0.09~約0.45マイクロメートルの範囲の厚さを有し、ポリマー材料の各々は、異なる屈折率を有する。いくつかの実施形態では、第1光学ポリマー層401はTHVを含み、第2光学ポリマー層402はCOPVDFを含み、第3光学ポリマー層403はPMA又はCOPMA又はポリウレタンのうちの少なくとも1つを含み、第4光学ポリマー層404はCOPVDFを含む。これらのポリマーは、層の不安定性又は不均一性を防止するために、ポリマーの熔融粘度が合理的に一致する傾向があるように、共押出のための相溶性レオロジーを有するべきである。多構成部分光学干渉フィルムは、その意図する用途においてフィルムが層剥離しないように、十分な層間接着力（40g/cmより大きい）を有するべきである。

30

【0062】

本明細書に記載される多層光学フィルムの例示的な実施形態は、順番に、第1フルオロポリマーを含む第1光学層と、第2フルオロポリマーを含む第2光学層と、第3ポリマーを含む第3光学層と、第2層と同じフルオロポリマーを含む第4光学層と、のパターンを備え、少なくとも100回繰り返す一連の多層光学フィルムを含み、全ての光学ポリマー層は、約0.09~約0.45マイクロメートルの範囲の厚さを有し、第1、第2、及び第3ポリマーの各々は、異なる屈折率を有する。この繰り返し第1層、第2層、第3層、及び第4層パターンを有する多層光学フィルムは、3次高調波が抑制され、したがって赤外線エネルギーを反射する際の色（可視光反射）が少ない。本明細書に記載される例示的な多層光学フィルムは、例えば、400nm~700nmの可視光スペクトル領域における3次高調波を低減しながら、1200nm~2100nmの赤外線スペクトル領域中における少なくとも100nmの帯域幅を反射することができ、したがって色が減少している。

40

【0063】

いくつかの実施形態では、複合多層光学フィルムは、本明細書に記載される第1及び任意の第2多層フルオロポリマーフィルムを備え、ここで、順番が、第1多層フルオロポリ

50

マーフィルム、第1及び第2の対向する主表面を有する多層光学フィルム、任意の第2多層フルオロポリマーフィルム、であり、第1多層フルオロポリマーフィルムの第3層が、多層光学フィルムの第1主表面に隣接しており、任意の第2多層フルオロポリマーフィルムの第3層が、多層光学フィルムの第2主表面に隣接している。

【0064】

例えば、図5を参照すると、複合多層光学フィルム500は、本明細書に記載される第1及び任意の第2多層フルオロポリマーフィルム510、530を備え、ここで、順番が、第1多層フルオロポリマーフィルム510、多層光学フィルム520、任意の第2多層フルオロポリマーフィルム530、である。第1多層フルオロポリマーフィルム510は、第1、第2、及び第3層である、511、512、及び513をそれぞれ有する。任意の第2多層フルオロポリマーフィルム530は、第1、第2、及び第3層である、531、532、及び533をそれぞれ有する。第1多層フルオロポリマーフィルム510の第3層513は、多層光学フィルム520の第1主表面層524aに隣接している。任意の第2多層フルオロポリマーフィルムの第3層533は、多層光学フィルム520の第2主表面層527nに隣接している。

10

【0065】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載される多層フルオロポリマーフィルムの第1層は、その主表面上に反射防止表面構造を有する。例えば、図6を参照すると、多層フルオロポリマーフィルム600は、それぞれ、第1、第2、及び第3層である、601、602、及び603を、並びに任意の第4層604を有し、第1層601の第1表面上に反射防止表面構造605を有する。いくつかの実施形態では、第1層601及び反射防止表面構造605は、同一の材料で構成されている。

20

【0066】

反射防止表面構造は、当該技術分野において既知の技術によりフィルム表面上に設けることができる。例えば、押出複製は、ポリマー表面にネガ型構造を付与する成型型を利用する。この成型型は、様々な形状及び材料（例えば、金属又はポリマー）を有することができる。いくつかの実施形態では、成型型は、表面構造化フィルムのシート、ロール又はベルトである。金属成型型に関して、金属は、表面構造を形成するために、通常、ダイヤモンド機械加工、エンボス加工、刻み付、砂吹きなどにかかる。構造化ポリマー表面は、通常は、標準的押出成型装置を用いてフルオロポリマーなどの熱可塑性樹脂が押し出され、ダイを通して、機械金属成型型ロールとゴムロールを有するニップに送り込まれる押出成型複製により形成される。溶融ポリマーは、成型型表面と接触している間に急冷され、次に成型型ロールから剥離され、ロール上に巻き付けられる。

30

【0067】

反射防止表面構造は、ポリマーフィルムを加熱し、次にこれを所望の構造化表面を有するエンボス加工ロール又はベルトと接触させ、これにより表面パターンのネガ像をポリマーフィルムに付与することによってもまた提供され得る。

【0068】

反射防止構造化フィルムを使用することで、反射されてしまって、例えば、光エネルギー吸収装置の、例えば、光吸収素子に到達しない光の量の減少がもたらされる。例えば、このような反射防止構造化フィルムにより、従来の太陽光ソーラーモジュールが増加した平均電力出力を受けることを可能にし得る。反射防止構造化フィルムは、光エネルギー吸収装置の寿命中に、このような反射防止構造化フィルムの光に対する透明性を維持するのに役立つ。このように、フィルムは、光エネルギー吸収装置への光の透過を増大させるのを助けることができる。

40

【0069】

光エネルギー吸収装置、及び特に反射防止構造化フィルムの構造化面は、外部環境からの様々な有害な条件に曝され得る。例えば、構造化面は、構造化面の構造化表面にダメージを与え得る雨、風、雹、雪、氷、及び吹きつける砂などの環境的要素に曝され得る。更に、太陽からの熱及びUV放射曝露などの他の環境条件に対する長期の曝露も構造化面の

50

劣化を引き起こし得る。例えば多くのポリマー有機材料は、UV放射に繰り返し曝露されると分解しやすい。例えば太陽エネルギー変換装置などの光エネルギー吸収装置の耐候性は、材料が劣化したり又は性能が損なわれたりすることなく何年にもわたって機能しうることが望ましいため、一般的に年単位で測定される。光透過率又は機械的な一体性の有意な損失なく、最大20年間外部曝露に耐え得るような材料が望ましい。典型的なポリマー材料は、20年といった長期に及んで光透過率又は機械的一体性が損なわれることなく屋外曝露に耐えることはできない。少なくともいくつかの実施形態では、本明細書に記載されるフィルムのいくつかの実施形態の構造化面は、少なくとも約5年～少なくとも約20年の範囲、場合によっては更に長期（例えば、少なくとも約25年）の耐汚れ性及び/又は機械的耐久性を示し得る。更に、構造化面はUV安定性ポリマー材料で作製されることから、少なくとも約15年、少なくとも約20年、又は更には少なくとも約25年の長期のUV安定性を示し得る。

10

【0070】

いくつかの実施形態では、表面構造はプリズムを含む。いくつかの実施形態では、プリズムはそれぞれ、 15° ～ 75° の範囲のプリズム先端角度と、10マイクロメートル～250マイクロメートルの範囲のピッチを備える。いくつかの実施形態では、プリズムはそれぞれ、 15° ～ 75° の範囲の平均傾斜角度と、10マイクロメートル～250マイクロメートルの範囲のピッチを備える。いくつかの実施形態では、プリズムは、約10マイクロメートル～250マイクロメートルの、谷からピークの高さを有する。プリズムは、上述したマイクロ複製技術に記載のものを含む、当該技術分野において既知の技術により供給することができる。

20

【0071】

いくつかの実施形態では、透明フィルムは機械方向を有し、表面構造はフィルムの機械方向に平行な直線の溝を有するプリズムを含む。このようなフィルムは、当該技術分野において既知の技術により（例えば、平行及び直線の溝がその周りにもたらされる成型型を利用することにより）、作製することができる。

【0072】

いくつかの実施形態では、反射防止構造は、プリズム形構造、角錐形構造、円錐形構造、半球形構造、放物線状構造、円筒形構造、又は柱状構造のうちの少なくとも1つの形態である。いくつかの実施形態では、反射防止構造は、 90° 未満（いくつかの実施形態では、約 60° 以下、約 30° 以下、又は約 10° ～最大で約 90° の範囲）のプリズム先端角度を有するプリズムを含む。このような反射防止プリズム構造体もまた、約2マイクロメートル～約2cmの範囲内の谷から谷の、又はピークからピークのピッチを示し得る。プリズムを含む反射防止構造体は、約 15° ～約 75° の範囲内のプリズム先端角度も有し得る。プリズムを含む反射防止構造はまた、約10マイクロメートル～約250マイクロメートルの範囲のピッチを有し得る。

30

【0073】

いくつかの実施形態では、反射防止構造化表面層は表面反射を最小限にする。入射太陽光線は構造化表面の傾斜した表面から一部反射される。しかし、これらの一部反射された太陽光線は隣接する表面構造上に反射され、そこで太陽エネルギー変換装置に直接に屈折されるか、又は太陽エネルギー変換装置に内部全反射されるかのいずれかである。入射太陽光線の殆ど全部は、太陽エネルギー変換装置に最終的に到達し、したがって効率を増加させる。

40

【0074】

例示的な構造化層は一連の構造を含む構造化表面を有するものを含む。構造化層は単一の材料であってもよく、又は構造化層が1つの材料配合物を含み、ベースフィルム及び接着剤が異なる材料配合物を含む、多層構成体であってもよい。加えて、フィルム及び接着剤層はそれ自身が複数の層を含んでもよい。一般に、構造化層は、反射光の実質的な部分が表面上の別の構造を横切る、構造化表面を有する。いくつかの実施形態では、一連の構造は、一連の本質的に平行な谷により隔てられた一連の本質的に平行なピークを含む。断

50

面では構造化層は様々な波形をとり得る。例えば、断面は、ピークのそれぞれが谷のそれぞれのように同一である対称的な鋸歯パターン；一連の平行な谷により隔てられ、異なる高さの一連の平行なピーク；又は一連の平行で、非対称的な谷により隔てられる交互する平行で、非対称的なピークの鋸歯パターンをとり得る。いくつかの実施形態では、ピーク及び谷は連続的であり、その他の実施形態ではピーク及び谷の不連続的なパターンも考えられる。このように、例えば、ピーク及び谷は物品の一部に対して終結してもよい。ピーク又は谷が物品の一方の端から他方の端に進むにしたがって、谷は狭く又は広くなるかのいずれかであってもよい。更に、ピーク又は谷が物品の一方の端から他方の端に進むにしたがって、所定のピーク又は谷の高さ及び／又は幅は変わってもよい。

【0075】

10

いくつかの実施形態では、構造化表面はエネルギー変換装置と相対し、構造化表面は反射防止性である。反射防止性の構造化表面は、本発明の用途については、全ての入射角にわたって平均化された反射が相当する平坦な表面上よりも少なく、例えば、平坦な表面からの反射の50%未満（いくつかの実施形態では、平坦な表面からの反射の60%、70%未満、又は更には80%未満）であるということを意味する。

【0076】

ピークの寸法は、一般に、少なくとも約10マイクロメートルの高さである。いくつかの実施形態では、ピークは約250マイクロメートルまでの高さを有する。一実施形態では、例えば、ピークは少なくとも約20マイクロメートルの高さであり、別の例示的な実施形態では、ピークは約150マイクロメートルまでの高さである。隣接するピークの間
のピーク-ピークの間隔は、一般に、少なくとも約10マイクロメートルである。いくつかの実施形態では、間隔は約250マイクロメートルまでである。いくつかの実施形態では、間隔は少なくとも約20マイクロメートルであり、いくつかの実施形態では、間隔は約150マイクロメートルもの大きさである。隣接するピークの間隔の夾角も変わることができる。谷は、例えば、平坦な形状、丸い形状、放物線形状、又はV形状であり得る。ピークは、一般に、V形状であり、60°未満（いくつかの実施形態では、50°未満、又は更には40°未満）の先端角度を有する。いくつかの実施形態では、ピークは先端で曲率を有し、このような実施形態は側面に最も良く適合する線により測定される先端角度を有する。

20

【0077】

30

いくつかの実施形態では、一連の構造は不均一の構造である。例えば、構造は、高さ、基部幅、ピッチ、先端角度、又は他の構造態様で異なる。このような実施形態では、表面の平面からの構造の勾配は、表面にわたって法線から平均30°未満である。いくつかの実施形態では、例えば、構造は、表面に対する垂線平面の周りで一次元で実質的に対称的である。

【0078】

本明細書に記載される多層フルオロポリマーフィルムの実施形態の利点は、汚れ、UVダメージ、及び／又は溶媒ダメージに対する望ましい耐性を含む。本明細書に記載される多層フルオロポリマーフィルムのいくつかの実施形態は、例えば、多層フィルム用途（例えば、再帰反射性交通標識、商業グラフィック、自動車塗料、窓、ウインドシールド、建
造物外装、及び太陽電池上で）に有用である。

40

例示的な実施形態

1. 多層フルオロポリマーフィルムであって、順番に；

第1ポリマーを含む第1層であって、第1ポリマーが、第1ポリマーの総mol%に基づいて、少なくとも35（いくつかの実施形態では、少なくとも40、45、50、55、60、65、70、75、又は更には最大80、いくつかの実施形態では、35~80、又は更には35~75の範囲）mol%のテトラフルオロエチレンモノマー、少なくとも15（いくつかの実施形態では、少なくとも20、25、30、35、40、45、又は更には最大50、いくつかの実施形態では、15~50、15~40、又は更には15~35の範囲）mol%のフッ化ビニリデンモノマー、及び少なくとも5（いくつか

50

の実施形態では、少なくとも10、15、又は更には少なくとも20、いくつかの実施形態では、5～20、又は更には7～15の範囲)mol%のヘキサフルオロプロピレンモノマーを含む、第1層と；

第2ポリマーを含む第2層であって、第2ポリマーが、第2ポリマーの総mol%に基づいて、少なくとも50(いくつかの実施形態では、55、60、65、70、75、80、85、90、95、又は更には100、いくつかの実施形態では、50～100、75～100、又は更には85～100の範囲)mol%のフッ化ビニリデンモノマーを含む、第2層と；

第3ポリマーを含む第3層であって、第3ポリマーが、第3ポリマーの総mol%に基づいて、少なくとも50(いくつかの実施形態では、55、60、65、70、75、80、85、90、95、又は更には100、いくつかの実施形態では、50～100、75～100、又は更には85～100の範囲)mol%のメチルメタクリレートモノマーを含む、第3層と；

を備える、多層フルオロポリマーフィルム。

2. 第1ポリマーが、第1ポリマーの総mol%に基づいて、少なくとも0.5(いくつかの実施形態では、少なくとも1、5、10、25、又は更には少なくとも50、いくつかの実施形態では、0.5～50、又は更には1～10の範囲)mol%のパーフルオロビニルエーテルモノマーを更に含む、例示的な実施形態1に記載の多層フルオロポリマーフィルム。

3. 第2ポリマーが、第2ポリマーの総mol%に基づいて、少なくとも1(いくつかの実施形態では、0.5～50、1～50、1～40、1～30、1～25、1～20、又は更には1～10)mol%のパーフルオロビニルエーテルモノマーを更に含む、例示的な実施形態1又は2に記載の多層フルオロポリマーフィルム。

4. 第2ポリマーが、第2ポリマーの総mol%に基づいて、少なくとも0.5(いくつかの実施形態では、少なくとも1、いくつかの実施形態では、0.5～50、0.5～25、1～25、又は更には1～20の範囲)mol%のヘキサフルオロプロピレンモノマーを更に含む、例示的な実施形態1～3のいずれか1つに記載の多層フルオロポリマーフィルム。

5. 第2又は第3層のうちの少なくとも1つが、それぞれ、第2又は第3層の総重量に基づいて、少なくとも0.1(いくつかの実施形態では、少なくとも0.2、0.3、0.4、0.5、又は更には少なくとも1、いくつかの実施形態では、0.1～10、1～20、1～10、又は更には1～5)重量%のUV吸収剤を更に含む、例示的な実施形態1～4のいずれか1つに記載の多層フルオロポリマーフィルム。

6. 第2又は第3層のうちの少なくとも1つが、それぞれ、第2又は第3層の総重量に基づいて、少なくとも0.05(いくつかの実施形態では、少なくとも0.1、0.3、0.4、0.5、又は更には少なくとも1、いくつかの実施形態では、0.05～5、0.1～5、又は更には0.1～2)重量%のヒンダードアミン系光安定剤(HALS)を更に含む、例示的な実施形態1～5のいずれか1つに記載の多層フルオロポリマーフィルム。

7. 第3層が、第3層の総mol%に基づいて、少なくとも0.1(いくつかの実施形態では、少なくとも0.2、0.3、0.4、0.5、1、5、10、15、20、又は更には少なくとも25、いくつかの実施形態では、0.1～50、1～40、10～40、10～30の範囲)mol%のブチルアクリレートモノマーを更に含む、例示的な実施形態1～6のいずれか1つに記載の多層フルオロポリマーフィルム。

8. 第1層が、第1層の総重量に基づいて、少なくとも0.1(いくつかの実施形態では、少なくとも0.2、0.3、0.4、0.5、1、5、10、15、20、又は更には少なくとも25、いくつかの実施形態では、0.1～50、1～40、10～40、又は更には10～30の範囲)重量%の無機顔料(例えば、二酸化チタン、酸化亜鉛、及び二酸化ジルコニウム)を更に含む、例示的な実施形態1～7のいずれか1つに記載の多層フルオロポリマーフィルム。

10

20

30

40

50

9. 第2層が、第2層の総重量%に基づいて、少なくとも0.1(いくつかの実施形態では、少なくとも0.2、0.3、0.4、0.5、1、5、10、15、20、又は更には少なくとも25、いくつかの実施形態では、0.1~50、1~40、10~40、又は更には10~30の範囲)重量%の無機顔料(例えば、二酸化チタン、酸化亜鉛、及び二酸化ジルコニウム)を更に含む、例示的な実施形態1~8のいずれか1つに記載の多層フルオロポリマーフィルム。

10. 接着剤(例えば、感圧性接着剤、又はホットメルト接着剤)を含む第4層を更に備え、層の順番が、第1層、第2層、第3層、第4層、である、例示的な実施形態1に記載の多層フルオロポリマーフィルム。

11. 第4層が、少なくとも1(いくつかの実施形態では、少なくとも2、3、4、5、10、15、20、25、30、40、又は更には少なくとも50、いくつかの実施形態では、1~50、1~30、又は更には10~30の範囲)マイクロメートルの厚さを有する、例示的な実施形態1~10のいずれか1つに記載の多層フルオロポリマーフィルム。

10

12. 層間接着力試験で測定した際、少なくとも40(いくつかの実施形態では、少なくとも50、75、100、150、200、250、300、350、400、450、又は更には少なくとも500、いくつかの実施形態では、40~500、又は更には50~500の範囲)g/cmの第3層と第4層との間の層間接着力であって、第4層が、ポリオレフィンコポリマー、ポリカーボネートポリマー、又はポリウレタンポリマーのうち少なくとも1つを含む、例示的な実施形態1~11のいずれか1つに記載の多層フルオロポリマーフィルム。

20

13. 層間接着力試験で測定した際、少なくとも40(いくつかの実施形態では、少なくとも50、75、100、150、200、250、300、350、400、450、又は更には少なくとも500、いくつかの実施形態では、40~500、又は更には50~500の範囲)g/cmの第1層と第2層との間の層間接着力を有する、例示的な実施形態1~12のいずれか1つに記載の多層フルオロポリマーフィルム。

14. 層間接着力試験で測定した際、少なくとも40(いくつかの実施形態では、少なくとも50、75、100、150、200、250、300、350、400、450、又は更には少なくとも500、いくつかの実施形態では、40~500、又は更には50~500の範囲)g/cmの第2層と第3層との間の層間接着力を有する、例示的な実施形態1~13のいずれか1つに記載の多層フルオロポリマーフィルム。

30

15. 第1層が、耐落書き性試験法(Graffiti Resistance Test Method)による1.5未満のCIELAB DE*色変化を有する露出した主表面を有する、例示的な実施形態1~14のいずれか1つに記載の多層フルオロポリマーフィルム。

16. ASTM G155-05a(2005年10月)による30,000mJ/cm²の露光後に測定して、少なくとも2の吸光度値を有する、例示的な実施形態1~15のいずれか1つに記載の多層フルオロポリマーフィルム。

17. 第1層が、耐溶媒性試験法(Solvent Resistance Test Method)による67より大きい光沢保持率を有する露出した主表面を有する、例示的な実施形態1~16のいずれか1つに記載の多層フルオロポリマーフィルム。

40

18. 多層フルオロポリマーフィルムが、共押出フィルムである、例示的な実施形態1~17のいずれか1つに記載の多層フルオロポリマーフィルム。

19. 第1層が、少なくとも10(いくつかの実施形態では、少なくとも15、20、25、50、75、又は更には少なくとも100、いくつかの実施形態では、10~100、10~50、10~25、又は更には10~20の範囲)マイクロメートルの厚さを有する、例示的な実施形態1~18のいずれか1つに記載の多層フルオロポリマーフィルム。

20. 第2層が、少なくとも1(いくつかの実施形態では、少なくとも5、10、15、20、25、50、75、又は更には少なくとも100、いくつかの実施形態では、10~100、10~50、10~25、又は更には10~20の範囲)マイクロメート

50

ルの厚さを有する、例示的な実施形態 1 ~ 19 のいずれか 1 つに記載の多層フルオロポリマーフィルム。

21. 第3層が、少なくとも10（いくつかの実施形態では、少なくとも15、20、25、50、75、100、150、又は更には少なくとも200、いくつかの実施形態では、10~200、10~100、又は更には10~50の範囲）マイクロメートルの厚さを有する、例示的な実施形態 1 ~ 20 のいずれか 1 つに記載の多層フルオロポリマーフィルム。

22. 第1層が、第1及び第2の対向する主表面を有し、第1層の第1主表面が反射防止表面構造である、例示的な実施形態 1 ~ 21 のいずれか 1 つに記載の多層フルオロポリマーフィルム。

10

23. 例示的な実施形態 1 ~ 22 のいずれか 1 つに記載の多層フルオロポリマーフィルムのロール。

24. 剥離ライナーを含まない、例示的な実施形態 23 に記載のロール。

25. 順番に；

例示的な実施形態 1 ~ 24 のいずれか 1 つに記載の多層フルオロポリマーフィルムと；第1及び第2の対向する主表面を有する多層光学フィルムと、を含む、多層光学フィルムであって、

多層フルオロポリマーフィルムの第3層が、多層光学フィルムの第1主表面層に隣接している、多層光学フィルム。

26. 第1及び第2の、例示的な実施形態 1 ~ 24 のいずれか 1 つに記載の多層フルオロポリマーフィルムを含む多層光学フィルムであって、

20

順番が、

第1多層フルオロポリマーフィルム、

第1及び第2の対向する主表面を有する多層光学フィルム、

第2多層フルオロポリマーフィルム、

であり、第1多層フルオロポリマーフィルムの第3層が、多層光学フィルムの第1主層に隣接しており、第2多層フルオロポリマーフィルムの第3層が、多層光学フィルムの第2主表面に隣接している、多層光学フィルム。

27. 例示的な実施形態 1 ~ 24 のいずれか 1 つに記載の、少なくとも100回繰り返す一連の多層フルオロポリマーフィルムを備える、多層フィルム。

30

28. 少なくとも100回繰り返す一連の多層フルオロポリマーフィルムを含む多層光学フィルムであって、順番に、第1フルオロポリマーを含む第1光学層と、第2フルオロポリマーを含む第2光学層と、第3ポリマーを含む第3光学層と、第2層と同じフルオロポリマーを含む第4光学層と、のパターンを備え、全ての光学ポリマー層は、0.09~0.45マイクロメートルの範囲の厚さを有し、第1、第2、及び第3ポリマーの各々は、異なる屈折率を有する、多層光学フィルム。

【0079】

本発明の利点及び実施形態を以降の実施例によって更に例示するが、これら実施例において列挙される特定の材料及びそれらの量、並びに他の条件及び詳細は、本発明を不当に制限するものと解釈されるべきではない。全ての部及びパーセント（％）は、特に指示のない限り、重量に基づく。

40

【0080】

層間接着力試験

層間接着力試験方法は、ASTM D-1876をガイドとして使用して測定した。より具体的には、層間接着力の測定に用いられる試験方法は以下のとおりであった。試験する多層フィルムを25cm長×2.5cm幅の試験片に切り取った。2.5cm幅の両面テープ（3M Company（St. Paul, MN）から、「#665」の商品名で入手した）を使用して、各試験片を25cm長×7.5cm幅のガラスプレートの中央に積層した。テープで貼り付けたフィルムアセンブリの片端を、かみそりの刃で片端から1cm切り取った。各積層体に対して、2.5cm幅の片面テープ（3M Company

50

から(「#396」)の商品名で入手した)を適用した。次いで、片面テープをスコア加工された(scored)フィルム上に戻して、多層フィルムの層剥離を開始し、取り付けタブを作成した。フィルムガラスプレートアセンブリを、滑り/剥離試験機(IMASS Inc.(Accord, MA)から「MODEL SP-2000」の商品名で入手した)上のプレートホルダ内に取り付けた。滑り/剥離試験機のを、150 cm/分に設定した。フィルム/テープ取り付けタブを、滑り/剥離試験機の変換器クランプに取り付けた。24 cmの長さにならってフィルムを層剥離させる平均的な力が記録された。報告される層間接着力値は、フィルムの5つの試料を試験することに基づく平均であった。多層フィルムを層界面で剥離できなかった場合、その時の力変換器によって測定可能な最大力(即ち、400 g/cm)に相当する層間接着力が記録された。

10

【0081】

耐落書き性試験

耐落書き性試験法は、ASTM D6578/D6578をガイドとして使用して測定した。より具体的には、試験方法は以下のとおりであった。再帰反射フィルム(3M Companyから、「3M ADVANCED ENGINEER GRADE PRISMATIC SHEETING 7930」の商品名で入手した)を、転写接着剤(3M Companyから、「SCOTCH 7951 LAMINATING ADHESIVE」の商品名で入手した)を使用して、625マイクロメートル厚×6.9 cm幅×27.9 cm長のアルミニウム板に積層した。試験する多層フィルムを、転写接着剤(「SCOTCH 7951 LAMINATING ADHESIVE」)を使用して、再帰反射フィルムアルミニウム板アセンブリに積層した。試験する積層フィルムの表面光沢を、光沢計(BYK-Gardner(Columbia, MD)から、「MICRO-TRI-GLOSS」の商品名で入手した)を用いて測定した。試験するフィルムの表面の色を、測色計(Hunter Lab(Reston, VA)から、「COLORFLEX EZ」の商品名で入手した)を用いて測定した。2.5 cm×2.5 cm角の青色マーカー(Sanford L.P.(Oak Brook, IL)から、「SHARPIE PERMANENT MARKER」の商品名で入手した)から得られたインクの表面を、試験するフィルムの表面に適用した。青色マーカーインクを少なくとも24時間乾燥させた。青色マーカーインクを、布(Kimberly Clark(Roswell, GA)から、「WYPALL L40」の商品名で入手した)を使用して、激しく擦ってフィルムから落とした。マーカーインクを擦り落としたフィルム表面の光沢度を、光沢計(「MICRO-TRI-GLOSS」)を使用して測定した。マーカーインクを擦り落とした表面の色変化を、測色計(「COLORFLEX EZ」)を用いて測定した。

20

30

【0082】

マーカーインクを適用する代わりに、緑色スプレー塗料(Rust-Oleum Corporation(Vernon Hills, IL)から、「211360 DARK HUNTER GREEN」の商品名で入手した)を、先に試験された任意のエリアとは異なる試験するべき2.5 cm×2.5 cm角のフィルム表面に適用したこと以外は、前の段落の工程を繰り返した。マーカーインクを適用する代わりに、暗紅色スプレー塗料(Rust-Oleum Corporationから、「7768 BURGUNDY」の商品名で入手した)を、先に試験された任意のエリアとは異なる試験するべき2.5 cm×2.5 cm角のフィルム表面に適用したこと以外は、前の段落の工程を繰り返した。

40

【0083】

乾いた布を使用する代わりに、10 mLのイソプロピルアルコール(IPA)を十分にしみ込ませた布を使用すること以外は、前の段落の工程を繰り返した。

【0084】

乾いた布を使用する代わりに、10 mLのメチルエチルケトン(MEK)を十分にしみ込ませた布を使用すること以外は、前の段落の工程を繰り返した。

50

【 0 0 8 5 】

耐UV性試験

耐UV性値を、ASTM G 1 5 5 - 0 5 a (2 0 0 5 年 1 0 月) (その開示は、参考として本明細書に組み込まれている) にて記載されているように測定し、次いで、3 4 0 nmで3 0 , 0 0 0 m J / c m ² の露光後に3 4 0 nmにて試料の吸光度を測定した。

【 0 0 8 6 】

耐溶媒性試験

耐溶媒性試験法は、ASTM D 7 8 3 5 / D 7 8 3 5 M - 1 3 をガイドとして使用して測定した。より具体的には、耐溶媒性の測定に用いられる試験方法は以下のとおりであった。再帰反射フィルム (3 M Company から、 「 3 M ADVANCED ENGINEER GRADE PRISMATIC SHEETING 7 9 3 0 」 の商品名で入手した) を、転写接着剤 (3 M Company から、 「 SCOTCH 7 9 5 1 LAMINATING ADHESIVE 」 の商品名で入手した) を使用して、6 2 5 マイクロメートル厚 × 6 . 9 c m 幅 × 2 7 . 9 c m 長のアルミニウム板に積層した。試験する多層フィルムを、 (「 SCOTCH 7 9 5 1 LAMINATING ADHESIVE 」) を使用して、再帰反射フィルムアルミニウム板アセンブリに積層した。光沢計 (「 MICRO - TRI - GLOSS 」) を用いて、試験する積層フィルムの表面光沢度を測定した。試験するフィルムの表面を、下記条件 (3 . 5 c m × 8 . 5 c m の底面積を有する 4 0 4 グラムのスレッドであり、3 3 c m / 秒でスレッドを 4 0 回通過させる) 下で、摩耗試験機 (Paul N . Gardner Company (Pompano Beach , FL) から、 「 WASHABILITY AND WEAR TESTER MODEL D 1 0 V 」 の商品名で入手した) を使用して、1 0 m L のイソプロピルアルコール (IPA) を十分にしみ込ませた布 (「 WYPALL L 4 0 」) で擦った。光沢計 (「 MICRO - TRI - GLOSS 」) を使用して、擦ったフィルム表面の光沢を試験した。

【 0 0 8 7 】

イソプロピルアルコールの代わりにメチルエチルケトン (MEK) を用いたこと、及び試験するフィルムの部分が、先に試験された任意のエリアとは異なること以外は、前の段落の工程を繰り返した。イソプロピルアルコールの代わりにアセトンを用いたこと、及び試験するフィルムの部分が、先に試験された任意のエリアとは異なること以外は、前の段落の工程を繰り返した。

【 0 0 8 8 】

実施例 1

3 層マルチマニホールドダイを使用して、第 3 層としてポリメチルメタクリレート (PMMA) (Arkema (Bristol , PA) から、 「 VO 4 4 」 の商品名で入手した) 、第 1 層としてフルオロポリマー (3 M Dyneon (Oakdale , MN) から、 「 FLUOROPLASTIC GRANULES THV 2 2 1 GZ 」 の商品名で入手した) 、及び第 2 層としてフルオロポリマー (3 M Dyneon (Oakdale , MN) から、 「 3 M DYNEON FLUOROPLASTIC PVDF 1 1 0 1 0 / 0 0 0 0 」 の商品名で入手した) を、共押出することにより、多層ポリマーフィルムを作製した。PMMA (「 VO 4 4 」) 第 3 層を、2 5 m m の二軸スクリュウ押出機で、1 . 8 k g / 時 (4 ポンド / 時) にて、マルチマニホールドダイの底部マニホールドに供給した。フルオロポリマー (「 3 M DYNEON FLUOROPLASTIC PVDF 1 1 0 1 0 / 0 0 0 0 」) 第 2 層を、3 1 m m の単一スクリュウ押出機で、1 . 8 k g / 時 (4 ポンド / 時) にて、マルチマニホールドダイの中央マニホールドに供給した。フルオロポリマー (「 FLUOROPLASTIC GRANULES THV 2 2 1 GZ 」) 第 1 層を、3 1 m m の単一スクリュウ押出機で、1 . 8 k g / 時 (4 ポンド / 時) にて、マルチマニホールドダイの上部マニホールドに供給した。多層ポリマーフィルムを 5 . 5 4 メートル / 分 (1 8 f p m) で 7 5 マイクロメートルの厚さまで冷却ロール上にキャストした。

【 0 0 8 9 】

この多層ポリマーフィルムの層は、層間接着力試験方法に従って引き剥がすことができず、示された層間接着力は少なくとも 400 g/cm であった。

【 0 0 9 0 】

実施例 2

3 層マルチマニホールダイを使用して、フルオロポリマー第 1 層 (「FLUOROPLASTIC GRANULES THV221GZ」)、及び第 2 層としてフルオロポリマー (「3M DYNELON FLUOROPLASTIC GRANULES PVDF 11010/0000」) を共押出することにより、多層ポリマーフィルムを作製した。PMMA ブチルアクリレートコポリマー (Kuraray Ltd. (Osaka, Japan) から、「LA4285」の商品名で入手した) と PMMA UVA マスターバッチ (Sukano Polymers Corporation (Duncan, SC) から、「TA11-10 MB03」の商品名で入手した) の 50 : 50 のブレンドを用いて、第 3 層を作成し、25 mm の二軸スクリーン押出機で、 1.8 kg/時 (4 ポンド/時) にて、マルチマニホールダイの底部マニホールに供給した。フルオロポリマー (「3M DYNELON FLUOROPLASTIC PVDF 11010/0000」) 第 2 層を、31 mm の単一スクリーン押出機で、 1.8 kg/時 (4 ポンド/時) にて、マルチマニホールダイの中央マニホールに供給した。フルオロポリマー (「FLUOROPLASTIC GRANULES THV221GZ」) 第 1 層を、31 mm の単一スクリーン押出機で、 1.8 kg/時 (4 ポンド/時) にて、マルチマニホールダイの上部マニホールに供給した。多層ポリマーフィルムを 5.54 m/分 (18 fpm) で 75 マイクロメートルの厚さまで冷却ロール上にキャストした。

【 0 0 9 1 】

この多層ポリマーフィルムの層は、層間接着力試験方法に従って引き剥がすことができず、示された層間接着力は少なくとも 400 g/cm であった。ASTM G155-05a (2005 年 10 月) による $30,000 \text{ mJ/cm}^2$ の露光後に、多層フルオロポリマーフィルムは、 340 nm にて 2.5 の吸光度を有すると測定された。

【 0 0 9 2 】

実施例 3

3 層マルチマニホールダイを使用して、フルオロポリマー (3M Dyneon から、「FLUOROPLASTIC GRANULES THV610GZ」の商品名で入手した) 第 1 層、及びフルオロポリマー (「3M DYNELON FLUOROPLASTIC GRANULES PVDF 11010/0000」) 第 2 層を共押出することにより、多層ポリマーフィルムを作製した。PMMA ブチルアクリレートコポリマー (「LA4285」) と PMMA UVA マスターバッチ (「TA11-10 MB03」) の 50 : 50 のブレンドを用いて、第 3 層を作成し、25 mm の二軸スクリーン押出機で、 1.8 kg/時 (4 ポンド/時) にて、マルチマニホールダイの底部マニホールに供給した。フルオロポリマー (「3M DYNELON FLUOROPLASTIC PVDF 11010/0000」) 第 2 層を、31 mm の単一スクリーン押出機で、 1.8 kg/時 (4 ポンド/時) にて、マルチマニホールダイの中央マニホールに供給した。フルオロポリマー (「FLUOROPLASTIC GRANULES THV610GZ」) 最上層を、31 mm の単一スクリーン押出機で、 1.8 kg/時 (4 ポンド/時) にて、マルチマニホールダイの上部マニホールに供給した。多層ポリマーフィルムを 5.54 m/分 (18 fpm) で 75 マイクロメートルの厚さまで冷却ロール上にキャストした。層間接着力は、層間接着力試験方法により測定して、 86.5 g/cm と測定された。ASTM G155-05a (2005 年 10 月) による $30,000 \text{ mJ/cm}^2$ の露光後に、多層フルオロポリマーフィルムは、 340 nm にて 2.5 の吸光度を有すると測定された。多層フルオロポリマーフィルムは、以下の表 1 に示すように、耐落書き性試験法による 1.2 未満の CIELAB DE* 色

変化を有した。多層フルオロポリマーフィルムは、以下の表 2 に示すように、耐溶媒性試験法による 67 より大きい光沢保持率を有した。

【表 1】

表 1

実施例番号	落書きタイプの材料	洗浄溶媒	CIELAB DE*色変化	60°での光沢保持%
3	青色マーカー	無し	0.38	41.9
3	緑色塗料	無し	0.35	52.4
3	赤色塗料	無し	0.34	44.1
3	青色マーカー	IPA	0.63	75.7
3	緑色塗料	IPA	1.15	80.3
3	赤色塗料	IPA	0.78	74.8
3	青色マーカー	MEK	0.64	74.2
3	緑色塗料	MEK	0.43	66.0
3	赤色塗料	MEK	0.51	24.2
4	青色マーカー	無し	0.47	80.1
4	緑色塗料	無し	0.19	78.3
4	赤色塗料	無し	0.54	73.2
4	青色マーカー	IPA	0.27	83.5
4	緑色塗料	IPA	0.42	83.2
4	赤色塗料	IPA	0.22	59.5
4	青色マーカー	MEK	0.45	81.4
4	緑色塗料	MEK	0.19	84.7
4	赤色塗料	MEK	0.10	73.4

【表 2】

表 2

実施例番号	溶媒	60°での光沢保持%
3	IPA	94.1
3	MEK	89.7
3	アセトン	68.9
4	IPA	99.3
4	MEK	97.2
4	アセトン	98.4

【0093】

実施例 4

3層マルチマニホールダイを使用して、フルオロポリマー第1層(3M Dyneonから、「FLUOROPLASTIC GRANULES THV815GZ」の商品名で入手した)、及びフルオロポリマー第2層(「3M DYNEON FLUOROPLASTIC GRANULES PVDF 11010/0000」)を共押出することにより、多層ポリマーフィルムを作製した。PMMAブチルアクリレートコポリマー(「LA4285」)とPMMA UVAマスターバッチ(「TA11-10 MB03」)の50:50のブレンドを用いて、第3層を作成し、25mmの二軸スクリュウ押出機で、1.8kg/時(4ポンド/時)にて、マルチマニホールダイの底部マニホールドに供給した。フルオロポリマー第2層(「3M DYNEON FLUOROPLASTIC PVDF 11010/0000」)を、31mmの単一スクリュウ押出機で、1.8kg/時(4ポンド/時)にて、マルチマニホールダイの中央マニホールドに供給した。フルオロポリマー(「FLUOROPLASTIC GRANULES THV815GZ」)第1層を、31mmの単一スクリュウ押出機で、1.8kg/時(4ポンド/時)にて、マルチマニホールダイの上部マニホールドに供給した。多層ポリマーフィルムを5.54メートル/分(18fpm)で75マイクロメートルの厚さまで冷却ロール上にキャストした。層間接着力は、層間接着力試験方法により測定して、183.6グラム/センチメートル(459グラム/インチ)と測定された。ASTM G155-05a(2005年10月)による30,000mJ/cm²の露光後に、多層フルオロポリマーフィルムは、340nmにて2.5の吸光度を有すると測定された。多層フ

ルオロポリマーフィルムは、上記の表 1 に示すように、耐落書き性試験法による 0.6 未満の CIELAB DE* 色変化を有した。多層フルオロポリマーフィルムは、上記の表 2 に示すように、耐溶媒性試験法による 97 より大きい光沢保持率を有した。

【0094】

実施例 5

3 層マルチマニホールダイを使用して、フルオロポリマー第 1 層 (「FLUOROPLASTIC GRANULES THV815GZ」)、及びフルオロポリマー第 2 層 (3M Dyneon から、「3M DYNEON FLUOROPLASTIC GRANULES PVDF 6008/0001」の商品名で入手した) を共押出することにより、多層ポリマーフィルムを作製した。PMMA ブチルアクリレートコポリマー (「LA4285」) と PMMA UVA マスターバッチ (「TA11-10 MB03」) の 50:50 のブレンドを用いて、第 3 層を作成し、25mm の二軸スクリュウ押出機で、1.8kg/時 (4 ポンド/時) にて、マルチマニホールダイの底部マニホールに供給した。第 2 層のためのフルオロポリマー (「3M DYNEON FLUOROPLASTIC PVDF 6008/0001」) を、31mm の単一スクリュウ押出機で、1.8kg/時 (4 ポンド/時) にて、マルチマニホールダイの中央マニホールに供給した。フルオロポリマー (「FLUOROPLASTIC GRANULES THV815」) 第 1 層を、31mm の単一スクリュウ押出機で、1.8kg/時 (4 ポンド/時) にて、マルチマニホールダイの上部マニホールに供給した。多層ポリマーフィルムを 5.54 メートル/分 (18 fpm) で 75 マイクロメートルの厚さまで冷却ロール上にキャストした。層間接着力は、層間接着力試験方法により測定した場合、74.4 グラム/センチメートルと測定された。ASTM G155-05a (2005 年 10 月) による 30,000 mJ/cm² の露光後に、多層フルオロポリマーフィルムは、340nm にて 2.5 の吸光度を有すると測定された。

【0095】

本発明の範囲及び趣旨から外れることなく、本開示の予測可能な修正及び変更が当業者にとって自明であろう。本発明は、例示的な目的のために本出願に記載した実施形態に限定されるべきではない。

【図 1】

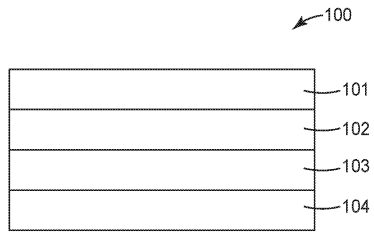


FIG. 1

【図 2】

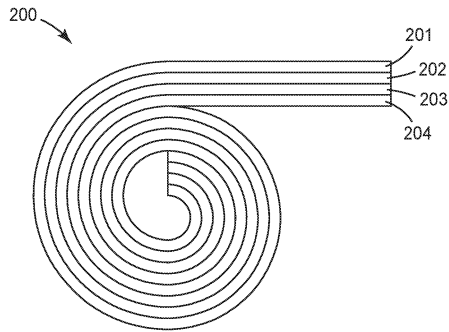


FIG. 2

【図 3】

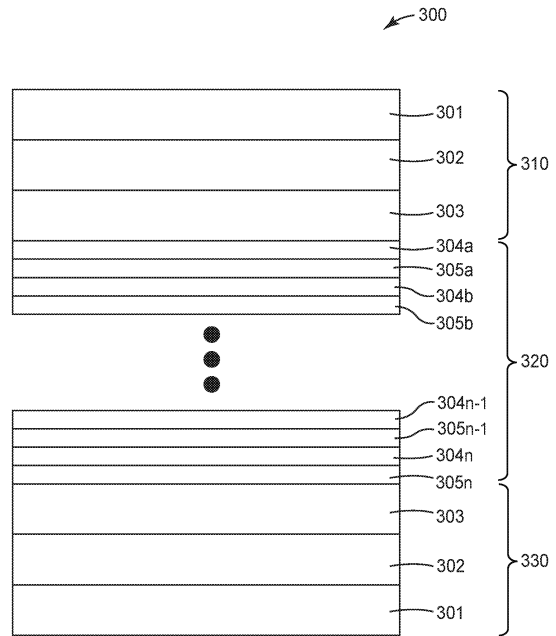


FIG. 3

【図 4】

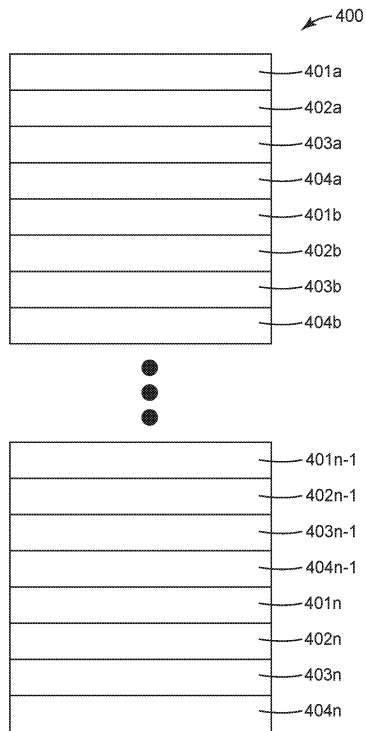


FIG. 4

【図 5】

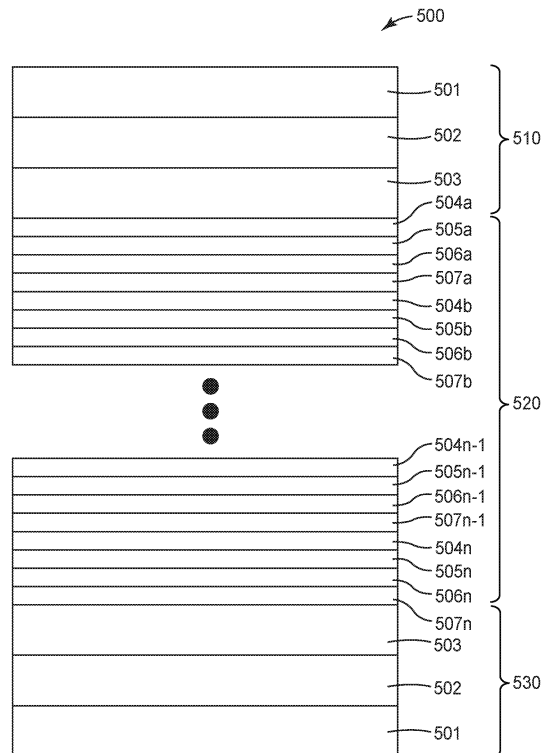
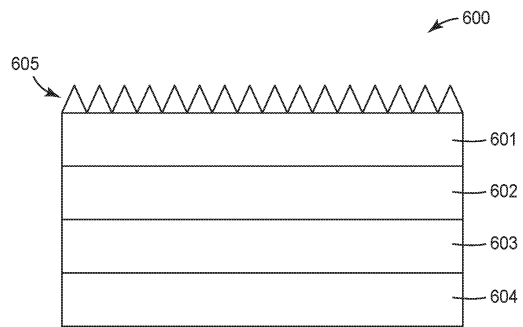


FIG. 5

【図 6】

*FIG. 6*

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 2 9 L 9:00

- (72)発明者 ヘブリンク, 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 リッチー, ジョーゼフ エー .
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 ヤング, ジャコブ ディー .
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

審査官 塩屋 雅弘

- (56)参考文献 特開2011-016361(JP, A)
特表2002-539293(JP, A)
特表2017-519868(JP, A)
特表2012-514236(JP, A)
特開平04-313704(JP, A)
特開2013-154640(JP, A)
特表2011-507734(JP, A)
国際公開第2012/154793(WO, A2)
中国特許出願公開第102326103(CN, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
B 2 9 C 4 8 / 0 0 - 4 8 / 9 6
G 0 2 B 5 / 2 0 - 5 / 2 8
G 0 2 B 1 / 1 0 - 1 / 1 8
B 2 9 L 9 / 0 0