

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7036507号

(P7036507)

(45)発行日 令和4年3月15日(2022.3.15)

(24)登録日 令和4年3月7日(2022.3.7)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 J 5/18 (2006.01)

C 0 8 J 5/18

C E X

B 3 2 B 27/30 (2006.01)

B 3 2 B 27/30

A

C 0 9 D 11/02 (2014.01)

B 3 2 B 27/30

1 0 2

C 0 9 D 11/101 (2014.01)

C 0 9 D 11/02

C 0 9 D 11/30 (2014.01)

C 0 9 D 11/101

請求項の数 26 (全41頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-532721(P2018-532721)

(86)(22)出願日 平成28年12月13日(2016.12.13)

(65)公表番号 特表2019-508513(P2019-508513

A)

(43)公表日 平成31年3月28日(2019.3.28)

(86)国際出願番号 PCT/US2016/066348

(87)国際公開番号 WO2017/112458

(87)国際公開日 平成29年6月29日(2017.6.29)

審査請求日 令和1年12月10日(2019.12.10)

(31)優先権主張番号 62/270,750

(32)優先日 平成27年12月22日(2015.12.22)

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

(31)優先権主張番号 62/346,792

(32)優先日 平成28年6月7日(2016.6.7)

最終頁に続く

(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 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

(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

(74)代理人 100171701

弁理士 浅村 敬一

最終頁に続く

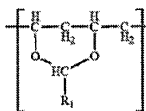
(54)【発明の名称】 アクリルポリビニルアセタールグラフィックフィルム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

3.0 ~ 6.0 の範囲の単一のT_gを有する第1のフィルム層を含む、物品であって、前記第1のフィルム層が、(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物を含み、前記ポリビニルアセタールポリマー組成物が、以下の式

【化1】



[式中、R₁は、水素又はC₁~C₇のアルキル基である。]の重合単位を含み、前記物品がグラフィックフィルムである、物品。

【請求項2】

前記第1のフィルム層の主表面に近接するグラフィックを含む、請求項1に記載の物品。

【請求項3】

前記グラフィックが、前記フィルム層の主表面上に配置される、請求項1又は2に記載の物品。

【請求項4】

前記グラフィックが、乾燥及び／又は硬化したインク層を含む、請求項 3 に記載の物品。

【請求項 5】

前記インク層が着色剤を含む、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 6】

前記インク層がポリマーバインダーを含む、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 7】

前記インク層が、乾燥及び／若しくは硬化した放射線硬化インク、有機溶媒系インク、又は水系インクである、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の物品。

10

【請求項 8】

前記乾燥及び／又は硬化したインクが、インクジェットインク又はスクリーン印刷インクである、請求項 7 に記載の物品。

【請求項 9】

前記グラフィック上に配置されたトップコートを更に含む、請求項 2 ～ 8 のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 10】

前記トップコートが、透明な乾燥及び／若しくは硬化した放射線硬化インク、有機溶媒系インク、又は水系インクである、請求項 9 に記載の物品。

【請求項 11】

20

前記グラフィック上に配置されたカバーフィルムを更に含む、請求項 2 ～ 10 のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 12】

前記カバーフィルムが、接着層により前記グラフィックに接着されている、請求項 11 に記載の物品。

【請求項 13】

前記トップコート層又はカバーフィルムが、(メタ)アクリルポリマーを含む、請求項 9 ～ 12 のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 14】

前記カバーフィルムが、ポリビニルアセタールポリマーを更に含む、請求項 11 ～ 13 のいずれか一項に記載の物品。

30

【請求項 15】

第 2 のフィルム層、前記第 2 のフィルム層に近接するグラフィックを更に含み、前記第 2 のフィルム層及び／又はグラフィックが、請求項 1 に記載の第 1 のフィルム層に接着されている、請求項 1 に記載の物品。

【請求項 16】

前記第 2 のフィルム層が、バック層又はカバーフィルム層である、請求項 15 に記載の物品。

【請求項 17】

前記第 1 のフィルム層が、Tg が 0 未満の単官能性アルキル(メタ)アクリレートモノマーの重合単位を、少なくとも 25 重量%含む、請求項 1 ～ 16 のいずれか一項に記載の物品。

40

【請求項 18】

前記第 1 のフィルム層が、ポリビニルアセタールポリマーを 5 ～ 30 重量%含む、請求項 1 ～ 17 のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 19】

前記第 1 のフィルム層が、光開始剤を含む、請求項 1 ～ 17 のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 20】

前記第 1 のフィルム層が、顔料、着色剤、装飾用添加剤、又はこれらの組み合わせを含

50

む、請求項 1 ～ 18 のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 21】

前記フィルムが、前記第 1 のフィルム層として、反対側表面上に配置されたバックングを更に含む、請求項 1 ～ 20 のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 22】

前記フィルムが、前記第 1 のフィルム層又はバックングの反対側表面上に配置された、感圧接着剤を更に含む、請求項 1 ～ 21 のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 23】

前記第 1 のフィルム層が、不透明又は透明である、請求項 1 ～ 22 のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 24】

前記第 1 のフィルム層の前記（メタ）アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物が、単一の相を有する、請求項 1 ～ 23 のいずれか一項に記載の物品。

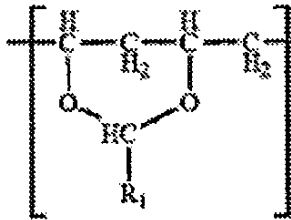
【請求項 25】

フィルムを提供することであって、

前記フィルムが、30 ～ 60 の範囲の単一の T_gを有する第 1 のフィルム層を含み、前記第 1 のフィルム層が、（メタ）アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマーを含み、

前記ポリビニルアセタールポリマーが、以下の式

【化 2】



[式中、R₁ は、水素又は C₁ ～ C₇ のアルキル基である。] の重合単位を含む、ことと、並びに

前記フィルム上にグラフィックを提供すること、を含む、グラフィック物品を形成する方法。

【請求項 26】

前記グラフィックを、インクジェット印刷又はスクリーン印刷によって提供する、請求項 25 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の概要】

【0001】

1 つの実施形態において、T_g が 30 ～ 60 の範囲の第 1 のフィルム層を含む、グラフィックフィルムが記載される。第 1 のフィルム層は、（メタ）アクリルポリマー、及び以下の式

10

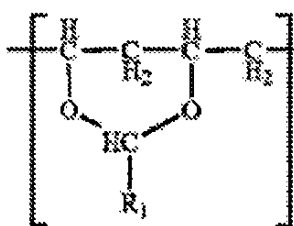
20

30

40

50

【化 1】



〔式中、 R_1 は、水素又は $C_1 \sim C_7$ のアルキル基である。〕の重合単位を含むポリビニルアセタールポリマーを含む。典型的な実施形態において、グラフィックフィルムは、意匠、画像、グラフィック、又は文章を、更に含む。

【0002】

また、 T_g が $30 \sim 60$ の範囲の、(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマーが含まれる第1のフィルム層を含むグラフィックフィルム、を用意すること、並びにそのフィルムに近接するグラフィックを提供すること、を含む、グラフィックフィルムを形成する方法が記載される。

【発明を実施するための形態】

【0003】

本記載は、複数の層を含むフィルムである。本フィルムは、少なくとも1つの層、すなわち、(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマーが含まれる第1のフィルム層を含む。

【0004】

第1のフィルム層は、 $1 \sim 14$ 個の炭素原子及び好ましくは平均 $4 \sim 12$ 個の炭素原子を含有する、(例えば非第三級)アルコールに由来する1つ以上の(メタ)アクリレートエステルモノマーの重合単位(polymerized units: 重合した単位)を含む。

【0005】

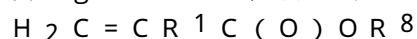
モノマーの例としては、アクリル酸又はメタクリル酸のいずれかと、非第三級アルコール〔エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール、3-ヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、イソオクチルアルコール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-デカノール、2-プロピルヘプタノール、1-ドデカノール、1-トリデカノール、1-テトラデカノールなど〕とのエステルが挙げられる。

【0006】

第1のフィルム層は、1つ以上の低 T_g (メタ)アクリレートモノマーの重合単位を含み、すなわち、(メタ)アクリレートモノマーの T_g は、反応してホモポリマーを形成する場合に 0 以下である。いくつかの実施形態において、低 T_g モノマーの T_g は、 -5 以下、又は -10 以下である。これらのホモポリマーの T_g は、多くの場合、 -80 以上、 -70 以上、 -60 以上、又は -50 以上である。

【0007】

低 T_g モノマーは、次の式



〔式中、 R^1 はH又はメチルであり、 R^8 は $1 \sim 22$ 個の炭素を有するアルキル、又は $2 \sim 20$ 個の炭素及び酸素若しくは硫黄から選択される $1 \sim 6$ 個のヘテロ原子を有するヘテロアルキルである。〕を有し得る。アルキル基又はヘテロアルキル基は、直鎖状、分枝状、環状、又はこれらの組み合わせでよい。

【 0 0 0 8 】

例示的な低 T g モノマーとしては、例えば、エチルアクリレート、n - プロピルアクリレート、n - ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、t - ブチルアクリレート、n - ペンチルアクリレート、イソアミルアクリレート、n - ヘキシルアクリレート、2 - メチルブチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、4 - メチル - 2 - ペンチルアクリレート、n - オクチルアクリレート、2 - オクチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソノニルアクリレート、デシルアクリレート、イソデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、イソトリデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、及びドデシルアクリレートが挙げられる。

【 0 0 0 9 】

低 T g ヘテロアルキルアクリレートモノマーとしては、2 - メトキシエチルアクリレート及び2 - エトキシエチルアクリレートが挙げられるが、これらに限定されない。

【 0 0 1 0 】

いくつかの実施形態において、第1のフィルム層は、炭素原子が6 ~ 20個のアルキル基を有する、少なくとも1つの低 T g モノマーの重合単位を含む。いくつかの実施形態において、低 T g モノマーは、7個又は8個の炭素原子のアルキル基を有する。例示的なモノマーとしては、2 - エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、n - オクチル(メタ)アクリレート、2 - オクチル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、及びラウリル(メタ)アクリレートが挙げられるが、これらに限定されない。いくつかの実施形態において、モノマーは、(メタ)アクリル酸の、再生可能資源由来のアルコールとのエステル[2 - オクチル(メタ)アクリレートなど]である。

【 0 0 1 1 】

第1のフィルム層は、典型的には、重合単位の総重量に基づいて(すなわち無機充填剤又は他の添加剤は除いて)、低 T g モノマー(例えば、T g が0 未満)の単官能性アルキル(メタ)アクリレートモノマーの重合単位を、少なくとも10、15、20、又は25重量%含む。本明細書で使用する時、重合単位の重量%とは、(メタ)アクリルポリマー、ポリビニルアセタール(例えばブチラール)ポリマー、及び存在する場合に架橋剤の総重量に基づく重量%を指す。第1のフィルム層は、典型的には、重合単位の総重量に基づいて、T g が0 未満の単官能性アルキル(メタ)アクリレートモノマーの重合単位を、60、55、50、45、又は40重量%以下含む。

【 0 0 1 2 】

他の実施形態において、第1のフィルム層は、(メタ)アクリルポリマー、ポリビニルアセタール(例えばブチラール)ポリマー、及び存在する場合に架橋剤の重合単位の総重量に基づいて、T g が0 未満の単官能性アルキル(メタ)アクリレートモノマーの重合単位を、10重量%未満含む。例えば、T g が0 未満の単官能性アルキル(メタ)アクリレートモノマーの重合単位の最低濃度は、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、又は9重量%でよい。

【 0 0 1 3 】

第1のフィルム層が無機充填剤及び添加剤などの非重合成分(unpolymerized components: 非重合した成分)を含まない場合、特定の重合単位の重量%は、第1のフィルム層の全組成物中に存在するかかる重合単位の重量%とほぼ同じである。しかしながら、第1のフィルム層の組成物が無機充填剤又は他の非重合性添加剤などの非重合成分を含む場合、第1のフィルム層の全組成物は実質的により少ない重合単位を含んでもよい。概ね、非重合性添加剤の総量は25重量%以下の範囲でよい。したがって、かかる非重合性添加剤を含む第1のフィルム層の場合、特定の重合単位の濃度は、かかる添加剤の総濃度に応じて、5、10、15、20、25重量%程低くなってもよい。例えば、第1のフィルム層が20重量%の無機充填剤を含む場合、低 T g 単官能性アルキル(メタ)アクリレートモノマーの濃度は20%低く、すなわち、少なくとも8重量%、12重量%等でよい。

【 0 0 1 4 】

第1のフィルム層は、概ね、少なくとも1つの（例えば非極性）高T_gモノマーを含み、すなわち、反応してホモポリマーを形成する場合の（メタ）アクリレートモノマーのT_gは0より高い。高T_gモノマーのT_gは、より典型的には、5、10、15、20、25、30、35、又は40より高い。

【0015】

典型的な実施形態において、第1のフィルム層は、例えば、t-ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、s-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、ノルボルニル（メタ）アクリレート、ベンジルメタクリレート、3,3,5トリメチルシクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、及びプロピルメタクリレート又は組み合わせをはじめとする、少なくとも1つの高T_g単官能性アルキル（メタ）アクリレートモノマーを含む。

10

【0016】

いくつかの実施形態において、第1のフィルム層は、重合単位の総重量（すなわち無機充填剤又は他の添加剤は除いて）に基づいて、T_gが40、50、60、70、又は80より高い単官能性アルキル（メタ）アクリレートモノマーの重合単位を、少なくとも1、2、又は3重量%、35又は40重量%以下含む。いくつかの実施形態において、第1のフィルム層は、高T_g単官能性アルキル（メタ）アクリレートモノマーの重合単位を30、25、20、又は10重量%以下含む。更に、いくつかの実施形態において、第1のフィルム層は、高T_g単官能性アルキル（メタ）アクリレートモノマーの重合単位を1.0、0.5、0.1重量%未満含むか、又はそれを含まない。

20

【0017】

他の実施形態において、第1のフィルム層は、（メタ）アクリルポリマー、ポリビニルアセタール（例えばブチラール）ポリマー、及び存在する場合に架橋剤の重合単位の総重量に基づいて、T_gが40より高い単官能性アルキル（メタ）アクリレートモノマーの重合単位を、40重量%より多く含む。例えば、T_gが40より高い単官能性アルキル（メタ）アクリレートモノマーの重合単位の最高濃度は、50、60、70、80、又は90重量%でよい。

30

【0018】

様々なモノマーのホモポリマーのT_gは公知であり、様々なハンドブックに報告されている。また、いくつかの例示的なモノマーのT_gも、2015年12月7日出願の国際出願番号PCT/US第2015/64215号に報告されており、その全容が本明細書に参照により組み込まれる。

【0019】

典型的な実施形態において、第1のフィルム層は、極性モノマーの重合単位を、少なくとも10、15、又は20重量%、かつ65重量%以下、更に含む。かかる極性モノマーは、概ね、ポリビニルアセタール（例えばブチラール）ポリマーの、高T_g及び低T_gアルキル（メタ）アクリレート溶媒モノマーとの相溶化に役立つ。極性モノマーは、典型的にはT_gが0より高いが、T_gは高T_g単官能性アルキル（メタ）アクリレートモノマーより低くてもよい。

40

【0020】

代表的な極性モノマーとしては、例えば、酸官能性モノマー、ヒドロキシル官能性モノマー、窒素含有モノマー、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0021】

いくつかの実施形態において、第1のフィルム層は、酸官能性モノマー（高T_gモノマーの一種）の重合単位を含み、ここで酸官能基は、カルボン酸など、酸そのものであってもよく、又は一部分が、アルカリ金属カルボキシレートなど、その塩であってもよい。有用な酸官能性モノマーとしては、エチレン性不飽和カルボン酸、エチレン性不飽和スルホン

50

酸、エチレン性不飽和ホスホン酸、及びこれらの混合物から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。このような化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸、シトラコン酸、マレイン酸、オレイン酸、 α -カルボキシエチル(メタ)アクリレート、2-スルホエチルメタクリレート、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルホスホン酸及びこれらの混合物から選択されるものが挙げられる。

【0022】

いくつかの実施形態において、第1のフィルム層は、アクリル酸などの酸官能性モノマーの重合単位を、0.5から、20又は25重量%以下含む。いくつかの実施形態において、第1のフィルム層の組成物は、酸官能性モノマーの重合単位を、少なくとも1、2、3、4、又は5重量%含む。他の実施形態において、第1のフィルム層の組成物は、酸官能性モノマーの重合単位を、1.0、0.5、0.1重量%未満含むか、又はそれを含まない。

10

【0023】

いくつかの実施形態において、第1のフィルム層は非酸官能性極性モノマーを含む。

【0024】

非酸官能性極性モノマーの1つの分類としては、窒素含有モノマーが挙げられる。代表例としては、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、アクリルアミド、モノ-又はN-アルキル置換アクリルアミド、 t -ブチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリルアミド、及びN-オクチルアクリルアミドが挙げられる。いくつかの実施形態において、第1のフィルム層は、窒素含有モノマーの重合単位を、少なくとも0.5、1、2、3、4、又は5重量%、かつ典型的には25又は30重量%以下含む。他の実施形態において、第1のフィルム層は、窒素含有モノマーの重合単位を、1.0、0.5、0.1重量%未満含むか、又はそれを含まない。

20

【0025】

非酸官能性極性モノマーの別の分類としては、アルコキシ官能性(メタ)アクリレートモノマーが挙げられる。代表例、2-(2-エトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(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-(メトキシエトキシ)エチル、2-メトキシエチルメタクリレート、及びポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート。

30

【0026】

いくつかの実施形態において、第1のフィルム層は、アルコキシ官能性(メタ)アクリレートモノマーの重合単位を、少なくとも0.5、1、2、3、4、又は5重量%、かつ典型的には30又は35重量%以下含む。他の実施形態において、第1のフィルム層は、アルコキシ官能性(メタ)アクリレートモノマーの重合単位を、1.0、0.5、0.1重量%未満含むか、又はそれを含まない。

【0027】

好ましい極性モノマーとしては、アクリル酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアクリルアミド、及びN-ビニルピロリジノンが挙げられる。第1のフィルム層は、概ね、極性モノマーの重合単位を、少なくとも10、15、又は20重量%、かつ典型的には65、60、55、50、又は45重量%以下の量で含む。

40

【0028】

第1のフィルム層は、任意に、ビニルエステル(例えば、ビニルアセテート及びビニルプロピオネート)、スチレン、置換スチレン(例えば、 α -メチルスチレン)、ビニルハライド、及びこれらの混合物をはじめとする、ビニルモノマーを含んでもよい。本明細書で使用する時、ビニルモノマーに極性モノマーは含まれない。いくつかの実施形態において、第1のフィルム層は、ビニルモノマーの重合単位を、少なくとも0.5、1、2、3、4、又は5重量%、かつ典型的には10重量%以下含む。他の実施形態において、第1のフィルム層は、ビニルモノマーの重合単位を、1.0、0.5、0.1重量%未満含むか、又はそれを含まない。

50

【 0 0 2 9 】

いくつかの好ましい実施形態において、(メタ)アクリルポリマーの重合単位は脂肪族基を有し、芳香族部分を欠いている。

【 0 0 3 0 】

典型的な実施形態において、(例えば溶媒の)モノマーを重合させ、ランダム(メタ)アクリルポリマーコポリマーを形成する。

【 0 0 3 1 】

本発明に用いるポリビニルアセタールポリマーは、例えば、ポリビニルアルコールをアルデヒドと反応させることによって得られ、当該技術分野において公知であり、先に引用した2015年12月7日出願の国際出願番号PCT/US第2015/64215号に、
より詳細に記載のとおりである。ポリビニルアセタールポリマーは、典型的にはランダムコポリマーである。しかしながら、ブロックコポリマー及びテーパーブロックコポリマーにより、ランダムコポリマーと同様の利点を得ることができる。

10

【 0 0 3 2 】

ポリビニルアセタール(例えばブチラール)の含有量は、典型的にはポリビニルアセタール(例えばブチラール)ポリマーの65重量%~90重量%の範囲である。いくつかの実施形態において、ポリビニルアセタール(例えばブチラール)の含有量は、約70又は75重量%から、80又は85重量%以下の範囲である。ポリビニルアルコールの含有量は、典型的にはポリビニルアセタール(例えばブチラール)ポリマーの約10~30重量%の範囲である。いくつかの実施形態において、ポリビニルアセタール(例えばブチラール)ポリマーのポリビニルアルコールの含有量は、約15~25重量%の範囲である。ポリビニルアセタール(例えばブチラール)ポリマーのポリビニルアセテートの含有量は、0であっても、ポリビニルアセタール(例えばブチラール)ポリマーの1~8重量%の範囲であってもよい。いくつかの実施形態において、ポリビニルアセテートの含有量は、約1~5重量%の範囲である。

20

【 0 0 3 3 】

いくつかの実施形態において、アルデヒドのアルキル残基は、1~7個の炭素原子を含む。他の実施形態において、アルデヒドのアルキル残基は、ブチルアルデヒド($R_1 = 3$)、ヘキシルアルデヒド($R_1 = 5$)、 n -オクチルアルデヒド($R_1 = 7$)の場合など、3~7個の炭素原子を含む。これらのうち、ブタナールとしても知られるブチルアルデヒドが、最も一般的に用いられる。ポリビニルブチラール(「PVB」)ポリマーは、クラレから商品名「Mowital(商標)」で、また、Solutiaから商品名「Butvar(商標)」で市販されている。

30

【 0 0 3 4 】

いくつかの実施形態において、ポリビニルアセタール(例えばブチラール)ポリマーの T_g は、約60 から、約75 又は80 以下の範囲である。いくつかの実施形態において、ポリビニルアセタール(例えばブチラール)ポリマーの T_g は、少なくとも65 又は70 である。 n -オクチルアルデヒドなどの他のアルデヒドをポリビニルアセタールポリマーの調製に使用する場合、 T_g は、65 又は60 未満であってもよい。ポリビニルアセタールポリマーの T_g は、典型的には少なくとも35、40、又は45 である。ポリビニルアセタールポリマーの T_g が60 未満の場合、ポリビニルブチラールポリマーを用いるものと比較して、より高濃度の高 T_g モノマーを第1のフィルム層の組成物に用いてもよい。アセトアルデヒドなどの他のアルデヒドをポリビニルアセタールポリマーの調製に使用する場合、 T_g は75 又は80 より高くてもよい。ポリビニルアセタールポリマーの T_g が70 より高い場合、ポリビニルブチラールポリマーを用いるものと比較して、より高濃度の低 T_g モノマーを第1のフィルム層の組成物に用いてもよい。

40

【 0 0 3 5 】

いくつかの実施形態において、ポリビニルアセタール(例えばPVB)ポリマーの平均分子量(M_w)は、典型的には、少なくとも10,000 g/mol又は15,000 g/mol、かつ150,000 g/mol又は100,000 g/mol以下である。いくつかの好

50

ましい実施形態において、ポリアセタール（例えばPVB）ポリマーの平均分子量（Mw）は、少なくとも20,000g/mol、25,000、30,000、35,000g/mol、かつ典型的には75,000g/mol以下である。

【0036】

いくつかの実施形態において、第1のフィルム層は、（メタ）アクリルポリマー、ポリビニルアセタール（例えばブチラール）ポリマー、及び存在する場合に架橋剤の重合単位の総重量に基づいて、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアセタールポリマーを5～30重量%含む。いくつかの実施形態において、第1のフィルム層は、ポリビニルアセタール（例えばPVB）ポリマーを、少なくとも10、11、12、13、14、又は15重量%含む。いくつかの実施形態において、第1のフィルム層は、ポリビニルアセタール（例えばPVB）ポリマーを、25又は20重量%以下含む。第1のフィルム層が、平均分子量（Mw）が50,000g/mol未満のポリビニルアセタール（例えばPVB）ポリマーを含む場合、第1のフィルム層は、35又は40重量%など、より高濃度のポリビニルアセタール（例えばPVB）ポリマーを含んでもよい。したがって、フィルム及び組成物は、微量のポリビニルアセタール（例えばPVB）樹脂を、多量（major amount）の（メタ）アクリルポリマーとの組み合わせで含む。（メタ）アクリルポリマーの量は、典型的には、フィルムの少なくとも50、55、60、65、70、75、80、85、90、又は95重量%である。

10

【0037】

他の実施形態において、第1のフィルム層は、（メタ）アクリルポリマー、ポリビニルアセタール（例えばブチラール）ポリマー、及び存在する場合に架橋剤の重合単位の総重量に基づいて、ポリビニルアセタール（例えばブチラール）ポリマーを5重量%未満含む。例えば、ポリビニルアセタール（例えばブチラール）ポリマーの最低濃度は、0.5、1、1.5、2、1.5、3、3.5、4、又は4.5重量%であってよい。

20

【0038】

いくつかの実施形態において、第1のフィルム層は重合架橋剤単位（polymerized cross linker unit：重合した架橋剤単位）を含む。いくつかの実施形態において、架橋剤は、（メタ）アクリレート、ビニル、及びアルケニル（例えばC₃～C₂₀のオレフィン基）から選択される官能基を含む架橋剤、並びに塩素化トリアジン架橋性化合物の場合など、（メタ）アクリルポリマーの重合単位の架橋能を有する多官能性架橋剤である。

30

【0039】

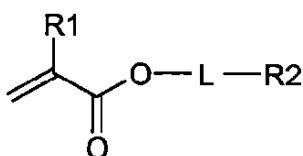
有用な（例えば脂肪族）多官能性（メタ）アクリレートの例としては、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール）ジ（メタ）アクリレート、ポリブタジエンジ（メタ）アクリレート、ポリウレタンジ（メタ）アクリレート、及びプロポキシ化グリセリントリ（メタ）アクリレート、並びにこれらの混合物など、ジ（メタ）アクリレート、トリ（メタ）アクリレート、及びテトラ（メタ）アクリレートが挙げられるが、これらに特に限定されない。

【0040】

1つの実施形態において、架橋性モノマーは（メタ）アクリレート基及びオレフィン基を含む。オレフィン基は少なくとも1個の炭化水素不飽和を含む。架橋性モノマーは、式

40

【化2】



[式中、R1はH又はCH₃であり、
Lは任意による連結基であり、及び

50

R²は、オレフィン基であり、任意に置換オレフィン基である。]
を有し得る。

【 0 0 4 1 】

ジヒドロシクロペンタジエニルアクリレートは、この分類の架橋性モノマーの一例である。
C₆ ~ C₂₀ オレフィンを含むこのタイプの他の架橋性モノマーが、国際公開第 2 0 1
4 / 1 7 2 1 8 5 号に記載されている。

【 0 0 4 2 】

他の実施形態において、架橋性モノマーは、アリル、メタリル、又はこれらの組み合わせ
から選択される少なくとも 2 つの末端基を含む。アリル基は、構造式 H₂C = CH - CH
2 - を有する。これは、ビニル基 (- CH = CH₂) に付加したメチレン架橋 (- CH₂
-) からなる。同様に、メタリル基は、構造式 H₂C = C (CH₃) - CH₂ - を有する
置換基である。用語の (メタ) アリルには、アリル基及びメタリル基の両方が含まれる。
このタイプの架橋性モノマーは、国際公開第 2 0 1 5 / 1 5 7 3 5 0 号に記載されている。

10

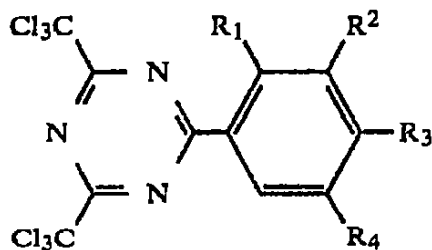
【 0 0 4 3 】

いくつかの実施形態において、第 1 のフィルム層は、1, 3 - ジビニルテトラメチルジシ
ロキサンの場合など、ビニル基を含む多官能性架橋剤を、含んでもよい。

【 0 0 4 4 】

トリアジン架橋性化合物は、以下の式

【 化 3 】



20

[式中、このトリアジン架橋剤の R₁、R₂、R₃ 及び R₄ は独立して、水素又はアルコ
キシ基であり、R₁、R₂、R₃ 及び R₄ のうちの 1 ~ 3 個は水素である。] を有し得る
。アルコキシ基は、典型的には、12 個以下の炭素原子を有する。好ましい実施形態にお
いて、アルコキシ基は独立してメトキシ又はエトキシである。1 つの代表的な種は、2,
4, - ビス (トリクロロメチル) - 6 - (3, 4 - ビス (メトキシ) フェニル) - トリア
ジンである。このようなトリアジン架橋性化合物は、米国特許第 4, 3 3 0, 5 9 0 号に
更に記載されている。

30

【 0 0 4 5 】

他の実施形態において、架橋剤は、(メタ) アクリルポリマー (例えば H E A) のアルコ
キシ基又はポリビニルアセタール (P V B) のポリビニルアルコール基の架橋能を有する
イソシアネート基などのヒドロキシル反応性基を含む。有用な (例えば脂肪族) 多官能性
イソシアネート架橋剤の例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイ
ソシアネート、並びにこれらの誘導体及びプレポリマーが挙げられる。

40

【 0 0 4 6 】

架橋剤の 2 つ以上の様々な組み合わせが用いられてもよい。

【 0 0 4 7 】

存在する場合、架橋剤は、典型的には、(メタ) アクリレートポリマー、ポリビニルアセ
タール (例えばブチラール) ポリマー、及び架橋剤の重合単位の総重量に基づいて少なく
とも 0.5、1.0、1.5、又は 2 重量% の量で、5 又は 10 重量% 以下の範囲にて存
在する。したがって、第 1 のフィルム層は、かかる量の重合架橋剤単位を含む。いくつか
の実施形態において、多官能性 (メタ) アクリレート架橋剤は、1 重量% 未満の量で存在
する。

50

【 0 0 4 8 】

他の実施形態において、第 1 のフィルム層は、(メタ)アクリルポリマー、ポリビニルアセタール(例えばブチラール)ポリマー、及び存在する場合に架橋剤の重合単位の総重量に基づいて、重合架橋剤単位を 1 0 重量%より多く含む。例えば、重合架橋剤単位の最高濃度は、5 0、5 5、6 0、6 5、7 0、7 5、又は 8 0 重量%以下の範囲でよい。

【 0 0 4 9 】

第 1 のフィルム層は、様々な技法によって重合させることができるが、好ましくは、電子ビーム、ガンマ線、特に紫外線を使用したプロセスをはじめとする、無溶媒放射線重合によって重合させる。この(例えば紫外線の)実施形態では、一般にメタクリレートモノマーはほとんど又は全く用いられない。したがって、第 1 のフィルム層は、メタクリレート基を有するモノマーの重合単位を、含まないか(comprises zero)、又は 1 0、9、8、7、6、5、4、3、2、又は 1 重量%以下含む。本明細書に記載される第 1 のフィルム層を調製する 1 つの方法は、(メタ)アクリルポリマーの未重合の溶媒モノマーにポリビニルアセタール(例えば P V B)ポリマーのポリマーを溶解し、十分な粘度のコーティング可能な組成物を形成すること、を含む。

10

【 0 0 5 0 】

別の方法は、溶媒モノマーを部分的に重合させることで、溶質(メタ)アクリルポリマーが未重合の溶媒モノマーに溶解されて含まれるシロップ組成物を作製すること、を含む。

【 0 0 5 1 】

ポリビニルアセタール(例えば P V B)ポリマーは、(メタ)アクリルポリマーのモノマーの部分的な重合の前に添加しても、及び/又はその後に添加してもよい。この実施形態において、コーティング可能な組成物は、部分的に重合した(例えばアルキル(メタ)アクリレート)溶媒モノマー及びポリビニルアセタール(例えば P V B)ポリマーのポリマーを含む。次に、このコーティング可能な組成物を好適な基材上にコーティングし、更に重合させる。

20

【 0 0 5 2 】

コーティング可能な組成物の粘度は、典型的には 2 5 で少なくとも 1, 0 0 0 又は 2, 0 0 0 c p s であり、1 0 0, 0 0 0 c p s 以下の範囲である。いくつかの実施形態において、粘度は、7 5, 0 0 0、5 0, 0 0 0、又は 2 5, 0 0 0 c p s 以下である。コーティング可能な組成物を、剥離ライナーなどの好適な基材にコーティングし、放射線曝露によって重合させる。

30

【 0 0 5 3 】

本方法は、プレポリマー化した(メタ)アクリルポリマーとポリビニルアセタール(例えば P V B)ポリマーとの溶媒ブレンドによって用いられ得るものと比べて、より高い分子量の(メタ)アクリルポリマーを形成することができる。より高い分子量の(メタ)アクリルポリマーによって鎖の絡み合い量が増加し、ひいては凝集力が増加し得る。また、架橋間の距離も高分子(メタ)アクリルポリマーでは大きくなり得るため、これが隣接する(例えばフィルム)層の表面上のウェットアウトを増加させる。

【 0 0 5 4 】

第 1 のフィルム層の組成物の分子量は、架橋剤を含めることによって、更になお高めることができる。

40

【 0 0 5 5 】

高分子量(メタ)アクリルポリマー及び第 1 のフィルム層のゲル含有量は、テトラヒドロフラン(T H F)を用いる例に記載されるゲル含有量試験法に従い測定し、典型的には少なくとも 2 0、2 5、3 0、3 5、又は 4 0 %である。いくつかの実施形態において、ゲル含有量は、少なくとも 4 5、5 0、5 5、6 0、6 5、7 0、7 5、8 0、8 5、9 0、又は 9 5 %である。ゲル含有量は、典型的には 1 0 0 %、9 9 %、又は 9 8 %未満である。(メタ)アクリルポリマーは、ゲル含有量が高い場合、典型的には熱可塑性ではない。

【 0 0 5 6 】

重合は、好ましくは、溶媒モノマー及びポリビニル(例えば P V B)アセタールの官能基

50

と非反応性の、エチルアセテート、トルエン及びテトラヒドロフランなどの非重合性有機溶媒の不在で実施される。溶媒は、ポリマー鎖中の様々なモノマーの組み込み率に影響を及ぼし、ポリマーが溶液からゲル化又は沈殿するため、概して分子量の低下につながる。したがって、第1のフィルム層の組成物は、非重合性有機溶媒を含まなくてもよい。

【0057】

有用な光開始剤としては、ベンゾインエーテル[ベンゾインメチルエーテル及びベンゾインイソプロピルエーテルなど]、置換アセトフェノン[商品名IRGACURE 651又はESACURE KB-1光開始剤(Sartomer Co. (West Chester, PA))で入手可能な2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン光開始剤及びジメチルヒドロキシアセトフェノンなど]、置換-ケトール[2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノンなど]、芳香族スルホニルクロライド[2-ナフタレン-スルホニルクロライドなど]、光活性オキシム[1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(O-エトキシ-カルボニル)オキシムなど]、モノ-又はビス-アクリルホスフィンオキサイド[IRGANOX 819若しくはLUCIRIN TPOなど]が挙げられる。

【0058】

好ましい光開始剤は、ノリッシュI開裂を起こして、アクリル二重結合への付加により開始可能なフリーラジカルを生成する、光活性化化合物である。光開始剤を、コーティング用の混合物に、ポリマー(例えばシロップ)の形成後に添加することができ、すなわち、光開始剤を添加することができる。かかる重合性光開始剤は、例えば米国特許第5,902,836号及び同第5,506,279号(Gaddamら)に記載されている。

【0059】

かかる光開始剤は、典型的には0.1~1.0重量%の量で存在する。光開始剤の吸光係数が低い場合、比較的厚いコーティングを達成することができる。

【0060】

第1のフィルム層の組成物を、従来のコーティング技法を用いて(例えば構造化されていない)剥離ライナー上にコーティングすることができる。例えば、これらのフィルム組成物は、ローラーコーティング、フローコーティング、ディップコーティング、スピンコーティング、スプレーコーティング、ナイフコーティング、及びダイコーティングなどの方法により適用できる。コーティングの厚さは、変更することができる。フィルム組成物は、続くコーティングに望ましい任意の濃度であってよいが、典型的には、ポリビニルアセタールポリマー固形分が、(メタ)アクリル溶媒モノマー中、5から、30、35、又は40重量%である。所望の濃度を、コーティング可能な組成物の更なる希釈によって達成することができる。コーティングの厚さは、(例えば放射線)硬化した第1のフィルム層の所望の厚さに応じて変更することができる。

【0061】

コーティングされた剥離ライナーを第2の層と接触させた後、硬化させてもよい。あるいは、第1のフィルム層を硬化させた後、第2の層が第1の層に近接して配置されてもよい。

【0062】

第1のフィルム層の、組成物及び光開始剤に、UVAの極大が280~425nmの範囲の活性化紫外線(activating UV radiation)により照射し、モノマー成分を重合させてもよい。紫外線源は、様々なタイプであってよい。ブラックライトなどの低強度光源により、概して、0.1又は0.5mW/cm²(ミリワット/平方センチメートル)から、10mW/cm²の範囲の強度が得られる(米国国立標準技術研究所(United States National Institute of Standards and Technology)により承認された、例えば、UVIMAP UM365L-S線量計(Electronic Instrumentation & Technology, Inc. (Sterling, VA)製)により測定)。高強度光源により、概して、10、15若しくは20mW/cm²より高く、450mW/cm²以下の範囲の強度、又はそれ以上が得られる。いくつかの実施形態において、高強度光源により、500、600、700、800、900、又は1000mW/cm²以下の強度が得られる。モノマー成分を重合させる紫外線(UV light)は、発光ダイオー

ド (L E D)、ブラックライト、中圧水銀ランプなど、又はこれらの組み合わせなどの、様々な光源によって得ることができる。また、モノマー成分を、Fusion UV Systems Inc. から入手可能な高強度光源によって重合させることもできる。重合及び硬化のための紫外線曝露時間は、使用する光源の強度に応じて変更することができる。例えば、低強度光源による完全硬化は、約 30 ~ 300 秒の範囲の曝露時間によって成し遂げることができ、他方、高強度光源による完全硬化は、約 5 ~ 20 秒の範囲の、より短い曝露時間によって成し遂げることができる。高強度光源による部分的な硬化は、典型的には約 2 から、約 5 又は 10 秒の範囲の曝露時間によって成し遂げることができる。

【 0 0 6 3 】

いくつかの実施形態において、第 1 のフィルム層は透明であり、可視光透過率が少なくとも 90 パーセント (%) である。いくつかの実施形態において、第 1 のフィルム層は、(メタ) アクリレートポリマー、ポリビニルアセタール (例えばブチラール) の組成物、及び存在する場合に架橋剤と同様に、透明であり、可視光透過率が少なくとも 90、91、92、93、94、又は 95 % である (同時出願の米国特許出願番号第 15 / 175458 号に記載されている試験方法に従って測定)。いくつかの実施形態において、透明度は少なくとも 90、91、92、93、94、又は 95 % である。透過率及び透明度は、典型的には 100 % 未満である。いくつかの実施形態において、ヘイズは 15 % 又は 10 % 未満である。いくつかの実施形態において、ヘイズは、9、8、7、6、5、4、3、又は 2 % 未満である。ヘイズは少なくとも 0.5 % でよい。

【 0 0 6 4 】

第 1 のフィルム層は、透明である場合、フィルム内の任意の層 (バッキング、カバーフィルム、又は中間層 (すなわち、最外層間の層) など) に用いることができる。他の実施形態において、第 1 のフィルム層は、不透明 (例えば白色) 又は反射性であり、典型的にはバッキング又は中間層として用いられる。

【 0 0 6 5 】

フィルム (例えば第 1 又は第 2 のフィルム層) は、任意に、1 種以上の従来の添加剤を含有してもよい。添加剤としては、例えば、酸化防止剤、安定剤、紫外線吸収剤、潤滑剤、加工助剤、静電気防止剤、着色剤、耐衝撃助剤、充填剤、艶消剤、難燃剤 (例えばホウ酸亜鉛) などが挙げられる。充填剤又は顔料のいくつかの例としては、酸化亜鉛、二酸化チタン、シリカ、カーボンブラック、炭酸カルシウム、三酸化アンチモン、金属粉末、雲母、黒鉛、タルク、セラミックマイクロスフェアなどの無機酸化物材料、ガラス若しくはポリマーのビーズ若しくは泡沫、繊維、デンプンなどが挙げられる。

【 0 0 6 6 】

存在する場合、添加剤の量は、少なくとも 0.1、0.2、0.3、0.4、又は 0.5 重量 % でよい。いくつかの実施形態において、添加剤の量は、第 1 のフィルム層の全組成物の、25、20、15、10、又は 5 重量 % 以下である。他の実施形態において、添加剤の濃度は、第 1 のフィルム層の全組成物の、40、45、50、55、又は約 65 重量 % 以下の範囲でよい。

【 0 0 6 7 】

いくつかの実施形態において、第 1 のフィルム層は、可塑剤、粘着付与剤及びこれらの組み合わせを含まない。他の実施形態において、第 1 のフィルム層の組成物は、可塑剤、粘着付与剤及びこれらの組み合わせを、第 1 のフィルム層の全組成物の、5、4、3、2、又は 1 重量 % 以下の量で含む。引張強さの観点から、大量 (large amount) の粘着付与剤又は可塑剤を添加しないことが好ましい。

【 0 0 6 8 】

いくつかの実施形態において、第 1 のフィルム層の組成物はヒュームドシリカを含む。(例えばヒュームド) シリカの濃度は、変更することができる。いくつかの実施形態において、第 1 のフィルム層の組成物は、(例えばヒュームド) シリカを、少なくとも 0.5 又は 1.0 重量 % 含む。

【 0 0 6 9 】

10

20

30

40

50

第1のフィルム層は、様々な技法を使用して特徴付けできる。コポリマーのT_gは、構成モノマーのT_g及びそれらの重量%に基づきフォックス方程式(Fox equation)を使用して推定することができるが、フォックス方程式は、非相溶性などの効果の相互作用を考慮に入れないため、T_gが計算したT_gから外れる場合がある。第1のフィルム層のT_gとは、先に引用した2015年12月7日出願の国際出願番号PCT/US第2015/64215号に記載されている試験方法に従って、示差走査熱量測定(DSC)によって測定したT_g中点値を指す。フィルム及び(例えば放射線)硬化した組成物が、T_gが150より高いモノマーを含む場合、DSC試験温度の上限を、T_gが最高のモノマーのT_gより高くなるよう選定する。DSCによって測定したT_g中点値は、動的機械分析(DMA)によって10Hzの周波数及び3 / 分の速度で測定したピーク温度T_gよりも10~12 低い。したがって、DSCにより測定した60 のT_gは、この直前に記載したとおり、DMAにより測定した70~72 と等価である。

10

【0070】

第1のフィルム層のT_gは、概して、少なくとも20、25、又は30 であり、55、56、57、58、59、又は60 以下の範囲である。いくつかの実施形態において、第1のフィルム層のT_gは、少なくとも31、32、33、34、又は35 である。他の実施形態において、第1のフィルム層のT_gは、少なくとも36、37、38、39、又は40 である。更に他の実施形態において、第1のフィルム層のT_gは、少なくとも41、42、43、44、又は45 である。いくつかの実施形態において、第1のフィルム層又はその組成物は、DSCで測定し、単一のT_gを示す。したがって、(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物は、単一のT_gを示すことができる。したがって、重合した(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物のみのもの、又は架橋剤との組み合わせは、単一のT_gを示すことができる。

20

【0071】

単一のT_gは、単一の(例えば連続的な)相形態の1つの指標である。したがって、フィルムは、重合した(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物のみのもの、又は架橋剤との組み合わせと同様に、単一の(例えば連続的な)相として特徴付けできる。あるいは、フィルム又は(例えば放射線)硬化した組成物を、同時出願の米国特許出願番号第15/175458号に記載されている試験方法に従って、透過型電子顕微鏡により試験してもよい。単一の(例えば連続的な)相形態は、低いヘイズで高い透過率のフィルムに好ましい。

30

【0072】

他の実施形態において、フィルムは、重合した(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物のみのもの、又は架橋剤との組み合わせと同様に、(メタ)アクリルポリマーの連続相中にポリビニルアセタール(例えばブチラール)の分散した相を有するものとして特徴付けできる。平均分散径(average dispersion size)は、TEMを用い、分散した相の無作為選択された粒子(例えば100個の粒子)の直径を平均することにより計算することができる。平均分散径は、0.1~10ミクロンの範囲でよい。いくつかの実施形態において、平均分散径は、0.5、0.3、0.4、0.3、0.1ミクロン未満である。また、0.1ミクロン未満の平均分散径により、低いヘイズで高い透過率のフィルムを得ることもできる。

40

【0073】

第1のフィルム層は、先に引用した2015年12月7日出願の国際出願番号PCT/US第2015/64215号に記載されている試験方法に従って、引張及び伸びにより特徴付けできる。いくつかの実施形態において、引張強さは、少なくとも10、11、12、13、14、又は15MPaであり、典型的には50、45、40、又は35MPa以下である。破断点伸びは、2、3、4、又は5%から、約150%、200%、又は300%及びそれ以上の範囲でよい。いくつかの実施形態において、破断点伸びは、少なくとも50、100、150、又は175%であり、かつ225、250、275、又は300%以下の範囲でよい。

50

【 0 0 7 4 】

第 1 のフィルム層は、室温（ 2 5 ）で、好ましくは（ 1 2 0 ° F ） 5 0 以下の範囲の（例えば、保存又は配送）温度で、触れても非粘着性であることが好ましい。いくつかの実施形態において、第 1 のフィルム層は、ガラスに対して低レベルの接着を呈し得る。例えば、 1 8 0 ° 剥離値は、 1 2 インチ / 分の剥離速度で、約 2 o z / インチ以下でよい。

【 0 0 7 5 】

フィルムは、第 1 のフィルム層に近接する第 2 の層を更に含む。第 2 の層は第 1 のフィルム層と接していてもよく、又はプライマー若しくは接着促進処理が（例えばベースの）第 1 のフィルム層と第 2 の層（例えばバックング、トップコート、カバーフィルム）との間に配置されてもよい。更に別の実施形態において、接着剤は、第 1 のフィルム層と第 2 の層との間に配置されてもよい。いくつかの典型的な実施形態において、第 2 の層は連続的であり、構造化されていない。別の実施形態において、第 2 の層は、連続的、又は非連続的なグラフィックである。フィルムは、第 2 の層を複数含んでもよい。

10

【 0 0 7 6 】

好適なプライマーの例としては、米国特許第 5 , 6 7 7 , 3 7 6 号、同第 5 , 6 2 3 , 0 1 0 号に開示されている塩素化ポリオレフィン、ポリアミド、及び変性ポリマー、並びに国際公開第 9 8 / 1 5 6 0 1 号及び同第 9 9 / 0 3 9 0 7 号に開示されているもの、並びに他の変性アクリルポリマーが挙げられる。また、第 1 のフィルム層及び / 又はバックングを、接着促進処理（空気若しくは窒素コロナ処理、プラズマ、火炎、又は化学線）に供してもよい。

20

【 0 0 7 7 】

第 2 の層は、第 1 のフィルム層と異なる。第 2 の層は、透明である場合、グラフィック物品内の任意の層（バックング又はカバーフィルムなど）として用いることができる。第 2 のフィルム層は、不透明（例えば白色）又は反射性である場合、典型的にはバックング又は中間層として用いられる。

【 0 0 7 8 】

いくつかの実施形態において、第 2 の層は、前形成された（例えば押出された）フィルムである。他の実施形態において、第 2 の層は、溶媒系コーティング又は水系コーティングの組成物を乾燥すること、及び任意に硬化させることから形成される。

【 0 0 7 9 】

いくつかの実施形態において、第 2 の層は、（メタ）アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物も含む。この実施形態において、第 2 の層の T g は、 3 0 以上である。正確には、T g は、少なくとも 3 0 、又は 3 5 以上である。

30

【 0 0 8 0 】

第 1 のフィルム層及び第 2 の（例えばフィルム）層は、両方が（メタ）アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物を含む場合、その組成物は同一ではない。例えば、組成物は、色が異なっても、不透明度が異なっても、特定のモノマーの重合単位の濃度が異なってもよい。

【 0 0 8 1 】

いくつかの実施形態において、第 2 の層は、T g が典型的に少なくとも 3 0 の、硬化した（例えば（メタ）アクリル組成物を含む。いくつかの実施形態において、第 2 の（例えばフィルム）層のガラス転移温度（T g ）は、第 1 のフィルム層より高い。いくつかの実施形態において、第 2 の（例えばフィルム）層の T g は、 4 0 、 4 5 、 5 0 、 5 5 、又は 6 0 より高い。いくつかの実施形態において、第 2 の層を、ハードコートとして特徴付けできる。

40

【 0 0 8 2 】

いくつかの実施形態において、第 2 の層は、（例えばフリーラジカル）重合性組成物を含み、それには（メタ）アクリルポリマーが含まれ、ポリビニルアセタールポリマーが含まれない。

【 0 0 8 3 】

50

第2の層の(メタ)アクリルポリマー組成物は、(例えばハードコート)組成物をコーティングしたらずちに光硬化させることができる1種以上の多官能性フリーラジカル重合性モノマー及び/又はオリゴマーの、重合単位を、少なくとも50重量%、60重量%、70重量%、80重量%、又は90重量%含んでもよい。有用なマルチ-(メタ)アクリレートモノマー及びオリゴマーとしては、

(a)ジ(メタ)アクリレート[1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールモノアクリレートモノメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、アルコキシル化脂肪族ジアクリレート、アルコキシル化シクロヘキサンジメタノールジアクリレート、アルコキシル化ヘキサンジオールジアクリレート、アルコキシル化ネオペンチルグリコールジアクリレート、カプロラクトン変性ネオペンチルグリコールヒドロキシピバレートジアクリレート、カプロラクトン変性ネオペンチルグリコールヒドロキシピバレートジアクリレート、シクロヘキサンジメタノールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、エトキシル化ビスフェノールAジアクリレート、ヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、プロボキシル化ネオペンチルグリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールアクリレートなど]、

(b)トリ(メタ)アクリレート[グリセロールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシル化トリアクリレート(例えば、エトキシル化トリメチロールプロパントリアクリレート)、プロボキシル化トリアクリレート(例えば、プロボキシル化グリセリルトリアクリレート、プロボキシル化トリメチロールプロパントリアクリレート)、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレートなど]、並びに

(c)より多官能性の(メタ)アクリレート[ジトリメチロールプロパントトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、エトキシル化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、及びカプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなど]が挙げられる。

【0084】

また、オリゴマー(メタ)アクリレート[例えば、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、及びエポキシアクリレートなど]も用いることができる。

【0085】

いくつかの実施形態において、第2の層の重合性組成物は、ポリ(メタ)アクリレート及びポリウレタン材料の両方を含み、これを「ウレタンアクリレート」と呼ぶ場合がある。

【0086】

様々な(メタ)アクリレートモノマー及びオリゴマーが、例えば、Sartomer Company (Exton, Pennsylvania)、UCB Chemicals Corporation (Smyrna, Georgia)、及びAldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin)などの供給業者から入手可能である。

【0087】

いくつかの実施形態において、第2の層は、シリコン基又はフッ素化基を含む、少なくとも1つのモノマー、オリゴマー、又はポリマーの、重合単位を含む。かかるものにより、概してコーティング組成物の表面エネルギーが低下し、したがって、低表面エネルギー基として特徴付けできる。

【0088】

シリコン基又はフッ素化基を含む材料の量は、概して比較的少なく、したがって、かかる材料を、低表面エネルギー添加剤として特徴付けできる。

【0089】

10

20

30

40

50

第2の層は、1種以上の低表面エネルギー添加剤の固形分を、典型的には少なくとも0.05重量%、好ましくは少なくとも0.10重量%含む。低表面エネルギー添加剤の総量は、10重量%以下の固形分の範囲でよい。いくつかの実施形態において、低表面エネルギー添加剤の量は、1重量%以下、2重量%以下、3重量%以下、4重量%以下、又は5重量%以下の固形分の範囲でよい。

【0090】

ペルフルオロアルキル基及びペルフルオロポリエーテル基をはじめとする、様々なフッ素化低表面エネルギー基が知られている。

【0091】

フッ素化基、特にペルフルオロポリエーテル基は、撥インク性 (ink repellency) を兼ね備えるのに好都合な場合がある。

10

【0092】

硬化した表面層及びコーティング済み物品は、ペン (商品名「Sharpie」で市販) からのインクが玉状化して分離性の液滴になる際、「撥インク性」を呈し、Kimberly Clark Corporation (Roswell, GA) から商品名「SURPASS FACIAL TISSUE」で入手可能なティッシュなどの、ティッシュ又は紙タオルで露出面を拭くことにより容易に除去することができる。

【0093】

本明細書で記載される硬化したコーティングを含む表面は、好ましくは、少なくとも70度の、水に対する高い前進接触角を呈する。より好ましくは、水に対する前進接触角は、少なくとも80度、より好ましくは少なくとも90度である。フッ素化添加剤及びシリコーン添加剤を含む硬化したコーティング組成物 (例えばTEGO (登録商標) Rad 2100) は、典型的には、水に対する高い前進接触角を呈する。

20

【0094】

本明細書で記載される硬化したコーティングを含む表面は、好ましくは、ヘキサデカンに対する後退接触角が少なくとも40度、45度、又は50度であり、典型的には60度以下である。

【0095】

ペルフルオロポリエーテル基 R_f は、直鎖状、分枝状、環状、又はそれらの組み合わせでよく、飽和でも不飽和でよい。ペルフルオロポリエーテルは、少なくとも2個の鎖状に連結した酸素ヘテロ原子を有する。例示的なペルフルオロポリエーテルとしては、 $-(C_pF_{2p})-$ 、 $-(C_pF_{2p}O)-$ 、 $-(CF(Z))-$ 、 $-(CF(Z)O)-$ 、 $-(CF(Z)C_pF_{2p}O)-$ 、 $-(C_pF_{2p}CF(Z)O)-$ 、 $-(CF_2CF(Z)O)-$ 、又はそれらの組み合わせの群から選択されるペルフルオロ繰り返し単位を有するものが挙げられるが、これらに限定されない。これらの繰り返し単位では、 p は、典型的には、1~10の整数である。いくつかの実施形態において、 p は1~8、1~6、1~4又は1~3の整数である。基 Z は、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロエーテル基、ペルフルオロポリエーテル基又はペルフルオロアルコキシ基であり、それらの全ては、直鎖状、分枝状、又は環状でよい。 Z 基は、典型的には、12個以下の炭素原子、10個以下の炭素原子、9個以下の炭素原子、4個以下の炭素原子、3個以下の炭素原子、2個以下の炭素原子、又は1個以下の炭素原子を有する。いくつかの実施形態において、 Z 基は、4個以下、3個以下、2個以下、1個以下の酸素原子を有し得、又は酸素原子なしであってもよい。これらのペルフルオロポリエーテル構造式において、異なる繰り返し単位は、鎖に沿って無秩序に分布し得る。

30

40

【0096】

R_f は、一価であっても、二価であってもよい。 R_f が一価であるいくつかの化合物において、末端基は $(C_pF_{2p+1})-$ 、 $(C_pF_{2p+1}O)-$ 、 $(X'C_pF_{2p}O)-$ 、又は $(X'C_pF_{2p+1})-$ [式中、 X' は水素、塩素、又は臭素であり、 p は1~10の整数である。] でよい。一価の R_f 基のいくつかの実施形態において、末端基はペルフルオロ化されており、 p は1~10、1~8、1~6、1~4、又は1~3の整数である

50

。例示的な一価の R_f 基としては、 $CF_3O(C_2F_4O)_nCF_2-$ 、 $C_3F_7O(CF_2CF_2CF_2O)_nCF_2CF_2-$ 、及び $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)-$ [式中、 n は、 $0 \sim 50$ 、 $1 \sim 50$ 、 $3 \sim 30$ 、 $3 \sim 15$ 、又は $3 \sim 10$ の平均値である。]が挙げられる。

【0097】

二価の R_f 基の好適な構造式としては、

- $CF_2O(CF_2O)_q(C_2H_4O)_nCF_2-$ 、- $(CF_2)_3O(C_4H_8O)_n(CF_2)_3-$ 、- $CF_2O(C_2H_4O)_nCF_2-$ 、- $CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2O)_nCF_2CF_2-$ 、及び- $CF(CF_3)(OCF_2(CF_3))_sOCtF_2tO(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)-$ [式中、 q は、 $0 \sim 50$ 、 $1 \sim 50$ 、 $3 \sim 30$ 、 $3 \sim 15$ 、又は $3 \sim 10$ の平均値であり、 n は、 $0 \sim 50$ 、 $3 \sim 30$ 、 $3 \sim 15$ 、又は $3 \sim 10$ の平均値であり、 s は、 $0 \sim 50$ 、 $1 \sim 50$ 、 $3 \sim 30$ 、 $3 \sim 15$ 、又は $3 \sim 10$ の平均値であり、 $(n+s)$ の和は、 $0 \sim 50$ 、又 $4 \sim 40$ の平均値であり、 $(q+n)$ の和は0より大きく、 t は、 $2 \sim 6$ の整数である。]が挙げられるがこれらに限定されない。

【0098】

R_f が二価であり、2つの(例えば末端)反応性基が R_f に結合している(ジオールの場合など)実施形態に関して、そのような二価のモノマーの濃度は、ゲル形成をもたらし得る過剰な架橋を避けるのに十分に低い。

【0099】

いくつかの実施形態において、第2の(例えばフィルム)層は、ペルフルオロポリエーテルウレタン添加剤を含む。

【0100】

ペルフルオロポリエーテルウレタン材料は、好ましくはイソシアネート反応性 $HFP O-$ 材料から調製される。別途記載のない限り、「 $HFP O-$ 」とは、メチルエステル $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)C(O)OCH_3$ [式中、 a は、 $2 \sim 15$ の平均値である。]の末端基 $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)-$ を指す。いくつかの実施形態において、「 a 」の平均値は、 $3 \sim 10$ であるか、又は $5 \sim 8$ である。このような種は、一般的に「 a 」の値の範囲が、平均値が非整数となり得るような、オリゴマーの分散物(distribution)又は混合物として存在する。例えば、1つの実施形態において、「 a 」の平均値は 6.2 である。 $HFP O-$ ペルフルオロポリエーテル材料の分子量は、繰り返し単位の数(「 a 」)に依存して、約 940 g/mol ～約 1600 g/mol で変化し、典型的には 1100 g/mol ～ 1400 g/mol が好ましい。

【0101】

1つの実施形態において、反応生成物は、式：

$$R_i - (NHC(O)XQR_f)_m, - (NHC(O)OQ(A)_p)_n;$$

[式中、 R_i はマルチ-イソシアネートの残基であり、

X は、 O 、 S 、又は NR [式中、 R は、 H 、又は炭素が $1 \sim 4$ 個のアルキル基である。]であり、

R_f は、式 $F(R_{fc}O)XC_dF_{2d}-$ [式中、各 R_{fc} は、独立して、炭素原子が $1 \sim 6$ 個のフッ素化アルキレン基であり、各 x は、 2 以上の整数であり、 d は、 $1 \sim 6$ の整数である。]の基を含む一価のペルフルオロポリエーテル部分であり、

各 Q は、独立して、少なくとも二価の連結基であり、

A は、(メタ)アクリル官能基- $XC(O)C(R_2)=CH_2$ [式中、 R_2 は、炭素原子が $1 \sim 4$ 個のアルキル基、又は H 若しくは F である。]であり、

m は少なくとも 1 であり、 n は少なくとも 1 であり、 p は $2 \sim 6$ であり、 $m+n$ は $2 \sim 10$ であり、下付き文字 m 及び n を有する各基は、 R_i 単位と結合している。]

のペルフルオロポリエーテルウレタン添加剤を含む。

【0102】

R f 基に伴う Q は、直鎖、分枝鎖、又は環を含有する連結基である。Q は、アルキレン、アリーレン、アラルキレン、アルカリーレンを含むことができる。Q は、任意に、O、N、及び S などのヘテロ原子、並びにこれらの組み合わせを含んでもよい。Q は、任意に、カルボニル又はスルホニルなどのヘテロ原子含有官能基、並びにこれらの組み合わせを含んでもよい。

【 0 1 0 3 】

X が O である場合、Q は、典型的にはメチレンではなく、したがって 2 つ以上の炭素原子を含有する。いくつかの実施形態において、X は S 又は N R である。いくつかの実施形態において、Q は、炭素原子が少なくとも 2 つのアルキレンである。他の実施形態において、Q は、アリーレン、アラルキレン、及びアルカリーレンから選択される直鎖、分枝鎖、又は環を含有する連結基である。更に他の実施形態において、Q は、O、N、及び S などのヘテロ原子並びに / 又はカルボニル及びスルホニルなどのヘテロ原子含有官能基を含有する。他の実施形態において、Q は、O、N、S から選択されるヘテロ原子並びに / 又はカルボニル及びスルホニルなどのヘテロ原子含有官能基を任意に含有する、分枝状又は環を含有するアルキレン基である。いくつかの実施形態において、Q は、 $-C(O)NHCH_2CH_2-$ 、 $-C(O)NH(CH_2)_6-$ 、及び $-C(O)NH(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_2-$ といったアミド基などの窒素含有基を含む。

10

【 0 1 0 4 】

様々なペルフルオロポリエーテルウレタン添加剤は、国際公開第 2 0 0 6 / 1 0 2 3 8 3 号に記載されているとおり用いることができ、その全容が本明細書に参照により組み込まれる。

20

【 0 1 0 5 】

その代わりに、又は、フッ素化基を含む低表面エネルギー添加剤と組み合わせて、ハードコートは、シリコーン基を含む低表面エネルギー添加剤を含んでもよい。

【 0 1 0 6 】

1 つの実施形態において、低表面エネルギー添加剤は、ポリジメチルシロキサン (P D M S) 主鎖及び少なくとも 1 つの (メタ) アクリレート基を含む。

【 0 1 0 7 】

1 つの実施形態において、低表面エネルギー添加剤は、(メタ) アクリレート基を有する末端の少なくとも 1 つのアルコキシ側鎖を含む。アルコキシ側鎖は、任意に、少なくとも 1 つのヒドロキシル置換基を含んでもよい。そのようなシリコーン (メタ) アクリレート添加剤は、様々な供給元から市販されており、T e g o C h e m i e からの商品名「T E G O R a d 2 3 0 0」、「T E G O R a d 2 2 5 0」、「T E G O R a d 2 3 0 0」、「T E G O R a d 2 5 0 0」、及び「T E G O R a d 2 7 0 0」などがある。これらのうち、「T E G O R a d 2 1 0 0」により、最も低いリント付着性 (attraction) が得られた。

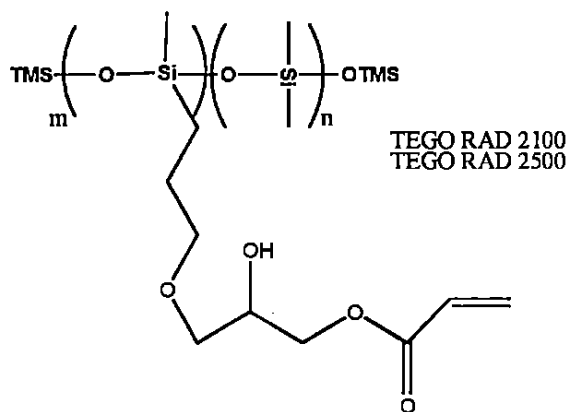
30

【 0 1 0 8 】

NMR 分析に基づいて、「T E G O R a d 2 1 0 0」及び「T E G O R a d 2 5 0 0」は、以下の化学構造：

40

【化 4】



10

[式中、 n は 10 ~ 20 の範囲であり、 m は 0.5 ~ 5 の範囲である。] を有すると考えられる。

【 0 1 0 9 】

いくつかの実施形態において、 n は 14 ~ 16 の範囲であり、 m は 0.9 ~ 3 の範囲である。分子量は、典型的には約 1000 g / モル ~ 2500 g / モルの範囲である。

20

【 0 1 1 0 】

熱重量分析（実施例に記載されている試験方法による。）に基づいて、残基含有率が 12 重量%未満のシリコーン（メタ）アクリレートにより、セルロース表面付着性試験（Cellulose Surface Attraction Test）により、最も低いヘイズ値が得られた。

【 0 1 1 1 】

シリコーン基が含まれる低表面エネルギー添加剤を含む組成物により、低いリント付着性が得られることを見出した。いくつかの実施形態において、表面層（例えばそのようなシリコーン（メタ）アクリレート添加剤を含む）のヘイズは、国際公開第 2009 / 029438 号に記載されているセルロース表面付着性試験により、好ましくは 20 % 未満、より好ましくは 10 % 未満、更により好ましくは 5 % 未満であり、その全容が本明細書に参照により組み込まれる。

30

【 0 1 1 2 】

いくつかの実施形態において、第 2 の層（例えばバックング、トップコート、又はカバーフィルム）は、フルオロポリマーを含むか、又はそれからなる。フルオロポリマーは、一般に、テトラフルオロエチレン（TFE）、ビニルフルオライド（VF）、ビニリデンフルオライド（VDF）、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン（CTFE）、ペルフルオロビニルエーテル（ペルフルオロアルキルビニルエーテル及びペルフルオロアルコキシビニルエーテルを含む。）、ペルフルオロアルキルエーテル（ペルフルオロアルキルアリルエーテル及びペルフルオロアルコキシアリルエーテルを含む。）、ペルフルオロアルキルビニルモノマー、及びこれらの組み合わせなどの 1 つ以上のフッ素化モノマーに由来する。

40

【 0 1 1 3 】

いくつかの実施形態において、フルオロポリマーは、テトラフルオロエチレン（「TFE」）、ヘキサフルオロプロピレン（「HFP」）、及び、ビニリデンフルオライド（「VDF」、「VF2」）として公知の構成モノマーから形成される。これらの構成成分のモノマー構造を以下に示す。

TFE : $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ (1)

VDF : $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ (2)

HFP : $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF}_3$ (3)

【 0 1 1 4 】

50

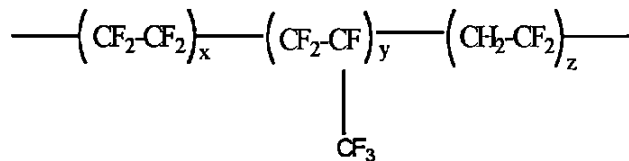
フルオロポリマーには少なくとも2つの構成モノマー（HFP及びVDF）が含まれているのが好ましく、3つの全ての構成モノマーが様々なモル量で含まれていると更に好ましい。（1）、（2）、又は（3）に挙げられなかった追加のモノマーもまた有用であり、それには、一般構造式 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{OR}_f$ [式中、 R_f は、炭素が1～8個の分枝状又は直鎖状ペルフルオロアルキル基でよく、それ自体が酸素などの追加のヘテロ原子を含有してもよい。]のペルフルオロビニルエーテルモノマーが挙げられる。具体例は、ペルフルオロメチルビニルエーテル、ペルフルオロプロピルビニルエーテル、ペルフルオロ（3-メトキシ-プロピル）ビニルエーテルである。追加の例が、3Mが出願人のWormによる国際公開第00/12574号、及びCarltonによる米国特許第5,214,100号に見出される。

10

【0115】

米国特許第3929934号に記載されているものなど、様々なフルオロプラスチック及びフルオロエラストマーが公知である。いくつかの実施形態において、エラストマーは、一般式：

【化5】



20

[式中、 x 、 y 、及び z は、モル百分率として表される。]である。いくつかの実施形態において、 x 、 y 、及び z は、TFEを40又は35重量%以下、HFPを25重量%以下、及びVDFを70、65、又は60重量%以下含むよう選択される。他の実施形態において、コポリマーは、VDFを、80、70、又は60重量%以下、及びHFPを、60、50、又は40重量%以下含む。

【0116】

耐久性向上のため、フルオロポリマーを連鎖移動剤及び/又はハロゲン含有硬化部位モノマー及び/又はハロゲン化末端基（halogenated endgroup：ハロゲン化した末端基）の存在下で重合させて、フルオロポリマー中に硬化部位を導入してもよい。これらのハロゲン基により、接着促進基との反応性を得ることができ、ポリマーネットワークの形成を促進することができる。有用なハロゲン含有モノマーは、当該技術分野において公知であり、典型例が国際公開第2014/179432号に見出される。

30

【0117】

任意に、反応性ハロゲン末端基が含まれるフルオロポリマー鎖末端を生成させるハロゲン化連鎖移動剤（halogenated chain transfer agent：ハロゲン化した連鎖移動剤）の使用により、ハロゲン硬化部位をポリマー構造中に導入してもよい。このような連鎖移動剤（「CTA」）は文献にて公知であり、典型例は、 $\text{Br} - \text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{Br}$ 、 CF_2Br_2 、 CF_2I_2 、 CH_2I_2 である。他の典型例は、Weisgerberに付与された米国特許第4,000,356号に見出される。

40

【0118】

別の実施形態において、フルオロポリマーは、フルオロポリマーの十分な炭素-炭素不飽和が得られる任意の方法により、脱フッ化水素化させることによって反応性が付与され、フルオロポリマーと炭化水素基材又は層との間の結合強度の増強をもたらすことができる。脱フッ化水素化プロセスは、不飽和が導入される公知のプロセスであり、ジフェノール及びジアミンなどの求核種によるフルオロポリマーエラストマーのイオンの架橋にとりわけ通常的に使用されている。この反応は、VDF含有エラストマーに特徴的である。更にまた、このような反応は、第一級及び第二級脂肪族単官能性アミンによっても可能であり、ペンダントのアミン側鎖基があるDHF-フルオロポリマーを生成させることができる。

50

【 0 1 1 9 】

いくつかの実施形態において、第 2 の（例えばフィルム又はハードコート）層は、無機酸化物ナノ粒子を更に含む。無機酸化物ナノ粒子は、シリカを含んでもよく、又はシリカ及び酸化アルミニウムなどの酸化物の組み合わせ、又は別のタイプの酸化物を沈着させた 1 つのタイプの酸化物のコア（若しくは金属酸化物以外の材料のコア）を含んでもよい。例えばジルコニア（「 ZrO_2 」）、チタニア（「 TiO_2 」）、酸化アンチモン、アルミナ、酸化スズなどの様々な高屈折率無機酸化物ナノ粒子を、単独で又は組み合わせて用いてもよい。また、混合した金属酸化物を用いてもよい。

【 0 1 2 0 】

無機ナノ粒子は、好ましくは表面処理剤で処理される。ナノサイズの粒子を表面処理することにより、ポリマー樹脂中で安定した分散体（dispersion）を得ることができる。好ましくは、表面処理がナノ粒子を安定化させ、その結果、粒子が重合性樹脂中に良好に分散され、実質的に均質な組成物を生じる。更に、安定化した粒子が硬化中に重合性樹脂と共重合又は反応できるように、ナノ粒子の表面の少なくとも一部分を表面処理剤により修飾することができる。表面修飾した無機粒子の導入により、粒子の、フリーラジカル重合性（例えばモノマー及び／又はオリゴマー）有機成分との共有結合が容易になる結果として、より靱性の、より均質なポリマー／粒子ネットワークが得られる。

【 0 1 2 1 】

一般に、表面処理剤は、粒子表面に結合（共有結合、イオン結合、又は、強力な物理吸着による結合）することになる第 1 の末端部、並びに粒子に樹脂との相溶性をもたらすか、及び／又は、硬化中に樹脂と反応する、第 2 の末端部を有する。表面処理剤の例としては、アルコール、アミン、カルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、シラン、及びチタネートが挙げられる。好ましいタイプの処理剤は、部分的には、金属酸化物表面の化学的性質により決定される。シリカにはシランが好ましく、ケイ質充填剤には他のものが好ましい。ジルコニアなどの金属酸化物には、シラン及びカルボン酸が好ましい。表面修飾は、モノマーとの混合に続いて、又は混合後のいずれかで行うことができる。シランの場合、樹脂へ組み込む前にシランを粒子又はナノ粒子の表面と反応させるのが好ましい。表面修飾剤の必要される量は、粒径、粒子のタイプ、修飾剤の分子量、及び修飾剤のタイプなどのいくつかの要因によって決まる。一般的には、概ね単層の修飾剤を粒子の表面に結合させることが好ましい。必要とされる付着手順又は反応条件もまた、使用される表面修飾剤によって決まる。シランの場合、酸性又は塩基性の条件の下、高温で約 1 ～ 2 4 時間表面処理することが好ましい。カルボン酸などの表面処理剤は、高温も延長時間も必要としない場合がある。

【 0 1 2 2 】

本組成物に適している表面処理剤の代表的な実施形態としては、例えば、イソオクチルトリメトキシ-シラン、N-（3-トリエトキシシリルプロピル）メトキシエトキシエトキシエチルカルバメート、N-（3-トリエトキシシリルプロピル）メトキシエトキシエトキシエチルカルバメート、3-（メタクリロイルオキシ）プロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-（メタクリロイルオキシ）プロピルトリエトキシシラン、3-（メタクリロイルオキシ）プロピルメチルジメトキシシラン、3-（アクリロイルオキシプロピル）メチルジメトキシシラン、3-（メタクリロイルオキシ）プロピルジメチルエトキシシラン、3-（メタクリロイルオキシ）プロピルジメチルエトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、n-オクチルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ビニルトリ-t-ブトキシシラン、ビニルトリス-イソブトキシシラン、ビニルトリイソプロペノキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、スチリルエチルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン

、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アクリル酸、メタクリル酸、オレイン酸、ステアリン酸、ドデカン酸、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]酢酸(MEEAA)、-カルボキシエチルアクリレート(BCEA)、2-(2-メトキシエトキシ)酢酸、メトキシフェニル酢酸、及びこれらの混合物などの化合物が挙げられる。

【0123】

第2の層がコーティング組成物である場合、それをフィルム層(及び存在する場合にグラフィック)の表面に適用し、乾燥させ、溶媒を除去した後、例えば放射線(例えば紫外線)に曝露させることにより硬化させることができる。あるいは、転写可能なフィルムは、組成物を剥離ライナーにコーティングし、少なくとも部分的に硬化させ、その後、熱転写又は光放射線照射適用法(photoradiation application technique)を使用して剥離層から基材に転写することによって、形成することができる。

10

【0124】

第2の層のコーティング組成物は、単一層又は複数層として、従来のフィルム適用法を使用して物品又はフィルム基材に直接適用することができる。薄いコーティング層は、ディップコーティング、フォワード及びリバースロールコーティング、巻線ロッドコーティング、並びにダイコーティングなどの様々な技法を使用して、光学基材に適用することができる。ダイコーターとしては、とりわけ、ナイフコーター、スロットコーター(slot coater)、スライドコーター(slide coater)、フルイドベアリングコーター(fluid bearing coater)、スライドカーテンコーター(slide curtain coater)、ドロップダイカーテンコーター(drop die curtain coater)、及び、押出コーターが挙げられる。Edward Cohen及びEdgar Gutoffの「Modern Coating and Drying Technology」(VCH Publishers, NY 1992, ISBN 3-527-28246-7)、並びに、Gutoff及びCohenの「Coating and Drying Defects: Troubleshooting Operating Problems」(Wiley Interscience, NY ISBN 0-471-59810-0)などの文献に、多くのタイプのダイコーターが記載されている。

20

【0125】

更に他の実施形態において、第2の層を、バックングとして特徴付けできる。更に別の実施形態において、上記のとおり、フィルムは、第1のフィルム層、第2の(例えばフィルム)層が(メタ)アクリルポリマーを含む第1のフィルム層に近接する第2の層を含んでもよく、及びフィルムはバックングを更に含む。第1のフィルム層は、典型的にはバックングと第2の(例えばフィルム)層との間に配置される。更に、グラフィックが、第1のフィルム層と第2の(例えばフィルム)層との間に配置される。

30

【0126】

バックングは、様々な可撓性及び非可撓性の(例えば前形成ウェブ)基材を含んでもよく、それには、ポリマーフィルム、織布又は不織布、金属箔、発泡体、紙、及びそれらの組み合わせ(例えば金属化メッキポリマーフィルム(metalized polymeric film: 金属化したメッキポリマーフィルム))が挙げられるが、これらに特に限定されない。ポリマーフィルムとしては、例えば、ポリオレフィン[ポリプロピレン(例えば二軸配向)、ポリエチレン(例えば高密度又は低密度)]、ポリビニルクロライド、ポリウレタン、ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート)、ポリカーボネート、ポリメチル(メタ)アクリレート(PMMA)、ポリビニルブチラル、ポリイミド、ポリアミド、フルオロポリマー、セルロースアセテート、セルローストリアセテート、エチルセルロース、及びポリ乳酸(PLA)などのバイオ系材料が挙げられる。織布又は不織布は、セルロース(例えば、ティッシュ)、綿、ナイロン、ポリエチレン、レーヨン、ガラス、及びセラミック材料などの、合成材料又は天然材料の、繊維又はフィラメントを含んでもよい。

40

【0127】

いくつかの実施形態において、第2の層(例えばバックング、トップコート、又はカバーフィルム)は、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリエチ

50

レン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリビニルクロライド、ポリ(メタ)アクリルポリマー、ABS(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンコポリマー)などの、(例えば熱可塑性)ポリマーである。

【0128】

いくつかの実施形態において、第2の層(例えばバックング、ハードコート、又はカバーフィルム)は透明フィルムであり、可視光透過率が少なくとも90%である。

【0129】

他の実施形態において、第2の層(例えばバックング)は、不透明(例えば白色)又は反射性である。

【0130】

別の実施形態において、第1のフィルム層又は第2のフィルム層(例えばバックング)は、金属又は金属酸化物層を更に含んでもよい。金属の例としては、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム、パラジウム、亜鉛、スズ、ニッケル、銀、銅、金、インジウム、ステンレス鋼、クロム、チタンなどが挙げられる。金属酸化物層に使用する金属酸化物の例としては、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化カルシウム、酸化カドミウム、酸化銀、酸化金、酸化クロム、酸化ケイ素、酸化コバルト、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化チタン、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、酸化白金、酸化パラジウム、酸化ビスマス、酸化マグネシウム、酸化マンガン、酸化モリブデン、酸化バナジウム、酸化バリウムなどが挙げられる。これらの金属及び金属酸化物は、単独で使用しても、2つ以上の組み合わせで使用してもよい。これらの金属及び/又は金属酸化物の層を、真空蒸着、イオンメッキ、スパッタリング、及びCVD(化学蒸着)などの公知の方法によって形成することができる。金属及び/又は金属酸化物層の厚さは、典型的には少なくとも5nmから、100又は250nm以下の範囲である。

【0131】

バックングの厚さは、典型的には少なくとも10、15、20、又は25ミクロン(1ミル)であり、かつ典型的には500ミクロン(20ミル)以下である。いくつかの実施形態において、バックングの厚さは、400、300、200、又は100ミクロン以下である。第1のフィルム層及び第2の(例えばフィルム)層の厚さは、バックングと同じであってもよい。しかし、第1及び/又は第2の(例えばフィルム)層は、特にバックングと組み合わせて用いる場合、10ミクロン未満でよい。いくつかの実施形態において、第1及び/又は第2のフィルム層は、典型的には少なくとも250nm、500nm、750nm、又は1ミクロンである。バックング及び全体としてのフィルムは、典型的には巻取り品(roll-good)の形態であるが、個別の枚葉の形態であってもよい。

【0132】

いくつかの実施形態において、グラフィック物品、第1のフィルム層、カバーフィルム、及び/又はバックングは形状適合性(conformable)である。「形状適合性」とは、フィルム又はフィルム層が、フィルムを曲線若しくは突出部の周りに引き伸ばしできるように、又はフィルムを破ることも剥離させることも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のに十分に、柔軟かつ可撓性であることを意味する。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。

【0133】

好適な形状適合性の第2のフィルム層及び/又はバックングには、例えば、ポリビニルクロライド(PVC)、可塑化ポリビニルクロライド(plasticized polyvinyl chloride: 可塑化されたポリビニルクロライド)、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、フルオロポリマーなどが含まれる。また、例えば、熱可塑性ポリウレタン及びセルロースエステルをはじめとする、他のポリマーブレンドも、好適な場合がある。

【0134】

いくつかの実施形態において、全体としてのフィルム、第1のフィルム層、カバーフィルム、及び/又はバックングの延伸後の非弾性変形は、フィルムが延伸の際にその元の長さ

10

20

30

40

50

に戻らないのに十分なものである。いくつかの実施形態において、フィルム、第1のフィルム層、及び/又はバックングの一回延伸後の非弾性変形は少なくとも5%であり、その元の長さの115%までである。他の実施形態において、フィルム、第1のフィルム層、又はバックングの形状適合性は、2015年12月7日出願の国際出願番号PCT/US第2015/64215号に記載されている%永久歪み(tensile set)により求めて、少なくとも20、25、又は30%である。

【0135】

いくつかの実施形態において、接着剤組成物の層は、第1のフィルム層、又は第2の(例えばバックング)層に近接するものである。接着剤は、典型的には第1のフィルム層、又は第2の(例えばバックング)層上に直接配置されてもよく、第1のフィルム層、又は第2の(例えば)バックング層と、接着層との間に、プライマー処理又は接着促進処理を含んでもよい。プライマーのタイプは、フィルムのタイプ及び使用する接着剤により変更することができ、当業者であれば適切なプライマーを選択することができる。好適なプライマーの例としては、米国特許第5,677,376号、同第5,623,010号に開示されている塩素化ポリオレフィン、ポリアミド、及び変性ポリマー、並びに国際公開第98/15601号及び同第99/03907号に開示されているもの、並びに他の変性アクリルポリマーが挙げられる。典型的には、プライマーは、非常に低い濃度、例えば、約5%未満(less than)の固形分で溶媒中に分散され、フィルム上にコーティングされ、室温又は高温で乾燥されて、非常に薄い層が形成される。使用する典型的な溶媒としては、単独、又はそれらのブレンドとして使用する、水、ヘプタン、トルエン、アセトン、エチルアセテート、イソプロパノールなどを挙げることができる。

【0136】

1つの実施形態において、接着剤組成物の十分に透明な層は、第1のフィルム層と、第2の(例えばフィルム)層との間に配置されてもよい。第1のフィルム層は、バックング、カバーフィルム、又はバックング及びカバーフィルムの両方であってよい。グラフィックは、典型的にはカバーフィルムの下に、又は接着剤及びカバーフィルムの下に位置決めされる。したがって、グラフィックは、カバーフィルムを通して、及び任意に接着剤を通して見える。

【0137】

接着層は、特に接着剤が第1のフィルム層又はバックングの反対側表面上に配置される場合、任意の好適な接着剤でよい。接着剤の非限定的な例としては、感圧接着剤、熱活性化接着剤、放射線硬化性接着剤などが挙げられる。配合物タイプの例としては、溶媒系溶液、水系ラテックス、マイクロスフェア、ホットメルトコータブル、及びこれらの好適な組み合わせが挙げられる。感圧接着剤(PSA)は、Handbook of Pressure-Sensitive Adhesives, Ed. D. Satas, 2nd Edition, Von Nostrand Reinhold, New York, 1989に記載されているものなど、任意のタイプのPSAでよい。有用な感圧接着剤の分類としては、例えば、粘着付与天然ゴム(tackified natural rubber: 粘着付与した天然ゴム)、又は合成ゴムベースのものなどのゴム樹脂材料、スチレンブロックコポリマー、ポリビニルエーテル、アクリル(アクリレート及びメタクリレートの両方を含む。)、ポリウレタン、ポリ- -オレフィン、シリコーン樹脂などが挙げられる。これらの接着剤の組み合わせを使用することもできる。更に、更なる有用な接着剤としては、使用温度で適用されるように高温で活性化させることができるものが挙げられる。これらの接着剤は、一般的に使用温度でダルキスト基準を満たすものである。

【0138】

感圧接着剤は、本質的に粘着性であってもよい。望ましい場合には、粘着付与剤を感圧接着剤ベース材料に添加して、感圧接着剤を形成させることができる。有用な粘着付与剤としては、例えば、ロジンエステル樹脂、芳香族炭化水素樹脂、脂肪族炭化水素樹脂、混合した芳香族/脂肪族炭化水素樹脂、及びテルペン樹脂が挙げられる。例えば、油、可塑剤、酸化防止剤、紫外線(「UV」)安定剤、水素化ブチルゴム(hydrogenated butyl rubber)

10

20

30

40

50

bber：水素化したブチルゴム）、顔料、充填剤、硬化剤、及び架橋剤をはじめとする、他の材料を特殊な目的のため添加することができる。充填剤又は顔料のいくつかの例としては、酸化亜鉛、二酸化チタン、シリカ、カーボンブラック、金属粉末、及び炭酸カルシウムが挙げられる。

【0139】

接着層は、当業者に公知の任意の従来の技法を使用し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、スリットダイ若しくはグラビアロールを使用するコーティングによって、又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、任意に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。接着層は、連続層として、又はパターンニングされた不連続層として適用することができる。接着層の厚さは、典型的には約 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ である。

【0140】

接着剤の例としては、PSA、適用時に感圧性であるホットメルト又は熱活性化接着剤が挙げられ、米国特許第4,994,322号（Delgadoら）、同第4,968,562号（Delgadoら）、欧州特許第0,570,515号、及び同第0,617,708号に開示されている感圧接着剤、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）、及び同第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接着剤などがある。PSAの他の例は、米国再発行特許Re第24,906号（Ulrich）、米国特許第4,833,179号（Youngら）、同第5,209,971号（Babura）、同第2,736,721号（Dester）、及び同第5,461,134号（Leirら）に記載されている。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号に記載されているものが挙げられる。

【0141】

いくつかの実施形態において、接着層は、再位置決め可能な接着層である。用語「再位置決め可能」とは、少なくとも初期において、接着能力を実質的に損なうことなく、繰り返し基材に接着及び基材から剥離可能であることを指す。再位置決め可能な接着剤の基材表面に対する剥離強度は、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。好適な、再位置決め可能な接着剤としては、CONTROLTAC Plus Filmの銘柄、及びSCOTCHLITE Plus Sheetingの銘柄（両方ともMinnesota Mining and Manufacturing Company（St. Paul, Minnesota, USA）製）に使用する接着剤のタイプが挙げられる。

【0142】

また、接着層は、構造化接着層（structured adhesive layer：構造化した接着層）であっても、少なくとも1つの微細構造化表面（microstructured surface：微細構造化した表面）がある接着層であってもよい。そのような構造化接着層が含まれるフィルム物品を基材表面に適用すると、チャンネルなど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などの存在により、空気を、接着層を通して横方向に通すことができ、これにより、適用中に、フィルム物品及び表面基材の下から空気を逃がすことができる。

【0143】

また、トポロジ的構造化接着剤を使用し、再位置決め可能な接着剤を得ることもできる。例えば、比較的大規模な接着剤のエンボス加工により、感圧接着剤/基材接触面積が恒久的に減少し、これにより感圧接着剤の接着強度も低下することが記載されている。様々なトポロジーとしては、凹面及び凸面のV字溝、ダイヤモンド、カップ、半球、コーン、

10

20

30

40

50

噴火口形、及び接着層の上表面が下表面よりも有意に小さい、全ての他の３次元形状が挙げられる。一般に、これらのトポロジーにより、平滑な表面の接着層に比べ、剥離接着値がより低い、接着シート、フィルム及びテープが得られる。多くの場合において、トポロジー的構造化表面（structured surface：構造化した表面）の接着剤はまた、接着の構築が遅く、接触時間が長くなることも示す。

【 0 1 4 4 】

微細構造化接着表面（microstructured adhesive surface：微細構造化した接着表面）を有する接着層には、接着表面の機能部分全体にわたる、均一な分布の接着剤又は複合接着剤「ペグ」が含まれ、接着表面から外向きに突出していてもよい。そのような接着層を含むフィルム物品により、基材表面上に配置した際に、再位置決め可能なシート材料が得られる（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（microstructured release liner：微細構造化した剥離ライナー）も必要とする。また、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型付模様（micro-embossed pattern）の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、国際公開第 98/29516 号に記載されているとおり、対応する微細エンボス型付模様の剥離ライナーに対して接着剤（例えば P S A）を押し付けることによって、達成することもできる。

10

【 0 1 4 5 】

望ましい場合、接着層は、複数の接着剤サブ層を含んでもよく、組み合わせた接着層アセンブリを得ることができる。例えば、接着層は、連続的若しくは非連続的な P S A の被覆層又は再位置決め可能な接着剤による、ホットメルト接着剤のサブ層を含んでもよい。

20

【 0 1 4 6 】

接着層を、任意に剥離ライナーで保護してもよい。剥離ライナーは、好ましくは接着剤をはじく性質があり、より具体的には、適用される接着剤と比較して低い表面エネルギーの化合物でコーティング又は修飾されている紙又はフィルムを含む。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、この目的に役立つことができる。また、剥離ライナーは、接着剤をはじく化合物が添加されている、又は添加されていない、ポリエチレン、ポリプロピレン、P V C、ポリエステルから製造されたポリマーシートであってもよい。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、微細構造化模様（microstructured pattern：微細構造化した模様）又は微細エンボス型付模様を有していてもよい。

30

【 0 1 4 7 】

あるいは、フィルムの露表面を、当該技術分野において低接着バックサイズ（L A B）とも呼ばれる好適な剥離材料でコーティングしてもよい。剥離材料は公知であり、例えば、シリコン、ポリエチレン、ポリカルバメート、ポリアクリルなどの材料が挙げられる。いくつかの実施形態において、接着剤は、アクリル熱活性化接着剤又はアクリル感圧接着剤である。そのような接着剤は、フィルムの（メタ）アクリルポリマーと同じ一般成分を含んでもよい。しかし、接着剤は概して、そのような成分を異なる濃度で含む。例えば、接着剤は、多くの場合、より高濃度の低 T g アルキル単官能性（メタ）アクリレートモノマーの重合単位を含み、並びに / 又は T g 及び引張弾性率を低下させるのに十分な濃度の粘着付与剤を含む。1つの実施形態において、アクリル接着剤は、上記のとおり、低 T g アルキル単官能性（メタ）アクリレートモノマーの重合単位を、少なくとも 65、70、75、80、85、又は 90 重量%含む。いくつかの実施形態において、アクリル接着剤は、酸官能性モノマーなどの極性モノマーを、少なくとも 0.1、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、又は 10 重量%含む。極性モノマーの最高濃度は、フィルムについて上記のものと同じである。いくつかの実施形態において、アクリル接着剤は、重合架橋剤単位を、少なくとも 0.4、1、1.5、又は 2 重量%、約 10 又は 15 重量%以下含む。架橋剤は、上記のとおり、（メタ）アクリレート基及びオレフィン基を含んでもよい。あるいは、アクリル接着剤は、トリアジン架橋剤を、低濃度（small concentration）で、例えば 1 重量%未満含んでもよい。いくつかの実施形態において、アクリル接着

40

50

剤は、粘着付与剤を、5、10、又は15重量%より多く、かつ典型的には、20、30、40、又は50重量%以下含む。典型的な実施形態において、接着剤は、ポリビニルアセタール（例えばブチラール）樹脂を含まない。

【0148】

いくつかの実施形態において、フィルムは、意匠、例えば画像、グラフィック、文章、及び/又は情報（コードなど）を、窓、建物、舗道、又は車両（自動車、バン、バス、トラック、路面電車など）の上に、例えば広告又は装飾目的に適用するために、使用されるグラフィックフィルムである。このような意匠、画像、文章などを、本明細書においてまとめて「グラフィック」と呼ぶ。表面（例えば車両）の多くは、不規則及び/又は非平坦である。1つの実施形態において、グラフィックフィルムは装飾用テープである。

10

【0149】

グラフィックフィルムを製造する方法は、典型的には、本明細書に記載されているとおり、（メタ）アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマーを上記のとおりを含む第1のフィルム層を含むフィルム、を用意すること、並びにフィルム上にグラフィックを提供すること、を含む。

【0150】

様々な方法を使用し、フィルム上にグラフィックを提供することができる。典型的な技法としては、例えば、インクジェット印刷、熱溶融転写、フレキソ印刷、昇華法、スクリーン印刷、静電印刷、オフセット印刷、グラビア印刷、又は他の印刷プロセスが挙げられる。

【0151】

グラフィックは、単色であっても、複数色であってもよい。セキュリティマーキング（security marking）の場合、グラフィックは、可視光領域の波長で見た場合、はっきり見えなくなり得る。グラフィックは、連続的な層であっても、非連続的な層であってもよい。

20

【0152】

グラフィック物品は、第1のフィルム層1の主表面に近接するグラフィックを含む。第1のフィルム層は、単一成分のフィルムであっても、（メタ）アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマーが上記のとおり含まれるフィルム層であってもよい。別の実施形態において、グラフィックは、（例えば透き通った）インク受容（例えばコーティング）層上に配置されていてもよい。この実施形態において、インク受容（例えばコーティング）層は第1のフィルム層上に配置され、典型的には第1のフィルム層に接している。実施形態の各々は、任意に、グラフィックと第1のフィルム層との間に、インク受容層を更に含んでもよい。グラフィックは、典型的には、第1のフィルム層又はインク受容層と恒久的に接着される。

30

【0153】

インク受容層は、インクのプライマーとして特徴付けできる。いくつかの実施形態において、インク受容層を、透き通った、又は無色のインクとして特徴付けできる。

【0154】

様々な他のインク受容（例えばコーティング）層は公知であり、米国特許第7,025,453号、同第6,881,458号、及び同第6,846,075号に記載されているものが挙げられ、その全容が本明細書に参照により組み込まれる。透明なインクをインク受容層として用いてもよい。

40

【0155】

いくつかの実施形態において、第1のフィルム層を、バックングとして特徴付けできる。第1のフィルム層の反対側主表面は、典型的には、（例えば感圧）接着剤により目標表面に接着される。感圧接着剤は、典型的には、上記のとおり、取り外し可能な剥離ライナーによって被覆される。

【0156】

別の実施形態において、第1のフィルム層を、カバーフィルムとして特徴付けできる。（例えば逆像（reverse imaged））グラフィックが、カバーフィルムを通して見える。

【0157】

50

グラフィック物品は、上記のとおり、追加の第2の層を更に含んでもよい。

【0158】

1つの実施形態において、グラフィック物品は、第1のフィルム層（例えばカバーフィルム）、第1のフィルム層の主表面に近接するグラフィック、及びグラフィックの反対側表面上に配置されたバックングを含む。

【0159】

別の実施形態において、グラフィック物品は、第1のフィルム層（例えばカバーフィルム）、第1のフィルム層の主表面に近接したグラフィック、及び（例えば逆像）フィルムをバックングに接着させる（例えば感圧）接着剤、を含む。

【0160】

別の実施形態において、グラフィック物品は、第1のフィルム層、第1のフィルム層の主表面に近接したグラフィック、及びグラフィックの反対側表面上に配置されたトップコート又はカバーフィルム、を含む。

【0161】

別の実施形態において、グラフィック物品は、第1の（例えば不透明）フィルム層、第1のフィルム層の主表面に近接したグラフィック、（例えば十分に透明な）第1のフィルム層（例えばカバーフィルム）をグラフィックの反対側表面に接着させる（例えば感圧）接着剤、を含む。

【0162】

別の実施形態において、グラフィック物品は、（例えば十分に透明な）第1のフィルム層（例えばカバーフィルム）、第1のフィルム層の主表面に近接する（例えば逆像）グラフィック、（例えば逆像）フィルムを第1のフィルム層（例えばバックング）に接着させる（例えば感圧）接着剤、を含む。

【0163】

複数の実施形態において、第1のフィルム層（例えばバックング）、及び（例えば十分に透明な）カバーフィルムは、（メタ）アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマーを含む。

【0164】

バックングは、上記のとおり、可撓性及び非可撓性基材のうちの任意のものであってよい。いくつかの実施形態において、バックングは、上記のとおり、形状適合性のフィルム層である。更に、トップコート又はカバーフィルムは、上記のとおりまた、十分に透明な（例えば低表面エネルギーの）ハードコート、形状適合性のフィルムなどのうちの任意のものであってよい。1つの実施形態において、トップコートは、（例えば着色）グラフィック上に適用されている透明なインクを含む。

【0165】

実施形態の各々において、グラフィックは、上記のとおり、（メタ）アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマーを含むフィルム上に配置され、又は（メタ）アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマーを含むフィルム上に配置されたインク受容層上に配置される。

【0166】

しかし、他の実施形態において、グラフィックは、第2のフィルム上に配置され、第2のフィルムは、本明細書に記載されているとおり、（メタ）アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマーを含まない。あるいは、グラフィックは、第2のフィルム上に配置されたインク受容層上に配置される。次に、第2のフィルムは、（メタ）アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマーを含むフィルムに接着される。例えば、1つの実施形態において、グラフィック物品は、（例えば十分に透明な）カバーフィルム、カバーフィルム的主表面に近接する（例えば逆像）グラフィック、（例えば逆像）カバーフィルムを第1のフィルム層（例えばバックング）に接着させる（例えば感圧）接着剤、を含む。この実施形態において、第1のフィルム層は、本明細書に記載されているとおり、（メタ）アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマーを含み、カバーフィルムは、異な

10

20

30

40

50

る形状適合性のフィルムなど、異なるポリマー材料を含む。

【0167】

別の実施形態において、グラフィックフィルムは、グラフィックと接着剤とが互いに替わる順序を除き、同じである。グラフィックフィルムは、(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマーを含む第1のフィルム層(例えばカバーフィルム)に接着剤により接着されているグラフィックが含まれる、第2の(例えばバックング)フィルムを含む。

【0168】

グラフィックフィルムが(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマーフィルムを含む様々な他の配置を、本明細書に記載されているとおり、グラフィックと組み合わせて作製してもよい。

10

【0169】

グラフィックは、典型的には、乾燥及び若しくは(and or)硬化したインク層を含む。乾燥したインク層は、例えば、有機溶媒系インク又は水系インクをはじめとする、広範なインク組成物に由来するものであってよい。また、乾燥又は硬化したインク層は、広範な放射線(例えば紫外線)硬化性インクに由来するものであってもよい。

【0170】

着色したインクは、典型的には、液体キャリア(liquid carrier)中に分散した顔料及び/又染料などの着色剤を含む。液体キャリアは、水、有機モノマー、放射線硬化性インクの場合の重合性反応性希釈剤、又はそれらの組み合わせを含んでもよい。例えば、ラテックスインクは、典型的には、水及び(例えば非重合性)有機共溶媒を含む。

20

【0171】

広範な有機及び無機顔料が、インクにおける使用の技術分野において公知である。好適な顔料としては、アゾ顔料[縮合及びキレートアゾ顔料など]、多環式顔料[フタロシアニン、アントラキノン、キナクリドン、チオインジゴイド、イソインドリノン、及びキノフタロンなど]、ニトロ顔料、昼光蛍光顔料、カーボネート、クロメート、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、並びにカーボンブラックが挙げられるが、これらに特に限定されない。

1つの実施形態において、顔料は、白色顔料[二酸化チタンなど]以外である。インク組成物に用いる顔料としては、カーボンブラック、並びにシアン色、マゼンタ色、及び黄色のインクの製造が可能な顔料を、挙げることができる。好適な市販の顔料としては、例えば、ピグメントレッド81、ピグメントレッド122、ピグメントイエロー13、ピグメントイエロー14、ピグメントイエロー17、ピグメントイエロー74、ピグメントイエロー83、ピグメントイエロー128、ピグメントイエロー138、ピグメントオレンジ5、ピグメントオレンジ30、ピグメントオレンジ34、ピグメントブルー15:4、及びピグメントブルー15:3が挙げられる。

30

【0172】

いくつかの実施形態において、インクジェット印刷インクなどの顔料分散粒子(pigment dispersion particle)は、インクを流動性とし、インクジェット機器、特にインクジェット印刷ノズルを通すのに十分に小さく、典型的には、その径が約10~約50ミクロンの範囲、より典型的には約30ミクロン以下である。いくつかの実施形態において、顔料分散粒子の径は、50nm~約200nmの範囲、より典型的には120nm以下である。スクリーン印刷インク、及び上記のとおり、他の印刷技法に用いる材料には、より大きな顔料粒子を用いてもよい。しかし、より小さい径の顔料粒子によってもまた、典型的には最高の色の濃さをもたらす。

40

【0173】

また、インク組成物、特に屋外使用で耐久性のあるものは、典型的にはポリマーバインダーも含む。バインダーは、インクの揮発性成分の蒸発後、そのバインダーにより、第1のフィルム層上に沈着した顔料のフィルムが形成されるので、典型的には顔料粒子と親和性がある。好適なバインダーとしては、ビニル含有ポリマー、アクリル含有ポリマー、ウレタン含有ポリマー、それらの混合物、並びにそのような部分を複数(ウレタン及び(メタ

50

）アクリレート部分の両方など）含有するバインダーが挙げられる。放射線硬化性インクの場合、バインダーは、インクの硬化中に反応性希釈剤から形成されてもよい。

【0174】

インクの有機溶媒は、単一溶媒であっても、溶媒のブレンドであってもよい。好適な溶媒としては、アルコール[イソプロピルアルコール(IPA)又はエタノールなど]、ケトン[メチルエチルケトン(MEK)、メチルイソブチルケトン(MIBK)、ジイソブチルケトン(DIBK)、シクロヘキサノン又はアセトンなど]、エーテル[テトラエチレングリコールジメチルエーテル、及びジエチレングリコールジエチルエーテルなどのジアルキレングリコールジアルキルエーテルなど]、芳香族炭化水素[トルエンなど]、イソホロン、ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、エステル[ラクテート、アセテート[エチル3-エトキシプロピオネート、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート[3Mから商品名「3M Scotchcal Thinner CGS10」(「CGS10」)で市販のものなど]、2-ブトキシエチルアセテート[3Mから商品名「3M Scotchcal Thinner CGS50」(「CGS50」)ので市販のものなど]、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート(DEアセテート)、エチレングリコールブチルエーテルアセテート(EBアセテート)、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(DPMA)、イソ-アルキルエステル[イソヘキシルアセテート、イソヘプチルアセテート、イソオクチルアセテート、イソノニルアセテート、イソデシルアセテート、イソドデシルアセテート、イソトリデシルアセテート又は他のイソ-アルキルエステルをはじめとするもの]など]、これらの組み合わせなどが挙げられる。

【0175】

いくつかの実施形態において、インク層はインクジェット印刷層である。インクジェット印刷は、コンピュータ制御されたノズルを通し、インクの液滴を噴霧することによって印刷する方法である。インクジェット印刷インクの粘度は、典型的には、プリントヘッド操作温度にて、約3～約30センチポワズの範囲である。このようなインクの粘度は、好ましくは、所望のインクジェット温度(典型的には、周囲温度～約65℃)にて、約25又は約20センチポワズ未満である。インクジェット組成物は、特徴として低表面張力特性を有するよう調整されている。好ましい配合物の表面張力は、プリントヘッド操作温度下にて、約20mN/m～約50mN/mの範囲、より好ましくは約22mN/m～約40mN/mの範囲である。更に、インクジェットインクは、典型的には、ニュートン粘度特性を有し、又は実質的にニュートン式粘度特性を有する。

【0176】

インクジェット印刷は、原理的には、4色、すなわち、シアン色、マゼンタ色、黄色、及び黒色(CMYK)の使用に拠る。しかし、画像解像度の向上のため、上記で特定されたいくつかのプリンターに、より低濃度の関連するシアン色及びマゼンタ色のインクである、「淡シアン」及び「淡マゼンタ」と呼ばれる追加の2色が更に加えられてもよい。

【0177】

1つの実施形態において、インクジェットインクは、着色剤(例えば顔料)を1～5重量部、オリゴマー又はポリマーバインダーを1～10重量部、及び様々な有機溶媒(上記のとおり、例えばジエチレングリコールジエチルエーテル、2-ブチロラクトン、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、及びジアルキレングリコールジアルキルエーテルをはじめとするもの)を11.5部以下含む、溶媒系インクである。1つの実施形態において、インクジェットインクは、ジエチレングリコールジエチルエーテル(例えば40～50重量%)、2-ブチロラクトン(例えば20重量%未満)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル(例えば10～20重量%)、及びジアルキレングリコールジアルキルエーテル(例えば15～25重量%)を含む。

【0178】

別の実施形態において、インクジェットインクは、水系インク、又は換言すれば水性インクジェットインクであってもよい。液体媒体は、典型的には、蒸留水及び/又は脱イオン

水を、少なくとも 50 重量%、60 重量%、70 重量%、又は 80 重量% 含んでおり、水を、1 種以上の水混和性有機溶媒との組み合わせで含んでもよい。

【0179】

1 つの実施形態において、水性インクジェットインクの液体媒体は、水（例えば 60 ~ 90 %）、2 - ピロリドンなどの有機溶媒（15 % 以下）、及びカーボンブラックなどの着色剤（5 % 以下）を含む。

【0180】

他の実施形態において、水性インクジェットインクは、ラテックスバインダーなどのポリマーバインダーを更に含み、典型的には乳化重合により形成される。1 つの実施形態において、ラテックスバインダーは、ガラス転移温度 T_g がより高い第 1 のモノマー、及びガラス転移温度 T_g がより低い第 2 のモノマーの、乳化重合により形成される。モノマーのガラス転移温度とは、より具体的には、特定のモノマーから形成されたホモポリマーのガラス転移温度を指す。1 つの実施形態において、ラテックスバインダーは、ガラス転移温度 T_g が約 70 以上より高い第 1 のモノマーから形成される。第 1 のモノマーは、スチレン、置換スチレン、メチルメタクリレート、又はそれらの混合物を含んでもよい。置換スチレンとしては、アルキル置換スチレン、ハロゲン置換スチレンなどが挙げられる。好ましい実施形態において、第 1 のモノマー又はその混合物の平均ガラス転移温度 T_g は、約 100 以上である。ラテックスバインダーの第 2 のモノマーのガラス転移温度 T_g は、典型的には、約 0 未満である。第 2 のモノマーは、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、オクチルアクリレート、エチルヘキシルアクリレートなどのアルキルアクリレートを含んでもよい。いくつかの実施形態において、第 2 のモノマーのガラス転移温度 T_g は、約 - 25 又は - 50 未満である。第 1 及び第 2 のモノマーの比を変更することができ、それにより、ラテックスバインダーのガラス転移温度 T_g は、約 0 ~ 70 の範囲となる。

【0181】

ラテックスバインダーを調製するための反応媒体には、所望の粒径を得るため、電荷安定剤（charge stabilizing agent）及び/又は乳化剤を用いてもよい。ラテックスバインダーの平均粒径は、典型的には、20 nm ~ 500 nm であり、いくつかの実施形態において、100 nm ~ 300 nm である。ラテックスバインダーの重量平均分子量は、10,000 ~ 5,000,000 g/mol の範囲でよい。メタクリル酸、アクリル酸、及び/又はそれらの（例えばナトリウム）塩など、様々な電荷安定剤が公知である。また、脂肪酸（例えばラウリル酸）エーテルサルフェートなど、様々な乳化重合乳化剤も公知である。

【0182】

また、ラテックスインク組成物は、典型的には、分散剤、及び/又は保湿剤（共溶媒とも呼ばれるもの）も含む。非ポリマー分散剤としては、ナフタレンスルホン酸、ナトリウムリグノサルフェート、グリセロールステアレート、及びホスフェート含有界面活性剤が挙げられる。多数のポリマー分散剤が公知である。このようなポリマーは、典型的には、水親和性のための親水性部分、及び顔料との相互作用のための疎水性部分の両方を含むものが好ましい。

【0183】

1 つの実施形態において、水性インクジェットインク組成物は、顔料、共溶媒、分散剤、及びラテックスバインダーを含んでもよい。水性組成物は、顔料を 1 % から、10 %、15 %、又は 20 %、共溶媒を 5 % 又は 10 % 以上、30 %、40 %、又は 50 % 以下の範囲、分散剤を 0.01 % から、5 又は 10 % の範囲、及びラテックスバインダーを 1 % 又は 2 % 以上、5、10、15、又は 20 % 以下の範囲で、含む。

【0184】

米国特許第 9,175,181 号、及び同第 6,498,202 号に記載されているものなど、様々な水性ラテックス（例えばインクジェット）インクが公知である。

【0185】

「放射線硬化性」インクは、主鎖から直接的又は間接的にペンダントとなっている官能性

10

20

30

40

50

(functionality)を有する成分が含まれ、好適な硬化エネルギー源に曝露すると反応(例えば、架橋)する。好適な放射線架橋性基(radiation crosslinkable group)としては、エポキシ基、(メタ)アクリレート基、オレフィン系炭素-炭素二重結合、アリルオキシ基、-メチルスチレン基、(メタ)アクリルアミド基、シアネートエステル基、ビニルエーテル基、これらの組み合わせなどが挙げられる。典型的には、フリーラジカル重合性基が好ましい。無論、(メタ)アクリル部分がとりわけ好ましい。本明細書で使用する時、用語「(メタ)アクリル」は、アクリル及び/又はメタクリルを包含する。

【0186】

放射線硬化性官能性を架橋させるために使用されるエネルギー源は、化学線(例えば、紫外(UV)又は可視のスペクトル領域に波長を有する放射線)、加速粒子(例えば、電子ビーム(EB)放射)、熱(例えば、熱又は赤外線放射)などであってもよく、UV及びEBが好ましい。好適な化学線源としては、水銀ランプ、キセノンランプ、カーボンアークランプ、タングステンフィラメントランプ、レーザー、電子ビームエネルギー、発光ダイオード、太陽光などが挙げられる。

10

【0187】

放射線硬化性材料は、放射線硬化性部分の観点から、モノ-、ジ-、トリ-、テトラ-、又はそれ以外の多官能性のものであってよい。放射線硬化性材料は、直鎖、分枝状、及び/又は環状であってよく、分枝状材料の粘度は、同等の分子量の直鎖のものより低くなりやすい。

【0188】

放射線硬化性材料は、モノマーである場合、反応性希釈剤と呼ぶ場合がある。様々な反応性希釈剤が好適であり、それには、アクリレートモノマー[ヘキサンジオールジアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、エトキシエトキシエチルアクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート、及びトリメチロールプロパントリアクリレートなど]、並びにビニルモノマー[ビニルカプロラクタムなど]が挙げられる。

20

【0189】

いくつかの実施形態において、放射線硬化性インクは、そのような反応性希釈剤モノマーを、少なくとも25、30、35、40重量%であり、90重量%以下の範囲、又はそれ以上で、含む。

30

【0190】

放射線硬化性インクは、任意に、有機溶媒を、少なくとも5、10、15、又は30重量%であり、50重量%以下の範囲で更に含んでもよい。

【0191】

1つの実施形態において、放射線硬化性インクは、(テトラヒドロフルフリル)アルコール及びアクリレートとビニルモノマーとの混合物などの、有機溶媒(例えば30~45重量%)を含む。例えば、モノマーは、ビニルカプロラクタム(例えば10~20重量%)、イソボルニルアクリレート(例えば10~20重量%)、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート(例えば1~5重量%)、及び環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレート(trimetholpropane formal acrylate)(例えば1~5重量%)、を含有してもよい。

40

【0192】

他の実施形態において、放射線硬化性インク組成物は、1つ以上のポリマーバインダーを更に含む。ポリマーバインダーは、数平均分子量(M_n)が3,000、4,000、5,000、又は6,000g/mol以上であり、10,000又は15,000g/mol以下の範囲の、オリゴマー又はマクロモノマーであってよい。あるいは、ポリマーバインダーの分子量は、より高くてもよい。

【0193】

いくつかの実施形態において、ポリマーバインダーは、メチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、又はイソブチルメタクリレート/イソオクチルアクリレート繰り返し

50

単位を含む。ポリマーバインダーは、メチル/メタクリレート繰り返し単位及びメタクリル酸末端基を有してもよい。ポリマーバインダーは、インクの、少なくとも10、15、20、又は25重量%であり、35、40、45、50、55、又は60重量%の量で存在してもよい。

【0194】

水系、溶媒系、及び放射線硬化性インクは、様々な任意による添加剤を含んでもよい。このような任意による添加剤としては、1つ以上の流動性制御剤、潤滑性改変剤 (slip modifier)、チキソトロピック剤、界面活性剤 (例えばフルオロケミカル)、発泡剤、消泡剤 (例えばシリカ及びシリコンオイル)、流動性若しくは他のレオロジー制御剤、ワックス、オイル、酸化防止剤、放射線硬化性インクの場合の光開始剤及び光開始剤安定剤、分散剤、光沢剤、殺菌剤、殺細菌剤、有機及び/又は無機充填剤粒子、レベリング剤 (leveling agent)、乳白剤、帯電防止剤、分散剤などが挙げられる。意匠、画像などの耐久性の、特に太陽光に曝露した屋外環境における向上のため、熱安定剤、紫外線安定剤、及びフリーラジカル捕捉剤など、様々な市販の安定化化学物質を添加してもよい。

【0195】

結晶質及び非晶質シリカ、ケイ酸アルミニウム、及び炭酸カルシウムなど、無機充填剤を含めることで、表面粗さの増大、光沢の低下、及びドットゲインの向上が得られる。無機充填剤の濃度は、典型的には約0.1重量%~約10重量%、好ましくは約0.5重量%~約5重量%である。粒径は、好ましくは1ミクロン未満、より好ましくは0.5ミクロン未満、とりわけ好ましくは約0.2ミクロン未満である。

【0196】

代表的なインクジェット印刷インクとしては、例えば、HP Latex 360 Printer (HP 83 Inks)、Roland XR-640 (Roland ESL 4 Eco Inks)、及びEFI VUTEk GS3250LX Pro (EFI VUTEk GS LXR 3M (商標) SuperFlex UV Ink) が挙げられる。

【0197】

別の実施形態において、グラフィックは、スクリーン印刷インクを含む。スクリーン印刷は、スキージの使用により、メッシュ生地及びステンシルのアセンブリにインクを通させて印刷する方法である。また、スクリーン印刷インクは、液体キャリア中に分散 (例えば40~60重量%) したポリマーバインダー、着色剤 (着色インクの場合)、並びに上記の任意による添加剤及び無機充填剤も含む。しかし、スクリーン印刷インクには、より高分子量のポリマーバインダーを用いてもよい。更に、スクリーン印刷インクは、典型的には、40%より多い固形分を含有し、粘度が、インクジェット印刷インクの粘度より、少なくとも2ケタ高い。

【0198】

いくつかの実施形態において、スクリーン印刷インクは、アクリル及び/又はビニルポリマーバインダーを含む、有機溶媒系スクリーン印刷インクであってよい。好適なアクリルポリマーバインダーとしては、メチルメタクリレートポリマー及びコポリマーが挙げられる。いくつかの実施形態において、スクリーン印刷インクは、アクリルポリマーバインダーを5~10重量%含んでもよい。好適なビニルポリマーバインダーとしては、ビニルアセテート、ビニルアルコール、及びビニルクロライドの、コポリマーが挙げられる。いくつかの実施形態において、スクリーン印刷インクは、ビニルポリマーバインダーを10~20重量%含んでもよい。

【0199】

スクリーン印刷インクは、ポリマー可塑剤及びフタレート (例えばジウンデシルフタレート) をはじめとする、可塑剤を15重量%以下、着色剤 (例えば顔料)、並びに上記のとおり無機充填剤を1~5重量%、更に含んでもよい。有機溶媒系スクリーン印刷インクは、上記のとおり有機溶媒を40~60重量%含む。1つの実施形態において、スクリーン印刷インクは、シクロヘキサン (例えば35~45重量%)、エチル3-エトキシプロピオネート (例えば10~20重量%)、及び2-ブトキシエチルアセテート (例えば

5 ~ 10 重量%)、を含む。

【0200】

他の実施形態において、スクリーン印刷インクは、液体キャリアとしての反応性希釈剤中に分散した少なくとも1つのポリマー、着色剤（着色インクの場合）、並びに上記の任意による添加剤及び無機充填剤を含む、放射線硬化性インクである。1つの実施形態において、放射線硬化性スクリーン印刷インクは、メチルメタクリレートポリマーを10 ~ 20 重量%、着色剤（例えば顔料）、上記のとりの無機充填剤を5 重量%以下、及び反応性希釈剤の混合物を90 重量%以下、含む。1つの実施形態において、放射線硬化性スクリーン印刷インクは、フェノキシエチルアクリレートなどの芳香族（メタ）アクリレートモノマー（例えば30 ~ 40 重量%）、脂肪族ウレタンアクリレート（例えば5 ~ 15 重量%）、ビニルカプロラクタム（例えば10 ~ 20 重量%）、1 - プロパノン（例えば1 ~ 5 重量%）、2 - (ジメチルアミノ) - 1 - [4 - (4 - モルフォリニル)フェニル] - 2 - (フェニルメチル)、1 - ブタノン（例えば1 ~ 5 重量%）、2 - (ジメチルアミノ) - 1 - [4 - (4 - モルフォリニル)フェニル] - 2 - (フェニルメチル)、ジエチレングリコールエチルエーテルアクリレート（例えば1 ~ 5 重量%）、及びプロポキシ化グリセロールトリアクリレート（例えば1 ~ 5 重量%）、を含む。

10

【0201】

スクリーン印刷インクの好適な例としては、3M（商標）Screen Printing UV Ink 9802 Opaque Black、3M（商標）Scotchlite（商標）Transparent Screen Printing Ink 2905 Black、及び米国特許第6,232,359号に記載されているものが挙げられる。

20

【0202】

本発明の目的及び利点を以下の実施例で更に例示する。これらの実施例において列挙される特定の材料及び量、並びにその他の条件及び詳細は、本発明を過度に制限しないように使用されるべきである。

【実施例】

【0203】

硬化したアクリルモノマーから作製した白色及び不透明フィルムを、様々な方法及びインクにより印刷した。これらの実施例は、単に例示を目的とするのみであり、添付の特許請求の範囲の限定を意図するものではない。本明細書の実施例及び他の箇所における全ての部、百分率、比などは、特に断りのない限り、重量に基づくものである。使用される溶媒及び他の試薬は、特に指定しない限り、Sigma - Aldrich Chemical Company (St. Louis, Missouri) から得た。

30

40

50

【表 1】

略語表	
略称	説明
PVB1	ポリ（ビニルブチラール）、Kuraray, Houston, TXからMOWITAL B60Hとして入手可能。
PVB2	ポリ（ビニルブチラール）、Kuraray, Houston, TXからMOWITAL B60HHとして入手可能。
PVB3	ポリ（ビニルブチラール）、Kuraray, Houston, TXからMOWITAL B45Hとして入手可能。
M1	2-エチルヘキシルアクリレート、BASF, Florham Park, NJから入手可能、 $T_g = -50^{\circ}\text{C}$ 。
M2	エトキシエトキシエチルアクリレート、Sartomer, Exton, PAから SR256として入手可能、 $T_g = -54^{\circ}\text{C}$ 。
M3	2-オクチルアクリレート、米国特許第7,385,020号の調製例1に従い調製、 $T_g = -45^{\circ}\text{C}$ 。
M5	イソボルニルアクリレート、San Esters, New York, NYから入手可能、 $T_g = 94^{\circ}\text{C}$ 。
M6	アクリル酸、BASF, Florham Park, NJから入手可能、 $T_g = 106^{\circ}\text{C}$ 。
M7	テトラヒドロフルフリルアクリレート、TCI America Portland ORから入手可能、 $T_g = -12^{\circ}\text{C}$ 。
M8	2-ヒドロキシルエチルアクリレート、BASFから入手可能、 $T_g = 4^{\circ}\text{C}$ 。
M9	ヒドロキシプロピルアクリレート、BASF, Florham Park, NJから入手可能、 $T_g = -7^{\circ}\text{C}$ 。
XL1	脂肪族ポリエステル系ウレタンジアクリレートオリゴマー、Sartomer Americas, Exton, PAからCN965として入手可能。
I1	ビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）-フェニルホスフィンオキサイド、BASF Corporation, Vandalia, ILからIRGACURE 819として入手可能。
I2	2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、BASF Corporation, Vandalia, ILからIRGACURE 651として入手可能。
A1	二酸化チタン、Kronus Worldwide, Inc., Dallas, TXから2160として入手可能。
A3	活性ポリマー分散剤、Lubrizol Corp. Wickliffe, OHからSOLSPERSE 32000として入手可能。
A2	トリエチレングリコールジ（2-エチルヘキサノエート）、Eastman Chemical Company, Kingsport, TNから入手可能。
M10	イソオクチルアクリレート、3M Company, St. Paul, MNから3M Monomer-10A DS-2051として入手可能、 $T_g = -70^{\circ}\text{C}$ 。
PET	名目上の厚さが $50\mu\text{m}$ （0.002インチ）のPETフィルム、Toray Plastics, North Kingstown, RIからLUMIRROR F65Cとして入手可能。
フィルム1	COMPLY Adhesiveによるグラフィックフィルム、3M Company St. Paul, MNから3M CONTROLTAC IJ180Cv3-10 Whiteとして入手可能。

【0204】

実施例

フィルム調製

配合物を、表1に示す百分率により混合した。配合物を、Flack Tek (Landrum SC) のDAK150高速ミキサ内にて3000rpmに上げて混合し、均一溶液を得た。2ロールコーターを使用し、2枚の、厚さが $50\mu\text{m}$ （0.002インチ）のPETライナーの間に、配合物を、厚さ約 $50\mu\text{m}$ （0.002インチ）でコーティングした。発光極大波長が350nmの複数の蛍光灯を使用し、コーティングした組成物を、約2700ミリジュール/cm²の合計UVAエネルギーに曝露した。低出力検出ヘッド（EIT Incorporated (Sterling, VA) から入手可能）を備えた、POWDERMAP放射計を使用し、合計エネルギーを求めた。これにより、硬化したフィルムサンプルが得られた。フィルムは、透き通った実施例7を除き、白色であった。表1A及び表1B フィルム配合物（全ての量は重量部である。）

10

20

30

40

50

【表 2】

表 1 A

実施例	PVB1	M1	M2	M5	M6	M8	M9	XL1	I1	A1	M10	A3
1	5.0	25.8		22.1	8.6	8.6		6.5	1.0	18.2	3.6	0.5
2	10.0	23.9		20.8	8.0	8.0		6.0	1.0	18.2	3.6	0.5
3	15.0	22.0		19.4	7.3	7.3		5.5	1.0	18.2	3.6	0.5
4	20.0	20.1		18.1	6.7	6.7		5.0	1.0	18.2	3.6	0.5
5	15.0*	22.0		19.4	7.3	7.3		5.5	1.0	18.2	3.6	0.5
6	15.0**	22.0		19.4	7.3	7.3		5.5	1.0	18.2	3.6	0.5
7	20.0	30.0		21.5	10.0	10.0		7.5	1.0			
8	15.0		22.0	19.4	7.3	7.3		5.5	1.0	18.2	3.6	0.5
9	15.0	22.0		19.4	7.3		7.3	5.5	1.0	18.2	3.6	0.5
10	15.0	12.0		29.4	7.3	7.3		5.5	1.0	18.2	3.6	0.5

* PVB 1の代わりにPVB 2

** PVB 1の代わりにPVB 3

【表 3】

表 1 B

実施例	PVB1	M1	M5	M6	M7	M8	XL1	XL2	XL3	I1	A1	M10	A3
11	15.0	32.3	9.1	7.3		7.3	5.5			1.0	18.2	3.6	0.5
12	15.0	22.0*	19.4	7.3		7.3	5.5			1.0	18.2	3.6	0.5
13	15.0	0.0	19.4	7.3	22.0	7.3	5.5			1.0	18.2	3.6	0.5
14	15.0	22.0	12.1	14.6		7.3	5.5			1.0	18.2	3.6	0.5
15**	15.0	20.1	18.1	6.7		6.7	5.0			1.0	18.2	3.6	0.5
16	16.1	24.2	20.0		8.1	8.1	6.0			0.8	13.5	2.7	0.4

* M1の代わりにM3

** 追加のA2を5.0重量%

【0205】

調製例

厚さ25ミクロンのアクリルPSAのとして使用し、硬化したフィルムサンプル(4インチ×12インチ)をキャリアウェブ(carrier web)(フィルム1)に手作業で適用し、それに印刷の際、サンプルをウェブ上に保持した。硬化したフィルム積層体のフィルム曝露側に、表2及び表3に示す様々な異なるプリンター及びインクのタイプにより印刷した。対照例はフィルム1である。3つのタイプのインクジェットプリンタ、すなわち、HP Latex 360 PrinterとHP 83インク(Hewlett-Packard Development Company, L.P.(Houston, TX)から入手可能)、SOLJET Pro4XR-640とRoland ESL4 Eco Inks(Roland DGA Corp.(Irvine, CA))から入手可能)、EFI VUTEk GS3250LX ProとEFI VUTEk GS�xr 3M SUPERFLEX UV Ink(Electronics For Imaging, Inc.(Fremont, CA)から入手可能)、を使用した。CMYKのカラーバー(100%)を各実施例に印刷し、少なくとも15cm²の面積率とした。また、実施例にスクリーン印刷するには、CAMEOスクリーン印刷装置(American M&M Screen Printing Equipment Company(Chicago, IL)製)を使用し、メッシュ数230のスクリーン並びに2つのタイプのインク(3M Screenprinting Opaque UV Ink 9802 Black及び3M SCOTCHLITE Transparent Screen Printing

Ink 2905 Black, Opaque (両方とも3M Company (St. Paul, MN.) から入手可能) を使用した。溶媒系インクサンプルを、室温で24時間乾燥した。UV硬化したインクサンプルを、すぐにUV処理機を通し、225ミリジュール (mJ) の線量で処理した。各サンプルについて下記に列挙した試験方法を使用し、印刷適性の結果が得られた。それを表2及び表3に示す。

【0206】

試験方法

印刷適性

ASTM D7305-08aの「Standard Test Method for Reflection Density of Printed Matter」に従って、絶対印刷濃度試験方法 (absolute print density test method) を使用して、印刷適性を評価した。Model 504分光濃度計 (X-Rite Inc. (Grand Rapids, MI) から入手可能) を使用して、インク濃度を測定した。測定した色濃度を表2及び表3に示す。対照例であるフィルム1は、市販のビニルグラフィックアートフィルムであり、典型的な印刷品質を示す。実施例のフィルムのインク色濃度を対照例のインク色濃度と比較するには、実施例のフィルムの印刷濃度を、対照例の印刷濃度で除算し、結果を基準性能の百分率として表す。100%の達成は、基準彩度を示す。100%より高い値は、より高い彩度を表し、100%未満の値は、より低い彩度を表す。合計色濃度は、シアン色、マゼンタ色、黄色、及び黒色についての測定の和である。

【表4】

表2A インクジェットプリンタについて測定した色濃度

実施例	HP Latex 360-83 Inks 色濃度					対照 (%)
	シアン	マゼンタ	黄色	黒色	合計	
1	1.46	1.32	0.91	1.55	5.24	83%
2	1.46	1.35	0.9	1.55	5.26	84%
3	1.44	1.32	0.91	1.54	5.21	83%
4	1.47	1.34	0.89	1.55	5.25	83%
5	1.48	1.35	0.9	1.56	5.29	84%
6	1.47	1.31	0.91	1.59	5.28	84%
7	1.51	1.35	0.92	1.56	5.34	85%
8	1.41	1.28	0.88	1.41	4.98	79%
9	1.51	1.35	0.92	1.57	5.35	85%
10	1.55	1.35	0.91	1.67	5.48	87%
11	1.34	1.27	0.88	1.46	4.95	79%
12	1.48	1.34	0.89	1.54	5.25	83%
13	1.47	1.36	0.89	1.55	5.27	84%
14	1.35	1.26	0.85	1.43	4.89	78%
15	1.46	1.35	0.91	1.54	5.26	84%
16	1.74	1.57	1.02	1.9	6.23	99%
対照	1.74	1.56	1.02	1.98	6.29	

10

20

30

40

50

【表 5】

表 2 B インクジェットプリンタについて測定した色濃度

実施例	Roland XR-640/ESL4 Eco Inks 色濃度					
	シアン	マゼンタ	黄色	黒色	合計	対照 (%)
1	1.81	1.18	0.9	1.73	5.62	83%
2	1.8	1.19	0.9	1.74	5.63	84%
3	1.96	1.25	0.91	1.88	6.00	89%
4	1.79	1.25	0.87	1.86	5.77	86%
5	1.8	1.26	0.91	1.76	5.73	85%
6	1.72	1.21	0.9	1.76	5.59	83%
7	2.1	1.33	0.97	2.13	6.53	97%
8	1.85	1.18	0.89	1.41	5.33	79%
9	1.84	1.26	0.9	1.83	5.83	86%
10	2.03	1.23	0.93	1.75	5.94	88%
11	1.35	1.02	0.79	1.25	4.41	65%
12	2	1.19	0.92	1.64	5.75	85%
13	2.02	1.29	0.92	1.92	6.15	91%
14	2.04	1.22	0.92	1.86	6.04	90%
15	1.83	1.16	0.89	1.61	5.49	81%
16	2.01	1.3	0.92	2.01	6.24	93%
対照	2.27	1.38	0.96	2.13	6.74	

10

20

【表 6】

表 2 C インクジェットプリンタについて測定した色濃度

実施例	VUTEk UV/GSLXr 3M (商標) SUPERFLEX 色濃度					
	シアン	マゼンタ	黄色	黒色	合計	対照 (%)
1	1.73	1.46	0.91	1.8	5.9	103%
2	1.6	1.45	0.89	1.74	5.68	99%
3	1.72	1.51	0.91	1.8	5.94	103%
4	1.62	1.53	0.92	1.82	5.89	103%
5	1.62	1.53	0.91	1.78	5.84	102%
6	1.52	1.43	0.87	1.6	5.42	94%
7	1.73	1.47	0.89	1.8	5.89	103%
8	1.73	1.53	0.92	1.76	5.94	103%
9	1.7	1.51	0.92	1.7	5.83	102%
10	1.76	1.52	0.93	1.82	6.03	105%
11	1.45	1.35	0.87	1.56	5.23	91%
12	1.62	1.5	0.9	1.77	5.79	101%
13	1.82	1.5	0.92	1.78	6.02	105%
14	1.89	1.53	0.93	1.8	6.15	107%
15	1.74	1.52	0.92	1.8	5.98	104%
16	1.47	1.36	0.87	1.58	5.28	92%
対照	1.66	1.45	0.90	1.74	5.74	

30

40

50

【表 7】

表 3 スクリーン印刷インクインクについて測定した色濃度

実施例	9802UV スクリーン印刷		2905 Solvent スクリーン印刷	
	黒色	対照 (%)	黒色	対照 (%)
1	2.07	98%	2.29	98%
2	2.08	98%	2.32	99%
3	2.06	97%	2.34	100%
4	2.03	96%	2.31	99%
5	2.06	97%	2.32	99%
6	2.08	98%	2.27	97%
7	2.09	99%	2.31	99%
8	1.63	77%	2.32	99%
9	2.07	98%	2.30	98%
10	2.08	98%	2.33	100%
11	2.04	96%	2.15	92%
12	2.06	97%	2.33	100%
13	2.08	98%	2.39	102%
14	2.08	98%	2.37	101%
15	2.07	98%	2.35	101%
16	1.99	94%	2.25	96%
対照	2.12		2.34	

【0207】

被覆の印刷及びフィルム実施例

実施例 7 からの透き通ったフィルムを、接着剤（イソオクチルアクリレート／アクリル酸コポリマーが含まれる感圧接着剤（モノマーはSigma Aldrichから入手可能、コポリマーは米国特許第 4,737,577 号の実施例 5 に記載されている方法を使用し調製）など）に積層し、オーバーラミネートフィルムとすることができた。このオーバーラミネートフィルムを使用し、実施例 4 などの印刷済フィルムを被覆することができた。実施例 4 からの印刷済フィルムを、3M Screen Print UV Gloss Clear 9740i 又は 3M Screen Print Matte Clear 9730 UV（両方とも 3M Company (St. Paul, MN.) から入手可能）などのインクにより、印刷プロセスを使用してオーバーコーティングすることができた。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 8 F 2/44 (2006.01)

F I

C 0 9 D 11/30

C 0 8 F 2/44

C

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

(72)発明者 アマンダ ケー・ハルク

アメリカ合衆国, ミネソタ 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 キース アール・ライオン

アメリカ合衆国, ミネソタ 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 ジョナサン イー・ジャノスキ

アメリカ合衆国, ミネソタ 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 カーラ エス・トーマス

アメリカ合衆国, ミネソタ 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 アントニー エフ・シュルツ

アメリカ合衆国, ミネソタ 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 ティエン ワイ・エイチ・ウィティンゲ

アメリカ合衆国, ミネソタ 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 松浦 裕介

(56)参考文献

国際公開第 2 0 1 4 / 1 5 6 2 1 4 (W O , A 1)

国際公開第 2 0 1 7 / 1 0 4 8 2 0 (W O , A 1)

特開 2 0 1 4 - 2 2 4 2 3 4 (J P , A)

特開 2 0 0 8 - 2 6 6 6 0 3 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 4 / 0 5 1 0 2 7 (W O , A 1)

特開平 0 3 - 1 4 8 6 5 5 (J P , A)

特開 2 0 1 1 - 0 8 9 0 2 7 (J P , A)

国際公開第 2 0 0 4 / 0 8 7 8 1 2 (W O , A 1)

特開 2 0 0 5 - 0 3 6 0 5 4 (J P , A)

特開 2 0 1 1 - 0 4 2 8 0 2 (J P , A)

特開 2 0 0 7 - 2 6 9 9 9 5 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 4 / 0 5 0 7 4 6 (W O , A 1)

米国特許出願公開第 2 0 1 8 / 0 3 3 9 9 4 7 (U S , A 1)

韓国公開特許第 1 0 - 2 0 0 9 - 0 0 8 0 9 6 3 (K R , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

I P C C 0 8 J 5 / 0 0 - 5 / 0 2

C 0 8 J 5 / 1 2 - 5 / 2 2

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4

C 0 8 F 2 5 1 / 0 0 - 2 8 3 / 0 0

C 0 8 F 2 8 3 / 0 2 - 2 8 9 / 0 0

C 0 8 F 2 9 1 / 0 0 - 2 9 7 / 0 8

C 0 8 F 2 / 0 0 - 2 / 6 0

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0

C 0 9 D 1 1 / 0 0 - 1 3 / 0 0