

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2023-537085
(P2023-537085A)

(43)公表日 令和5年8月30日(2023.8.30)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 27/40 (2006.01)	B 3 2 B 27/40	4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/08 (2006.01)	B 3 2 B 27/08	4 J 0 3 4
C 0 8 G 18/62 (2006.01)	C 0 8 G 18/62 0 7 5	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全21頁)			
(21)出願番号	特願2023-509478(P2023-509478)	(71)出願人	505005049
(86)(22)出願日	令和3年7月19日(2021.7.19)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85)翻訳文提出日	令和5年2月9日(2023.2.9)		ズ カンパニー
(86)国際出願番号	PCT/IB2021/056513		アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3
(87)国際公開番号	WO2022/034398		3-3 4 2 7, セント ポール, ポスト
(87)国際公開日	令和4年2月17日(2022.2.17)		オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリー
(31)優先権主張番号	63/063,617		エム センター
(32)優先日	令和2年8月10日(2020.8.10)	(74)代理人	100130339
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		弁理士 藤井 憲
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA ,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く	(74)代理人	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】 表面フィルム

(57)【要約】

複数の層を、下記の順序：ポリイソシアネートと少なくとも1つのポリヒドロキシ官能性フルオロポリマーを含む2剤型硬化性フルオロポリウレタン組成物の反応生成物から構成される外層、任意の、ポリウレタンを含むプライマー層、及びベース層、で含む、表面フィルムを提供する。有利なことに、本表面フィルムは、従来の表面フィルムと比較して、優れた光沢、機械的耐久性、耐化学薬品性／耐汚染性、易洗浄性、及び耐候老化安定性を示すことができる。

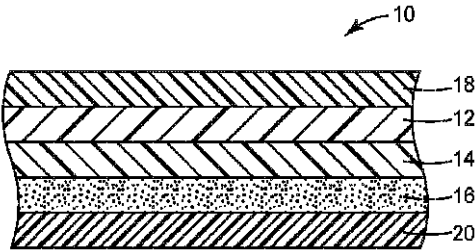


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数の層を、下記の順序：

ポリイソシアネートと少なくとも 1 つのポリヒドロキシ官能性フルオロポリマーとを含む 2 剤型硬化性フルオロポリウレタン組成物の反応生成物から構成されるフルオロポリウレタン層、

任意の、ポリウレタンを含むプライマー層、

ベース層、及び

接着剤層、

で含む、表面フィルム。

10

【請求項 2】

前記ポリイソシアネートが第二級ポリイソシアネートである、請求項 1 に記載の表面フィルム。

【請求項 3】

前記プライマー層が水性ポリウレタンを含む、請求項 1 又は 2 に記載の表面フィルム。

【請求項 4】

前記少なくとも 1 つのヒドロキシ官能性フルオロポリマーが、 $250\text{ g/mol} \sim 15000\text{ g/mol}$ の水酸基当量を有する、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の表面フィルム。

【請求項 5】

20

前記少なくとも 1 つのヒドロキシ官能性フルオロポリマーが、 $300\text{ g/mol} \sim 5000\text{ g/mol}$ の水酸基当量を有する、請求項 4 に記載の表面フィルム。

【請求項 6】

前記少なくとも 1 つのヒドロキシ官能性フルオロポリマーが、 $400\text{ g/mol} \sim 2000\text{ g/mol}$ の水酸基当量を有する、請求項 5 に記載の表面フィルム。

【請求項 7】

前記第二級ポリイソシアネートが、ヘキサメチレンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネート三量体に基づく脂肪族ポリイソシアネートを含む、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の表面フィルム。

【請求項 8】

30

前記 2 剤型硬化性フルオロポリウレタン組成物が、第一級ポリイソシアネートを更に含む、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の表面フィルム。

【請求項 9】

前記第一級ポリイソシアネートが、ヘキサメチレンジイソシアネートを含む、請求項 8 に記載の表面フィルム。

【請求項 10】

前記ベース層が、熱可塑性ポリウレタンを含む、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の表面フィルム。

【請求項 11】

前記熱可塑性ポリウレタンが、10 パーセント～65 パーセントのハードセグメント含有量を有する、請求項 10 に記載の表面フィルム。

40

【請求項 12】

前記ベース層が、1 パーセント～20 パーセントの着色剤を更に含む、請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の表面フィルム。

【請求項 13】

前記接着剤層が、感圧接着剤層又はホットメルト接着剤層のいずれかである、請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載の表面フィルム。

【請求項 14】

表面フィルムを製造する方法であって、

ポリイソシアネートとヒドロキシ官能性フルオロポリマーとの間の硬化反応を開始して

50

、前記表面フィルムの外層を提供することであって、前記外層が、フルオロポリウレタンを含む、提供することと、

任意に、ポリウレタンを含むプライマー層を前記外層上に配置することと、

前記外層又は前記プライマー層のいずれかの上にベース層を配置することと、
を含み、前記外層は、前記ベース層又は前記プライマー層がその上に配置されるときに、機能的硬化未満である、方法。

【請求項 15】

前記外層が、前記ベース層又は前記プライマー層がその上に配置されるときに、その表面において、30パーセント～90パーセント硬化されている、請求項 14に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

【背景技術】

【0002】

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

20

【0003】

ポリウレタンから製造されたフィルムは、過酷な環境に耐えることができ、これらの用途に好適である。ポリウレタンは、商業的及び工業的に非常に重要な合成ポリマーである。それらは一般に、触媒の存在下で多官能性イソシアネートを多官能性ジオール又はポリオールと反応させて、カルバメート（ $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$ ）結合を含有するポリマーを生成することによって調製される。熱可塑性ポリウレタンは、自己配列ブロック構造を有する直鎖状ポリマー鎖によって特徴付けられるが、熱硬化性ポリウレタンは、共有結合によって高度に架橋される。ポリウレタンを製造するために使用される成分に応じて、これらの材料は、高度の耐化学薬品性及び広範囲の材料特性を示すように設計することができる。ポリウレタンはまた、非常に耐久性があり可撓性であり得る。

30

【0004】

従来の塗料代替フィルムとしては、ポリ塩化ビニル（PVC）に基づくものが挙げられる。純粋なPVCフィルムに加えて、トップコートを含むPVCフィルムも知られており、トップコートは、耐候性、耐化学薬品性、及び耐久性の改善を助けることができる。公知のトップコートは比較的硬く、その結果、著しく延伸されることに耐えることができない。時間が経つにつれて、これは、屋外環境においてトップコートの亀裂をもたらし得る。

40

【0005】

環境問題のために、これらの製品中のPVCの量を減らすことが全般的に望まれている。また、塗料に近い耐化学薬品性及び耐候性と共に良好な延伸性を有する、特にビークル（vehicles）用の塗料代替フィルムを提供する必要がある。

【発明の概要】

【0006】

本明細書には、ポリマーベース層上に配置されたフルオロポリウレタン外層を含み、接着剤がフルオロポリウレタン外層の反対側のベース層の底面上に配置されている、表面フィルムが記載されている。任意に、プライマー層をフルオロポリマー系ポリウレタン層と

50

エラストマー系ポリマーフィルムとの間に配置することができる。塗料代替フィルム用途では、このプライマー層を着色することができる。従来の表面フィルムと比較して、これらの表面フィルムは、優れた光沢、機械的耐久性、耐化学薬品性／耐汚染性、易洗浄性、及び耐候老化安定性を示すことができる。

【0007】

第1の態様では、表面フィルムを提供する。表面フィルムは、複数の層を、下記の順序で含む。

第二級ポリイソシアネートと少なくとも1つのポリヒドロキシ官能性フルオロポリマーを含む2剤型硬化性フルオロポリウレタン組成物の反応生成物から構成される外層、任意の、ポリウレタンを含むプライマー層、及びベース層、

で含む。

【0008】

第2の態様では、表面フィルムを製造する方法であって、第二級ポリイソシアネートとヒドロキシ官能性フルオロポリマーとの間の硬化反応を開始して、表面フィルムの外層を提供することと、任意に、ポリウレタンを含むプライマー層を外層上に配置することと、外層又はプライマー層のいずれかの上にベース層を配置することと、を含み、外層は、ベース層又はプライマー層がその上に配置されるときに、機能的硬化未満である、方法を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】2つの例示的实施形態による表面フィルムの側断面図である。

【図2】2つの例示的实施形態による表面フィルムの側断面図である。

【0010】

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

【0011】

定義

「アミノ」は、孤立電子対を有する塩基性窒素原子を含有する化学基（ $-NHR$ ）を指し、一級又は二級のいずれかの化学基であり得る。

【0012】

「平均」は、別途指示しない限り、数値平均を指す。

【0013】

「硬化する」は、任意の形態の放射線に曝露すること、加熱すること、又は固化若しくは粘度の上昇をもたらす物理的若しくは化学的反応を起こさせることを指す。材料は、反応性成分を互いに混合すること、加熱すること、又は化学線に曝露することによって硬化させることができる。

【0014】

「機能的硬化する」は、硬化した材料がその意図される用途で使用されるのに十分な程度まで硬化することを指す。

【0015】

「部分的に硬化する」は、測定可能であるが、硬化材料にとってその意図される用途で使用されるには不十分な程度まで硬化することを意味する。

【0016】

「ポリマー」は、少なくとも1種の繰り返し単位を有する分子を指し、コポリマーを含んでいてもよい。

【0017】

「置換された」は、本明細書で定義されている分子又は有機基と関連して使用される場

10

20

30

40

50

合、そこに含まれる1つ以上の水素原子が1つ以上の非水素原子で置き換えられている状態を指す。

【0018】

「2剤型」とは、後で互いに混合される2つ以上の別個の成分で提供されることを意味する。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、開示されている主題の様々な実施形態について詳細に述べる。開示されている主題は、列挙された請求項に関連して記述されるが、例示されている主題は、これらの請求項を開示されている主題に限定することを意図しないことが理解される。

10

【0020】

「1つの(a)」、「1つの(an)」、又は「その(the)」という用語は、コンテキスト上明確な別段の指示がない限り、1つ以上を含めるために使用される。「又は」という用語は、別段の指示のない限り、非排他的な(nonexclusive)「又は」を指すために使用される。「A及びBのうちの少なくとも1つ」という記述は、「A、B、又はA及びB」と同じ意味を有する。加えて、本明細書で用いられている特に定義されていない表現又は用語は、説明のみを目的としており、限定するためではないと理解されるべきである。節の見出しの使用はいずれも、本文書の読み取りを補助することを意図しており、限定と解釈すべきではなく、節の見出しに関連する情報は、その節の中又は外に存在し得る。

20

【0021】

図1は、表面フィルム10を示す。表面フィルム10は、外層12と、外層12上に配置されたベース層14とを含む。任意に、図1に更に示されるように、表面フィルム10は、ベース層14の、外層12とは反対側に配置された接着剤層16を含むことができる。接着剤層16は、感圧接着剤層又はホットメルト接着剤層であり得る。

【0022】

図1に示される他の任意の層は、外層12の、ベース層14とは反対側に剥離可能に結合された剥離ライナー18を含む。接着剤層16が感圧接着剤である場合、表面フィルム10はまた、接着剤層16を覆うために、示されるように、表面フィルム10に剥離可能に結合された第2の剥離ライナー20を含み得る。剥離ライナー18、20は、下にある表面を輸送又は保管中の損傷から保護し、適用中に除去することができる。

30

【0023】

これらの層に関する更なる詳細は、以下のセクションで提供される。

【0024】

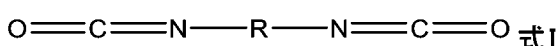
使用時に表面フィルムの主面に沿って存在する外層は、ポリウレタンから構成され得る。ポリウレタンは、好ましくは架橋ポリウレタンである。好ましい実施形態では、架橋ポリウレタンは、2剤型硬化性フルオロポリウレタン組成物を反応させることによって作製される。硬化性フルオロポリウレタン組成物の第1の反応性部分は、1つ以上のポリイソシアネート含有し、硬化性フルオロポリウレタン組成物の第2の反応性部分は、1つ以上のポリイソシアネートと反応することができる少なくとも1つのポリヒドロキシ官能性フルオロポリマー含有する。

40

【0025】

より詳細には、第1の反応性部分は、第一級又は第二級ポリイソシアネートを含むことができる。第一級又は第二級ポリイソシアネートは、脂肪族ポリイソシアネートであり得る。好適なポリイソシアネートの例としては、以下の式Iによるジイソシアネートが挙げられる：

【化1】



【0026】

50

式 I において、R は、置換又は非置換の (C 1 ~ C 4 0) アルキレン、(C 2 ~ C 4 0) アルケニレン、及び (C 4 ~ C 2 0) シクロアルキレンから選択することができる。更なる例では、ジイソシアネートとしては、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ポリ(ヘキサメチレンジイソシアネート)、1, 4-シクロヘキシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4-ジイソシアナトブタン、1, 8-ジイソシアナトオクタン、1, 6-ジイソシアナトヘキサン、1, 12-ジイソシアナトドデカン、2-メチル-1, 5-ジイソシアナトペンタン、メチレンジシクロヘキシル-4, 4'-ジイソシアネート、3-イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキシルジイソシアネート、又はそれらの混合物が挙げられ得る。

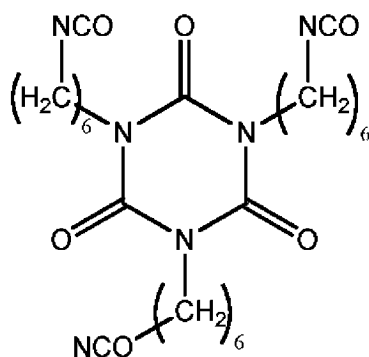
10

【0027】

特に好適な脂肪族ポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) 三量体 (式 II) などの第一級ポリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート三量体 (式 III) などの第二級ポリイソシアネート、HDI ビウレット、HDI ウレトジオン、及びこれらの組み合わせが挙げられる。好適なポリイソシアネートは、Covestro AG (Leverkusen, Germany) から商品名 DESMODUR で市販されている。

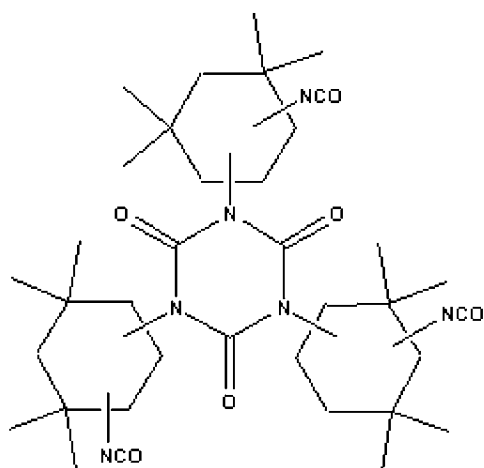
20

【化 2】



式II

30



式III

40

【0028】

第一級又は第二級ポリイソシアネートは、2 剤型硬化性フルオロポリウレタン組成物の総重量に対して、5 重量パーセント~90 重量パーセント、10 重量パーセント~80 重量パーセント、20 重量パーセント~70 重量パーセント、又はいくつかの実施形態では、5 重量パーセント、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、若しくは90 重量パーセント未満、それに等しい、又はそれを超える量で存在し得る。

50

【0029】

硬化性フルオロポリウレタン組成物中のポリイソシアネートの量は、イソシアネート指数に基づいて特徴付けることができる。イソシアネート指数は、概して、使用されるイソシアネート官能基の当量の、ヒドロキシ官能基の理論当量に対する比を指すことが理解され得る。理論当量は、1当量のヒドロキシル基当たり1当量のイソシアネート官能基に等しく、これは1：1、又は100の指数である（ $100 \times (\text{実際の使用量} / \text{理論使用量})$ ）。様々な例によると、硬化性フルオロポリウレタン組成物のイソシアネート指数は、99～120、100～110、又は99、100、101、102、103、104、105、106、107、108、109、110、111、112、113、114、115、116、117、118、119、若しくは120未満、それに等しい、又はそれを超える範囲にある。

10

【0030】

任意に、ポリイソシアネートのブレンドを使用することができる。一例として、第二級ポリイソシアネートは、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの第一級ポリイソシアネートとブレンドすることができる。

【0031】

第2の反応性部分において、ヒドロキシ官能性フルオロポリマーは、テトラフルオロエチレンと反応性ヒドロキシル基を含有する炭化水素オレフィンとの多数のコポリマーのいずれかを含むことができる。これらのコポリマーは、硬化性フルオロポリウレタン組成物中に含まれ、後で組成物が硬化されるときに除去される、酢酸ブチルなどの有機溶媒中で提供することができる。例としては、ダイキン工業（大阪）から商品名ZEFFLEで、又はAGC Chemical America's, Inc. (Exton, PA) から商品名LUMIFLONで入手可能な樹脂が挙げられる。

20

【0032】

ヒドロキシ官能性フルオロポリマーは、 $150 \text{ g/mol} \sim 50,000 \text{ g/mol}$ 、 $200 \text{ g/mol} \sim 5000 \text{ g/mol}$ 、 $250 \text{ g/mol} \sim 3000 \text{ g/mol}$ 、又はいくつかの実施形態では、 150 g/mol ；200；250；300；350；400；450；500；600；700；800；900；1000；1500；2000；2500；3000；3500；4000；4500；5000；6000；7000；8000；9000；10,000；20,000；30,000；40,000；若しくは $50,000 \text{ g/mol}$ 未満、それに等しい、又はそれを超える水酸基当量を有し得る。

30

【0033】

所望の水酸基当量を有するフルオロポリマーを得るために、2種以上のフルオロポリマー成分と一緒にブレンドすることができる。例えば、硬化性フルオロポリウレタン組成物の第2の反応性部分は、第1及び第2のヒドロキシ官能性フルオロポリマーを含有することができ、第1のヒドロキシ官能性フルオロポリマーは、第2のヒドロキシ官能性フルオロポリマーの水酸基当量よりも小さい水酸基当量を有する。このブレンド組成物において、第1のヒドロキシ官能性フルオロポリマーは、最大で 2000 g/mol の水酸基当量を有することができ、第2のヒドロキシ官能性フルオロポリマーは、少なくとも 500 g/mol の水酸基当量を有することができる。

40

【0034】

1つ以上のポリヒドロキシ官能性フルオロポリマーは、2剤型硬化性フルオロポリウレタン組成物の総重量に対して、10重量パーセント～95重量パーセント、20重量パーセント～90重量パーセント、30重量パーセント～80重量パーセント、又はいくつかの実施形態では、おおよそ10重量パーセント、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、若しくは95重量パーセント未満、それに等しい、又はそれを超える量で存在し得る。

【0035】

ヒドロキシ官能性フルオロポリマーは、反応混合物の43重量%～70重量%、反応混

50

合物の50重量%～60重量%、又は43重量%、43.5、44、44.5、45、45.5、46、46.5、47、47.5、48、48.5、49、49.5、50、50.5、51、51.5、52、52.5、53、53.5、54、54.5、55、55.5、56、56.5、57、57.5、58、58.5、59、59.5、60、60.5、61、61.5、62、62.5、63、63.5、64、64.5、65、65.5、66、66.5、67、67.5、68、68.5、69、69.5、若しくは70重量%未満、それに等しい、又はそれを超える範囲にあり得る。ヒドロキシ官能性フルオロポリマーは、任意の好適な数のヒドロキシル基を含むことができる。例えば、ヒドロキシ官能性フルオロポリマーは、3つのヒドロキシル基又は更に4つ以上のヒドロキシル基を含むことができる。

10

【0036】

ヒドロキシ官能性フルオロポリマーは、2より大きい平均官能価を有することができ、したがって、反応性混合物中で架橋剤として作用する。より全般的には、硬化性フルオロポリウレタン組成物は、架橋剤として作用する、反応性イソシアネート官能性又はヒドロキシ官能性成分を含むことができる。架橋剤の例としては、ポリヒドロキシ基化合物及びポリイソシアネート化合物が挙げられる。例えば、ポリヒドロキシ化合物は、3つ又は4つのヒドロキシ官能基を含むことができる。ポリイソシアネートは、3つ又は4つのシアノ基を含むことができる。多くの好適な架橋剤が存在するが、硬化性フルオロポリウレタン組成物は、アジリジン架橋剤を含まない。架橋剤は、存在する場合、異なる熱可塑性ポリウレタン鎖を一緒に連結すること（例えば、分子間架橋）、又は同じ熱可塑性ポリウレタン鎖の異なる部分を一緒に連結すること（例えば、分子内架橋）ができる。

20

【0037】

外層は、0.005mm～2mm、0.5mm～1mm、又は0.05mm、0.01、0.05、0.1、0.15、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.45、0.5、0.55、0.6、0.65、0.7、0.75、0.8、0.85、0.9、0.95、1、1.05、1.1、1.15、1.2、1.25、1.3、1.35、1.4、1.45、1.5、1.55、1.6、1.65、1.7、1.75、1.8、1.85、1.9、1.95、若しくは2mm未満、それに等しい、又はそれを超える範囲の厚さを有し得る。

【0038】

ベース層は、フッ素化外層のための連続バックリングとして機能し、概して、フッ素化されていない硬化性ポリウレタン組成物から作製される。特に限定されないが、ベース層は、熱可塑性ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、オレフィンポリマー、エピクロロヒドリンゴム、アクリレート系ゴム、アクリレートブタジエンゴム、シリコーンゴム、フッ素含有エラストマー、ポリエーテルブロックアミド、クロロスルホン化ポリエチレン、エチレン酢酸ビニル、又はそれらの組み合わせから作製することができる。

30

【0039】

例示的な実施形態では、ベース層は、脂肪族ポリウレタンなどの熱可塑性ポリウレタンから作製される。有用な熱可塑性ポリウレタンとしては、ハードセグメント及びソフトセグメントを有するセグメント化ポリウレタンが挙げられる。ハードセグメントは、概して、ジイソシアネートとジオール鎖延長剤との重合から生じる、より硬い、より可撓性の低いポリマーセグメントを指す。ハードセグメントの量は、イソシアネート、鎖延長剤、及び架橋剤の総量（重量%）を計算することによって決定することができる。次いで、その総量を熱可塑性ポリウレタンの総重量で割る。ハードセグメントは、熱可塑性ポリウレタンフィルム30重量%～55重量%、40重量%～55重量%、又はいくつかの実施形態では、30重量%、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44、45、46、47、48、49、50、51、52、53、54、若しくは55重量%未満、それに等しい、又はそれを超える範囲にあり得る。

40

【0040】

有利なことに、熱可塑性ポリウレタンのハードセグメントは、別個のナノスケールドメ

50

インに自己組織化して、熱力学的架橋を形成する。機械的変形などによる応力下にあると、ハードセグメントは応力方向に整列するようになり得る。水素結合と連結したこの整列は、ベース層の剛性、エラストマー弾性、又は引裂き抵抗に寄与し得る。

【0041】

熱可塑性ポリウレタンは、 $80,000\text{ g/mol} \sim 400,000\text{ g/mol}$ 、 $80,000\text{ g/mol} \sim 200,000\text{ g/mol}$ 、又は約 $80,000\text{ g/mol}$ ； $85,000$ ； $90,000$ ； $95,000$ ； $100,000$ ； $105,000$ ； $110,000$ ； $115,000$ ； $120,000$ ； $125,000$ ； $130,000$ ； $135,000$ ； $140,000$ ； $145,000$ ； $150,000$ ； $155,000$ ； $160,000$ ； $165,000$ ； $170,000$ ； $175,000$ ； $180,000$ ； $185,000$ ； $190,000$ ； $195,000$ ； $200,000$ ； $205,000$ ； $210,000$ ； $215,000$ ； $220,000$ ； $225,000$ ； $230,000$ ； $235,000$ ； $240,000$ ； $245,000$ ； $250,000$ ； $255,000$ ； $260,000$ ； $265,000$ ； $270,000$ ； $275,000$ ； $280,000$ ； $285,000$ ； $290,000$ ； $295,000$ ； $300,000$ ； $305,000$ ； $310,000$ ； $315,000$ ； $320,000$ ； $325,000$ ； $330,000$ ； $335,000$ ； $340,000$ ； $345,000$ ； $350,000$ ； $355,000$ ； $360,000$ ； $365,000$ ； $370,000$ ； $375,000$ ； $380,000$ ； $385,000$ ； $390,000$ ； $395,000$ ；若しくは $400,000\text{ g/mol}$ に等しい、それ未満、又はそれを超える範囲の重量平均分子量を有することができる。

【0042】

塗料代替フィルム用途では、ベース層が1つ以上の着色剤を含有することが有利であり得る。着色剤としては、カーボンブラック、白色二酸化チタン、レッドパール、ブルーパール、イエローパール、及び金属フレークなどの染料及び顔料が挙げられる。これらは、ベース層の総重量の、1パーセント～20パーセント、又はいくつかの実施形態では、1パーセント、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、若しくは20パーセント未満、それに等しい、又はそれを超える量で存在し得る。

【0043】

熱可塑性ポリウレタンフィルムの高分子量は、少なくともベース層におけるフィルムの変色を防止するのに役立つことができる。これは、熱可塑性ポリウレタンフィルムの比較的高い分子量が長い鎖長のポリウレタンから生じ得るためである。長い鎖長は、ベース層が比較的緊密に充填されるか、又は非常に絡み合った状態をもたらし、その結果、変色化合物がベース層に容易に浸透できず、そこで変色を引き起こすことができない。一例として、10%の瀝青溶液に24時間曝露されるベース層の黄変色変化は、 $80,000\text{ g/mol}$ 以下の重量平均分子量を有する熱可塑性ポリウレタンフィルムを含むベース層を含む対応する保護フィルムの黄変色変化よりも小さい。

【0044】

ベース層は、 $0.05\text{ mm} \sim 2\text{ mm}$ 、 $0.5\text{ mm} \sim 1\text{ mm}$ 、又は 0.05 mm 、 0.1 、 0.15 、 0.2 、 0.25 、 0.3 、 0.35 、 0.4 、 0.45 、 0.5 、 0.55 、 0.6 、 0.65 、 0.7 、 0.75 、 0.8 、 0.85 、 0.9 、 0.95 、 1 、 1.05 、 1.1 、 1.15 、 1.2 、 1.25 、 1.3 、 1.35 、 1.4 、 1.45 、 1.5 、 1.55 、 1.6 、 1.65 、 1.7 、 1.75 、 1.8 、 1.85 、 1.9 、 1.95 、若しくは 2 mm 未満、それに等しい、又はそれを超える範囲の厚さを有し得る。

【0045】

ベース層の存在は、提供された表面フィルム10が、破断することなく延伸する顕著な能力を有することを可能にする。この特性は、自動車外装において一般に遭遇するような凸面に表面フィルム10を適用する場合に非常に有益である。表面フィルム10は、周囲条件下で、従来の方法を使用して測定して、20パーセント～800パーセント、又はい

くつかの実施形態では、20パーセント、30、40、50、60、70、80、90、100、150、200、250、300、350、400、450、500、550、600、650、700、750、若しくは800パーセント未満、それに等しい、又はそれを超える破断伸びを示すことができる。

【0046】

外層及びベース層は、当該技術分野において既知の連続製造方法を使用して調製することができる。好適な方法としては、二軸押出機又は遊星押出機で硬化性成分を反応押出することが挙げられる。好適な二軸押出機としては、同方向回転二軸押出機又は逆方向回転二軸押出機が挙げられる。硬化性ポリウレタン組成物の成分（例えば、ポリイソシアネート、鎖延長剤、及びポリオール）は、押出機に個別に又は同時に供給することができる。

10

【0047】

熱可塑性ポリウレタンに基づくベース層を押出しする場合、これらの方法は、押出機中で熱可塑性ポリウレタンを含むペレットを再溶融することを回避する。ペレットの使用を回避することは、硬化性ポリウレタン組成物がワックス加工助剤又は固着防止剤などのペレット化に必要な成分を含まないことを可能にする。提供される方法は、熱可塑性ポリウレタンフィルムが少なくとも80,000 g/molの重量平均分子量を有することを確実にするのに役立ち得る。押出機に導入されたペレットが、かなりの剪断を受ける可能性があり、このことにより、熱可塑性ポリウレタン鎖を短くすることができ、結果として得られるフィルムの重量平均分子量を低減することができることは、注目される。

20

【0048】

溶融熱可塑性ポリウレタンを含むベース層が形成され得、ダイを通して均一なフィルムとしてキャリアウェブ上に押出しされる。好適なダイの例としては、コートハンガーダイが挙げられる。均一なフィルムを、ポリウレタンの反応成形を熱的にクエンチするコールドローラーによって更にプレスし、それによって熱可塑性ポリウレタンを固化させてベース層を得ることができる。

【0049】

上述の押出法は、任意の好適な温度で行うことができる。例えば、温度は、40℃～230℃、90℃～200℃、又は40℃、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、100、105、又は110、115、120、125、130、135、140、145、150、155、160、165、170、175、180、185、190、195、200、205、210、215、220、225、若しくは230℃未満、それに等しい、又はそれを超える範囲にあり得る。押出しは、任意の好適な時間行うことができる。例えば、押出しは、0.5時間～17時間、1時間～6時間、又は0.5時間、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、5.5、6、6.5、7、7.5、8、8.5、9、9.5、10、10.5、11、11.5、12、12.5、13、13.5、14、14.5、15、15.5、16、16.5、若しくは17時間未満、それに等しい、又はそれを超える範囲の時間にわたって行うことができる。

30

【0050】

接着剤層をベース層に適用するために、コロナ処理（例えば、空気又は窒素コロナ処理）して、押出しされたベース層の主面を接着剤層に結合するように熱ラミネートする（thermally laminate）ことが望ましい場合がある。これを達成するために、外層と接触していないベース層の主面が露出され、次いでコロナ処理される。熱間ラミネートプロセス（hot laminating process）が使用される場合（例えば、外層が、剥離可能なキャリアウェブ又はライナー上に押出しされる）、キャリアウェブ又はライナーは、最初に外層から剥ぎ取られ得る。

40

【0051】

別々に作製する場合、ベース層及び外層は、層を高温及び高圧でラミネートすること（laminating）によって一緒に結合することができる。例えば、外層の1つの主面は、押

50

出しされたベース層の1つの主面に圧力下で冷間ラミネートされ (cold laminated) 得る一方で、ベース層の、又はベース層及び外層の両方の少なくとも1つの主面は、外層とベース層との間の適切な結合を容易にするのに足りる十分に高い高温でラミネートされる (laminated)。本明細書で使用するとき、冷間ラミネート (cold laminating) とは、2つのニップ表面の間で、室温又は周囲温度環境で一緒にラミネートされる (laminated) 層を指す (例えば、ラミネートプロセス (laminating process) 中に層は意図的に加熱された環境では保たれない)。ニップ表面は、2つのニップローラ、固定ニップ表面 (例えば、平坦又は湾曲したプレートの低摩擦表面)、及び1つのニップローラ、又は2つの静止ニップ表面であり得る。ラミネートプロセス (laminating process) は、周囲温度よりも低い環境でも実施することができる (すなわち、ラミネートプロセス (laminating process) 中に層が意図的に冷却される)。例えば、ポリウレタン層の露出した主面 (すなわち、ニップ表面が接触する主面) を冷却するために、ニップ表面の一方又は両方を周囲温度より低い温度に冷却することができる。このような冷却された表面の使用は、ラミネートプロセス (laminating process) から生じる層の反りを排除するか、又は少なくとも低減するのに役立つことができる。同時に、ポリウレタン層間の界面で接触する主面は、ニップ表面によって加えられるラミネート圧力 (laminating pressure) によって一緒に十分に結合されるのに十分な高温で維持される。このような冷間ラミネート (cold laminating) は、新たに押出しされたベース層を予め形成された外層上に直接ラミネートする (laminating) ことによって達成することができ、一方、ベース層の材料は、押出プロセスからの著しい熱を依然として保持する。外層は、更なる構造的強度を提供するために、キャリアウェブ又はライナーに依然として剥離可能に結合され得る。

10

20

【0052】

あるいは、外層の1つの主面はまた、熱間ラミネートプロセス (hot laminating process) を使用することによって、押出しされたベース層の1つの主面に結合され得る。このプロセスでは、外層及びベース層の両方の初期温度は、室温であるか、外層とベース層との間の適切な結合を容易にするために低すぎるほどの温度である。次いで、少なくともベース層の1つの主面、少なくとも外層の1つの主面、又は外層及びベース層の両方の1つの主面は、室温より十分に高い高温まで加熱されて、ラミネート圧力 (laminating pressure) 下で外層とベース層との間の適切な結合を容易にする。熱間ラミネートプロセス (hot laminating process) では、層は、ラミネート圧力 (laminating pressure) の適用前又は適用中に加熱される。熱間ラミネートプロセス (hot laminating process) が使用される場合、ベース層の主面は、新たなベース層に追加の構造的支持を提供するために、ベース層が押出しされた直後、容易に剥離可能なキャリアウェブ又はライナー (例えば、ポリエステルキャリアウェブ) に剥離可能にラミネートする (laminated) ことができる。

30

【0053】

冷間又は熱間ラミネートプロセス (cold or hot laminating process) のいずれかを使用して、層と一緒に結合するための許容可能な最低温度及び圧力には、少なくとも約 50°C の温度及び少なくとも 10.3 N/cm^2 の圧力が含まれた。

40

【0054】

接着剤層は、上述したように、特に限定されない。任意に、接着剤層は、所与の用途のために基材に結合するのに適切な任意の感圧接着剤又はホットメルト接着剤から作製することができる。感圧接着剤は、接着剤が基材上で湿潤する、指圧を加えることによって基材への結合を形成することができる。有用な感圧接着剤としては、Kraton Corporation (Houston, TX) から入手可能な商品名 Kraton で入手可能なスチレン系トリブロック及び星型ブロックコポリマーを含むスチレン系ブロックコポリマーが挙げられる。これらのブロックコポリマー構造の例は、米国特許第 4,780,367 号 (Laura) に記載されている。

【0055】

50

ホットメルト接着剤は、室温で実質的に非粘着性であるが、粘性状態に加熱されて、基材を濡らし、続いて冷却して結合を形成することによって基材への結合を形成することができる材料を含む。ホットメルト接着剤は、熱可塑性材料及び熱硬化性材料の両方を含む。熱可塑性ホットメルト接着剤の例としては、ポリエステル、ウレタン（エーテルエステル）、酢酸ビニルコポリマー、又はポリオレフィンを挙げることができるが、これらに限定されない。好適な熱硬化性ホットメルト接着剤としては、水分活性化接着剤、光活性化接着剤、放射線活性化接着剤、又はこれらの組み合わせが挙げられる。

【0056】

図2は、表面フィルム10と同様に、第1の剥離ライナー38、外層32、ベース層34、感圧接着剤層36、及び第2の剥離ライナー40を（この順序で）含む別の表面フィルム30の断面図である。しかしながら、前述の層に加えて、表面フィルム30は、外層32とベース層34との間に配置されたプライマー層33を更に含む。プライマー層33は、概してポリウレタンを含有し、外層32とベース層34との間の層間接着を改善するのを助ける。

【0057】

プライマー層33は、水性プライマー層であってもよい。いくつかの実施形態では、水性プライマー層は、水性ポリウレタン分散体をベースにしている。好ましい水性ポリウレタン分散体としては、Lubrizol Advanced Materials, Inc. (Cleveland, OH) から市販されているものなどの脂肪族ポリカーボネートポリウレタン分散体が挙げられる。分散体は、水及び1種以上の共溶媒を含む溶媒系を使用することができる。ジエチレングリコールモノメチルエーテルなどの特定の共溶媒は、分散体の揮発性を低減することによってコーティング品質を改善するのに有用であり得る。

【0058】

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

【0059】

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

【0060】

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

【0061】

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

【0062】

10

20

30

40

50

図 2 の表面フィルム 30 は、前述した従来のラミネーション (lamination) 方法を使用して作製することができる。あるいは、表面フィルム 30 は、最初に、第二級ポリイソシアネートとヒドロキシ官能性フルオロポリマーとの間の硬化反応を開始して、表面フィルムの外層を提供することと、外層が部分的にのみ硬化されている間に水性ポリウレタンを含むプライマー層を外層上に配置することと、次いで、外層又はプライマー層のいずれかの上にベース層を配置することと、によって製造することができる。

【0063】

強化された層間接着は、ベース層又はプライマー層がその上に配置されるときに、はっきりと機能的硬化未満である外層から生じ得る。外層は、ベース層又はプライマー層がその上に配置されるときに、その表面において、30 パーセント～90 パーセント硬化、40 パーセント～80 パーセント硬化、50 パーセント～70 パーセント硬化、又はいくつかの実施形態では、30 パーセント、35、40、45、50、55、60、65、70、75、若しくは80 パーセント未満、それに等しい、又はそれを超えて硬化されていてもよい。硬化の程度は、米国特許第 7,977,402 号 (Madhusoodhana n ら) に記載されているように、フーリエ変換赤外分光法などの既知の方法を使用して測定することができる。

【0064】

表面フィルム 30 の他の態様は、概ね、表面フィルム 10 の態様と類似しており、繰り返さない。

【0065】

提供された表面フィルムは、多くの好適な基材に適用することができる。更に、そのような表面フィルムは、任意の所望の基材の寸法と正確に一致するようにカットすることができる。基材は、一例として、ビークル本体、窓、又はその一部分であり得る。自動車に関して、例えば、表面フィルムは、自動車の特定の製造及びモデルのためにフードの一部分に正確に適合するようにサイズ決定することができる。フードに加えて、フェンダー、ミラー、ドア、ルーフ、パネル、その一部分などの自動車の他の特徴部に適合するように表面フィルムをカットすることができる。

【0066】

表面フィルムは、船体 (例えば、浜に乗り上げる間に船体を保護するため)、トランサム (例えば、水上スキーによって生じる損傷からトランサムを保護するため)、防波堤 (例えば、波による損傷を防ぐため) などの水上船舶の一部に正確に適合するようにサイズ決定することができる。加えて、表面フィルムは、列車、又は更に飛行機若しくはヘリコプターなどの航空宇宙ビークルに適用することができる。例えば、表面フィルムは、プロペラブレードなどのブレード (例えば、氷などの破片から保護するため)、エアロfoil (例えば、翼若しくはヘリコプタブレード)、又は機体に適用することができる。

【0067】

限定することも又網羅的であることも意図するものではないが、更なる例示的な実施形態を以下に列挙する。

1. 複数の層を、下記の順序:

ポリイソシアネートと少なくとも 1 つのポリヒドロキシ官能性フルオロポリマーとを含む 2 剤型硬化性フルオロポリウレタン組成物の反応生成物から構成されるフルオロポリウレタン層、

任意の、ポリウレタンを含むプライマー層、

ベース層、及び

接着剤層、

を含む、表面フィルム。

2. ポリイソシアネートが第二級ポリイソシアネートである、実施形態 1 に記載の表面フィルム。

3. プライマー層が水性ポリウレタンを含む、実施形態 1 又は 2 に記載の表面フィルム。

10

20

30

40

50

4. 少なくとも1つのヒドロキシ官能性フルオロポリマーが、 $250\text{ g/mol} \sim 15000\text{ g/mol}$ の水酸基当量を有する、実施形態1～3のいずれか一つに記載の表面フィルム。

5. 少なくとも1つのヒドロキシ官能性フルオロポリマーが、 $300\text{ g/mol} \sim 5000\text{ g/mol}$ の水酸基当量を有する、実施形態4に記載の表面フィルム。

6. 少なくとも1つのヒドロキシ官能性フルオロポリマーが、 $400\text{ g/mol} \sim 2000\text{ g/mol}$ の水酸基当量を有する、実施形態5に記載の表面フィルム。

7. 第二級ポリイソシアネートが、ヘキサメチレンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネート三量体に基づく脂肪族ポリイソシアネートを含む、実施形態1～6のいずれか一つに記載の表面フィルム。

8. 2剤型硬化性フルオロポリウレタン組成物が、第一級ポリイソシアネートを更に含む、実施形態1～7のいずれか一つに記載の表面フィルム。

9. 第一級ポリイソシアネートが、ヘキサメチレンジイソシアネートを含む、実施形態8に記載の表面フィルム。

10. ベース層が、熱可塑性ポリウレタンを含む、実施形態1～9のいずれか一つに記載の表面フィルム。

11. 熱可塑性ポリウレタンが、10パーセント～65パーセントのハードセグメント含有量を有する、実施形態10に記載の表面フィルム。

12. ベース層が、1パーセント～20パーセントの着色剤を更に含む、実施形態1～11のいずれか一つに記載の表面フィルム。

13. 接着剤層が、感圧接着剤層又はホットメルト接着剤層のいずれかである、実施形態1～12のいずれか一つに記載の表面フィルム。

14. 表面フィルムを製造する方法であって、

ポリイソシアネートとヒドロキシ官能性フルオロポリマーとの間の硬化反応を開始して、表面フィルムの外層を提供することであって、外層が、フルオロポリウレタンを含む、提供することと、

任意に、ポリウレタンを含むプライマー層を外層上に配置することと、

外層又はプライマー層のいずれかの上にベース層を配置することと、

を含み、外層は、ベース層又はプライマー層がその上に配置されるときに、機能的硬化未満である、方法。

15. 外層が、ベース層又はプライマー層がその上に配置されるときに、30パーセント～90パーセント硬化されている、実施形態14に記載の方法。

【実施例】

【0068】

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

【0069】

これらの実施例で使用される選択された材料の供給源及び説明を、以下の表1に示す。

【0070】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1: 材料

名称	説明	供給元
AA	「アセチルアセトン」の名称で入手可能な2,4-ペンタンジオン	Alfa Aesar, Haverhill, MA, US
BA	「酢酸ブチル」の名称で入手可能なエステル溶媒	Alfa Aesar
C-381	「CAB 381-0.1」の名称で入手可能な中程度のブチリル含有量及び低粘度の酢酸酪酸セルロースエステル	Eastman Chemicals, Kingsport, TN, United States
GK570X	ZEFFLE GK 570Xの名称で入手可能な、62%の固形分含有量を有する酢酸ブチル中のヒドロキシル含有フルオロポリマー	ダイキン工業(大阪)
L916F	LUMIFLON L916Fの名称で入手可能なヒドロキシル含有フルオロポリマー樹脂(固形分含有量100%)	AGC Chemicals Company, Exton, PA, United States
MIBK	「メチルイソブチルケトン(MIBK)」の名称で入手可能な中程度に蒸発性の溶媒	Sigma Aldrich, St. Louis, MO, United States
N3390	「DESMODUR N3390 BA/SN」の名称で入手可能な脂肪族ポリイソシアネート	Covestro AG, Leverkusen, Germany
PMA	「PMアセテート」の名称で入手可能なプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート低速蒸発性溶媒	Alfa Aesar
T-12	商品名「DABCO T-12」で入手可能なジブチルスズジラウレートDBTDL触媒	Air Products, Allentown, PA, United States
T-292	商品名「TINUVIN 292」で入手可能な液体ヒンダードアミン光安定剤(HALS)	BASF Corporation, Southfield, MI, United States
T-405	商品名「TINUVIN 405」で入手可能な固体トリアジン系UV吸収剤	BASF Corporation
TP-5001	商品名「TEGO Protect 5001」で入手可能なシリコンポリアクリレートポリオール樹脂	Evonik Industries AG, Essen, Germany
U9190	ALBERDINGK UL9190の名称で入手可能な脂肪族ポリカーボネートポリウレタン	Alberdingky Boley, Inc., Greensboro, NC, United States
XP2847	商標名「DESMODUR XP 2847」で入手可能な脂肪族ポリイソシアネート	Covestro AG
キシレン	芳香族炭化水素溶媒	Azer Scientific, Inc., Morgantown, PA, United States
H ₃ PO ₄	リン酸30%	MilliporeSigma Corporation, Burlington, MA, United States
HNO ₃	硝酸1%	MilliporeSigma
H ₂ SO ₄	硫酸1%	MilliporeSigma
NaOH	苛性ソーダ	JT Baker, Phillipsburg, NJ, United States
CS SPF70	コパトーン日焼け止め剤SPF70	Bayer HealthCare LLC, Whippany, NJ, United States
CS SPF8	コパトーン日焼け止め剤SPF70	Bayer HealthCare LLC,

10

20

30

【0071】

試験方法:

染色

サンプルの接着剤側を、ACT Test Panels Technologies (Hillsdale, Mich) から入手可能な標準RK8014クリアコート白色塗装パネルに接着した。直径2.54cm(1インチ)の染色液を試料上に置き、23.9℃(75°F)で24時間熟成した。24時間後、試料を塗料用ナフサ(VM&P Naphtha, Ashland Chemical Co. (Covington, KY, United States) 製)で洗浄した。明度(ΔL)、赤色度(Δa)、黄色度(Δb)、及び全体の色変化(ΔE)を染色の前後に比色計を使用して測定した。試験は、無鉛ガソリン中にAC-20非乳化アスファルトセメント(Marathon Pet

40

50

roleum Company (Findlay, OH. United States) を 50 体積 % 混合することで調製した染色液を使用して実施した。試料を染色液中に 10 秒間浸漬し、次いで換気フードチャンバー中に 15 分間吊るして染色液を蒸発させた。試料を塗料用ナフサで洗浄した。

【0072】

化学物質

特定の化学物質 (CS SPF8、CS SPF70、H₃PO₄、HN0₃、H₂SO₄、又はNaOH) を、10mmスポットサイズ直径を有する試料フィルム表面上に配置した。フィルム試料を 85℃で30分間オープンに入れた。試験片をオープンから取り出し、洗剤及び透明な水で徹底的に清浄にし、次いで乾燥させた。表2に定義された観察基準に基づいて、試料の耐化学薬品性について数値評価を割り当てた。

【0073】

【表2】

表2: 化学試験観察基準及び評価

観察基準	耐化学薬品性評価
非常に高い光沢、表面上に目に見える目立った欠陥がない	5
非常に高い光沢、表面上に目に見える顕著な欠陥がある	4
高い光沢、膨潤表面	3
部分的に溶解、損傷、又は艶消しされた光沢のない表面	2
完全に溶解、艶消し、又は剥離した表面	1

【0074】

実施例 1～7 (EX1～EX7)

工程 1: コーティング溶液のブレンド

表3に示される成分及び量 (グラム) を、100mL 容器内で Mixer Direct (Louisville, KY. United States) 製の3枚羽根プロペラ攪拌機で混合して、30%固形分の溶液を形成することによって、コーティング溶液を調製した。A成分を最初に添加し、徹底的に混合した後、2.5グラムのT-12を97.5グラムのAAに溶解することによって作製したB成分を添加した。次いで、A及びBを混合し、C成分を添加した。コーティング溶液の混合物を15分間、徹底的に攪拌した。

【0075】

【表3】

表3: コーティング組成物 (グラム)

		EX1	EX2	EX3	EX4	EX5	EX6	EX7
A	GK570X	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	16.75	0.0
	L916F	0.0	0.0	3.93	8.361	8.361	10.5	21.0
	TP-5001	0.0	0.60	0.78	1.04	1.04	1.0	1.0
	BA	42.50	42.5	54	67	66.0	18	18.0
	PMA	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	11	11.0
	MIBK	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	19	19.0
	C-381	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.2	2.2
	T-405	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.7	0.7
	T-292	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.35	0.35
	キシレン	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	20.5	26.75
B	T-12 & AA	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.9	0.9
C	N3390	7.93	7.93	9.67	11.26	0.0	0.0	0.0
	XP2847	0.0	0.0	0.0	0.0	13.98	13.05	11.3

10

20

30

40

50

【0076】

工程2：コーティング溶液の適用

実施例1～6のコーティング溶液を、表面保護フィルムSPF6（3M Company）のバルクTPU層表面上に、RDS18番メイヤーバーを使用してコーティングし、90℃で3分間、オーブンで硬化させた。得られたコーティング厚さは、硬化後に約10マイクロメートルであった。実施例7のコーティング溶液を、米国特許第8,765,263号（Hōら）に記載されているように組み立てられた0.05mm（2ミル）のPETフィルムの表面上にコーティングし、90℃で1分間、オーブンで硬化させた。NEOCRYL CX-100（DSM Coating Resins, LLC（Wilmington, MA））架橋水性ポリウレタン分散体U9190の別の層をコーティング溶液上にコーティングし、次いで90℃で3分間硬化させて二重層構造を作製し、次いでこれをポリウレタン投入フィルムのポリウレタン側にラミネートした（laminated）。ポリウレタン投入フィルムは、Lubrizol（Wickliffe, OH, United States）から入手したESTANE CLA87A樹脂ペレットから押出しされたTPUフィルムと、ポリエステル剥離ライナーで被覆されたアクリル感圧接着剤とから構成された。ニップロール圧力を0.28MPa（40psi）に設定し、ライン速度は3.7メートル／分（12フィート／分）であった。熱ラミネーション（thermal lamination）の直後に、ラミネート（laminated）のストリップを接着剤ライナーから剥がし、延伸した。89.30グラムのU9190、0.45グラムのT-292、0.05グラムのAMP-95（ANGUS Chemical Company（Buffalo Grove, IL））、0.20グラムのTRITRON GR-7M（DOW Chemicals（Midland, MI））、8.5グラムのブチルカルビトール（DOW Chemicals）、1.08グラムのT-405、38.0グラムの脱イオン水、及び1.78グラムのNEOCRYL CX-100を混合することによって、水性ポリウレタン分散体配合物を調製した。

10

20

【0077】

EX1～EX7について化学試験を行い、結果を表4に示す。EX5～EX7について染色試験を行い、結果を表4に示す。

【0078】

【表4】

30

表4：染色及び化学試験結果

	染色	化学物質					
		CS SPF8	CS SPF70	H ₃ PO ₄	HNO ₃	H ₂ SO ₄	NaOH
EX1	DNT	2	1	5	3	3	4
EX2	DNT	2	2	5	5	3	5
EX3	DNT	3	2	5	3	4	3
EX4	DNT	3	2	5	3	4	3
EX5	ΔE=0.05 ΔL=0.01 Δa=0.04 Δb=0.03	4	3	5	5	5	5
EX6	ΔE=0.35 ΔL=0.09 Δa=0.09 Δb=0.32	4	4	5	5	5	5
EX7	ΔE=0.14 ΔL=0.08 Δa=0.04 Δb=0.12	4	4	5	5	5	5

40

DNT—試験せずを示す

【0079】

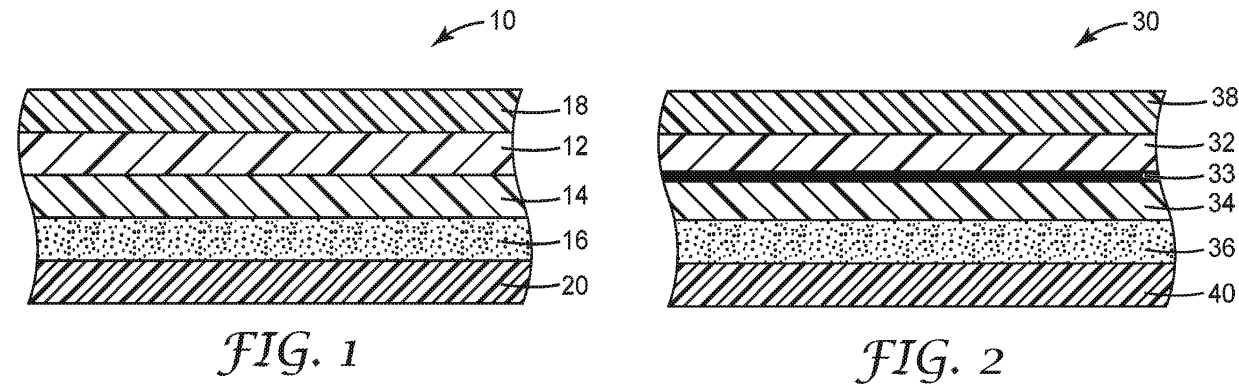
50

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

【図面】

【図 1】

【図 2】



10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/IB2021/056513

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B32B27/08 B32B27/36 B32B27/40
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2019/044019 A1 (HARIMA CHEMICALS INC [JP]) 7 March 2019 (2019-03-07) abstract paragraphs [0008] - [0010], [0029], [0064] - [0076], [0083] - [0089] -----	1-15
A	WO 2006/118883 A2 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]; HO CHARLIE C [US] ET AL.) 9 November 2006 (2006-11-09) claims figure 1 page 6, line 10 - page 9, line 20 -----	1-15
A	WO 2018/031355 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 15 February 2018 (2018-02-15) paragraphs [0018], [0029] - [0031] claims; figure 2 -----	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 October 2021

Date of mailing of the international search report

18/10/2021

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mazet, Jean-François

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2021/056513

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2019044019 A1	07-03-2019	CN 110945096 A	31-03-2020
		JP WO2019044843 A1	15-10-2020
		KR 20200047519 A	07-05-2020
		TW 201934340 A	01-09-2019
		US 2020254743 A1	13-08-2020
		WO 2019044019 A1	07-03-2019
		WO 2019044843 A1	07-03-2019

WO 2006118883 A2	09-11-2006	AT 533622 T	15-12-2011
		BR PI0610999 A2	10-08-2010
		CA 2606441 A1	09-11-2006
		CN 101228030 A	23-07-2008
		DE 202006021212 U1	24-10-2013
		EP 1874541 A2	09-01-2008
		JP 5426159 B2	26-02-2014
		JP 2008539107 A	13-11-2008
		KR 20080012319 A	11-02-2008
		US 2008199704 A1	21-08-2008
		US 2014212674 A1	31-07-2014
		US 2015099113 A1	09-04-2015
		WO 2006118883 A2	09-11-2006

WO 2018031355 A1	15-02-2018	CN 109564302 A	02-04-2019
		EP 3497490 A1	19-06-2019
		US 2020189226 A1	18-06-2020
		WO 2018031355 A1	15-02-2018

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JO,JP,K
E,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,N
G,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,
TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ル, ヨンシャン

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス
3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 ホー, チャーリー シアーティエ

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス
3 3 4 2 7, スリーエム センター

F ターム (参考) 4F100 AK17A AK51A AK51B AK51C AT00C BA04 BA07 CB00D CB03D CB05D
EJ65B GB31 GB32 JB09B JB12A JB16C JK12C YY00C
4J034 DP15 HA01 HB08 HC03 HC17 HC22 HC34 HC35 HC46 HC52
HC61 HC71 HC73 QA05 QB13 QC08 RA07