

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5426387号
(P5426387)

(45) 発行日 平成26年2月26日(2014.2.26)

(24) 登録日 平成25年12月6日(2013.12.6)

(51) Int.Cl.	F 1
B 32 B 27/40	(2006.01) B 32 B 27/40
B 32 B 27/00	(2006.01) B 32 B 27/00 M
B 60 R 13/04	(2006.01) B 60 R 13/04 Z
B 29 C 39/14	(2006.01) B 29 C 39/14
B 29 C 47/00	(2006.01) B 29 C 47/00

請求項の数 1 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-531551 (P2009-531551)
(86) (22) 出願日	平成19年10月2日 (2007.10.2)
(65) 公表番号	特表2010-505663 (P2010-505663A)
(43) 公表日	平成22年2月25日 (2010.2.25)
(86) 國際出願番号	PCT/US2007/080146
(87) 國際公開番号	W02008/042883
(87) 國際公開日	平成20年4月10日 (2008.4.10)
審査請求日	平成22年10月1日 (2010.10.1)
(31) 優先権主張番号	60/828,106
(32) 優先日	平成18年10月4日 (2006.10.4)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	505005049 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー
	アメリカ合衆国、ミネソタ州 55133 -3427, セントポール, ポストオ フィス ボックス 33427, スリーエ ム センター
(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人	100111903 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】多層ポリウレタン保護フィルムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多層保護フィルムの製造方法であって、該方法が、

(a) 少なくとも部分的に架橋されたポリウレタンを含むPU層を形成する(少なくとも部分的に架橋された該ポリウレタンが、少なくとも1種のポリエステル系ポリウレタン又はポリカーボネート系ポリウレタンである)工程;

(b) ポリカプロラクトン系熱可塑性ポリウレタンを含むTPU層を形成する工程;

(c) 感圧性接着剤を含むPSA層を形成する工程;

(d) PU層の1つの主表面を、TPU層の1つの主表面に結合させる工程;及び

(e) PSA層をTPU層の反対側主表面に結合させる工程;

(この際、TPU層は、PU層とPSA層との間に挟まれており、

工程(a)又は工程(b)の少なくとも1つが、

(i) 少なくとも1種のポリイソシアネート及び少なくとも1種のポリオールを含むポリウレタン前駆体物質の回転する塊状体(パンク)を形成する(ここで、この回転する塊状体(パンク)は、第一及び第二基材と接触している)工程;

前記第一と第二基材との間にポリウレタン前駆体物質を配置した、第一と第二基材とをニップルを通して通過させる工程;

前記第一基材及び第二基材と接触したPU層又はTPU層を形成するような条件下にて、前記ポリウレタン前駆体物質を加熱する工程;及び

所望により、少なくとも1つの第一又は第二基材を、PU層又はTPU層から取り外す

10

20

して、該 P U 層又は該 T P U 層の外表面をそれぞれ露出させる工程を含み；あるいは
工程（b）が、

（i i）ジイソシアネート及びジオールを含む構成成分を、押出成形機へ導入して、
溶融熱可塑性ポリウレタンを提供する工程；

前記溶融熱可塑性ポリウレタンをダイを通して、第三の基材上へと押し出す工程；

少なくとも1つの第三基材及び押出加工された溶融熱可塑性ポリウレタンを、ニップ
を通して通過させて、該第三基材上へ熱可塑性ポリウレタンの層を提供する工程；

前記熱可塑性ポリウレタンを固化させる工程を含み；あるいは

工程（a）が工程（i）を含み、工程（b）が工程（i i）を含む。）

の各工程からなる、前記製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

ポリウレタン材料の層を1つ以上含む多層フィルムが知られている。米国特許第6,607,831号（ホー（Ho））、米国特許第5,405,675号（サウカ（Sawka）ら）、米国特許第5,468,532号（ホー（Ho）ら）、米国特許第6,383,644号（フックス（Fuchs））の他にPCT国際公開特許第93/24551 A1号（ピアース（Pears）ら）においても、これらのフィルムの幾つかが開示されている。これらの
フィルムの幾つかは、表面保護の用途に使用されている。例えば、選択された車体部品の
塗面を保護するために使用されている実際のフィルム製品としては、3M社（ミネソタ州
、セントポール）によって長年、スコッチカル（SCOTCHCAL）の商標名にて製造されてきた高性能保護フィルム（PUL0612、PUL1212及びPUL1212DC）が挙げられる。これら3M社製フィルム製品の各々としては、1つの主表面上の感圧性接着剤
(PSA)によって裏引され、かつ反対側主表面上の水性ポリエステル系又はポリカーボ
ネート系ポリウレタン層によって被われた熱可塑性ポリエステル系ポリウレタン層が挙げ
られる。

20

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0002】

一態様においては、本発明は、

30

（a）少なくとも部分的に架橋されたポリウレタンを含むP U 層を形成する（少なくとも部分的に架橋された該ポリウレタンが、少なくとも1種のポリエステル系ポリウレタン又はポリカーボネート系ポリウレタンである）工程；

（b）ポリカブロラクトン系熱可塑性ポリウレタンを含むT P U 層を形成する工程；

（c）感圧性接着剤を含むP S A層を形成する工程；

（d）P U 層の1つの主表面を、T P U 層の1つの主表面に結合させる工程；及び

（e）P S A層をT P U 層の反対側主表面に結合させる工程；（この際、T P U 層は、P U 層とP S A層との間に挟まれており、

工程（a）又は工程（b）の少なくとも1つが、

（i）少なくとも1種のポリイソシアネート及び少なくとも1種のポリオールを含む
ポリウレタン前駆体物質の回転バンクを形成する工程（ここで、該回転バンクが、第一及び第二基材と接触している）；

40

前記第一と第二基材との間にポリウレタン前駆体物質を配置した、第一基材と第二基材とをニップを通して通過させる工程；

前記第一基材及び第二基材と接触したP U 層又はT P U 層を形成するような条件下にて、前記ポリウレタン前駆体物質を加熱する工程；及び

所望により、少なくとも1つの第一又は第二基材を、P U 層又はT P U 層から取り外して、P U 層又はT P U 層の外表面をそれぞれ露出させる工程を含み；あるいは

工程（b）が、

（i i）ジイソシアネート及びジオールを含む構成成分を、押出成形機へ導入して、

50

溶融熱可塑性ポリウレタンを提供する工程；

前記溶融熱可塑性ポリウレタンをダイを通して、第三の基材上へと押し出す工程；

少なくとも1つの第三基材及び押出加工された溶融熱可塑性ポリウレタンを、ニップを通して通過させて、該第三基材上へ熱可塑性ポリウレタンの層を提供すること；

前記熱可塑性ポリウレタンを固化させることを含み；あるいは

工程(a)が工程(i)を含み、かつ工程(b)が工程(ii)を含む。)の各工程を含む、多層保護フィルムの製造方法を提供する。

【0003】

幾つかの実施形態では、工程(a)～工程(e)は、逐次的に及び／又は連続的に実施される。

10

【0004】

幾つかの実施形態では、前記多層保護フィルムは、透過及び／又は有色である。幾つかの実施形態では、前記方法は、前記多層保護フィルムを寸法出し及び成形して、車体部分の表面に沿わせることを更に含む。

【0005】

幾つかの実施形態では、工程(a)は、水性ポリウレタン分散体を剥離可能な支持材料上にコーティングする工程を更に含む。幾つかの実施形態では、工程(a)は、溶剤系ポリウレタン溶液を剥離可能な支持材料上にコーティングする工程を更に含む。

20

【0006】

幾つかの実施形態では、工程(b)は、ポリカプロラクトンベースの熱可塑性ポリウレタンを高温にてダイを通して押し出して、TPU層を形成する工程を含む。

【0007】

幾つかの実施形態では、工程(a)又は工程(b)の少なくとも1つが、工程(i)を含む。幾つかの実施形態では、工程(b)は、工程(ii)を含む。

【0008】

幾つかの実施形態では、工程(d)は、PU層の1つの主表面を、TPU層の1つの主表面が室温より十分に高い高温にある間に、TPU層の1つの主表面へ積層して、PU層とTPU層との間の十分な結合を促進する工程を含む。

【0009】

幾つかの実施形態では、工程(d)は、前記押出成形後であって、かつ少なくともPU層の1つの主表面及びTPU層の1つの主表面が、PU層とTPU層との間の適切な結合を促進するには低すぎる温度にて、PU層の1つの主表面を、TPU層の1つの主表面へと積層させる工程；及び、TPU層の1つの主表面を、室温より十分に高い高温まで加熱し、前記積層工程中に、PU層とTPU層との間の適切な結合を促進する工程(この際、前記加熱は前記積層の前又はその間に施す。)を含む。

30

【0010】

幾つかの実施形態では、前記方法は、TPU層の反対側主表面をコロナ処理する工程を更に含む。これらの実施形態の幾つかでは、前記方法は、前記押出成形後、TPU層の反対側主表面を、剥離可能な支持材料ウェブへ、剥離可能に積層する工程を更に含む。これらの実施形態の幾つかでは、前記方法は、TPU層の反対側主表面を、前記の剥離可能な積層後に露出させる工程；及びTPU層の反対側主表面を該露出後かつ前記PSA層の結合前に、コロナ処理する工程を更に含む。

40

【0011】

幾つかの実施形態では、前記の少なくとも部分的に架橋されたポリウレタンが、ポリオールと少なくともジイソシアネートとの反応生成物であり、かつ該ポリオールがポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール又は両者の組み合わせである。これらの実施形態の幾つかでは、前記ポリオールが脂肪族ポリオールである。これらの実施形態の幾つかでは、前記少なくとも1つのポリイソシアネートが、ジイソシアネート及びトリイソシアネートを含む。これらの実施形態の幾つかでは、前記トリイソシアネートは、脂肪族トリイソシアネートである。これらの実施形態の幾つかでは、前記ジイソシアネートは、

50

脂肪族ジイソシアネート（例えば、イソホロンジイソシアネート及び／又はビス（4-イソシアネートシクロヘキシリ）メタン）である。幾つかの実施形態では、前記の少なくとも部分的に架橋されたポリウレタンは、前記ポリカーボネート系ポリウレタン及び／又は前記ポリエステル系ポリウレタンを含む。

【0012】

幾つかの実施形態では、前記の少なくとも部分的に架橋されたポリウレタンは、前記ポリエステル系ポリウレタンと前記ポリカーボネート系ポリウレタンとの組み合わせである。幾つかの実施形態では、前記ポリウレタンは脂肪族ポリウレタンである。幾つかの実施形態では、前記の少なくとも部分的に架橋されたポリウレタンは、わずかに架橋したポリウレタンである。幾つかの実施形態では、前記の少なくとも部分的に架橋されたポリウレタンは、水系ポリウレタン及び／又は溶剤系ポリウレタンを含む。10

【0013】

幾つかの実施形態では、前記PU層は、剥離可能な支持材料ウェブの滑らかな主表面上にキャストされ、乾燥され、かつ支持材料ウェブが除去された外観を備えた、露出した主表面を有する。幾つかの実施形態では、前記TPU層の反対側主表面がコロナ処理されている。幾つかの実施形態では、前記感圧性接着剤が、室温で粘着性である。

【0014】

本発明に従って製造される多層保護フィルムは、例えば、塗料保護フィルムとして有用である。

【0015】

本明細書で使用する時、

用語「ポリイソシアネート」とは、少なくとも2種のイソシアネート基（例えば、ジイソシアネート、トリイソシアネート、など）を有する有機イソシアネートを指し、

用語「ポリオール」とは、少なくとも2種のヒドロキシリ基（例えば、ジオール、トリオールなど）を有するアルコールを指す。

【0016】

本発明の他の特徴及び利点は、本発明の実施形態についての以下の説明及び特許請求の範囲から明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明の代表的な方法によって作製された1つの多層フィルムの断面図。

【図2】本発明の方法における工程(i)に従った、代表的な反応性コーティングプロセスの概略図。

【図3】本発明の方法における工程(ii)に従った、代表的な反応性押出成形プロセスの概略図。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明は、本明細書に、特定の実施形態に関して記載されているが、本発明の趣旨から逸脱することなく、さまざまな変更、再構成、及び置換を行ってよいことは、該技術分野の当業者には極めて明らかであろう。40

【0019】

本発明に従って製造される多層保護フィルムは、第1の層又はPU層、第2の層又はTPU層及びPSA層を含む。前記ポリウレタンは、ポリエステル系ポリウレタン又はポリカーボネート系ポリウレタンの少なくとも1種（例えば、ポリエステル系ポリウレタン又はポリカーボネート系ポリウレタンの組み合わせ）を含む。

【0020】

ここで図1を参照すると、本発明の原則に従って作製した代表的多層フィルム10は、少なくとも、第1の層又はPU層12、第2の層又はTPU層14及び第3の層又はPSA層16を含む。任意の剥離可能な支持材料ウェブ又はライナー18は、前記PU層12の表面を保護するように、剥離可能に結合してよい。典型的には、前記フィルム10が、50

前記 P S A 層 1 6 を保護するように剥離可能に結合された、別の剥離ライナー 2 0 も含むこともまた望ましい。

【 0 0 2 1 】

幾つかの実施形態では、前記 P U 層は、少なくとも溶剤系又は水系ポリウレタンから構成され、主としてそれから構成され、又は少なくともそれを含む。前記水系ポリウレタンは、水性ポリウレタン分散体（即ち、P U D）から調製してよい。前記溶剤系ポリウレタンは、溶剤系ポリウレタン溶液（即ち、P U S）から調製してよい。場合によっては、P U S 類の使用に通常伴う揮発性溶剤の排除ゆえに、P U D 類を使用することが望ましい場合がある。

【 0 0 2 2 】

10

幾つかの実施形態では、前記 P U 層は、少なくとも 1 種のポリイソシアネート及び少なくとも 1 種のポリオールを含む層（即ち、R P U）の重合によって直接形成されるポリウレタン層から構成され、主としてそれから構成され、又は少なくともそれを含む。このような層は、例えば、後述する方法（i）又は方法（i i）のいずれかによって形成してよい。場合によっては、揮発性溶剤並びに P U D 類及び P U S 類を乾燥させるために必要なエネルギーの排除ゆえに、R P U 類を使用することが望ましい場合がある。

【 0 0 2 3 】

前記 T P U 層は、ポリカプロラクトン系 T P U（即ち、熱可塑性ポリウレタン）から構成され、主としてそれから構成され、又は少なくともそれを含む。

【 0 0 2 4 】

20

前記 P S A 層は、感圧性接着剤、好ましくは室温で粘着性であるものを含む。前記 P U 層を前記 T P U 層の 1 つの主表面に結合し、かつ前記 P S A 層を前記 T P U 層の反対側主表面に結合して、前記 T P U 層が前記 P U 層及び前記 P S A 層の間に挟まれるようにする。

【 0 0 2 5 】

工程（i）及び（i i）は、少なくとも 1 種のポリオールの、少なくとも 1 種のポリオールとの反応を伴う。有用なポリオール類としては、例えば、ポリエステルポリオール類、ポリカーボネートポリオール類、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【 0 0 2 6 】

好適なポリオール類の例としては、デスマフェン（DESMOPHEN）の商標名にて、バイエル社（Bayer Corporation）（ペンシルバニア州ピッツバーグ）から市販されている材料が挙げられる。前記ポリオール類は、ポリエステルポリオール類（例えば、デスマフェン（DESMOPHEN）6 3 1 A、6 5 0 A、6 5 1 A、6 7 0 A、6 8 0、1 1 0、及び 1 1 5 0）；ポリエーテルポリオール類（例えば、デスマフェン（DESMOPHEN）5 5 0 U、1 6 0 0 U、1 9 0 0 U、及び 1 9 5 0 U）；又はアクリル系ポリオール類（例えば、デモフェン（DEMOPHEN）A 1 6 0 S N、A 5 7 5、及び A 4 5 0 B A / A）；例えば、T O N E（トーン）の商標名で、ダウケミカル社（Dow Chemical Co.）（ミシガン州ミッドランド）から（例えば、T O N E 2 0 0、2 0 1、2 3 0、2 2 2 1、2 2 2 4、3 0 1、3 0 5、及び 3 1 0）、又は、C A P A（キャパ）の商標名で、ソルヴェイ社（Solvay）（英国チェシャー州ウォリントン）から（例えば、C A P A 2 0 4 3、2 0 5 4、2 1 0 0、2 1 2 1、2 2 0 0、2 2 0 1、2 2 0 0 A、2 2 0 0 D、2 1 0 0 A、3 0 3 1、3 0 9 1、及び 3 0 5 1）入手可能なカプロラクトンポリオール類などのポリカプロラクトンポリオール類；ポリカーボネートポリオール類（例えば、P C - 1 1 2 2、P C - 1 1 6 7、及び P C - 1 7 3 3 の商標名で、ピカッシャン・ポリマーズ社（Picassian Polymers）（マサチューセッツ州ボストン）から入手可能なもの、又はデスマフェン（DESMOPHEN）2 0 2 0 E の商標名で、バイエル社から入手可能なポリカーボネートポリオール類）；並びにこれらの組み合わせであることができる。反応性（例えば、- O H）官能性（例えば、二官能性）の程度の選択は、一般に、得られたポリウレタン中にて所望される架橋の程度に応じて選択される。

【 0 0 2 7 】

50

好適なポリイソシアネート類の実施例としては、芳香族ジイソシアネート類（例えば、2,6-トルエンジイソシアネート；2,5-トルエンジイソシアネート；2,4-トルエンジイソシアネート；m-フェニレンジイソシアネート；p-フェニレンジイソシアネート；メチレンビス(ο-クロロフェニルジイソシアネート)；メチレンジフェニレン-4,4'-ジイソシアネート；ポリカルボジイミド-変性メチレンジフェニレンジイソシアネート；(4,4'-ジイソシアナト-3,3',5,5'-テトラエチル)ジフェニルメタン；4,4'-ジイソシアナト-3,3'-ジメトキシビフェニル(ο-ジアニジンジイソシアネート)；5-クロロ-2,4-トルエンジイソシアネート；及び1-クロロメチル-2,4-ジイソシアナトベンゼン）、芳香族・脂肪族ジイソシアネート類（例えば、m-キシリレンジイソシアネート及びテトラメチル-m-キシリレンジイソシアネート）；脂肪族ジイソシアネート類（例えば、1,4-ジイソシアナトブタン；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；及び2-メチル-1,5-ジイソシアナトペンタン）；脂環式ジイソシアネート類（例えば、メチレンジシクロヘキシレン-4,4'-ジイソシアネート；3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルジイソシアネート（イソホロンジイソシアネート）；2,2,4-トリメチルヘキシルジイソシアネート；及びシクロヘキシレン-1,4-ジイソシアネート）、高分子化合物類又はオリゴマー化合物類（例えば、ポリオキシアルキレン、ポリエステル、ポリブタジエニル、など）が、2個のイソシアネート官能基によって末端処理されたもの（例えば、トルエン-2,4-ジイソシアネートで末端処理したポリプロピレンオキシドグリコールのジウレタン）；モンデュール(MONDUR)又はデスマデュール(DESMODUR)の商標名にて、バイエル社(Bayer Corporation)（ペンシルベニア州ピッツバーグ）から市販されているポリイソシアネート類（例えば、デスマデュールXP7100及びデスマデュール3300）；並びにこれらの組み合わせが挙げられる。
10

【0028】

架橋が所望される場合（例えば、PU層の場合）、1種以上のトリイソシアネート類が、少なくとも1種のジイソシアネートと反応成分中で組み合わされて使用され、PU層が作製されるが、これは必要条件ではない。

【0029】

実質的に架橋が無いことが所望される場合（例えば、TPU層の場合）、ポリイソシアネート類及びポリオール類は、通常、それらが二官能性（即ち、ジイソシアネート又はジオール）となるように選択されが、少量の架橋は、場合によっては許容範囲内であり得る。
30

【0030】

一般的に、ポリオールへのポリイソシアネートの量は、ほぼ化学量論的に当量となる量で選択されるが、その他の比率を使用してもよい（例えば、過剰なポリイソシアネート又は過剰なポリオールを有する）。当業者は、ポリオールとの反応後に存在する任意の過剰なイソシアネートが、通常は、反応性水素（例えば、偶発的な水分、アルコール類、アミン類など）を有する材料と反応することを理解するであろう。

【0031】

触媒を使用して、ポリオールとポリイソシアネートとの間の反応を促進してよい。ウレタン触媒は、当該技術分野において周知であり、例えば、スズ触媒（例えば、ジブチルスズジラウレート）が挙げられる。
40

【0032】

少なくとも幾つかの場合においては、少なくとも幾つかの脂肪族材料を、例えば、脂肪族水系ポリウレタン、脂肪族ポリカプロラクトン系熱可塑性ポリウレタン、又はこれらの組み合わせなどの本発明の多層フィルムの作製において、使用する（例えば、単独で使用する）ことが望ましい場合がある。例えば、ポリウレタン調製中、脂肪族ポリオール類、脂肪族ジイソシアネート類、及び脂肪族トリイソシアネート類の1つ又はそれらの組み合わせを使用してよい。

【0033】

10

20

30

40

50

少なくとも幾つかの場合においては、本発明の多層フィルムにとって、少なくともわずかに架橋したポリウレタンであるが熱硬化性ポリウレタンではないがポリウレタンを使用することが望ましい場合がある。本発明で使用する場合、「わずかに架橋したポリウレタン」は、十分な高温への加熱時、ポリウレタン層を熱可塑性ポリウレタン層へ積層した際、「テープスナップ接着力試験」に合格するだけの十分に強力な結合を形成するのに少なくとも十分な融解又は少なくとも十分な柔軟化を示してよいものの1つである。一方、本発明で使用する場合、「熱硬化性ポリウレタン」は、極めて高度に架橋しているために、加熱時に十分な量の融解又は柔軟化を示さないものの1つである。即ち、熱硬化性ポリウレタンは一般に、融解又は柔軟化するのではなくむしろ燃焼し、かつ熱硬化性ポリウレタン層を熱可塑性ポリウレタン層に積層した際に、たとえ熱可塑性ポリウレタンを積層前に加熱したとしても、「テープスナップ接着力試験」に合格するだけの十分強い結合を形成しない。10

【0034】

前記多層フィルムは、前記PSA層が、室温（即ち、約22～24（75°F））で粘着性である感圧性接着剤から構成され、それを主成分とするか、又は少なくともそれを含む際には、より適用が容易である場合がある。

【0035】

塗料保護用途のためには、多層フィルムは通常、半透明又は透明である。所望の場合、多層フィルムは、その他の表面保護又は強化用途のために、透明、半透明、又は更に不透明であってもよい。幾つかの用途のためには、多層フィルムが有色であることが望ましい場合がある。多層フィルムは、例えば、色素又はその他着色剤をその1つ以上の層に含むことによって、有色であってもよい。20

【0036】

塗料保護フィルムとして使用する場合、本発明の多層フィルムは、通常、該フィルム適用前に、保護される表面に沿う様なサイズと形状にするのが望ましい。予め寸法及び形状が整えられた本発明の多層フィルム片は、例えば自動車、航空機、船、スノーモービル、トラック、又は列車等の乗り物の各種本体部分、特に飛んでくる破片（例えば、タール、砂、石、及び／又は昆虫）などの危険に晒される車体（例えば、前側フードの先端及び他の先端表面及び／又はロッカーパネル）の塗面保護のために商業的に望ましい場合がある。30

【0037】

製造方法

本発明の多層保護フィルムの製造方法は、（a）第1の層又はPU層を形成する工程、（b）第2の層又はTPU層を形成する工程、（c）PSA層を形成する工程、（d）PUD層の1つの主表面を、TPU層の1つの主表面に結合させる工程、及び（e）該PSA層を該TPU層の反対側主表面に、該TPU層が該PU層と該PSA層との間に挟まれるように結合させる（例えば、コロナ処理及び熱的積層、コーティングあるいは接着するように感圧性接着剤を適用することによって）工程、を含む。工程（a）又は工程（b）の少なくとも1つが、工程（i）を含み、工程（b）が工程（ii）を含み、又は工程（a）が工程（i）を含みかつ工程（b）が工程（ii）を含む。40

【0038】

前記PU層は、水性ポリウレタン分散体（即ち、PUD）又は溶剤系ポリウレタン溶液から調製されるポリウレタンから構成され、主としてそれから構成され、又は少なくともそれを含んでよい。前記ポリウレタンは、ポリエステル系ポリウレタン、ポリカーボネート系ポリウレタン又は両者の組み合わせであってよい。前記TPU層は、ポリカプロラクトン系TPU（即ち、熱可塑性ポリウレタン）から構成され、主としてそれから構成され、又は少なくともそれを含む。前記PSA層は、感圧性接着剤、好ましくは室温で少なくとも幾分粘着性であるものを含む。

【0039】

本発明の方法の実施に際して、前記PU層は、例えば、水性分散液又は溶媒溶液混合物

10

20

30

40

50

を、剥離可能な支持材料ウェブ又はライナー上にキャストするかあるいはコーティングするなどの従来方法を用いて形成され得る。当業者は、剥離可能な支持材料ウェブ上に既知の技術を使用して、本発明の水性分散液又は溶媒溶液混合物をキャストするかあるいはコーティングすることができる。好適なキャリアとしては、二軸配向ポリエステルなどのフィルム及びポリウレタン組成物から放出可能な組成物でコーティング又は印刷された紙を挙げてもよい。このようなコーティングとしては、ポリアクリル酸類、シリコーン、及びフルオロケミカル類から形成されるものが挙げられる。前記水性分散液又は溶媒溶液混合物は、ナイフコーナー、ロールコーナー、リバースロールコーナー、ノッチバーコーナー、カーテンコーナー、輪転グラビアコーナー、輪転印刷機などの当業者には既知の従来装置を使用して、支持材料ウェブ上にコーティングしてよい。前記水性又は溶剤混合物の粘度は、使用するコーナーの種別に応じて調整してよい。次に、コーティングされた混合物中の水又は溶剤は、例えば乾燥などによって除去される。

10

【0040】

前記P U層は、例えば、水性P UD（即ち、ポリウレタン分散体）又は溶剤P US（即ち、ポリウレタン溶液）を、平滑表面を有する、速やかに剥離可能な支持材料ウェブ又はライナー（例えば、ポリエステル支持材料ウェブ）上にキャスティングあるいはコーティングすることによって形成してよい。平滑表面（この上に水性P UD又は溶剤P USを適用する）を有するこのような支持材料ウェブ又はライナーを使用することにより、得られるP U層は、剥離可能な支持材料ウェブ又はライナーの滑らかな主表面上にキャスティングされ、乾燥あるいは硬化されかつ該支持材料ウェブが取り外された外観を持つ、露出した主表面を示してよい。対照的に、前記P U層が例えば、該P U層を前記TPU層の1つの主表面上にキャスティング又はコーティングする等により、屋外で乾燥又は硬化された場合には、該P U層の露出した主表面が同一の滑らかな外観を示さない。

20

【0041】

前記TPU層は、前記ポリカプロラクトン系TPU（即ち、熱可塑性ポリウレタン）を高温にて、押し出しダイスを通して押し出すことにより形成してよい。前記TPU層は更に、前記ポリカプロラクトン系TPUをキャスティングあるいはモールディングすること（例えば、射出成形）により、所望の形状へと形成してもよい。

【0042】

前記P U層及びTPU層は、例えば高温かつ高圧にて、各層を積層することによって、互いに結合させてよい。例えば、前記P U層の1つの主表面は、加圧下にて、前記押出TPU層の1つの主表面にコールドラミネーションしてよく、一方で少なくとも前記TPU層の1つの主表面、又は前記TPU層及び前記P U層の両方が、前記P U層及び前記TPU層の間で十分な結合を促進するに十分なだけの高温にある。本発明で使用する場合、「コールドラミネーション」とは、2つのニップ表面間で一緒に積層される層が、ほぼ室温又は周囲温度の環境（即ち、各層が積層プロセス中に意図的に熱環境に保たれない）にあることを指す。ニップ表面は、2つのニップローラー、1つの静止ニップ表面（例えば、平面板又は曲面板の低摩擦表面）及び1つのニップローラー、又は2つの静止ニップ表面であってよい。積層プロセスは、周囲温度未満の環境（即ち、前記積層プロセス中に、各層が意図的に冷却される）にて実施されてもよい。例えば、ポリウレタン層の露出した主表面（即ち、ニップ表面が接触する主表面）を冷却するために、例えば、ニップ表面の1つ又は両方を周囲より低い温度まで冷却してよい。このような冷却された表面を使用することで、前記積層プロセスに起因する各層の反りを除去し、又は少なくとも低減する手助けをしてよい。同時に、前記各ポリウレタン層間の界面にて接触する主表面は、ニップ表面に作用する積層圧力によって互いに十分に結合するのに足りるだけ長い間、高温に保持される。このようなコールドラミネーションは、予め形成されたP U層上に直接、新たに押出加工されたTPU層を積層加工することによって達成してよく、一方、TPU物資は依然として押出成形プロセスからのかなりの熱を保持している。前記P U層は典型的には、依然として放出可能に前記支持材料ウェブ又はライナーに結合され、追加の構造強度を提供する。

30

40

50

【0043】

あるいは、ホットラミネーションプロセスを使用して、前記P U層の1つの主表面を前記押出T P U層の1つの主表面へ結合していてもよい。本プロセスでは、前記P U層及び前記T P U層の両方の初期温度が、ほぼ室温又は少なくとも前記P U層及び前記T P U層間の十分な結合を促進するには低すぎる温度である。次に、少なくとも前記T P U層の1つの主表面、少なくとも前記P U層の1つの主表面、又は前記P U層及び前記T P U層の両方の1つの主表面は、室温よりかなり高い高温まで加熱され、前記P U層及び前記T P U層間で、積層圧力下にて、十分な結合を促進する。前記ホットラミネーションプロセスでは、前記各層は積層圧力の適用前又はその最中に加熱される。ホットラミネーションプロセスを使用する場合、追加の構造支持体によって押し出されたばかりのT P U層を提供するために、前記T P U層の主表面は典型的には、速やかに剥離可能な支持材料ウェブ又はライナー（例えば、ポリエステル支持材料ウェブ）に対して、前記T P U層押出後、直接的に剥離可能に積層加工される。

【0044】

コールドラミネーションプロセス又はホットラミネーションプロセスのいずれかを使用して、各層をボンディングするための許容可能な最低温度及び最低圧力は、少なくとも約93（200°F）の温度及び少なくとも約0.103 MPa（15 psi、10.3 N/cm²（1 b/in²））の圧力である。

【0045】

前記T P U層及び前記P S A層間の結合を促進するため又は少なくとも改善するためには、コロナ処理（例えば、空気又は窒素コロナ処理）し、かつ前記P S A層にボンディングさせる前記押出T P U層の主表面を熱的に積層することが望ましい。これを達成させるためには、前記T P U層の主表面（これは、前記P U層と接触していない）を露出させ、かつ次にコロナ処理する。ホットラミネーションプロセスが使用された場合（即ち、前記T P U層が剥離可能な支持材料ウェブ又はライナー上に押出加工された場合）、前記支持材料ウェブ又はライナーは、最初に前記T P U層から取り除かなければならない。

【0046】

上述したように、工程（a）又は工程（b）の少なくとも1つが、工程（i）を含み、工程（b）が工程（ii）を含み、又は工程（a）が工程（i）を含みかつ工程（b）が工程（ii）を含む。

【0047】

工程（i）は、少なくとも1種のポリイソシアネート及び少なくとも1種のポリオールを含むポリウレタン前駆体物質の回転バンクを形成する工程（ここで、該回転バンクが、第一及び第二基材と接触している）；前記第一と第二基材との間にポリウレタン前駆体物質を配置した、第一及び第二基材をニップルを通して通過させる工程；前記第一基材及び第二基材と接触したP U層を形成するような条件下にて、前記ポリウレタン前駆体物質を加熱する工程；及び所望により、少なくとも1つの第一又は第二基材を、P U層から取り外して、P U層の外表面を露出させる工程；からなる。

【0048】

工程（i）についての代表的なプロセス200を、図2に示す。ここで図2を参照すると、反応性構成成分（類）203は、静的ミキサー210内に供給される。次に、混合構成成分（類）を供給して、供給ロール223、224から巻きが解かれた第一及び第二基材221、222の前及びそれらの間に配置される回転バンク215を形成する。第一及び第二基材221、222が、第一プラテン240及びノッチバー235により形成されるニップル230を通して前進する際に、閉じ込められた気泡217は、ほぼ又は完全に除去されて、層250を与える、任意の絶縁バリア260を通過後に、任意の加熱したプラテン265と接触し、反応性構成成分（類）の重合を促進し、所望する場合、第一及び第二基材221、222の間に配置された層270を形成する。この関連で、加熱したプラテンが図2に示されてはいるが、例えば、赤外線ランプ、オープン、マイクロウェーブ放射、及び加熱したプラテンを包含する任意の加熱手段が使用されてもよいことを理解すべき

10

20

30

40

50

である。層 270 は、架橋の程度に応じて（例えば、平均で 2 個より多い官能性部を有するポリイソシアネート類を包含することに起因する）、P U 層又は T P U 層に相当してよい。

【 0049 】

幾つかの実施形態では（例えば、少なくとも第一基材が剥離ライナーである場合）、次に、第一基材 221 が除去され、そこへ追加の層を積層される場合があり、あるいはその上に後続層が提供されてもよい、層 270 の表面が露出される。

【 0050 】

有利には、上述したコーティングプロセスを使用することにより、実質的に空隙を含まない（即ち、ヒトの裸眼で容易に見える、気泡又はピンホールのコーティング欠陥を有さない）材料のコーティング層を、比較的広範囲にわたって（例えば、1 平方メートルより広い）作製することが一般的に可能である。10

【 0051 】

一般的に、閉じ込められた空気を除去する効果は、使用する材料及び条件と共に変化するが、通常は、0.51 mm (20 ミル) 以下（例えば、0.38 mm (15 ミル) 以下、0.25 mm (10 ミル) 以下、0.20 mm (8 ミル) 以下、あるいは 0.17 mm (0.5 ミル) 以下）のギャップが効果的であり得る。ギャップは、例えば、ニッププロール（單一又は複数）、バー（複数）、プラテン（單一又は複数）、ナイフエッジ（單一又は複数）、又はこれらの組み合わせを含む、任意の好適な手段によって生成されてよい。複数のニップ（例えば、ギャップが小さくなっていくもの）を使用してもよい。20

【 0052 】

反応成分（例えば、ポリオール及びポリイソシアネート）は、通常、回転バンクが消耗されないような十分な速度で、供給すべきである。

【 0053 】

一般的に、第一及び第二放出基材は、同一移動速度を有するべきであるが、これは必要条件ではない。幾つかの実施形態では、第一基材及び / 又は第二基材は、連続的なベルトの形態であってよい。幾つかの実施形態では、前記第一基材及び第二基材は、例えば、モールド又は剥離ライナーを含んでよい。

【 0054 】

好適な剥離ライナーの例としては、紙、ポリマーフィルム（例えば、ポリエステル、ポリエチレン、又はポリプロピレン）、又はその他の高分子フィルム材料が挙げられる。前記剥離ライナーは、材料によりコーティングされて、該剥離ライナーと前記接着剤層との間の粘着力の程度を減少させてよい。このようなコーティングとしては、例えば、シリコーン又はフルオロケミカル材料を挙げることができる。任意の市販の剥離ライナーを、本発明で使用してよい。30

【 0055 】

前記第一及び / 又は第二基材は、所望により、剥離ライナー、P U 層、T P U 層、P S A 層、又はこれらの組み合わせを含んでよい。例えば、一代表的実施形態では、第二基材 222 は、その上に T P U 層を有する剥離ライナーを含んでよく、ここで工程 (i) は、T P U 層上に P U 層を提供する。別の代表的実施形態では、第二基材 222 は、その上に P S A 層を有する剥離ライナーを含んでよく、ここで工程 (i) は、P S A 層上に T P U 層を提供する。更に別の代表的実施形態では、第二基材 222 は、その上に P S A 層を有する剥離ライナーと、剥離ライナーの反対側の P S A 層上の T P U 層とを含んでよい。40

【 0056 】

P U 層の作製に方法 (i) を使用する場合、少なくとも 1 種のポリイソシアネート及び / 又は少なくとも 1 種のポリオールが、通常は、2 個より多い、平均的反応性官能性部（例えば、- NCO 又は - OH 官能性部）を有していかなければならないが、これは必要条件ではない（例えば、少量の、三官能性アミン又は三官能性アミノアルコールが、ポリオールと共に含まれる場合）。

【 0057 】

10

20

30

40

50

T P U層の作製に方法(i)を使用する場合、ポリイソシアネート類及びポリオール類は、通常は、2個以下の、平均的反応性官能性部(例えば、-NCO又は-OH官能性部)を有していなければならないが、これは必要条件ではない(例えば、少量の架橋は許容可能である場合)。

【0058】

工程(iii)は、ジイソシアネート及びジオールを含む構成成分を、押出成形機へ導入して、溶融熱可塑性ポリウレタンを提供する工程；前記溶融熱可塑性ポリウレタンをダイを通して、第三の基材上へと押し出す工程；少なくとも第三の基材及び押出加工された溶融熱可塑性ポリウレタンを、ニップを通して通過させて、該基材上へ熱可塑性ポリウレタンの層を提供する工程；並びに該熱可塑性ポリウレタンを固化させる工程；からなる。前記押出加工された溶融ポリウレタンの固化は、ポリウレタン層の形成と同時に、又はその後で行ってよい。10

【0059】

典型的には、ポリイソシアネート(類)及びポリオール(類)は、押出成形機の穴の中へ同時に導入されるが、それらは逐次的に導入されてもよい。ポリイソシアネート(類)及びポリオール(類)が押出成形機を通して、典型的には加熱されながら動く際、それらは互いに反応して、熱可塑性ポリウレタン(TPU)を形成し、これがメルトダイを通して押し出されてTPU層が形成される。場合によっては、追加の重合が、押出成形後に生じる場合がある。熱可塑性ポリウレタンは、メルトダイ330から基材上に押し出され、TPU層が形成される。ここで、工程(iii)についての代表的プロセス300を示している図3を参照すると、溶融熱可塑性ポリウレタン303は、ロール320、322によって形成されるニップ310にて、基材305上へと押し出される。20

【0060】

一般的に、メルトダイは、ポリマーの融点を超える温度(例えば、融点より少なくとも20超)に維持される。

【0061】

基材は、所望により、剥離ライナー、PU層、PSA層、又はこれらの組み合わせを含んでよい。例えば、1つの代表的な実施形態では、基材305は、その上にPU層を有する剥離ライナーを含んでよく、ここで工程(iii)は、PU層上にTPU層を提供する。別の代表的実施形態では、基材305は、その上にPSA層を有する剥離ライナーを含んでよく、ここで工程(iii)は、PSA層上にTPU層を提供する。30

【0062】

工程(i)又は工程(iii)のいずれか一方にて使用される原材料が、固体又は半固体である場合、それらを取り扱う(例えば、混合又はポンピング)前に、流体状態にまで加熱してよい。

【0063】

多層ポリウレタンフィルム並びにそれらの製造及び使用方法に関する更なる詳細については、例えば、PCT特許出願番号米国第2006/015699(ホー(Ho)ら、2006年4月26日出願)にて見出され、その開示全体が本明細書に参照として組み込まれる。40

【実施例】

【0064】

試験方法

テープスナップ接着力試験

本試験は、各種条件への曝露後に、膜構成がいかに良好に共にとどまっているかの指標を提供する。感圧性接着剤でコーティングしたポリウレタン構造体のサンプルを、塗装パネルに付着させて、室温で24時間エージングさせる。次に記載する各試験条件を使用して、個々のパネルをエージングする。

【0065】

- ・水中浸漬(10D-WI)：パネルを40°の水浴に10日間浸漬する。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 6 】

・霧箱（7D - 100 / 100）：パネルを約30度の角度のラック上でエージングし、かつ7日間、38にてチャンバ内で100%相対湿度に晒した。

【 0 0 6 7 】

・塩水噴霧（7D - SS）：パネルをラック上に約60度の角度で置き、かつ7日間、35にて、5重量%塩化ナトリウム溶液を使用して、塩水噴霧チャンバ内で晒す。

【 0 0 6 8 】

・加熱老化（7D - 80C）：パネルをラック上に7日間、80に設定したオープン内に置く。

【 0 0 6 9 】

エージング後、必要であれば前記試験用パネルを乾燥させ、次に室温（約22）にて24時間、コンディショニングする。次に、構造体（construction）をかみそりの刃で平行線模様をつけ、各々約1mm × 1mmの寸法の約20個の正方形でできた格子を形成する。610テープ（3M社（ミネソタ州、セントポール）から入手可能）のストリップを、前記平行線模様をつけた領域に指で強く押し当てながら付着させ、次に該テープを素早く引っ張って剥がす。試料は、合格（上記テープを取り除いた後に、いかなる正方形の層間剥離又は水疱形成が膜に観察されなかった場合）又は不合格（少なくとも1つの正方形がテープと共に除去された、又は水疱形成が乾燥後に観察された場合）と評価される。

10

【 0 0 7 0 】

エージング前後でのフィルムの色変化も又測定する。フィルムの色変化は、ASTM D 2244 - 05「機器で測定されたカラーコーディネートによる色耐性及び色差の算定についての標準的技法（Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates）」に詳細に記載されている標準的な手順に従い、データ・カラー・インターナショナル社（Data Color International）（ニュージャージー州ローレンスビル）からのクロマセンサー（CHROMA SENSOR）CS - 5機器を使用して、測定する。デルタE（E）は、異なった環境における、エージング前後での、フィルムの全ての色変化を表す。デルタYI（YI）は、異なる環境における、フィルムエージング前後での、黄色度インデックス変化を表す。

20

【 0 0 7 1 】**砂利試験（Gravel Test）**

30

砂利試験は、ASTM D 3170 - 03「コーティング類の耐衝撃性の標準試験法（Standard Test Method for Chipping Resistance of Coatings）」に従って実施する。10.16cm × 10.16cm四方（4インチ × 4インチ四方）のフィルムサンプルを、白い目止め塗料／下塗りペイントシステム（a white clearcoat/basecoat paint system）でコーティングした透明にコーティングしたスチール製パネルに適用する。次に、フィルムを有する前記パネルを -30 にて少なくとも3時間コンディショニングする。前記パネルを垂直に取り付けて、0.4 MPa (60 psi) の圧力にて、780グラムの砂利の衝撃力に晒す。次に、フィルム付きパネルを7日間、塩水噴霧環境にてエージングさせて、腐食試験を行う。

【 0 0 7 2 】

40

【表1】

実施例で使用した材料

略称	説明
U933	Alderdink Boley社(ノースカロライナ州シャーロット)から、U933の商標名のもとに市販されている、水系、ポリカーボネート系ポリウレタン分散体
AMP-95	アンガス・ケミカル社(Angus Chemical Co.) (イリノイ州バッファロー・グローブ)から、AMP-95の商標名のもとに市販されている、アミノメチルプロパンールpH調整剤
DABCO T-12	エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社(Air Products and Chemicals, Inc.) (ペンシルベニア州アレンタウン)から、DABCO T-12の商標名のもとに市販されている、ジフェニルスズジラウレート
デスマデュール (DESMODUR) N3300	バイエル・マテリアル・サイエンス社(Bayer, Inc., Material Science, LLC) (ペンシルベニア州ピッツバーグ)から、デスマデュール(DESMODUR) N3300の商標名のもとに市販されている、脂肪族イソシアネート
デスマデュール (DESMODUR) W	バイエル・マテリアル・サイエンス社(Bayer, Material Science, LLC) (ペンシルベニア州ピッツバーグ)から、デスマデュール(DESMODUR) Wの商標名のもとに市販されている、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート
K-FLEX 188	キング・インダストリーズ社(King Industries, Inc.) (コネティカット州ノーウォーク)から、K-FLEX 188の商標名のもとに市販されている、ポリエステルポリオール
NEOCRYL CX100	DSM社(オランダ、ワールワイク)から、NEOCRYL CX100の商標名のもとに市販されている、アジリジン架橋剤
POLY BD R20LM	サルトマー社(Sartomer) (ペンシルベニア州エクストン)から、POLY BD R20LMの商標名のもとに市販されている、低分子量ヒドロキシ末端処理ポリブタジエン
TECOFLEX CLA 93A-V	ノベオン社(Noveon, Inc.) (オハイオ州クリーブランド)から、TECOFLEX CLA 93A-Vの商標名のもとに市販されている、熱可塑性カプロラクトン系ポリウレタン
チヌビン (TINUVIN) 123	チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社(Ciba Specialty Chemicals Corp.) (ニューヨーク州タリータウン)から、チヌビン(TINUVIN) 123の商標名のもとに市販されている、アミノエーテル官能性に基づくヒンダードアミン光安定剤
チヌビン292	チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社(Ciba Specialty Chemicals Corp.)から、チヌビン292の商標名のもとに市販されている、液体ヒンダードアミン光安定剤
チヌビン1130	チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社(Ciba Specialty Chemicals Corp.)から、チヌビン1130の商標名のもとに市販されている、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール型UV吸収体
トーン(TONE) 2221	ダウケミカル社(Dow Chemical Co.) (ミシガン州ミッドランド)から、トーン(TONE) 2221の商標名のもとに市販されている、2,000の数平均分子量、2個の官能性部、56.1のヒドロキシル価(mg KOH/g)、及び1,000g/eqのヒドロキシル当量を有する線状ポリカプロラクトンポリオール
トーン(TONE) 2241	ダウケミカル社(Dow Chemical Co.)から、トーン(TONE) 2241の商標名のもとに市販されている、1,000の数平均分子量、2個の官能性部、112.2のヒドロキシル価(mg KOH/g)、及び500g/eqのヒドロキシル当量を有する線状ポリカプロラクトンポリオール
トリトンGR-7M	ダウケミカル社(Dow Chemical Co.)から、トリトンGR-7Mの商標名のもとに市販されている、スルホサクシネット型アノイオン性界面活性剤
TYZOR DC	E.I.デュポン・ド・ヌムール・アンド・カンパニー(E.I. du Pont de Nemours and Company) (デラウェア州ウィルミントン)、TYZOR DCの商標名のもとに市販されている、ビス(エチルアセトアセタト)ジイソプロポキシチタニウム

【0073】

1,4-ブタンジオールは、例えば、インターナショナル・スペシャルティ・プロダクツ社(International Specialty Products)(ニュージャージー州ウェーン)から市販されている。ブチルカルビトールは、例えば、イーストマン・ケミカル社(テネシー州キングズポート)から市販されている。2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート(紫外線吸収体)は、例えば、アルドリッヂ・ケミカル社(Aldrich Chemical Co.)(ウィスコンシン州ミルウォーキー)から市販されている。

【0074】

(実施例1)

ポリウレタンフィルムは、2部のポリウレタン組成物を、25mmの共回転二軸押し出し機(ベルストルフ・USA社(Berstorff USA)(ケンタッキー州フローレンス)から入手可能な、ベルストルフ社(Berstorff)製型式ZE25・二軸押し出し機)を通して

10

20

30

40

50

反応的に押し出すことによって作製した。前記押出成形機は、独立して加熱された、10個のバレル帯域を有した。溶解ポンプを二軸押し出し機の押出端にて使用して、溶解物を25.4 cm (10インチ) 幅のコートハンガーダイ (エクストルージョン・ダイズ社 (Extrusion Dies, Inc.) (ウィスコンシン州チペワフォールズ)) へ供給した。前記ダイは、調整可能なリップを備えた、1.27 mm (0.050インチ) のダイ開口部を有した。押出成形用プロセス条件を下表1にて報告する。

【0075】

【表2】

表1

プロセス条件	設定
押出成形機の毎分回転数 (r p m)	75
押出成形機のアンペア数 (a m p s)	10
ゾーン2 (°C)	160
ゾーン3 (°C)	165
ゾーン4 (°C)	170
ゾーン5 (°C)	170
ゾーン6 (°C)	180
ゾーン7 (°C)	180
ゾーン8 (°C)	180
ゾーン9 (°C)	180
ゾーン10 (°C)	180
ダイゾーン (°C)	185
溶融温度 (°C)	97
ネックチューブ (°C)	185
ブロックヒーター (°C)	185
冷却ロール (°C)	16
溶解ポンプの毎分回転数 (r p m)	21
溶解ポンプ入り口圧力・M P a (p s i)	0.20 (30)
溶解ポンプ出口圧力・M P a (p s i)	3.24 (470)

10

20

30

【0076】

下表2にて報告されている組成物類のパートA(ポリオール混合物)及びパートB(イソシアネート)は、ゾーン2へと同時に供給した。パートAは、電気的に加熱した容器中にて約55まで加熱し、ギアポンプを備えた押出成形機(ゼニス・ポンプス社(ノースカロライナ州モンロー)から入手可能)内へと、67.83グラム/分の流量にて供給し、パートBは、ピストンポンプ(ギルソン(Gilson)100SC HPLCピストンポンプ(ギルソン社(ウィスコンシン州ミドルトン)から入手可能)を使用して、45.68g/分の流量にて、押出成形機内へと供給した。

【0077】

40

【表3】

表2

パートAポリオール処方		
	実施例1	実施例2
トーン(TONE) 2221ポリオール	3703.7	1240.6
トーン(TONE) 2241ポリオール	0	2394.9
1,4-ブタンジオール	704.4	772.6
2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート	45.4	45.4
チヌビン292	45.4	45.4
10重量%・DABCO T-12 (トーン(TONE) 2221中)	45.4	45.4

10

【0078】

ダイからの押出品を、0.15mm(6ミル)の公称厚さを有するフィルムとして、約1.5メートル/分(5フィート/分)の巻き取り速度で動いている、剥離コーティングしたポリエステル支持材料ウェブ上に配置した透明コーティングフィルム上へとキャストした。

20

【0079】

透明コーティングフィルムは、83.78グラムのU933分散体と酸化防止剤分散体とを混合することによって、水性ポリウレタンコーティング分散体から調製した。前記分散体は、0.03グラムのAMP-95、0.19グラムのトリトンGR-7M、8.47グラムのブチルカルビトール、1.08グラムの2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、及び0.45グラムのチヌビン(TINUVIN)123を混合すること、並びに脱イオン水と希釈して、粘度を70MPa/秒(70cps)~180MPa/秒(180cps)に維持することによって調製した。コーティング直前に、1.30重量%の架橋剤(脱イオン水中、50重量%固形分NEOCRYL-100)を攪拌しながら添加した。前記分散体は、未処理ポリエステル支持材料ウェブ上へ約50マイクロメートルの厚みでコーティングした。前記コーティング済み分散体を乾燥させ、引き続いて別個のオープン内にて約0.5分間ずつ硬化させた。前記オープン温度は、第1、第2、及び第3オープンのそれぞれについて、121、149、及び163に設定した。得られた透明膜は、約11~12ミクロン厚であった。

30

【0080】

積層体を冷却後、押出ポリウレタン膜の露出側を2キロワットでコロナ処理を行い、かつ紙剥離ライナー上で、121(250°F)に設定した熱い缶を使用して、アクリル系感圧性接着剤へ熱的に積層し、ポリウレタン構造体を形成した。ポリエステルキャリアを取り外し、ポリウレタン構造体の環境老化、そして引き続いてテープスナップ接着力試験、及び砂利試験を実施した。結果は、表3にまとめられている。

40

【0081】

比較実施例C1

比較実施例C1は、PCT米国特許出願番号第2006/015699号(ホー(Ho)ら)(2005年4月26日出願)の実施例1に従って作製した多層フィルムであった。

【0082】

【表4】

試験条件	実施例1			比較実施例C1		
	接着性合格／不合格	ΔE	ΔY_1	接着性合格／不合格	ΔE	ΔY_1
10D-W1	合格	0.26	0.46	合格	0.28	0.5
7D100/100	合格	0.18	0.16	合格	0.15	-0.08
7D-SS	合格	0.21	-0.63	合格	0.17	-0.05
7D-80C	合格	0.72	1.12	合格	0.62	1.05
砂利試験						
実施例1		比較実施例C1				
	合格	さび又は破壊が無い	合格	さび又は破壊が無い		

【0083】

(実施例2)

ポリウレタンフィルムは、実施例2の組成物を使用し、パートAを68.70グラム/分の流量にて押出成形機内へ供給し、かつパートBを44.70グラム/分の流量にて押出成形機内へ供給した以外は、実施例1にて概略を述べた手順に従って調製した。押出品は、0.15mm(6ミル)の厚みにて、ポリエステルキャリア上に配置されている透明

10

20

30

40

50

コーティングフィルム上へとキャストして、ポリウレタン構造体を形成した。使用した透明コーティングライナーは、米国特許第6,607,831号(ホー(Ho)ら)の実施例1の手順に従って調製した。

【0084】

(実施例3)

2部のポリウレタン組成物は、6グラムのデスマデュール(DESMODUR)N3300を、7.6グラムのK-FLEX 188ポリオール及び2滴のジブチルスズジラウレートと混合することによって調製した。全ての量は、重量部であった。2つの基材を、溝付ナイフとプラテンとの間に配置させ、該2つの基材の間に約0.15mm(6ミル)のギャップを設けた。組成物を前記基材間に供給して、溝付ナイフの直前に回転バンク形成する。前記基材をナイフを通してダウンウェブ(downweb)に引っ張り、フィルムコーティングをそれらの間に形成した。コーティング厚は、約127マイクロメートル(5ミル)であった。下側基材は、TECOFLEX CLA 93A-Vから調製された熱可塑性ポリウレタンの0.30mm(12ミル)厚のシートであった。下側基材は更に、シリコーンコーティングした剥離ライナーによって保護された感圧性接着剤でコーティングした。上側基材は、シリコーン剥離コーティングしたポリエステルフィルムであった。前記コーティングは、平坦な表面上にて数日間にわたって室温で重合させて、塗料保護フィルムに好適なポリウレタン構造体を形成した。

【0085】

(実施例4~9)

透明コーティング分散体は、92.35部のU933、4.44部のポリアジリジン溶液(50部の脱イオン水中に50部のNEOCRYL CX100)、及び3.21部の酸化防止剤エマルション(1.62部の水、0.49部のチヌビン292、0.83部のチヌビン1130、0.18部のトリトンGR-7M、0.09部のAMP-95)を混合することによって調製した。前記分散体は、フィルムとバーコーターとの間のギャップ設定を152.4マイクロメートル(6ミル)としたノッチバーコーターを使用して、平坦なシリコーンをコーティングした50.8マイクロメートル(2ミル)厚のポリエステルフィルム上にコーティングした。コーティング速度を、1.52mpm(5フィート/分)に設定し、フィルムを乾燥させ、オープン温度を79.4 / 140.6 / 198.9(175°F / 285°F / 390°F)に設定した3ゾーンオープン内で硬化させて、約25.4マイクロメートル(1ミル)の厚みを有するポリウレタンフィルムを形成した。各オープンゾーンは、約3.66m(12フィート)長であった。得られたフィルム(フィルムA)は、剥離ライナー上に架橋ポリウレタンPU層を有した。

【0086】

表4に報告されている配合物を有するポリウレタン組成物の2部は、反応成分K-FLEX188、POLYBD R20LM、デスマデュール(DESMODUR)W、及びスズ触媒を混合することによって調製した。次に、組成物を、下側基材がシリコーン剥離コーティングしたポリエステルフィルムである以外は、実施例3の手順に従って、約5ミル(130マイクロメートル)の厚みでコーティングした。前記コーティングは、平坦な表面上にて数日間にわたって室温で重合させて、ポリウレタン保護層を形成した。次に、上側シリコーン剥離コーティングしたポリエステルフィルムをポリウレタン表面から除去した。得られたフィルム(フィルムB4~B9)は、剥離ライナー上に熱可塑性ポリウレタンTPU層を有した。

【0087】

【表5】

実施例	熱可塑性フィルム組成物		
	デスマデュール (DESMODUR) W、 グラム	K-FLEX 188、 グラム	POLYBD R20LM、 グラム
4	3	0.56	13.4
5	3	1.12	11.91
6	3	1.68	10.42
7	3	2.24	8.93
8	3	2.79	7.44
9	3	2.19	3.72

表4

【0088】

物理的に実施するわけではないが、フィルムAのPU層が、フィルムB4～B9のいずれかのTPU層へ問題なく積層され、かつ感圧性接着剤PSA層が問題なく積層体へと積層されて、例えば、塗装保護フィルムとしての使用に適した多層ポリウレタン保護フィルムが形成されると考えられている。

【0089】

(実施例10)

2つのシリコーン剥離コーティングしたポリエステルフィルムの間のTPU層は、反応

10

20

30

40

50

構成成分（10グラムのPOLYBD R20LM、2グラムのデスマデュール（DESMODUR）W、2滴のTYZOR DC）以外は、実施例4で記載の如く調製した。得られた構造体を硬化して、数ヶ月にわたって完成させたが、その後は、TPU層に触れると粘着性であった。次に、剥離ライナーの1つをTPU層から除去し、次に実施例4からのフィルムAのPU層へと積層した。次に、TPU層上の対向する剥離ライナーを除去し、微細構造剥離ライナー上のアクリル系PSA層をTPU層表面へと、いかなる前処理もせずに積層した。次に、フィルムAからのライナーを除去し、2.54cm（1インチ）幅の、得られた多層ポリウレタン保護フィルムのサンプルを、3cm（インチ）の長さに切断した。次に、微細構造剥離ライナーをPSA層から除去し、得られた構造体を塗装金属パネルへ積層した。

10

【0090】

本発明の一般原則及びに先立つ「発明を実施するための形態」の上記開示から、当業者は本発明に対して各種変更、再構成、及び修正を行うことができる事が容易に理解されるであろう。したがって、本発明の範囲は以下の請求項及びそれらと均等であるものによってのみ制限されるべきである。

以下に、本願発明に関連する発明の実施形態を列挙する。

実施形態1

多層保護フィルムの製造方法であって、該方法が、

(a) 少なくとも部分的に架橋されたポリウレタンを含むPU層を形成する（少なくとも部分的に架橋された該ポリウレタンが、少なくとも1種のポリエステル系ポリウレタン又はポリカーボネート系ポリウレタンである）工程；

20

(b) ポリカブロラクトン系熱可塑性ポリウレタンを含むTPU層を形成する工程；

(c) 感圧性接着剤を含むPSA層を形成する工程；

(d) PU層の1つの主表面を、TPU層の1つの主表面に結合させる工程；及び

(e) PSA層をTPU層の反対側主表面に結合させる工程；

（この際、TPU層は、PU層とPSA層との間に挟まれており、

工程(a)又は工程(b)の少なくとも1つが、

(i) 少なくとも1種のポリイソシアネート及び少なくとも1種のポリオールを含むポリウレタン前駆体物質の回転バンクを形成する（ここで、該回転バンクが、第一及び第二基材と接触している）工程；

30

前記第一と第二基材との間にポリウレタン前駆体物質を配置した、第一と第二基材とをニップを通して通過させる工程；

前記第一基材及び第二基材と接触したPU層又はTPU層を形成するような条件下にて、前記ポリウレタン前駆体物質を加熱する工程；及び

所望により、少なくとも1つの第一又は第二基材を、PU層又はTPU層から取り外して、該PU層又は該TPU層の外表面をそれぞれ露出させる工程を含み；あるいは

工程(b)が、

(ii) ジイソシアネート及びジオールを含む構成成分を、押出成形機へ導入して、溶融熱可塑性ポリウレタンを提供する工程；

前記溶融熱可塑性ポリウレタンをダイを通して、第三の基材上へと押し出す工程；

40

少なくとも1つの第三基材及び押出加工された溶融熱可塑性ポリウレタンを、ニップを通して通過させて、該第三基材上へ熱可塑性ポリウレタンの層を提供する工程；

前記熱可塑性ポリウレタンを固化させる工程を含み；あるいは

工程(a)が工程(i)を含み、工程(b)が工程(ii)を含む。）
の各工程からなる、前記製造方法。

実施形態2

前記工程(a)～(e)が逐次的に実施される、実施形態1に記載の方法。

実施形態3

前記工程(a)～(e)が連續して実施される、実施形態1又は2に記載の方法。

実施形態4

50

前記工程(a)が水性ポリウレタン分散体を剥離可能な支持材料上にコーティングする工程を更に含む、実施形態1～3のいずれか一項に記載の方法。

実施形態5

前記工程(a)が溶剤系ポリウレタン溶液を剥離可能な支持材料上にコーティングすることを更に含む、実施形態1～3のいずれか一項に記載の方法。

実施形態6

前記工程(b)が、ポリカプロラクトンベースの熱可塑性ポリウレタンを高温にてダイを通して押し出して、TPU層を形成する工程を含む、実施形態1～5のいずれか一項に記載の方法。

実施形態7

前記工程(a)又は工程(b)の少なくとも1つが、工程(i)を含む、実施形態1～6のいずれか一項に記載の方法。

実施形態8

前記工程(b)が、工程(ii)を含む、実施形態1～6のいずれか一項に記載の方法

。

実施形態9

前記工程(d)が、PU層の1つの主表面を、TPU層の1つの主表面が室温より十分に高い高温にある間に、TPU層の1つの主表面へ積層して、PU層とTPU層との間の十分な結合を促進する工程を含む、実施形態6に記載の方法。

実施形態10

前記工程(d)が、前記押出成形後であって、かつ少なくともPU層の1つの主表面及びTPU層の1つの主表面が、PU層とTPU層との間の適切な結合を促進するには低すぎる温度にて、PU層の1つの主表面を、TPU層の1つの主表面へと積層させること；及び

TPU層の1つの主表面を、室温より十分に高い高温まで加熱し、前記積層中に、PU層とTPU層との間の適切な結合を促進する工程

(この際、前記加熱は前記積層の前又はその間に施す。)を含む、実施形態6に記載の方法。

実施形態11

前記TPU層の反対側主表面をコロナ処理することを更に含む、実施形態1～10のいずれか一項に記載の方法。

実施形態12

前記押出加工後に、前記TPU層の反対側主表面を、剥離可能な支持材料ウェブに剥離可能に積層する工程を更に含む、実施形態11に記載の方法。

実施形態13

前記TPU層の反対側主表面を、前記の剥離可能に積層する工程の後に露出させる工程；及び

前記露出工程後であって、かつ前記PSA層のボンディング前に、前記TPU層の反対側主表面をコロナ処理することを更に含む、実施形態12に記載の方法。

実施形態14

前記の少なくとも部分的に架橋されたポリウレタンが、ポリオールと少なくともジイソシアネートとの反応生成物であり、かつ該ポリオールがポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール又は両者の組み合わせである、実施形態1～13のいずれか一項に記載の方法。

実施形態15

前記ポリオールが脂肪族ポリオールである、実施形態14に記載の方法。

実施形態16

前記少なくとも1つのポリイソシアネートが、ジイソシアネート及びトリイソシアネートを含む、実施形態1～14のいずれか一項に記載の方法。

実施形態17

10

20

30

40

50

前記トリイソシアネートが脂肪族トリイソシアネートである、実施形態16に記載の方法。

実施形態18

前記ジイソシアネートが脂肪族ジイソシアネートである、実施形態14～17のいずれか一項に記載の方法。

実施形態19

前記ジイソシアネートがイソホロンジイソシアネートを含む、実施形態14～18のいずれか一項に記載の方法。

実施形態20

前記ジイソシアネートがビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタンを含む、実施形態14～18のいずれか一項に記載の方法。

10

実施形態21

前記の少なくとも部分的に架橋されたポリウレタンが前記ポリカーボネート系ポリウレタンである、実施形態1～20のいずれか一項に記載の方法。

実施形態22

前記の少なくとも部分的に架橋されたポリウレタンが前記ポリエステル系ポリウレタンである、実施形態1～20のいずれか一項に記載の方法。

実施形態23

前記の少なくとも部分的に架橋されたポリウレタンが、前記ポリエステル系ポリウレタンと前記ポリカーボネート系ポリウレタンとの組み合わせである、実施形態1～20のいずれか一項に記載の方法。

20

実施形態24

前記ポリウレタンが脂肪族ポリウレタンである、実施形態1～23のいずれか一項に記載の方法。

実施形態25

前記の少なくとも部分的に架橋されたポリウレタンがわずかに架橋したポリウレタンである、実施形態1～24のいずれか一項に記載の方法。

実施形態26

前記の少なくとも部分的に架橋されたポリウレタンが水系ポリウレタンである、実施形態1～25のいずれか一項に記載の方法。

30

実施形態27

前記の少なくとも部分的に架橋されたポリウレタンが溶剤系ポリウレタンである、実施形態1～25のいずれか一項に記載の方法。

実施形態28

前記P.U層が、剥離可能な支持材料ウェブの滑らかな主表面上にキャストされ、乾燥されかつ前記支持材料ウェブが取り除かれた外観を持つ露出した主表面を有する、実施形態1～27のいずれか一項に記載の方法。

実施形態29

前記T.P.U層の反対側主表面がコロナ処理されている、実施形態1～28のいずれか一項に記載の方法。

40

実施形態30

前記感圧性接着剤が室温で粘着性である、実施形態1～29のいずれか一項に記載の方法。

実施形態31

前記多層保護フィルムが透明である、実施形態1～30のいずれか一項に記載の方法。

実施形態32

前記多層保護フィルムが有色である、実施形態1～31のいずれか一項に記載の方法。

【図1】

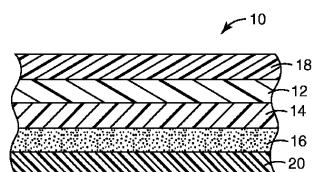


Fig. 1

【図3】

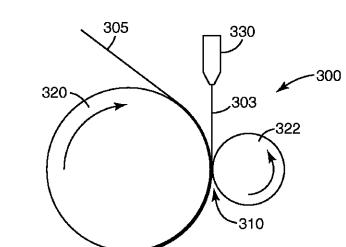


Fig. 3

【図2】

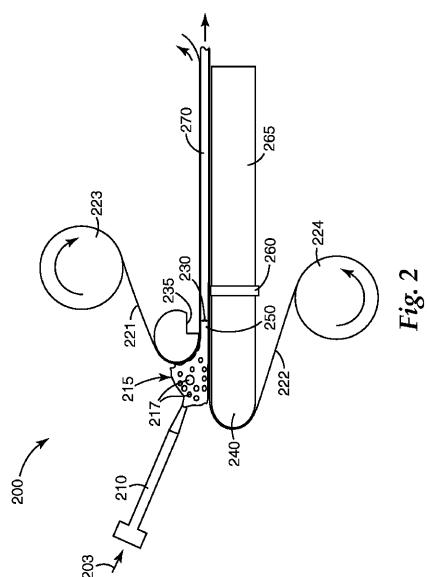


Fig. 2

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 2 9 K 75/00 (2006.01) B 2 9 K 75:00

(74)代理人 100102990
弁理士 小林 良博
(74)代理人 100093665
弁理士 蛭谷 厚志
(72)発明者 ホ,チャーリー シー.
アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セント ポール,ポスト オフィス ボック
ス 33427,スリーエム センター
(72)発明者 ハルフォード,ケニス ジェイ.
アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セント ポール,ポスト オフィス ボック
ス 33427,スリーエム センター
(72)発明者 ジョンソン,マイケル エー.
アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セント ポール,ポスト オフィス ボック
ス 33427,スリーエム センター
(72)発明者 フェイセル,ブライアン シー.
アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セント ポール,ポスト オフィス ボック
ス 33427,スリーエム センター
(72)発明者 オスター・タグ,ユージン シー.
アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セント ポール,ポスト オフィス ボック
ス 33427,スリーエム センター
(72)発明者 テイラー,ロバート ディー.
アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セント ポール,ポスト オフィス ボック
ス 33427,スリーエム センター

審査官 山本 昌広

(56)参考文献 特開平6-143506(JP,A)
特表2002-529277(JP,A)
特開2001-253033(JP,A)
特開平7-52176(JP,A)
特表2008-539107(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
B 6 0 R 1 3 / 0 0 - 1 3 / 1 0
B 2 9 C 3 9 / 0 0 - 3 9 / 4 4
B 2 9 C 4 7 / 0 0 - 4 7 / 9 6
B 2 9 K 7 5 / 0 0