

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-221955

(P2016-221955A)

(43) 公開日 平成28年12月28日(2016.12.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 3 2 B 27/40 (2006.01)</b>	B 3 2 B 27/40	4 F 1 0 0
<b>B 3 2 B 27/00 (2006.01)</b>	B 3 2 B 27/00	M 4 J 0 0 4
<b>C 0 9 J 7/02 (2006.01)</b>	C 0 9 J 7/02	Z 4 J 0 4 0
<b>C 0 9 J 183/04 (2006.01)</b>	C 0 9 J 183/04	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L 外国語出願 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2016-90236 (P2016-90236)	(71) 出願人	516128681 インパクト・プロテクション・テクノロジー・アクチェンゲゼルシャフト
(22) 出願日	平成28年4月28日 (2016.4.28)		Impact Protection Technology AG
(31) 優先権主張番号	15166010.7		スイス8001チューリッヒ、バーンホーフシュトラーセ14番
(32) 優先日	平成27年4月30日 (2015.4.30)	(74) 代理人	100081422 弁理士 田中 光雄
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100101454 弁理士 山田 卓二
		(74) 代理人	100104592 弁理士 森住 憲一
		(74) 代理人	100197572 弁理士 尼崎 匡

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

(57) 【要約】

【課題】 物品の表面保護に用いられる多層保護フィルム。

【解決手段】 第一層、第二層およびシリコン系PSA層を含み、第一層は、(a) 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またはその組合せもしくはブレンドから選択される、溶剤系または水系脂肪族ポリウレタン；または(b) ポリカプロラクトン系熱可塑性脂肪族ポリウレタン、ポリエステル系熱可塑性脂肪族ポリウレタン、ポリエーテル系熱可塑性脂肪族ポリウレタンまたはその組合せのいずれかから構成されるか、いずれかから主として構成されるか、またはいずれかを少なくとも含む多層保護フィルム。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

少なくとも1つの脂肪族ポリウレタンまたは少なくとも1つの熱可塑性脂肪族ポリウレタンを含む第一層、前記脂肪族ポリウレタンは、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、ポリカプロラクトン系熱可塑性脂肪族ポリウレタン、もしくはそれらの組合せであり、前記熱可塑性脂肪族ポリウレタンは、ポリカプロラクトン系ポリウレタン、ポリエステル系ポリウレタン、ポリエーテル系ポリウレタン、もしくはそれらの組合せである；

熱可塑性脂肪族ポリウレタンの第一層とは異なった物理的特性および/または化学的特性を有する少なくとも1つの熱可塑性脂肪族ポリウレタンを含む第二層、前記熱可塑性脂肪族ポリウレタンは、ポリカプロラクトン系ポリウレタン、ポリエステル系ポリウレタン、ポリエーテル系ポリウレタン、またはそれらの組合せである；および

少なくとも1つの感圧シリコーン接着剤を含むPSA層；  
を含む多層保護フィルムであって、

前記第一層は前記第二層の1つの主表面に接着され、前記PSA層は前記第二層の反対側の主表面に接着され、前記第二層は、前記第一層および前記PSA層の間に挟まれ、

前記脂肪族ポリウレタンは、少なくとも1つの脂肪族ポリオールおよび少なくとも1つの脂肪族ジイソシアネートの反応生成物であり、前記脂肪族ポリオールは、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、またはそれらの組合せである、多層保護フィルム。

**【請求項 2】**

前記ポリウレタンが前記脂肪族ポリオールと、少なくとも1つの脂肪族ジイソシアネートおよび少なくとも1つの脂肪族トリイソシアネートの混合物との反応生成物である、請求項1に記載のフィルム。

**【請求項 3】**

前記脂肪族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、請求項1または2に記載のフィルム。

**【請求項 4】**

前記脂肪族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、請求項1または2に記載のフィルム。

**【請求項 5】**

前記脂肪族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、請求項1~4のいずれかに記載のフィルム。

**【請求項 6】**

前記脂肪族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、請求項1~4のいずれかに記載のフィルム。

**【請求項 7】**

前記脂肪族ポリウレタンが前記ポリエステル系ポリウレタンおよび前記ポリカーボネート系ポリウレタンの組合せである、請求項1~4のいずれかに記載のフィルム。

**【請求項 8】**

前記脂肪族ポリウレタンがわずかに架橋されたポリウレタンである、請求項1~7のいずれかに記載のフィルム。

**【請求項 9】**

前記脂肪族ポリウレタンが水系ポリウレタンである、請求項1~8のいずれかに記載のフィルム。

**【請求項 10】**

前記脂肪族ポリウレタンが溶剤系ポリウレタンである、請求項1~8のいずれかに記載のフィルム。

**【請求項 11】**

前記フィルムが透明である、請求項1~10のいずれか一項に記載のフィルム。

10

20

30

40

50

## 【請求項 1 2】

前記フィルムが物品の表面に適合するサイズおよび形状とされる、請求項1～11のいずれかに記載のフィルム。

## 【請求項 1 3】

請求項12に記載の前記多層保護フィルムによって保護された表面を有する物品。

## 【請求項 1 4】

多層保護フィルムの製造方法であって、

(a) 少なくとも1つの脂肪族ポリウレタンまたは少なくとも1つの熱可塑性脂肪族ポリウレタンを含む第一層を形成する工程、前記脂肪族ポリウレタンは、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、ポリカプロラクトン系熱可塑性脂肪族ポリウレタン、もしくはそれらの組合せであり、または、

少なくとも1つの熱可塑性脂肪族ポリウレタンは、前記熱可塑性脂肪族ポリウレタンがポリカプロラクトン系ポリウレタン、ポリエステル系ポリウレタン、ポリエーテル系ポリウレタン、またはそれらの組合せである；

(b) 熱可塑性脂肪族ポリウレタンの第一層とは異なる物理的特性および/または化学的特性を有する少なくとも1つの熱可塑性脂肪族ポリウレタンを含む第二層を形成する工程、前記熱可塑性脂肪族ポリウレタンは、ポリカプロラクトン系ポリウレタン、ポリエステル系ポリウレタン、ポリエーテル系ポリウレタン、またはそれらの組合せである；

(c) 少なくとも1つの感圧シリコーン接着剤を含むPSA層を形成する工程；

(d) 第一層の1つの主表面を第二層の1つの主表面に接着させる工程；および、

(e) PSA層を第二層の反対側の主表面に接着させる工程、第二層は第一層およびPSA層の間に挟まれる；

を含み、

前記脂肪族ポリウレタンは、少なくとも1つの脂肪族ポリオールおよび少なくとも1つの脂肪族ジイソシアネートの反応生成物であり、前記脂肪族ポリオールは、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、またはそれらの組合せである、方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、表面を保護するのに用いられる多層フィルム、特に、物品（例えば、モバイルエレクトロニクス表示保護具（スマートフォン、タブレット）、産業用タッチスクリーン（例えば、マシンインターフェイス）、UV安定表面、およびマシンハウジングおよびコックピットのためのガラス保護具（例えば、キャタピラ、ダンパー）などの表面保護に用いられるそのようなフィルム、さらに詳しくは、シリコーン系感圧接着剤（PSA）によって裏打ちされ、脂肪族熱可塑性ポリウレタン層の上面に脂肪族ポリウレタン層または脂肪族熱可塑性ポリウレタン層のいずれかを有する多層保護フィルムであって、2つの脂肪族ポリウレタン層が異なった物理的特性および/または化学的特性を有するそのような多層保護フィルムに関する。本発明は、多層フィルムによって保護される物品ならびに多層保護フィルムの製造方法にも関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ポリウレタン材料の1つ以上の層を含む多層フィルムが公知である。これらのフィルムのいくつかは、米国特許第6,607,831号、第5,405,675号、第5,468,532号および第6,383,644号ならびに国際（PCT）特許出願番号PCT/EP93/01294（すなわち、公開番号W093/24551）に開示されている。これらのフィルムのいくつかは、表面保護用途に用いられている。例えば、選択された自動車車体部品の塗装された表面を保護するのに用いられている実際のフィルム製品は、製品表示Scotchcal（商標）高性能保護フィルムPUL0612、PUL1212およびPUL1212DCとして3M Company, St. Paul, MNによって製造された多層フィルムを含む。

10

20

30

40

50

## 【0003】

これらの各3M Companyのフィルム製品は、1つの主表面上の感圧接着剤（PSA）によって裏打ちされ、反対側の主表面上の水系ポリエステルポリウレタン層によって被覆された熱可塑性ポリエステルポリウレタン層を含む。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献1】米国特許第6,607,831号明細書

【特許文献2】米国特許第5,405,675号明細書

【特許文献3】米国特許第5,468,532号明細書

【特許文献4】米国特許第6,383,644号明細書

【特許文献5】国際公開第93/24551号パンフレット

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

本発明の目的は、そのような多層保護フィルム技術の改良である。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明の1つの態様により、第一層、第二層およびシリコーン系PSA層を含む多層保護フィルムが提供される。第一層は、

(a) 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またはその組合せもしくはブレンドから選択される、溶剤系または水系脂肪族ポリウレタン；または

(b) ポリカプロラクトン系熱可塑性脂肪族ポリウレタン、ポリエステル系熱可塑性脂肪族ポリウレタン、ポリエーテル系熱可塑性脂肪族ポリウレタンまたはその組合せのいずれかから構成されるか、いずれかから主として構成されるか、またはいずれかを少なくとも含む。

## 【0007】

第二層は、第一層の熱可塑性脂肪族ポリウレタンとは異なった物理的特性および/または化学的特性を有するポリエステル系熱可塑性脂肪族ポリウレタン、ポリエーテル系熱可塑性脂肪族ポリウレタンまたはポリカプロラクトン系熱可塑性脂肪族ポリウレタンから構成されるか、それらから主として構成されるか、またはそれらを少なくとも含む。PSA層は、シリコーン系感圧接着剤を含む。第一層の1つの主表面は、第二層の1つの主表面に接着され、PSA層は第二層の反対側の主表面に接着され、第二層は第一層およびPSA層の間に挟まれる。

## 【0008】

第一層で用いられる脂肪族ポリウレタンは、少なくとも僅かに架橋されたポリウレタンであるが、重度に架橋されたかまたは熱硬化性のポリウレタンでないのが望ましくあり得る。脂肪族ポリウレタンは、1つ以上の脂肪族ポリオールおよび1つ以上の脂肪族ジイソシアネートを含む構成成分の反応生成物とすることができる。好ましくは、1つ以上の脂肪族ジイソシアネートおよび1つ以上の脂肪族トリイソシアネートの混合物が用いられる。改良された性能は、本発明の多層フィルムにおいて脂肪族材料を用いることによって得られている。本発明によるフィルムは、例えば、曲面ディスプレイの二次元または三次元表面に適合するようなサイズ、形状とすることができる。

## 【0009】

本発明の別の態様により、本明細書中に記載される多層保護フィルムによって保護された表面を有する、モバイルエレクトロニクス表示保護具（スマートフォン、タブレット）、産業用タッチスクリーン（例えば、マシンインターフェイス）、UV安定表面、およびマシンハウジングおよびコックピットのためのガラス保護具（例えば、キャタピラ、ダンパー）などの物品が提供される。本発明のさらなる態様により、多層保護フィルムの製造方法が提供される。本方法は、(a) 第一層を形成する工程；(b) 第二層を形成する工程；

10

20

30

40

50

(c) シリコーン系感圧接着剤を含むPSA層を形成する工程；(d) 第一層の1つの主表面を第二層の1つの主表面に接着させる工程；次いで、(e) PSA層を第二層の反対側の主表面に接着させる工程を含む。

【0010】

詳細には、上記方法は以下の非限定的な代替法に従って行うことができる；

代替法1：

1. 脂肪族ポリウレタン (PU) のキャリアウェブ上へのコーティング
2. 脂肪族TPUのキャリアウェブ上への押し出し
3. 1および2のラミネーション
4. キャリアウェブ上へのSi - PSAコーティング
5. 1および2のラミネーション生成物とのラミネーション

10

【0011】

代替法2：

1. 脂肪族TPUのキャリアウェブ上への押し出し
2. 脂肪族ポリウレタン (PU) の脂肪族TPU上へのコーティング
3. 脂肪族TPUからのキャリアウェブの除去
4. 脂肪族TPUの裏面へのシリコーン系PSAのコーティング

【0012】

代替法3：

1. 脂肪族TPUのキャリアウェブ上への押し出し
2. 工程1とは異なる脂肪族TPUの、先に塗布された脂肪族TPU層上への押し出しコーティング
3. 脂肪族TPUからのキャリアウェブの除去
4. 脂肪族TPUの裏面へのシリコーン系PSAのコーティング

20

【0013】

代替法4：

1. 脂肪族TPUのキャリアウェブ上への押し出し
2. 1とは異なる脂肪族TPUのキャリアウェブ上への押し出し
3. 1および2のラミネーション
4. 脂肪族TPU1からのキャリアウェブの除去
5. 脂肪族TPU1の裏面へのシリコーン系PSAのコーティング

30

【0014】

代替法5：

1. 2つの異なる脂肪族TPUのキャリアウェブ上への共押し出し
2. キャリアウェブの除去
3. 脂肪族TPUの裏面へのシリコーン系PSAのコーティング

【0015】

シリコーン系PSAは、各場合において、脂肪族TPU上に直接コーティングすることができるか、またはキャリアウェブ上にコーティングし、次いで、異なる工程において脂肪族TPUとラミネートすることができる。

40

【0016】

層と一緒に接着して、第二層を第一層およびPSA層の間に挟む。したがって、代替法1および2から得られる生成物1は以下の構造：

- 脂肪族PU
- 脂肪族TPU
- シリコーン系PSA

を有する。

【0017】

代替法3、4および5から得られる生成物2は以下の構造：

- 脂肪族TPU

50

- 脂肪族TPU（第一層TPUとは異なる化学的特性および/または物理的特性）
  - シリコン系PSA
- を有する。

【0018】

保護ライナーを、生成物1および2の上面および/または裏面に存在させてよい。

【0019】

第二層の反対側の主表面を予めコロナ処理して、PSA層との接着を改良することができる。コロナ処理を適用して、各々、PUおよびTPU層の間、またはTPU層の間の接着を改良することもできる。第一層を形成する方法工程は、さらに、水系脂肪族ポリウレタン分散体または溶媒系脂肪族ポリウレタン溶液を離型可能なキャリアウェブまたはライナー上に注型するか、またはそうでなければコーティングすることを含むことができる。第二層を形成する方法工程は、さらに、上昇した温度にてダイを通して熱可塑性脂肪族ポリウレタンを押し出して、第二層を形成することを含むことができる。第一層を第二層に接着させる方法工程は、さらに、第二層を押し出した後であって、第二層の少なくとも1つの主表面、または第二層および第一層の双方が、第一層および第二層の間の適切な接着を促進するために室温よりも十分に高い上昇した温度である間、第一層の1つの主表面を第二層の1つの主表面にラミネートすることを含むこともできる。

10

【0020】

あるいは、第一層を第二層に接着させる方法工程は、第二層の少なくとも1つの主表面、第一層の少なくとも1つの主表面、または第一層および第二層の双方の1つの主表面を上昇した温度に加熱し、第二層を離型可能なライナー上に押し出すか、注型するか、もしくはコーティングするか、またはそうでなければ第二層を形成した後に、第一層の1つの主表面を第二層の1つの主表面にラミネートすることを含むことができる。加熱はラミネートの前、および/またはラミネートの間に行うことができる。上昇した温度は、ラミネートの間に、第一層および第二層の間の適切な接着を促進するために室温よりも十分に高い。この接着方法は、第一層の少なくとも1つの主表面および第二層の1つの主表面が約室温であるか、または少なくとも、第一層および第二層の間の適切な接着を促進するにはあまりにも低い温度である場合に有用であり得る。

20

【0021】

本発明の他の特徴および効果は、その実施態様の以下の記載から、および特許請求の範囲から明らかとなるであろう。

30

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】図1は、本発明による多層フィルムの断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

本発明は、本明細書では、具体的な実施態様の点で記載するが、本発明の精神から逸脱することなく、種々の変更、再配置、および置換ができるのは当業者に容易に明らかであろう。本発明によれば、多層保護フィルムは、第一層、第二層およびシリコン系PSA層を含む。第一層は、

40

(a) 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またはその組合せもしくはブレンドから選択される、溶媒系または水系脂肪族ポリウレタン；または

(b) ポリプロラク톤系熱可塑性脂肪族ポリウレタン、ポリエステル系熱可塑性脂肪族ポリウレタン、ポリエーテル系熱可塑性脂肪族ポリウレタンまたはその組合せのいずれかからなるか、いずれかから主としてなるか、またはいずれかを少なくとも含む。

【0024】

第二層は、第一層の熱可塑性脂肪族ポリウレタンとは異なる物理的特性および/または化学的特性を有するポリエステル系熱可塑性脂肪族ポリウレタン、ポリエーテル系熱可塑性脂肪族ポリウレタンまたはポリプロラク톤系熱可塑性脂肪族ポリウレタンから構成

50

されるか、それらから主として構成されるか、またはそれらを少なくとも含む。PSA層は、シリコーン系感圧接着剤を含む。水系脂肪族ポリウレタンは、水系脂肪族ポリウレタン分散体（すなわち、PUD）から作製することができ、溶剤系脂肪族ポリウレタンは溶剤系脂肪族ポリウレタン溶液（すなわち、PUS）から作製することができる。PUDを用いるのが好ましく、なぜならPUSを用いることに典型的に付随する揮発性溶剤を排除できるからである。TPU層は、ポリカプロラクトン系脂肪族TPU（すなわち、熱可塑性ポリウレタン）から構成されるか、それから主として構成されるか、またはそれを少なくとも含む。PSA層は、シリコーン系感圧接着剤を含む。脂肪族PU層は脂肪族TPU層の1つの主表面に接着させ、シリコーン系PSA層は脂肪族TPU層の反対側の主表面に接着させ、脂肪族TPU層は脂肪族PU層およびPSA層の間に挟まれる。

10

**【0025】**

ポリカーボネート系ポリウレタンまたはポリエステル系ポリウレタンを用いる脂肪族PU層を含む、本発明による多層フィルムにより優れた結果は得られる。同様に、ポリカーボネート系ポリウレタンまたはポリエステル系ポリウレタンを用いる脂肪族PUS層でも優れた結果が得られると考えられる。ポリカーボネート系ポリウレタンを用いる脂肪族PUD層は、ポリエステル系ポリウレタンを用いる脂肪族PUD層で得られる結果よりも優れた結果を呈することも判明している。ポリエステル系ポリウレタンを用いる脂肪族PUS層と比較して、同様に、ポリカーボネート系ポリウレタンを用いる脂肪族PUS層でも優れた結果が得られると考えられる。脂肪族ポリウレタンは、1つ以上の脂肪族ポリオールセグメントおよび1つ以上の脂肪族ジイソシアネートセグメントの反応生成物であり得る。1つ以上の脂肪族トリイソシアネートセグメントが、脂肪族ジイソシアネートと共に用いられるのが望ましい。脂肪族ジイソシアネートと共に、反応成分の合計重量に基づいて、約10%までの脂肪族トリイソシアネートセグメントを用いるのが望ましいことが判明している。脂肪族ポリオールは、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールまたは双方の組合せである。ポリカーボネートポリオールを用いて優れた結果が得られている。また、例えば、イソホロンジイソシアネート、ビス(4-イソシアナト-シクロヘキシル)メタンまたは双方の組合せなどの脂肪族ジイソシアネートを用いるのが望ましいことも判明している。

20

**【0026】**

本多層フィルムにおいて脂肪族材料を用いることによって、改良された性能が得られる。脂肪族材料を溶媒系システムで用いることによって、改良された性能が同様に得られると考えられる。例えば、脂肪族ポリカーボネートポリオールをPUD層で用いることによって優れた結果が得られる。例えば、脂肪族ポリカーボネートポリオールをPUS層で用いることによっても優れた結果が得られると考えられる。

30

**【0027】**

本多層フィルムでは、熱硬化ポリウレタンではなく、少なくともわずかに架橋したポリウレタンである脂肪族ポリウレタンを用いるのが望ましくあり得ることが判明している。本明細書中に用いる場合、わずかに架橋されたポリウレタンとは、十分に高い温度に加熱されるとき、ポリウレタンの層が熱可塑性ポリウレタンの層にラミネートされる場合に密着するのに十分強い接着を形成するための、少なくとも十分な融解または少なくとも十分な軟化を呈することができるものである。対照的に、本明細書中に用いる場合、熱硬化ポリウレタンとは、重度に架橋されて、加熱された場合に十分な量の融解または軟化を呈しないものである。すなわち、熱硬化ポリウレタンは、一般に、融解または軟化するのではなく燃焼し、熱硬化ポリウレタンの層が熱可塑性ポリウレタンの層にラミネートされる場合、さらに熱可塑性ポリウレタンがラミネートされる前に加熱される場合、密着するのに十分強い接着を形成しない。

40

**【0028】**

本発明の多層フィルムは、塗料保護用途では、典型的には透明であり、半透明の可能性もある。本発明の多層フィルムはまた、他の表面保護または増強用途では、透明であってよく、半透明であってよく、または不透明であってよい。いくつかの用途では、本多層

50

フィルムは着色されているのが望ましいであろう。本フィルムは、例えば、さらに顔料または他の着色剤を含む1つ以上のその層で着色することができよう。例えば、塗料保護フィルムとして用いる場合、フィルムを適用する前に、本多層フィルムが保護されるべき表面に適合するサイズおよび形状とするのが望ましい。本多層フィルムを予めサイズ決めして形状付けしたものは、モバイルエレクトロニクス表示保護具（スマートフォン、タブレット）、産業用タッチスクリーン（例えば、マシンインターフェイス）、UV安定表面、およびマシンハウジングおよびコックピットのためのガラス保護具（例えば、キャタピラ、ダンパー）などの物品に対し、商業的に望ましいものであり得る。アクリル系、ゴム系およびエポキシ系を含めて最も商業的に用いられるPSAは、有機化学に基づく。しかしながら、高温における優れた性能および化学物質、水分、天候およびUVに対する耐性が必要とされる用途では、シリコン系PSAが好ましい。シリコンPSAは良好な適合性を有し、きれいに除去することができ、低エネルギー表面への優れた密着を示す。その基本的な化学性質のため、シリコン系PSAは例外的な電気絶縁特性を呈し、ある程度の音および振動抑制をもたらす。シリコン系PSAは高温および化学物質の影響に耐えることができるために、シリコンPSAはプラズマ、火炎スプレーおよび電気回路基板マスキングテープなどの用途において有用であり、そこでは、従来の有機系PSAは満足に作用することができない。この高温性能はまた、シリコンPSAを粉末コーティング用途での使用に適したものとし、その電気的特性は、シリコンPSAを、回路アゼンブリおよびEMI遮蔽において用いられるテープに適したものとす。さらに、低エネルギー表面に密着するその能力は、シリコンPSAを、シリコンでコーティングした離型ライナー用の接合テープとしての使用に適したものとす。

10

20

【0029】

本発明による多層保護フィルムは、高度に耐候性であって、UV耐性である。

【0030】

本発明による多層保護フィルムを製造する2つの主な変法がある。

【0031】

変法A:

本発明による多層保護フィルムを製造する方法は：(a) 脂肪族TPU層をキャリアウェブ上に形成する工程、(b) 脂肪族PU、または脂肪族TPU層を第一のTPU層上に形成する工程、ここで2つのTPU層は異なる物理的特性および/または化学的特性を有し、(c) 第一の脂肪族TPU層からキャリアウェブを除去する工程、(d) 最初にキャリアウェブで保護された脂肪族TPU表面に、シリコン系PSAをコーティングするか、またはそうでなければ塗布する工程を含む。

30

【0032】

第一の脂肪族TPU層は、上昇した温度にて押出ダイを通してポリカプロラクトン系脂肪族TPU（すなわち、脂肪族熱可塑性ポリウレタン）を押し出すことによって形成することができる。脂肪族TPU層は、ポリカプロラクトン系脂肪族TPUを注型するか、またはそうでなければ成型（例えば、射出成型）することによっても所望の形状に形成することができる。

【0033】

本発明によれば、脂肪族PU層は、例えば、水性分散体または溶媒溶液混合物を、脂肪族TPU層上に、あるいは離型可能なキャリアウェブまたはライナー上に直接注型するか、またはそうでなければコーティングすることによるなどの従来の実践を用いて形成することができる。

40

【0034】

本発明によれば、第二の脂肪族TPU層は、例えば、上昇した温度にて押出ダイを通してポリカプロラクトン系脂肪族TPU（すなわち、脂肪族熱可塑性ポリウレタン）を第一の脂肪族TPU層上に押出コーティングするなどの従来の技術を用いて形成することができる。第二の脂肪族TPU層は、ポリカプロラクトン系脂肪族TPUを注型するか、溶媒注型するか、またはそうでなければ成型（例えば、射出成型）することによっても所望の形状に形成す

50

ることができる。

【0035】

本発明によれば、シリコーン系PSA層は、例えば、溶媒溶液混合物を、脂肪族TPU層上に、あるいは離型可能なキャリアウェブまたはライナー上に直接注型するか、またはそうでなければコーティングすることによるなどの従来の実践を用い形成することができる。

【0036】

脂肪族PU層、脂肪族TPU層およびシリコーン系PSA層の間の接着を促進するか、または少なくとも改良するためには、コロナ処理（例えば、空気またはN<sub>2</sub>コロナ処理）するのが望ましくあり得る。これを達成するためには、脂肪族PU層と接触していない脂肪族TPU層の主表面を露出させ、次いで、コロナ処理に供する。ホットラミネートプロセスを用いる場合（すなわち、脂肪族TPU層を離型可能なキャリアウェブまたはライナー上に押し出す場合）、まずキャリアウェブまたはライナーを脂肪族TPU層から剥離しなければならない。

【0037】

変法B:

本発明による多層保護フィルムを製造する方法は、(a)第一すなわち脂肪族PU層を形成する工程；(b)第二すなわち脂肪族TPU層を形成する工程；(c)シリコーン系PSA層を形成する工程；(d)脂肪族PU層の1つの主表面を脂肪族TPU層の1つの主表面に接着させる工程；(e)（例えば、密着のために、コロナ処理して、感圧接着剤を熱的にラミネートするか、コーティングするか、またはそうでなければ塗布することによって）シリコーン系PSA層を、脂肪族TPU層の反対側の主表面に接着させる工程を含み、脂肪族TPU層は、脂肪族PU層およびシリコーン系PSA層の間に挟まれている。脂肪族PU層は、水系脂肪族ポリウレタン分散体（すなわち、PUD）から作製された脂肪族ポリウレタン、または溶媒系脂肪族ポリウレタン溶液から作製された脂肪族ポリウレタンから構成されるか、それらから主として構成されるか、またはそれらを少なくとも含む。脂肪族ポリウレタンは、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、または双方の組合せとすることができる。脂肪族TPU層は、ポリカプロラクトン系脂肪族TPU（すなわち、熱可塑性ポリウレタン）から構成されるか、それから主として構成されるか、またはそれを少なくとも含む。PSA層は、感圧シリコーン接着剤を含む。

【0038】

本発明によれば、脂肪族PU層は、例えば、水性分散体または溶媒溶液混合物を、離型可能なキャリアウェブまたはライナー上に注型するか、またはそうでなければコーティングすることによるなどの従来の実践を用いて形成することができる。

【0039】

当業者であれば、本発明の水性分散体または溶媒溶液混合物を、公知の技術を用いて離型可能なキャリアウェブ上に注型するか、またはそうでなければコーティングすることができる。適当なキャリアには、ポリウレタン組成物からの離型を可能とする組成物でコーティング、または印刷し得る二軸配向ポリエステルおよび紙などのフィルムを含むことができる。そのようなコーティングは、ポリアクリル、シリコーン、およびフッ素化学物質から形成されるものを含む。水性分散体または溶媒溶液混合物は、ナイフコーター、ロールコーター、リバースロールコーター、切欠きバーコーター、カーテンコーター、輪転グラビアコーター、回転印刷機などの当業者によって公知の従来機器を用いてキャリアウェブ上にコーティングすることができる。水性または溶媒混合物の粘度は、用いるコーターの種類に対して調整することができる。次いで、例えば乾燥などでコーティングされた混合物中の水または溶媒を除去する。

【0040】

脂肪族PU層は、例えば、平滑な表面を有する容易に離型可能なキャリアウェブまたはライナー（例えば、ポリエステルキャリアウェブ）上に、脂肪族水性PUD（すなわち、脂肪族ポリウレタン分散体）または脂肪族溶媒PUS（すなわち、脂肪族ポリウレタン溶液）を注型するか、またはそうでなければコーティングすることによって形成することができる。脂肪族水性PUDまたは脂肪族溶媒PUSを塗布する平滑な表面を有するそのようなキャリア

ウェブまたはライナーを用いることによって、得られた脂肪族PU層を、離型可能なキャリアウェブまたはライナーの平滑な主平面上に注型するか、乾燥させるか、またはそうでなければ硬化して、キャリアウェブが除去された外観を有する露出された主平面を呈することができる。対照的に、脂肪族PU層が、例えば脂肪族PU層を脂肪族TPU層の1つの主平面上に注型するか、またはコーティングすることによるなどによって外気乾燥させるか、または硬化させる場合、脂肪族PU層の露出された主表面は、同じ平滑な外観を呈しないであろう。

#### 【0041】

脂肪族TPU層は、上昇した温度にて押出ダイを通してポリカプロラクトン系脂肪族TPU（すなわち、脂肪族熱可塑性ポリウレタン）を押し出すことによって形成することができる。脂肪族TPU層は、ポリカプロラクトン系脂肪族TPUを注型するか、またはそうでなければ成型（例えば、射出成型）することによって所望の形状に形成することもできる。

10

#### 【0042】

脂肪族PUおよび脂肪族TPU層は、例えば、これらの層を上昇した温度および圧力にてラミネートすることによって一緒に接着させることができる。例えば、脂肪族TPU層の少なくとも1つの主表面、または脂肪族TPU層および脂肪族PU層の双方が、脂肪族PU層および脂肪族TPU層の間の適切な接着を促進するのに十分に高い上昇した温度である間、脂肪族PU層の1つの主表面は、加圧下で、押し出された脂肪族TPU層の1つの主表面に冷間ラミネートすることができる。個々の層間の接着を改良するためには、コロナ処理が可能である。本明細書中で用いる場合、冷間ラミネートとは、層が、約室温または雰囲気温度の環境において2つのニップ表面間で一緒にラミネートされることをいう（すなわち、層はラミネートプロセスの間に意図的に加熱環境に保持されない）。ニップ表面は、2つのニップローラー、静止ニップ表面（例えば、平坦なまたは曲面プレートの低摩擦表面）およびニップローラー、または2つの静止ニップ表面であってよい。ラミネートプロセスは、雰囲気温度未満の環境でも行うことができる（すなわち、層はラミネートプロセスの間に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表面を冷却するために、ニップ表面の一方または双方を雰囲気温度未満の温度に冷却することができる（すなわち、主表面はニップ表面と接触）。そのような冷却表面の使用は、ラミネートプロセスから得られる層の反りを排除するか、または少なくとも反りの低下に役立つことができる。同時に、ポリウレタン層間の界面にて接触する主表面は、ニップ表面によってかけられるラミネート圧力によって一緒に接着するのに十分長く上昇した温度のままである。そのような冷間ラミネートは、脂肪族TPU材料がなお押し出しプロセスからのかなりの熱を保持しつつ、新しく押し出された脂肪族TPU層を予備形成脂肪族PU層上に直接ラミネートすることによって達成することができる。脂肪族PU層は、典型的には、キャリアウェブまたはライナーになお離型可能に接着されて、さらなる構造的強度を提供する。

20

30

#### 【0043】

あるいは、脂肪族PU層の1つの主表面は、ホットラミネートプロセスを用いることによって、押し出された脂肪族TPU層の1つの主表面に接着させることもできる。このプロセスにより、脂肪族PU層および脂肪族TPU層の双方の最初の温度は約室温であるか、または少なくとも脂肪族PU層および脂肪族TPU層の間の適切な接着を促進するにはあまりにも低い温度である。次いで、脂肪族TPU層の少なくとも1つの主表面、脂肪族PU層の少なくとも1つの主表面、または脂肪族PU層および脂肪族TPU層の双方の1つの主表面を、ラミネート圧力下で、脂肪族PU層および脂肪族TPU層の間の適切な接着を促進するために室温よりも十分高い上昇した温度に加熱する。ホットラミネートプロセスにより、層は、ラミネート圧力を掛ける前または圧力を掛けている間に加熱される。ホットラミネートプロセスを用いる場合、脂肪族TPU層の主表面は、典型的には、さらなる構造的支持体を有する新たに押し出された脂肪族TPU層を提供するために、脂肪族TPU層が押し出された後に、容易に離型可能にキャリアウェブまたはライナー（例えば、ポリエステルキャリアウェブ）に直接離型可能にラミネートされる。

40

#### 【0044】

50

冷間もしくはホットラミネートプロセスいずれかを用いて、層と一緒に接着させるための許容され得る最低温度および最低圧力には、少なくとも約90 の温度および少なくとも約10N/cm<sup>2</sup>の圧力を含むものである。

【0045】

本発明によれば、シリコン系PSA層は、例えば溶媒溶液混合物を、脂肪族TPU層上に、あるいは離型可能なキャリアウェブまたはライナー上に直接注型するか、またはそうでなければコーティングすることによるなどの従来の技術を用いて形成することができる。

【0046】

脂肪族PU層、脂肪族TPU層およびシリコン系PSA層の間の接着を促進するか、または少なくとも改良するためには、シリコン系PSA層に接着させる押し出された脂肪族TPU層の主表面をコロナ処理（例えば、空気またはN<sub>2</sub>コロナ処理）に供し、熱ラミネートするのが望ましくあり得る。これを達成するためには、脂肪族PU層と接触していない脂肪族TPU層の主表面を露出させ、次いで、コロナ処理に供する。ホットラミネートプロセスを用いる場合（すなわち、脂肪族TPU層を離型可能なキャリアウェブまたはライナー上に押し出す場合）、まずキャリアウェブまたはライナーを脂肪族TPU層から剥離しなければならない。

10

【0047】

図1を参照して、本発明の原理に従う例示的な多層フィルム（10）は、少なくとも第一すなわち脂肪族PU層（12）、第二すなわち脂肪族TPU層（14）および第三すなわちシリコン系PSA層（16）を含む。任意選択に離型可能なキャリアウェブまたはライナー（18）を離型可能に接着させて、脂肪族PU層（12）の表面を保護することができる。フィルム（10）はまた、シリコン系PSA層（16）を保護するために離型可能に接着された別の離型ライナー（20）も含むのが望ましい。

20

【実施例】

【0048】

以下の3つの実施例は、高度に耐候性の多層保護フィルムの製造方法を記載する。

【0049】

実施例1 - (a) 脂肪族TPU系ベースフィルム、(b) 脂肪族PU系自己修復トップコートおよび(c) シリコン系感圧接着剤層を含む保護フィルムシステム

【0050】

a) 脂肪族TPU - (BASFによって提供された) 脂肪族熱可塑性カプロラクトン系ポリウレタンを、ポリエステルキャリアウェブ上に150ミクロンの厚みに押し出し、室温に冷却した。

30

【0051】

b) 脂肪族自己修復ポリウレタン - 水性脂肪族ポリウレタン分散体は、29.0gの脂肪族ヒドロキシル官能性ポリカーボネートエステル - ポリウレタン分散体 (Bayer Material ScienceからのBayhydrol (登録商標) UXP2750)、27.7gの水性ヒドロキシル官能性ポリエステル - ポリウレタン分散体 (Bayer Material ScienceからのBayhydrol (登録商標) UXP2755)、1.4gのノニオン性消泡界面活性剤 (Air Products GmbH、ドイツ国から入手可能なEnviroGem (登録商標) AD 01)、0.1gのポリエーテルシロキサンコポリマー (Evonik Industries AGからのTego (登録商標) flow 425)、24.7gの脱イオン水、0.2gのレオロジー改良剤 (Muenzig Chemie GmbHから入手可能なTafigel (登録商標) PUR45)、0.2gのレオロジー改良剤 (Muenzig Chemie GmbHから入手可能なTafigel (登録商標) PUR61)を混合することによって調製した。分散体を、13.4gの親水性脂肪族ポリイソシアネート (Bayer Material ScienceからのBayhydrur (登録商標) XP2655) および3.3gのメトキシプロピルアセテート (Alfa Aesar GmbH & Co KGから入手可能)の混合物と混合した。分散体を、ドクターブレードで、実施例1(a)からの脂肪族TPUのA4シート上に、約50ミクロンの厚みにコーティングした。分散体を乾燥させ、オープン中で140 にて3分間硬化させた。得られた材料は、脂肪族TPU上の脂肪族自己修復光学透明ポリウレタンコーティングであった。

40

【0052】

50

c) シリコーン感圧接着剤 - シリコーン感圧接着剤は、10gのシリコーン (Dow CorningからのDOW CORNING (登録商標) 7651接着剤)、0.1gのシリコーン架橋剤 (Dow CorningからのSyl - Off (登録商標) 7682) を混合し、続いて、固着添加剤としての0.12gの有機シラン (Dow CorningからのSyl - Off (登録商標) 9176) を添加して混合し、0.16gの白金触媒 (Dow CorningからのSyl - Off (登録商標) 4000) を混合することによって完了させて調製した。シリコーン感圧接着剤を、ドクターブレードで、実施例1 (b) からの脂肪族PUコーティングで反対側が既にコーティングされて硬化された、実施例1 (a) からの脂肪族TPUのA4シート上に、約50ミクロンの厚みにコーティングした。コーティングしたA4シートをオープン中で140℃にて乾燥させ、硬化させた。5分後、シートを取り出し、冷却のために実験室ベンチに置いた。

10

**【0053】**

実施例2 - (a) 脂肪族TPU系ベースフィルム、(b) (a) とは異なる物理的特徴および/または化学的特徴を有する脂肪族TPU系の押出コーティングおよび(c) シリコーン系感圧接着剤層を含む保護フィルムシステム

**【0054】**

a) 脂肪族TPU系ベースフィルム - (BASFによって提供された) 脂肪族熱可塑性カプロラクトン系ポリウレタンを、ポリエステルキャリアウェブ上に150ミクロンの厚みに直接押し出し、続いて、インライン押出コーティングを行った。

**【0055】**

b) 脂肪族TPU系の押出コーティング - (BASFによって提供された) 脂肪族TPU系の押出コーティングを、第一のTPUベースフィルムの押し出し後に、直接的にインライン適用した。押出コーティングに先立ってのコロナ処理により、フィルム密着の点で良い結果が示された。押出コーティングは、50umの厚みに押し出した。得られた生成物を巻き付け、スリットし、最終的に実験室におけるさらなるコーティング試験のために切断してA4試料とした。

20

**【0056】**

c) シリコーン感圧接着剤 - シリコーン感圧接着剤は、10gのシリコーン (Dow CorningからのDOW CORNING (登録商標) 7651接着剤)、0.1gのシリコーン架橋剤 (Dow CorningからのSyl - Off (登録商標) 7682) を混合し、続いて、固着添加剤としての0.12gの有機シラン (Dow CorningからのSyl - Off (登録商標) 9176) を添加して混合し、0.16gの白金触媒 (Dow CorningからのSyl - Off (登録商標) 4000) を混合することによって完了させて調製した。シリコーン感圧接着剤を、ドクターブレードで、実施例2 (b) からの脂肪族TPUコーティングで反対側が既に押出コーティングされた、実施例2 (a) からの脂肪族TPUのA4シート上に、約50ミクロンの厚みにコーティングした。コーティングしたA4シートをオープン中で140℃にて乾燥させ、硬化させた。5分後、シートを取り出し、冷却のために実験室ベンチに置いた。

30

**【0057】**

実施例3 - 2つの異なる脂肪族TPU層 (a1) および (a2) からなり、層 (a1) は異なる物理的特徴および/または化学的特徴を有し、(a2) とは異なる、共押し出しされた2層脂肪族TPU系ベースフィルム (a)、さらに (c) シリコーン系感圧接着剤層を含む保護フィルムシステム

40

**【0058】**

a) 共押し出しされた2層脂肪族TPU系ベースフィルム - (BASFによって提供された) 2つの異なる脂肪族熱可塑性カプロラクトン系ポリウレタンを、共押し出ブロックによって接合した2つの一軸押し出機からなる共押し出ライン上にて、200ミクロンの厚みにポリエステルキャリアウェブ上に共押し出した。得られた生成物を巻き付け、スリットし、最終的に実験室におけるさらなるコーティング試験のために切断してA4試料とした。

**【0059】**

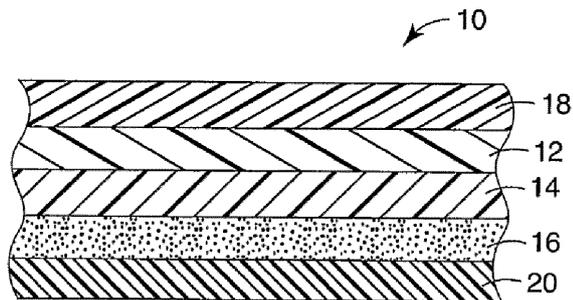
b) シリコーン感圧接着剤 - シリコーン感圧接着剤は、10gのシリコーン (Dow CorningからのDOW CORNING (登録商標) 7651接着剤)、0.1gのシリコーン架橋剤 (Dow Corningか

50

らのSyl - Off (登録商標) 7682) を混合し、続いて、固着添加剤としての0.06gの有機シラン (Dow CorningからのSyl - Off (登録商標) 9176) を添加して混合し、0.16gの白金触媒 (Dow CorningからのSyl - Off (登録商標) 4000) を混合することによって完了させて調製した。シリコーン感圧接着剤を、ドクターブレードで、実施例3(a)からの共押し出しされた2層脂肪族TPUのA4シート上に約50ミクロンの厚みにコーティングした。コーティングしたA4シートをオープン中で140℃にて乾燥させ、硬化させた。5分後、シートを取り出し、冷却のために実験室ベンチに置いた。

【 図 1 】

図 1 :



---

フロントページの続き

(72)発明者 ダニエル・ビュンガー

ドイツ52072アーヘン、アデレ - ヴァイトマン - シュトラーセ87番

(72)発明者 イアソン・ゾグラフォウ

ドイツ52064アーヘン、カールスグラーベン56番

Fターム(参考) 4F100 AK41A AK41B AK45A AK48A AK48B AK51A AK51B AK52C AK54A AK54B

AL01A AL01B AL05A AL05B AT00D BA02 BA03 BA04 BA07 BA10A

BA10C BA10D CB05C EJ05A GB41 JB16A JB16B JL13C JN01A

4J004 AA11 AB01 CA06 CB03 CC03 FA04 FA10

4J040 EK031 JA09 JB09 LA06 LA10 MA10 MB03

## 【 外国語明細書 】

---

Multilayer Polyurethane Protective Films

---

Technical Field

The present invention relates to multilayer films used to protect a surface, in particular, to such films used to protect surfaces of articles e.g., mobile electronics display protections, smart-phones, tablets), industrial touch screens (e.g. machine interfaces), UV stable surfaces and glass protections for machine housings and cockpits (e.g. caterpillars, dumpers), etc.), and, more particularly, to such a multilayer protective film backed by a silicone-based pressure sensitive adhesive (PSA) and having either an aliphatic polyurethane layer or an aliphatic thermoplastic polyurethane layer on top of an aliphatic thermoplastic polyurethane layer, where the two aliphatic polyurethane layers have different physical and/or chemical properties. The present invention also relates to an article that is protected by the multilayer film as well as a method for making the multilayer protective film.

Background Art

Multilayer films that include one or more layers of a polyurethane material are known. Some of these films are disclosed in United States Patents Nos. 6,607,831, 5,405,675, 5,468,532 and 6,383,644 as well as International (PCT) Patent Application No. PCT/EP93/01294 (i.e., Publication No. WO 93/24551). Some of these films have been used in surface protection applications. For example, actual film products that have been used to protect the painted surface of selected automobile body parts include multilayer films manufactured by 3M

- 2 -

Company, St. Paul, MN, under the product designations Scotchcal™ high performance protective film PUL0612, PUL1212 and PUL1212DC.

Each of these 3M Company film products includes a thermoplastic polyester polyurethane layer that is backed by a pressure sensitive adhesive (PSA) on one major surface and covered by a water-based polyester polyurethane layer on the opposite major surface.

The present invention is an improvement in such multilayer protective film technology.

#### Summary Disclosure

In accordance with one aspect of the present invention, a multilayer protective film is provided that comprises a first layer, a second layer and a silicone-based PSA layer. The first layer consists of, consists primarily of, or at least comprises either

- a) a solvent-based or water-based aliphatic polyurethane selected from a polyester-based polyurethane, a polycarbonate-based polyurethane or a combination or blend thereof; or
- b) a polycaprolactone-based thermoplastic aliphatic polyurethane, a polyester-based thermoplastic aliphatic polyurethane, a polyether-based thermoplastic aliphatic polyurethane or combination thereof.

The second layer consists of, consists primarily of, or at least comprises a polyester-based thermoplastic aliphatic polyurethane, polyether-based thermoplastic aliphatic polyurethane or polycaprolactone-based thermoplastic aliphatic polyurethane having different physical and/or chemical properties than the thermoplastic aliphatic polyurethane of the first layer. The PSA layer comprises a silicone-based pressure sensitive adhesive. One major surface of the first layer is bonded to one major surface of the second layer, and the PSA layer is bonded to an opposite major surface of the second layer such that the second layer is sandwiched between the first layer and the PSA layer.

It can be desirable for the aliphatic polyurethane used in the first layer to be at least a slightly crosslinked polyurethane but not a heavily crosslinked or thermoset polyurethane. The aliphatic polyurethane can be a reaction product of constituents comprising one or more aliphatic polyols and one or more aliphatic diisocyanates. Preferably, a mixture of one or more aliphatic diisocyanates and one or more aliphatic triisocyanates is used. Improved performance has been obtained by using aliphatic materials in the present multilayer film. A film according to the present invention can be sized and shaped to conform to a two- or three-dimensional surface e.g. of a curved display.

- 3 -

In accordance with another aspect of the present invention, articles such as mobile electronics display protections (smartphones, tablets), industrial touch screens (e.g. machine interfaces), UV stable surfaces and glass protections for machine housings and cockpits (e.g. caterpillars, dumpers) etc. are provided that have a surface protected by a multilayer protective film as described herein. In accordance with a further aspect of the present invention, a method of making a multilayer protective film is provided. The method comprises (a) forming a first layer; (b) forming a second layer; (c) forming a PSA layer comprising a silicone-based pressure sensitive adhesive; (d) bonding one major surface of the first layer to one major surface of the second layer; and (e) bonding the PSA layer to an opposite major surface of the second layer.

In detail, the above method can be carried out according to the following non-limiting alternatives:

Alternative 1:

1. Coating of an aliphatic Polyurethane (PU) on a carrier web
2. Extrusion of the aliphatic TPU on a carrier web
3. Lamination of 1 and 2
4. Si-PSA coating on carrier web
5. Lamination with lamination product of 1 and 2

Alternative 2:

1. Extrusion of the aliphatic TPU on a carrier web
2. Coating of an aliphatic Polyurethane (PU) on the aliphatic TPU
3. Removing carrier web from the aliphatic TPU
4. Coating of Silicone based PSA on the backside of the aliphatic TPU

Alternative 3:

1. Extrusion of the aliphatic TPU on a carrier web
2. Extrusion coating of an aliphatic TPU different from step 1 on the prior applied aliphatic TPU layer

- 4 -

3. Removing carrier web from the aliphatic TPU
4. Coating of Silicone based PSA on the backside of the aliphatic TPU

Alternative 4:

1. Extrusion of the aliphatic TPU on a carrier web
2. Extrusion an aliphatic TPU different from 1 on a carrier web
3. Lamination of 1 and 2
4. Removing carrier web from the aliphatic TPU 1
5. Coating of Silicone based PSA on the backside of the aliphatic TPU 1

Alternative 5:

1. Co-Extrusion of two different aliphatic TPUs on a carrier web
2. Removing the carrier web
3. Coating of Silicone based PSA on the backside of the aliphatic TPU

The silicone-based PSA can in each case be directly coated on aliphatic TPU or coated on a carrier web and then be laminated in a different step with aliphatic TPU.

The layers are bonded together so that the second layer is sandwiched between the first layer and the PSA layer. Accordingly, product 1 resulting from alternatives 1 and 2 has the following structure:

- aliphatic PU
- aliphatic TPU
- Silicone based PSA

Product 2 resulting from alternatives 3, 4 and 5 has the following structure:

- aliphatic TPU
- aliphatic TPU (different chemical and/or physical properties from first layer TPU)

- 5 -

-- Silicone based PSA

Protective liners may be present on top and/or back of products 1 and 2.

The opposite major surface of the second layer can be corona treated beforehand to improve the bond with the PSA layer. Corona treatment can also be applied to improve the bond between PU and TPU layer or between TPU layers, respectively. The method step of forming the first layer can further comprise casting or otherwise coating an aqueous-based aliphatic polyurethane dispersion or a solvent-based aliphatic polyurethane solution onto a releasable carrier web or liner. The method step of forming the second layer can further comprise extruding the thermoplastic aliphatic polyurethane at an elevated temperature through a die to form the second layer. The method step of bonding the first layer to the second layer can also further comprise laminating the one major surface of the first layer to the one major surface of the second layer, after the second layer is extruded and while at least the one major surface of the second layer is, or both the second layer and the first layer are, at an elevated temperature that is sufficiently higher than room temperature to facilitate adequate bonding between the first layer and the second layer.

The method step of bonding the first layer to the second layer can alternatively comprise heating at least the one major surface of the second layer, at least the one major surface of the first layer, or the one major surface of both the first layer and the second layer to an elevated temperature and laminating the one major surface of the first layer to the one major surface of the second layer after the second layer is extruded, cast or coated onto a releasable liner, or otherwise formed. The heating can occur before and/or during the laminating. The elevated temperature is sufficiently higher than room temperature to facilitate adequate bonding between the first layer and the second layer during the laminating. This method of bonding can be useful when at least the one major surface of the first layer and the one major surface of the second layer are at about room temperature or at least at a temperature that is too low to facilitate adequate bonding between the first layer and the second layer.

Other features and advantages of the present invention will be apparent from the following description of embodiments thereof, and from the claims.

#### Brief Description of Drawings

Fig. 1 is a cross-sectional view of a multilayer film according to the present invention.

- 6 -

#### Detailed Description of Exemplary Embodiments

Although the present invention is herein described in terms of specific embodiments, it will be readily apparent to those skilled in this art that various modifications, rearrangements, and substitutions can be made without departing from the spirit of the invention. A multilayer protective film, according to the present invention, comprises a first layer, a second layer and a silicone-based PSA layer. The first layer consists of, consists primarily of, or at least comprises either

- a) a solvent-based or water-based aliphatic polyurethane selected from a polyester-based polyurethane, a polycarbonate-based polyurethane or a combination or blend thereof; or
- b) a polycaprolactone-based thermoplastic aliphatic polyurethane, a polyester-based thermoplastic aliphatic polyurethane, a polyether-based thermoplastic aliphatic polyurethane or combination thereof.

The second layer consists of, consists primarily of, or at least comprises a polyester-based thermoplastic aliphatic polyurethane, a polyether-based thermoplastic aliphatic polyurethane or a polycaprolactone-based thermoplastic aliphatic polyurethane having different physical and/or chemical properties than the thermoplastic aliphatic polyurethane of the first layer. The PSA layer comprises a silicone-based pressure sensitive adhesive. The water-based aliphatic polyurethane can be made from an aqueous-based aliphatic polyurethane dispersion (i.e., PUD), and the solvent-based aliphatic polyurethane can be made from a solvent-based aliphatic polyurethane solution (i.e., PUS). It can be preferable to use PUDs, because of the elimination of the volatile solvents typically associated with using PUSs. The TPU layer consists of, consists primarily of, or at least comprises a polycaprolactone-based aliphatic TPU (i.e., thermoplastic polyurethane). The PSA layer comprises a silicone-based pressure sensitive adhesive. The aliphatic PU layer is bonded to one major surface of the aliphatic TPU layer and the silicone-based PSA layer is bonded to an opposite major surface of the aliphatic TPU layer such that the aliphatic TPU layer is sandwiched between the aliphatic PU layer and the PSA layer.

Superior results have been obtained with a multilayer film, according to the present invention, that includes an aliphatic PUD layer that uses a polycarbonate-based polyurethane or a polyester-based polyurethane. It is believed that superior results would likewise be obtained with an aliphatic PUS layer that uses a polycarbonate-based polyurethane or a polyester-based polyurethane. It has also been found that an aliphatic PUD layer that uses a polycarbonate-based polyurethane exhibits results that are superior to those obtained with an aliphatic PUD layer that uses a polyester-based polyurethane. It is believed that superior results would likewise be obtained with an aliphatic PUS layer that uses a polycarbonate-based polyurethane as compared to an aliphatic PUS layer that uses a polyester-based polyurethane. The aliphatic polyurethane can be the reaction product of one or more aliphatic polyol segments and one or

- 7 -

more aliphatic diisocyanate segments. It is desirable for one or more aliphatic triisocyanate segments to be used with the aliphatic diisocyanate. It has been found desirable to use up to about 10%, based on the total weight of the reaction components, of aliphatic triisocyanate segments with the aliphatic diisocyanate. The aliphatic polyol is a polyester polyol, a polycarbonate polyol or a combination of both. Superior results have been obtained using a polycarbonate polyol. It has also been found desirable to use an aliphatic diisocyanate such as, for example, isophorone diisocyanate, bis (4-isocyanato-cyclohexyl) methane or a combination of both.

Improved performance has been obtained by using aliphatic materials in the present multilayer films. It is believed that improved performance would likewise be obtained by using aliphatic materials in a solvent-based system. Superior results have been obtained, for example, using an aliphatic polycarbonate polyol in a PUD layer. It is believed that superior results would also be obtained, for example, using an aliphatic polycarbonate polyol in a PUS layer.

It has been found that it can be desirable for the present multilayer film to use an aliphatic polyurethane that is at least a slightly crosslinked polyurethane but not a thermoset polyurethane. As used herein, a slightly crosslinked polyurethane is one that can exhibit at least enough melting or at least enough softening, when heated to a sufficiently high temperature, to form a bond that is strong enough to adhere when a layer of the polyurethane is laminated to a layer of the thermoplastic polyurethane. In contrast, as used herein, a thermoset polyurethane is one that is so heavily crosslinked that it does not exhibit a sufficient amount of melting or softening when heated. That is, a thermoset polyurethane will generally burn rather than melt or soften and would not form a bond that is strong enough to adhere when a layer of the thermoset polyurethane is laminated to a layer of the thermoplastic polyurethane, even when the thermoplastic polyurethane is heated before it is laminated.

The present inventive multilayer film is typically transparent, and possibly even translucent, for paint protection applications. The present inventive multilayer film may also be transparent, translucent or even opaque for other surface protection or enhancement applications. For some applications, it may be desirable for the present multilayer film to be colored. The present film could be colored such as, for example, by one or more of its layers further comprising a pigment or other coloring agent. When used, for example, as a paint protection film, it has been desirable for the present multilayer film to be sized and shaped to conform to the surface to be protected, before the film is applied. Pre-sized and shaped pieces of the present multilayer film can be commercially desirable for articles, such as mobile electronics display protections (smartphones, tablets), industrial touch screens (e.g. machine interfaces), UV stable surface and glass protections for machine housings and cockpits (e.g. caterpillars, dumpers), etc. Most commercially used PSAs, including acrylics, rubber-based and epoxies, are based on organic chemistry. However, for applications where excellent performance at high temperatures and resistance to chemicals, moisture, weathering and UV is required, silicone-based PSAs are pre-

- 8 -

ferred. Silicone PSAs have good conformability, can be cleanly removed and show excellent adhesion to low-energy surfaces. Due to their basic chemistry, they exhibit exceptional electrical insulating properties and provide some degree of sound and vibration dampening. Because they can withstand high temperatures and chemical attack, silicone PSAs are useful in applications such as plasma, flame spray and electronic circuit board masking tape, where conventional, organic-based PSAs are unable to perform satisfactorily. Their high-temperature performance also makes silicone PSAs suitable for use in powder coating applications, and their electrical properties make them suitable for tapes used in circuit assembly and EMI shielding. Further, their ability to adhere to low-energy surfaces makes silicone PSAs suitable for use as splicing tapes for silicone coated release liners.

The multilayer protective films according to the present invention are highly weatherproof and UV-resistant.

There are two major modifications of making a multilayer protective film according to the present invention:

Modification A:

A method of making a multilayer protective film, according to the present invention comprises: (a) forming an aliphatic TPU layer on a carrier web, (b) forming an aliphatic PU, or aliphatic TPU layer on the first TPU layer, with the two TPU layers having different physical and/or chemical properties, (c) removing the carrier web from the first aliphatic TPU layer, (d) coating or otherwise applying a Silicone based PSA on the aliphatic TPU surface which was first protected by the carrier web.

The first aliphatic TPU layer can be formed by extruding the polycaprolactone-based aliphatic TPU (i.e., aliphatic thermoplastic polyurethane) at an elevated temperature through an extrusion die. The aliphatic TPU layer may also be formed by casting or otherwise molding (e.g., injection molding) the polycaprolactone-based aliphatic TPU into the shape desired.

According to the present invention, the aliphatic PU layer may be formed using conventional practices such as, for example, by the aqueous dispersion or solvent solution mixture being cast or otherwise coated directly onto the aliphatic TPU layer, or alternatively onto a releasable carrier web or liner.

According to the present invention, the second aliphatic TPU layer may be formed using conventional techniques such as, for example, extrusion coating the polycaprolactone-based aliphatic TPU (i.e., aliphatic thermoplastic polyurethane) at an elevated temperature through an extrusion die onto the first aliphatic TPU layer. The second aliphatic TPU layer may also be formed by casting, solvent casting, or otherwise molding (e.g., injection molding) the polycaprolactone-based aliphatic TPU into the shape desired.

- 9 -

According to the present invention, the silicone-based PSA layer may be formed using conventional practices such as, for example, by solvent solution mixture being cast or otherwise coated directly onto the aliphatic TPU layer, or alternatively onto a releasable carrier web or liner.

To facilitate or at least improve bonding between the aliphatic PU layer, the aliphatic TPU layer and the silicone-based PSA layer it can be desirable to corona treat (e.g., air or N<sub>2</sub> corona treatment). To accomplish this, the major surface of the aliphatic TPU layer, which is not in contact with the aliphatic PU layer, is exposed and then corona treated. If a hot laminating process is used (i.e., the aliphatic TPU layer is extruded onto a releasable carrier web or liner), the carrier web or liner must first be stripped off of the aliphatic TPU layer.

#### Modification B:

A method of making a multilayer protective film, according to the present invention comprises: (a) forming a first or aliphatic PU layer; (b) forming a second or aliphatic TPU layer; (c) forming a silicone-based PSA layer; (d) bonding one major surface of the aliphatic PU layer to one major surface of the aliphatic TPU layer; and (e) bonding the silicone-based PSA layer (e.g., by corona treating and thermally laminating, coating or otherwise applying the pressure sensitive adhesive so as to adhere) to an opposite major surface of the aliphatic TPU layer, with the aliphatic TPU layer being sandwiched between the aliphatic PU layer and the silicone-based PSA layer. The aliphatic PU layer can consists of, consists primarily of or at least comprises an aliphatic polyurethane made from an aqueous-based aliphatic polyurethane dispersion (i.e., PUD) or an aliphatic polyurethane made from a solvent-based aliphatic polyurethane solution. The aliphatic polyurethane can be a polyester-based polyurethane, a polycarbonate-based polyurethane or a combination of both. The aliphatic TPU layer consists of, consists primarily of or at least comprises a polycaprolactone-based aliphatic TPU (i.e., thermoplastic polyurethane). The PSA layer comprises a pressure sensitive silicone adhesive.

According to the present invention, the aliphatic PU layer may be formed using conventional practices such as, for example, by the aqueous dispersion or solvent solution mixture being cast or otherwise coated onto a releasable carrier web or liner.

Those skilled in the art are capable of casting or otherwise coating the aqueous dispersion or solvent solution mixture of the present invention onto a releasable carrier web using known techniques. Suitable carriers may include films such as biaxially oriented polyester and papers that may be coated or printed with a composition that will enable release from the polyurethane compositions. Such coatings include those formed from polyacrylics, silicone, and fluorochemicals. The aqueous dispersion or solvent solution mixture can be coated onto a carrier web using conventional equipment known by those skilled in the art such as knife coater, roll coaters, reverse roll coaters, notched bar coaters, curtain coaters, roto-gravure coaters,

- 10 -

rotary printer and the like. The viscosity of the aqueous or solvent mixture can be adjusted to the type of coater used. The water or solvent in the coated mixture is then removed such as, for example, by drying.

The aliphatic PU layer can be formed, for example, by casting or otherwise coating an aliphatic aqueous PUD (i.e., aliphatic polyurethane dispersion) or aliphatic solvent PUS (i.e., aliphatic polyurethane solution) onto a readily releasable carrier web or liner (e.g., a polyester carrier web) having a smooth surface. By using such a carrier web or liner having a smooth surface on which to apply the aliphatic aqueous PUD or aliphatic solvent PUS, the resulting aliphatic PU layer can exhibit an exposed major surface with the appearance of having been cast onto a smooth major surface of a releasable carrier web or liner, dried or otherwise cured and the carrier web removed. In contrast, if the aliphatic PU layer is open air dried or cured such as, for example, by casting or coating the aliphatic PU layer onto the one major surface of the aliphatic TPU layer, then the exposed major surface of the aliphatic PU layer would not exhibit the same smooth appearance.

The aliphatic TPU layer can be formed by extruding the polycaprolactone-based aliphatic TPU (i.e., aliphatic thermoplastic polyurethane) at an elevated temperature through an extrusion die. The aliphatic TPU layer may also be formed by casting or otherwise molding (e.g., injection molding) the polycaprolactone-based aliphatic TPU into the shape desired.

The aliphatic PU and aliphatic TPU layers can be bonded together, for example by laminating the layers at an elevated temperature and pressure. For example, one major surface of the aliphatic PU layer can be cold laminated under pressure to one major surface of the extruded aliphatic TPU layer, while at least the one major surface of the aliphatic TPU layer is, or both the aliphatic TPU layer and the aliphatic PU layer are, at an elevated temperature that is sufficiently high enough to facilitate adequate bonding between the aliphatic PU layer and the aliphatic TPU layer. To improve bonding between individual layers, corona treatment is possible. As used herein, cold laminating refers to the layers being laminated together between two nip surfaces in about a room or ambient temperature environment (i.e., the layers are not kept in an intentionally heated environment during the laminating process). The nip surfaces may be two nip rollers, a stationary nip surface (e.g., a low friction surface of a flat or curved plate) and a nip roller, or two stationary nip surfaces. The laminating process may even be performed in a below ambient temperature environment (i.e., the layers are intentionally cooled during the laminating process). For example, one or both of the nip surfaces can be chilled to a temperature below ambient temperature, in order to cool the exposed major surfaces of the polyurethane layers (i.e., the major surfaces the nip surfaces contact). The use of such chilled surfaces can eliminate, or at least help reduce, warping of the layers resulting from the laminating process. At the same time, the major surfaces that make contact at the interface between the polyurethane layers remain at the elevated temperature long enough to be sufficiently bonded together by the laminating pressure exerted by the nip surfaces. Such cold laminating can be accomplished by

- 11 -

laminating the newly extruded aliphatic TPU layer directly onto a preformed aliphatic PU layer, while the aliphatic TPU material still retains significant heat from the extrusion process. The aliphatic PU layer is typically still releasably bonded to the carrier web or liner, to provide additional structural strength.

Alternatively, one major surface of the aliphatic PU layer can also be bonded to one major surface of the extruded aliphatic TPU layer by using a hot laminating process. With this process, the initial temperature of both the aliphatic PU layer and the aliphatic TPU layer is about room temperature or at least a temperature that is too low to facilitate adequate bonding between the aliphatic PU layer and the aliphatic TPU layer. Then, at least the one major surface of the aliphatic TPU layer, at least the one major surface of the aliphatic PU layer, or the one major surfaces of both the aliphatic PU layer and the aliphatic TPU layer are heated to an elevated temperature that is sufficiently higher than room temperature to facilitate adequate bonding between the aliphatic PU layer and the aliphatic TPU layer under the laminating pressure. With the hot laminating process, the layers are heated before or during the application of the laminating pressure. When a hot laminating process is used, a major surface of the aliphatic TPU layer is typically releasably laminated to a readily releasable carrier web or liner (e.g., a polyester carrier web) directly after the aliphatic TPU layer is extruded, in order to provide the freshly extruded aliphatic TPU layer with additional structural support.

Acceptable minimum temperatures and pressures for bonding the layers together, using either the cold or hot laminating process, have included a temperature of at least about 90 °C and a pressure of at least about 10 N/cm<sup>2</sup>.

According to the present invention, the silicone-based PSA layer may be formed using conventional techniques such as, for example, by solvent solution mixture being cast or otherwise coated directly onto the aliphatic TPU layer, or alternatively onto a releasable carrier web or liner.

To facilitate or at least improve bonding between the aliphatic PU layer, the aliphatic TPU layer and the silicone-based PSA layer it can be desirable to corona treat (e.g., air or N<sub>2</sub> corona treatment) and thermally laminate the major surface of the extruded aliphatic TPU layer to be bonded to the silicone-based PSA layer. To accomplish this, the major surface of the aliphatic TPU layer, which is not in contact with the aliphatic PU layer, is exposed and then corona treated. If a hot laminating process is used (i.e., the aliphatic TPU layer is extruded onto a releasable carrier web or liner), the carrier web or liner must first be stripped off of the aliphatic TPU layer.

Referring to Fig. 1, an exemplary multilayer film (10), in accordance with the principles of the present invention, includes at least a first or aliphatic PU layer (12), a second or aliphatic TPU layer (14) and a third or silicone-based PSA layer (16). An optional releasable carrier web or

- 12 -

liner (18) can be releasably bonded so as to protect the surface of the aliphatic PU layer (12). It is desirable for the film (10) to also include another release liner (20) releasably bonded so as to protect the silicone-based PSA layer (16).

The following three examples describe the manufacturing process of highly weathering resistant multi-layer protective films:

**Example 1 – Protective Film system comprising of (a) an aliphatic TPU based base film, (b) an aliphatic PU based self-heal top-coat and (c) an Silicone based Pressure Sensitive Adhesive layer**

- a) **Aliphatic TPU** – aliphatic thermoplastic caprolactone-based polyurethane (provided by BASF) was extruded to a thickness of 150 microns onto a polyester carrier web and cooled to room temperature.
- b) **Aliphatic selfheal polyurethane** - An aqueous aliphatic polyurethane dispersion was prepared by mixing 29.0 g of an aliphatic hydroxyl-functional polycarbonate ester-polyurethane dispersion (Bayhydrol® U XP 2750 from Bayer MaterialScience), 27.7 g of aqueous hydroxyl-functional polyester-polyurethane dispersion (Bayhydrol® U XP 2755 from Bayer MaterialScience), 1.4 g non-ionic defoaming surfactant (EnviroGem® AD 01 available from Air Products GmbH, Germany), 0.1 g of a polyether siloxane copolymer (Tego® flow 425 from Evonik Industries AG), 24.7 g of deionized water, 0.2 g of a rheology modifier (Tafigel® PUR 45 available from Münzig Chemie GmbH), 0.2 g of a rheology modifier (Tafigel® PUR 61 available from Münzig Chemie GmbH). The dispersion was mixed with a mixture of 13.4 g hydrophilic aliphatic polyisocyanate (Bayhydrur® XP 2655 from Bayer MaterialScience) and 3.3 g methoxypropylacetate (available from Alfa Aesar GmbH & Co KG). The Dispersion was coated with a doctors blade to a thickness of about 50 microns onto an A4 sheet of the aliphatic TPU from example 1 (a). The dispersion was dried and cured in an oven for 3 minutes at 140 °C. The resulting material was an aliphatic selfheal optical clear polyurethane coating on an aliphatic TPU.
- c) **Silicone pressure sensitive adhesive** – A silicone pressure sensitive adhesive was prepared by mixing 10 g silicone (DOW CORNING® 7651 Adhesive from Dow Corning), 0.1 g silicone crosslinker (Syl-Off® 7682 from Dow Corning) followed by addition and mixing with 0.12 g organic silane as anchorage additive (Syl-Off® 9176 from Dow Corning) completed by mixing with 0.16 g platinum catalyst (Syl-Off® 4000 from Dow Corning). The silicone pressure sensitive adhesive was coated with a doctors blade to a thickness of about 50 microns onto an A4 sheet of the aliphatic TPU from example 1 (a) that had been already been coated and cured at the opposite side with the aliphatic PU coating from example 1 (b). The coated A4 sheet was dried and cured in an oven at 140 °C. After 5 minutes the sheet was removed and placed at the lab bench for cooling.

- 13 -

**Example 2 – Protective Film system comprising of (a) an aliphatic TPU based base film, (b) an aliphatic TPU based extrusion coating with physical and/or chemical characteristics being different from (a) and (c) an Silicone based Pressure Sensitive Adhesive layer**

- a) **Aliphatic TPU based base film** – aliphatic thermoplastic caprolactone-based polyurethane (provided by BASF) was extruded to a thickness of 150 microns onto a polyester carrier web directly followed by an inline extrusion coating.
- b) **Aliphatic TPU based extrusion coating** – the aliphatic TPU (provided by BASF) based extrusion coating was applied in-line directly after the extrusion of the first TPU base film. A Corona treatment prior to the extrusion coating showed positive results in terms of film adhesion. The extrusion coating was extruded to a thickness of 50µm. The resulting product was coiled, slit and finally cut to A4 samples for further coating tests in the lab.
- c) **Silicone pressure sensitive adhesive** – A silicone pressure sensitive adhesive was prepared by mixing 10 g silicone (DOW CORNING® 7651 Adhesive from Dow Corning), 0.1 g silicone crosslinker (Syl-Off® 7682 from Dow Corning) followed by addition and mixing with 0.12 g organic silane as anchorage additive (Syl-Off® 9176 from Dow Corning) completed by mixing with 0.16 g platinum catalyst (Syl-Off® 4000 from Dow Corning). The silicone pressure sensitive adhesive was coated with a doctors blade to a thickness of about 50 microns onto an A4 sheet of the aliphatic TPU from example 2 (a) that had already been extrusion coated at the opposite side with the aliphatic TPU coating from example 2 (b). The coated A4 sheet was dried and cured in an oven at 140 °C. After 5 minutes the sheet was removed and placed at the lab bench for cooling.

**Example 3 – Protective Film system comprising of a co-extruded two layer aliphatic TPU based base film (a), consisting of two different aliphatic TPU layers (a1) and (a2), with layer (a1) having different physical and/or chemical characteristics and being different from (a2), further (c) an Silicone based Pressure Sensitive Adhesive layer**

- a) **Co-Extruded two layer aliphatic TPU based base film** – two different aliphatic thermoplastic caprolactone-based polyurethanes (provided by BASF) were co-extruded on a co-extrusion line, consisting of two single extruders joint by a co-extrusion-block, to a thickness of 200 microns onto a polyester carrier web. The resulting product was coiled, slit and finally cut to A4 samples for further coating tests in the lab.
- b) **Silicone pressure sensitive adhesive** – A silicone pressure sensitive adhesive was prepared by mixing 10 g silicone (DOW CORNING® 7651 Adhesive from Dow Corning), 0.1 g silicone crosslinker (Syl-Off® 7682 from Dow Corning) followed by addition and mixing with 0.06 g organic silane as anchorage additive (Syl-Off® 9176 from Dow Corning) completed by mixing with 0.16 g platinum catalyst (Syl-Off® 4000 from Dow Corning). The silicone pressure sensitive adhesive was coated with a doctors blade to a thickness

- 14 -

of about 50 microns onto an A4 sheet of the co-extruded two layer aliphatic TPU from example 3 (a). The coated A4 sheet was dried and cured in an oven at 140 °C. After 5 minutes the sheet was removed and placed at the lab bench for cooling.

- 15 -

Claims:

1. A multilayer protective film comprising:  
a first layer comprising at least one aliphatic polyurethane, said aliphatic polyurethane being a polyester-based polyurethane, a polycarbonate-based polyurethane, a polycaprolactone-based thermoplastic aliphatic polyurethane, or combination thereof, or at least one thermoplastic aliphatic polyurethane, said thermoplastic aliphatic polyurethane being a polycaprolactone-based polyurethane, a polyester-based polyurethane, a polyether-based polyurethane, or combination thereof;  
  
a second layer comprising at least one thermoplastic aliphatic polyurethane, said thermoplastic aliphatic polyurethane being a polycaprolactone-based polyurethane, a polyester-based polyurethane, a polyether-based polyurethane, or combination thereof having different physical and/or chemical properties than the first layer of thermoplastic aliphatic polyurethane;  
  
and  
  
a PSA layer comprising at least one pressure sensitive silicone adhesive,  
  
wherein said first layer is bonded to one major surface of said second layer and said PSA layer is bonded to an opposite major surface of said second layer such that said second layer is sandwiched between said first layer and said PSA layer,  
  
wherein said aliphatic polyurethane is the reaction product of at least one aliphatic polyol and at least one aliphatic diisocyanate, and said aliphatic polyol is a polyester polyol, a polycarbonate polyol, a polycaprolactone polyol, or combination thereof.
2. The film according to claim 1, wherein said polyurethane is the reaction product of said aliphatic polyol and a mixture of at least one aliphatic diisocyanate and at least one aliphatic triisocyanate.
3. The film according to any one of claims 1 to 2, wherein said aliphatic diisocyanate comprises isophorone diisocyanate.
4. The film according to any one of claim 1 to 2, wherein said aliphatic diisocyanate comprises bis (4-isocyanato-cyclohexyl) methane.
5. The film according to any one of claims 1 to 4, wherein said aliphatic polyurethane is said polycarbonate-based polyurethane.

- 16 -

6. The film according to any one of claims 1 to 4, wherein said aliphatic polyurethane is said polyester-based polyurethane.
7. The film according to any one of claims 1 to 4, wherein said aliphatic polyurethane is a combination of said polyester-based polyurethane and said polycarbonate-based polyurethane.
8. The film according to any one of claims 1 to 7, wherein said aliphatic polyurethane is a slightly crosslinked polyurethane.
9. The film according to any one of claims 1 to 8, wherein said aliphatic polyurethane is a water-based polyurethane.
10. The film according to any one of claims 1 to 8, wherein said aliphatic polyurethane is a solvent-based polyurethane.
11. The film according to any one of claims 1 to 10, wherein said film is transparent.
12. The film according to any one of claims 1 to 11, wherein said film is sized and shaped to conform to a surface of an article.
13. An article having a surface protected by said multilayer protective film according to claim 12.
14. A method of making a multilayer protective film, said method comprising:
  - (a) forming a first layer comprising at least one aliphatic polyurethane, said aliphatic polyurethane being a polyester-based polyurethane, a polycarbonate-based polyurethane, a polycaprolactone-based thermoplastic aliphatic polyurethane, or combination thereof, or at least one thermoplastic aliphatic polyurethane, said thermoplastic aliphatic polyurethane being a polycaprolactone-based polyurethane, a polyester-based polyurethane, a polyether-based polyurethane, or combination thereof;
  - (b) forming a second layer comprising at least one thermoplastic aliphatic polyurethane, said thermoplastic aliphatic polyurethane being a polycaprolactone-based polyurethane, a polyester-based polyurethane, a polyether-based polyurethane, or combination thereof having different physical and/or chemical properties than the first layer of thermoplastic aliphatic polyurethane;
  - (c) forming a PSA layer comprising at least one pressure sensitive silicone adhesive;
  - (d) bonding one major surface of the first layer to one major surface of the second layer; and
  - (e) bonding the PSA layer to an opposite major surface of the second layer, wherein the second layer is sandwiched between the first layer and the PSA layer,

- 17 -

wherein said aliphatic polyurethane is the reaction product of at least one aliphatic polyol and at least one aliphatic diisocyanate, and said aliphatic polyol is a polyester polyol, a polycarbonate polyol, a polycaprolactone polyol, or combination thereof.

Abstract

The present invention relates to multilayer films used to protect a surface, in particular, to such films used to protect surfaces of articles e.g., mobile electronics display protections, smartphones, tablets), industrial touch screens (e.g. machine interfaces), UV stable surfaces and glass protections for machine housings and cockpits (e.g. caterpillars, dumpers), etc.), and, more particularly, to such a multilayer protective film backed by a silicone-based pressure sensitive adhesive (PSA) and having either an aliphatic polyurethane layer or an aliphatic thermoplastic polyurethane layer on top of an aliphatic thermoplastic polyurethane layer, where the two aliphatic polyurethane layers have different physical and/or chemical properties. The present invention also relates to an article that is protected by the multilayer film as well as a method for making the multilayer protective film.

Fig. 1:

