

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5992048号  
(P5992048)

(45) 発行日 平成28年9月14日 (2016.9.14)

(24) 登録日 平成28年8月26日 (2016.8.26)

(51) Int. Cl.

F I

C 0 9 J 7/02 (2006.01)  
 C 0 9 J 4/00 (2006.01)  
 C 0 9 J 11/04 (2006.01)  
 C 0 9 J 11/08 (2006.01)  
 C 0 9 J 7/00 (2006.01)

C 0 9 J 7/02 Z  
 C 0 9 J 4/00  
 C 0 9 J 11/04  
 C 0 9 J 11/08  
 C 0 9 J 7/00

請求項の数 1 (全 45 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-535760 (P2014-535760)  
 (86) (22) 出願日 平成24年10月5日 (2012.10.5)  
 (65) 公表番号 特表2014-530923 (P2014-530923A)  
 (43) 公表日 平成26年11月20日 (2014.11.20)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/058889  
 (87) 国際公開番号 W02013/055581  
 (87) 国際公開日 平成25年4月18日 (2013.4.18)  
 審査請求日 平成27年9月17日 (2015.9.17)  
 (31) 優先権主張番号 11185273.7  
 (32) 優先日 平成23年10月14日 (2011.10.14)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(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 100088155  
 弁理士 長谷川 芳樹  
 (74) 代理人 100107456  
 弁理士 池田 成人  
 (74) 代理人 100128381  
 弁理士 清水 義憲  
 (74) 代理人 100162352  
 弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス基材接着用プライマーレス多層接着フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガラス基材接着用の第一の感圧接着層と、少なくとも1個の第二の反対側の層と、を有する、多層感圧接着 (PSA) フィルムであって、前記第一の感圧接着層は、硬化性エチレン性不飽和基を有するモノマー又は部分的に予備重合されたモノマーを含む前駆体の重合反応生成物であり、一方、前記前駆体は少なくとも2個のSi原子を有する有機官能性シランオリゴマーを更に含み、

前記硬化性エチレン性不飽和基を有するモノマーは、Zerewitinow法により活性なH原子を有するカップリング基を更に有し、かつ前記有機官能性シランオリゴマーは、前記硬化性エチレン性不飽和基を有するモノマーの前記カップリング基に対して反応性であるカップリング基を少なくとも1個有するが、

又は、

前記有機官能性シランオリゴマーは、Zerewitinow法により活性なH原子を有するカップリング基を少なくとも1個有し、かつ前記硬化性エチレン性不飽和基を有するモノマーは、前記有機官能性シランオリゴマーの前記カップリング基に対して反応性であるカップリング基を更に有してあり、

但し、前記硬化性エチレン性不飽和基を有するモノマーが、-OHとなるよう選択されるZerewitinow法により活性なH原子を有するカップリング基を更に有する場合には、前記硬化性エチレン性不飽和基を有するモノマーの前記カップリング基に対して反応性である前記有機官能性シランオリゴマーの前記カップリング基が、アミノ基となる

10

20

よう選択できないことを条件とする、多層感圧接着（P S A）フィルム。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

（関連出願の相互参照）

本出願は、2011年10月14日に出願された欧州特許出願第11185273.7号の優先権を主張し、この出願の開示内容はその全体を参照することにより本明細書に組み込まれる。

【0002】

（発明の技術分野）

本発明は、ガラス基材接着用の第一の感圧接着層と、少なくとも第二の反対側の層と、を有する、多層感圧接着（P S A）フィルムに関し、少なくとも第一の感圧接着層は、感圧接着剤及びシランオリゴマーを含む。本発明は更に、少なくとも2つの重ね合わされたポリマー層を含む多層フィルムを形成する連続プロセス、並びに、本開示のプロセスにより得ることができる多層フィルムに関する。

【0003】

（発明の背景）

接着剤を用いて、特に接着テープを用いて、ガラス基材を接着するのに、ガラス表面は典型的には、接着剤の接着強度を強化するために、前処理される。これは、接着テープの適用前に、プライマーを適用することにより、達成される。このような二段階手順は、例えば、米国特許出願公開第2005/0081993（A1）号（I l k k aら）に記載されており、そこでは、ガラス表面を調製するためにシランプライマーが使用されている。後続工程において、前処理された表面にアクリル系P S Aテープが適用されるが、接着テープは二重層フィルムとなり得る。別の可能性は、ガラス表面への適用前にP S Aテープ表面を前処理することである。あるいは、シランは、P S A配合物に混合することにより、フィルムの接着層の中に組み込まれてもよい。

【0004】

欧州特許第0 889 106（A1）号（J o h n s o nら）では、単層接着フィルムが記載されており、これはアクリル系エステルとエポキシ樹脂とを含むモノマー混合物の光重合により得られるが、この組成物は有機官能性シランを更に含み得る。

【0005】

しかしながら、単層フィルムは異なる基材に対する接着要件を満たすものではないが、この異なる基材に対する接着要件はしばしばソーラーパネルの接着に必要とされ、ソーラーパネルは典型的にはガラス製の裏面を有する。加えて、上述の文書に記載されているシランを浸透させたテープは、限られた保存寿命を示す。加えて、ガラス表面に対する接着強度は、環境の影響下で、時間と共に著しく低下し得、特に湿度により、最終的には接着部の破断が引き起こされる恐れがある。

【0006】

（発明の概要）

本発明は、ガラス表面に対して強力な接着を生じ、一方で、特に湿潤環境において気候の影響に対して高耐性を示す、前述のタイプの自己粘着性接着フィルムを提供する。

【0007】

一態様では、本発明は、ガラス基材接着用の第一の感圧接着層と、少なくとも第二の反対側の層と、を有する、多層感圧接着（P S A）フィルムに関し、第一の感圧接着層は、硬化性エチレン性不飽和基を有するモノマー又は部分的に予備重合されたモノマーを含む前駆体の重合反応生成物であり、一方、この前駆体は少なくとも2個のS i原子、特に2～10個のS i原子を有する有機官能性シランオリゴマーを更に含み、

硬化性エチレン性不飽和基を有するモノマーは、Z e r e w i t i n o w法により活性なH原子を有するカップリング基を更に有し、かつ有機官能性シランオリゴマーは、硬化性エチレン性不飽和基を有するモノマーのカップリング基に対して反応性であるカップリ

10

20

30

40

50

ング基を少なくとも1個有し、

又は、

有機官能性シランオリゴマーは、Zerewitinow法により活性なH原子を有するカップリング基を少なくとも1個有し、硬化性エチレン性不飽和基を有するモノマーは、有機官能性シランオリゴマーのカップリング基に対して反応性であるカップリング基を更に有し、

但し、硬化性エチレン性不飽和基を有するモノマーが-OHとなるよう選択されるZerewitinow法により活性なH原子を有するカップリング基を更に有する場合には、硬化性エチレン基を有するモノマーのカップリング基に対して反応性である有機官能性シランオリゴマーのカップリング基が、アミノ基となるよう選択できないことを条件とする。

10

#### 【0008】

別の態様では、感圧性を有し、少なくとも2つの重ね合わされたポリマー層を含む多層フィルムを形成する連続自己計量式(self-metered)プロセスが提供され、このプロセスは、

(i) 基材を供給する工程と、

(ii) 基材の表面に垂直なギャップを形成するように、上記基材から、互いに独立してオフセットされる、2つ以上のコーティングナイフを供給する工程と、

(iii) 基材をコーティングナイフに対して下流方向に移動させる工程と、

(iv) ポリマーの硬化性液体前駆体をコーティングナイフの上流側に供給し、これにより、対応するギャップを通して基材上に重ね合わされた層として2つ以上の前駆体をコーティングする工程であって、前駆体はモノマー又は部分的に予備重合されたモノマーを含み、モノマーは硬化性エチレン性不飽和基を有し、一方、前駆体は少なくとも2個のSi原子、特に2~10個のSi原子を有する有機官能性シランオリゴマーを更に含み、

20

硬化性エチレン性不飽和基を有するモノマーは、Zerewitinow法により活性なH原子を有するカップリング基を更に有し、かつ有機官能性シランオリゴマーは、硬化性エチレン性不飽和基を有するモノマーのカップリング基に対して反応性であるカップリング基を少なくとも1個有し、

又は、

有機官能性シランオリゴマーは、Zerewitinow法により活性なH原子を有するカップリング基を少なくとも1個有し、硬化性エチレン性不飽和基を有するモノマーは、有機官能性シランオリゴマーのカップリング基に対して反応性であるカップリング基を更に有し、

30

但し、硬化性エチレン性不飽和基を有するモノマーが-OHとなるよう選択されるZerewitinow法により活性なH原子を有するカップリング基を更に有する場合には、硬化性エチレン基を有するモノマーのカップリング基に対して反応性である有機官能性シランオリゴマーのカップリング基が、アミノ基となるよう選択できないことを条件とする、工程と、

(v) 任意選択で、1つ以上の固形フィルムを供給し、これらを隣接する下側のポリマー層の形成と本質的に同時に適用する工程と、

40

(vi) それで得られた多層フィルムの前駆体を硬化させる工程と、を含み、

硬化性液体前駆体の下層は、それぞれ、硬化性液体前駆体の隣接する上層又はフィルムにより被覆され、

一方、

前駆体の少なくとも1つは、特にシランオリゴマーを含む前駆体は、硬化工程(vi)後に感圧性を有する。

#### 【0009】

更に別の態様では、本発明は、上述のプロセスにより得ることができる多層感圧接着フィルムに関する。

#### 【0010】

50

本発明の更に別の態様によれば、 $300\text{ mJ/m}^2$ 以上の表面エネルギーを有する基材（特にガラス基材）と、上述の多層PSAフィルムと、を含むアセンブリが提供され、多層PSAフィルムは、その第一の感圧接着層で基材表面に取り付けられる。

【0011】

更に別の態様では、本発明は、特に、好ましくはアルミニウム、スチール、ステンレススチール、PVC、複合材、及びこれらの任意の組み合わせ又は混合物からなる群から選択される材料を含む金属フレームである金属表面に対してガラス基材を接着するための、構造的ガラス取り付け用途において上述された多層PSAフィルムの使用に関する。

【図面の簡単な説明】

【0012】

本発明は、以下の実施例及び図を用いてより詳細に説明される。

【図1】本発明の方法を実行するためのコーティング装置の概略断面図。

【図2】両面二層PSAフィルムの断面SEM写真。

【図3】金属表面に接着されたガラス基材上の両面二層PSAフィルムを有するアセンブリの概略断面図。

【図4】二層PSAフィルムのエージング挙動。

【図5】N-ビニルカプロラクタムを含有する二層PSAフィルムのエージング挙動。

【図6】N-ビニルカプロラクタムを含有する二層PSAフィルムのエージング挙動。

【図7】N-ビニルカプロラクタムを含有する二層PSAフィルムのエージング挙動。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の多層PSAフィルムは、多くの技術用途において、特に少なくとも1つのガラス基材が表面に対して接着される必要がある環境下で、使用することができる。専門分野においては、取り付け構造物に対し、多くの場合、特に戸外用の、金属材料製であるか又はコーティングされた金属表面を有するソーラーパネルのガラス製裏面を接着するという用途がある。

【0014】

有機官能性シランオリゴマーを感圧接着剤前駆体の中に組み込むことにより、フィルムの適用後に、保存寿命が延長し、湿度に対する感度が低減された多層PSAフィルムが得られる。有機官能性シランは当該技術分野において周知であり、有機官能性シランの典型的な一般式は、例えば、欧州特許第0 889 106 (B1)号(Johnsonら)の段落[0020]～[0021]に記載されている。シランオリゴマーのカップリング基により、シランを、実際のPSAポリマーのポリマー鎖の中に化学的にカップリングすることができる。このようなテープを適用するために、前述の先行技術の一部の用途に関しては基材表面又はフィルムのプライマー処理は不要であるが、それはシランがポリマー鎖の部分であるからである。シラン官能基を実際のPSAポリマーの中に化学的に組み込むと、このような製品の保存寿命は更に長くなる。

【0015】

本発明によれば、硬化性エチレン性不飽和基を有するモノマー又はシランオリゴマーは、Zerewitinow法により活性なH原子を有するカップリング基を含む。Zerewitinow法により活性なH原子は、グリニャール組成物に対する反応性により一般的に知られているように判定できる、酸性H原子又は「活性」H原子である。Zerewitinow法により活性なH原子の量は、典型的には、以下の式に従うメチルマグネシウムブロミド( $\text{CH}_3\text{-MgBr}$ )で判定される、物質の反応から生じるメタン発生により測定される：



【0016】

Zerewitinow法により活性なH原子を有する基は、例えば、C-H酸性基、-OH、-SH、-COOH、-NH<sub>2</sub>又は-NHRから選択することができ、Rは有機残基である。

## 【 0 0 1 7 】

有機シランは、上述の 2 つのタイプのうちのいずれかのカップリング基を 1 つのみ含み得る。しかしながら、シランオリゴマーが Si 原子あたり少なくとも 1 個のカップリング基を有することが好ましい。

## 【 0 0 1 8 】

この文脈では、硬化性エチレン性不飽和基と、Z e r e w i t i n o w 法により活性な H 原子を有するカップリング基と、を有するモノマーがアクリル酸及び / 又はメタクリル酸から選択されることが特に好ましい。

## 【 0 0 1 9 】

Z e r e w i t i n o w 法により活性な H 原子を有する基と反応する対応する基は、例えば、エポキシ基、- N C O、- S C O、又はアジリジン基から選択することができる。

10

## 【 0 0 2 0 】

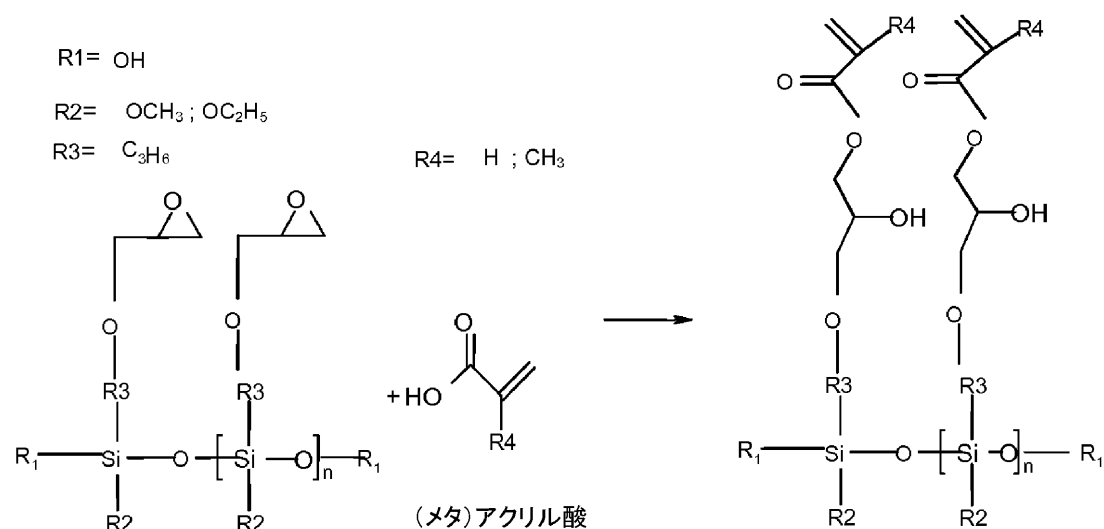
本記載を通して、表現「硬化性エチレン性不飽和基」及び「硬化性エチレン基」は、互換的に使用され得る。

## 【 0 0 2 1 】

モノマーのカップリング基とカルボキシル基の間の反応は、カップリング基としてのエポキシ基と（メタ）アクリル酸で説明される。

## 【 0 0 2 2 】

## 【 化 1 】



20

30

オリゴマーエポキシ官能性アルコキシシラン

## 【 0 0 2 3 】

上に示されている例において、シランオリゴマーのエポキシカップリング基は、エステル架橋を形成することにより、（メタ）アクリル酸のカルボキシル基（すなわち、Z e r e w i t i n o w 法により活性な H 原子を有する基）と反応する。それゆえに、シランオリゴマーは、1 個以上のアクリル系官能基を供給され、これらは、感圧接着剤の形成中に他のモノマーと及び / 又は互いに反応し得る。

40

## 【 0 0 2 4 】

以下の反応例において、アジリジニル官能化シランオリゴマーは、（メタ）アクリル酸のカルボキシル基（Z e r e w i t i n o w 法により活性な H 原子を有する基）と反応する：

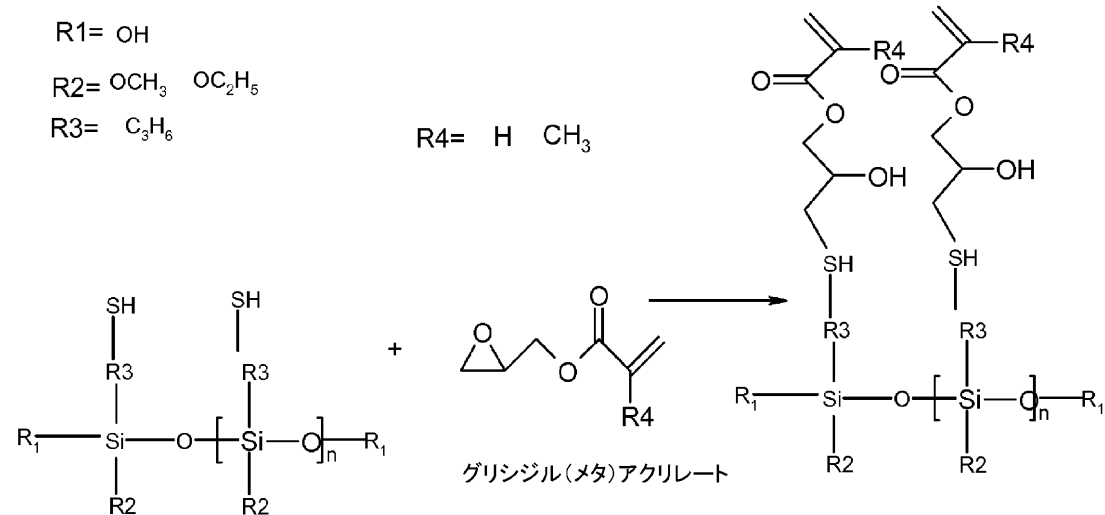
## 【 0 0 2 5 】



シジル(メタ)アクリレートのエポキシカップリングの反応を示す：

【 0 0 2 9 】

【 化 4 】



10

オリゴマーメルカプト官能性アルコキシシラン

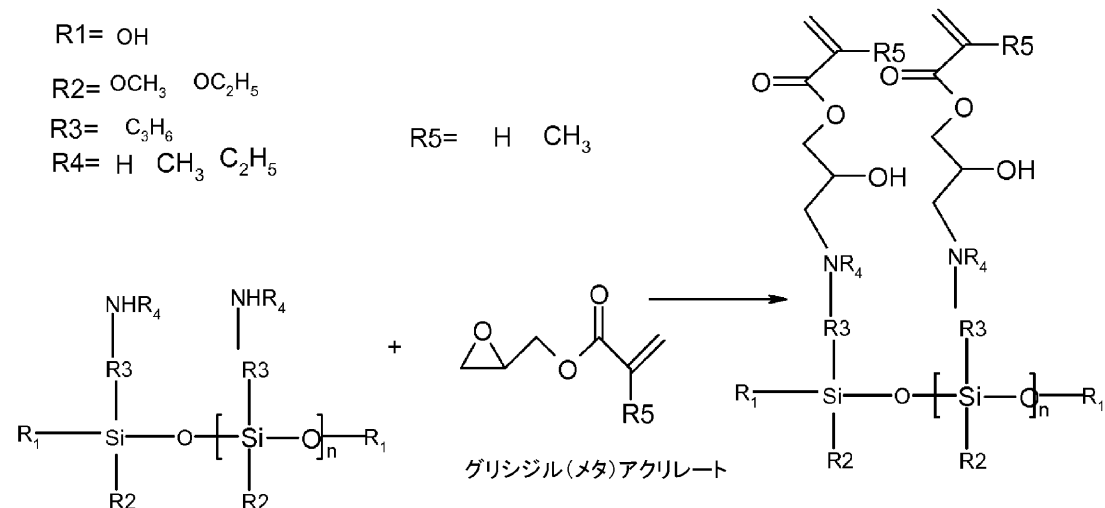
【 0 0 3 0 】

チオール基の代わりに、また、二級又は一級アミノ基は、グリシジル(メタ)アクリレートのエポキシカップリングとの反応のための Z e r e w i t i n o w 法により活性な H 原子を供給するために、シランオリゴマー内に存在させることができる。

20

【 0 0 3 1 】

【 化 5 】



30

オリゴマーアミノ官能性アルコキシシラン

【 0 0 3 2 】

これらの例はあくまでも例示のためのものであって、本発明にとって限定的なものであるとして理解すべきではない。

40

【 0 0 3 3 】

本発明の P S A フィルムのために、ポリウレタン、天然若しくは合成ゴム、具体的にはスチレン - ブタジエン - ゴム、のような任意のタイプの感圧接着剤が使用され得、一方、アクリル系感圧接着剤は、少なくともシランオリゴマーを含む第一の P S A 層にとって特に好ましい。多層フィルム of 更なる層もまたアクリル系感圧接着剤配合物をベースとし得るが、また他の系もベースとし得、これは基材表面に対して望まれる親和性に応じて異なる。換言すれば、シランオリゴマーを含有する第一の P S A 層によりガラス表面に対する特に良好な接着が可能になり、一方、反対側の P S A 層は、金属、プラスチック表面、木

50

材表面又はこれらに類するもののような異なるタイプの基材に対して良好な接着を有するように構成することができる。

【0034】

アクリル系PSA層は、典型的には、重合可能なアクリルモノマー及び/又はオリゴマー及び光開始剤を含む前駆体組成物から調製され、例えば、放射線により硬化する。これは下記で、より詳細に説明する。前駆体組成物のアクリルモノマーは、1種以上の極性の強いモノマーを特に0.1~20重量%、好ましくは0.5~15重量%で含み得る。極性(すなわち、水素結合能力)は、「強い」「中程度」及び「弱い」などの用語を使用して説明されることが多い。下記で更に設定するように、これら及び他の溶解度特性の用語を説明する参考文献には、「Solvents」、Paint Testing Manual, 3rd ed., G. G. Seward, Ed., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pennsylvania、及び「A Three-Dimensional Approach to Solubility」、Journal of Paint Technology, Vol. 38, No. 496, pp. 269~280が挙げられる。

10

【0035】

これらに限定するものではないが、極性の強いアクリレートは、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、ヒドロキシアルキルアクリレート、アクリルアミド及び置換アクリルアミド又はこれらの混合物を含む群から選択される。

20

【0036】

更なる構成成分として、アクリル系前駆体は、好ましくは少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有し、かつ、特にアクリル酸エステルから選択される、コモノマーを含有し得る。本発明で使用されるアクリル酸エステルは特に、イソオクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソノニルアクリレート、イソデシルアクリレート、デシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート及びオクタデシルアクリレート又はこれらの組み合わせのような、アルコール部分内の約4~約18個の炭素原子を有する一価アルコールの一官能性アクリル系エステルであり、イソオクチルアクリレートが最も好ましい。

【0037】

アクリル系前駆体は、このようなコモノマーを50~99重量%、特に60~90重量%含有し得る。極性の強いアクリレート及びコモノマーに加えて、前駆体は、重合触媒及び/又は開始剤[例えば、光開始剤]、並びに、追加分[例えば、充填剤、架橋剤及びこれらに類するもの]を含有する。

30

【0038】

有機官能性シランオリゴマーに関して、シランが3~8個、特に4~7個のSi原子を有することが更に好ましい。

【0039】

本発明のPSAフィルムに関して、数多くのシランを使用することができる。シランオリゴマー内のSi原子は、炭化水素基、酸素、エーテル基又はジエーテル基(あくまでも例として言及するものであって、限定として理解されるものではない)により互いに連結することができる。

40

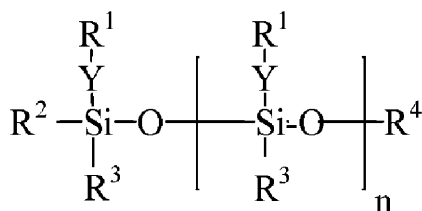
【0040】

本発明の範囲では、シランオリゴマーは、一種のシラン又は少なくとも2種の異なるシランのオリゴマー化により、構成することができる。好ましいシランは、一般式(I)を有する:

【0041】



## 【化 6】



式 (I)

10

式中、

$\text{R}^1$  は、少なくとも 1 個のカップリング基を有する有機残基であり、

$\text{R}^2$  は、置換若しくは無置換のアルキル、アルコキシ又はアルケニル基 [ 例えば、メチル、エチル、メトキシ又はエトキシ基 ]、H 又は OH であり、

$\text{R}^3$  は、ヒドロキシ、置換若しくは無置換のアルキル、アルコキシ又はアルケニル基、特にメチル、エチル、メトキシ又はエトキシ基であり、

$\text{R}^4$  は、置換若しくは無置換のアルキル又はアルケニル基 [ 例えば、メチル又はエチル基 ] 又は H であり、

Y は、飽和若しくは不飽和の、置換若しくは無置換の、炭化水素 - ジ - ラジカルであり、

20

n は 1 以上の整数であり、特に 1 ~ 9、特に 2 ~ 7、更に好ましくは 3 ~ 6 である。

## 【0042】

有機官能性シランオリゴマーの他の特に好適な例は、アミノ及びビニル又はメルカプト官能性シランである。

## 【0043】

このようなシランオリゴマーは、所望の官能基を有するモノマーシランと縮合反応を可能にするカップリング基との縮合反応により得ることができる。好適な脱離基は、メトキシ又はエトキシのようなアルコキシ基であり、反応中に連続的に除去できる対応するアルコールとして放出される。反応は、バルクで又は溶媒と共に実行され、一方、溶媒は、化学的に不活性な溶媒 [ 例えば、n - ヘキサン、パラフィン、トルエン、キシレン、ケトン ( 例えば、アセトン、メチルエチルケトン ) 及びこれらに類するもの ] から選択されるべきである。

30

## 【0044】

オリゴマー化反応は、触媒することができる。好適な触媒としては、酸、塩基、又は遷移金属組成物が挙げられる。好適な酸は、リン酸、クロロ酢酸、塩酸、硫酸、p - トルエンスルホン酸及びこれらの混合物であるが、一部の例を挙げているものとする。好適な塩基はナトリウムメトキシド及びナトリウムエトキシドであり、一方、遷移金属組成物は、チタンアルコキシド、チタンキレート錯体、ジルコニウムアルコキシド及びキレート、テトライソプロピルチタネート、ジブチルスズジラウレート又はこれらの混合物から選択することができる。

40

## 【0045】

式 (I) の構造を有するシランオリゴマーの特に好ましい例は、 $\text{R}^1$  がカップリング基としてエポキシ基、ヒドロキシル基、一級若しくは二級アミノ基又はアジリジン基を含むという点で特徴付けられ、 $\text{R}^2$  は特に水素原子であり、及び / 又は Y -  $\text{R}^1$  は特に式 (I) のラジカルにより表される：

## 【0046】

CCO1CO1

【 0 0 4 7 】

10

感圧接着剤中の有機官能性シランオリゴマーの量は好ましくは、感圧接着剤配合物全体に対して 0.05 ~ 2 重量%、特に 0.05 ~ 1.5 重量%、好ましくは 0.1 ~ 1 重量%の範囲であり得る。

20

本発明のＰＳＡフィルム第二の反対側の層に関して、第二の反対側の層が充填剤粒子、ミクロスフェア、消耗性ミクロスフェア、特にペンタン充填消耗性ミクロスフェアの形状の空洞、又はガス状空洞を含有することが好ましい。これは、このような層が不均質な表面を補正することができ、衝撃吸収性を有することから、有利であり、特に、例えば、構造的ガラス取り付け用途のようなＰＳＡフィルムが金属又は別の硬質表面に対してガラスを接着するために使用される場合には特に有用である。充填剤粒子は典型的には、硬化前に前駆体に添加される。

30

40

50

## 【 0 0 5 4 】

高エネルギー表面に対する接着の増強の他に、少なくとも1個のアミド基を有するアクリルモノマー、特にN-ビニルカプロラクタム、を添加することにより、前駆体組成物中の極性の強いアクリレートの量を減らすことができる。極性の強いアクリレートを多量に含有させると、多層フィルムの保存寿命を短くする、すなわち、シランオリゴマーを含有する層のガラス基材に対する接着を低下させると考えられる。したがって、シランオリゴマーと少なくとも1個のアミド基を有するアクリルモノマーとを含有する第一のPSA層の前駆体が0.1~8重量%、特に0.1~6重量%、好ましくは0.1~4重量%、又は更には0.1~2重量%の極性の強いアクリレートを含有することが本発明の好ましい実施形態であり、極性の強いアクリレートは特に、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、ヒドロキシアルキルアクリレート、アクリルアミド及び置換アクリルアミド又はこれらの混合物を含む群から選択される。

10

## 【 0 0 5 5 】

しかしながら、中間層はまた、下記で更に説明するように、固形フィルム、ウェブ、メッシュ又はこれらに類するものにより構成することができる。このような中間層は、例えば、テープの引き裂き耐性を増加するために、導入され得る。

## 【 0 0 5 6 】

別の態様では、本発明による多層PSAフィルムは、第二の感圧接着層を更に供給され、これは好ましくは第一の感圧接着層に適用される側とは反対側において第二の反対側の層に適用される。

20

## 【 0 0 5 7 】

第二の反対側の層の配合は、用途に合わせて製造することができ、又は、付着することが意図されている特定の表面に適合化することができる。したがって、本発明のPSAフィルムは非常に用途が広く、用途に合わせた特性で、様々な同様の又は異種の表面間に効率的な接着結合を作り出すために使用され得る。

## 【 0 0 5 8 】

本発明の多層PSAフィルムは、構造的ガラス取り付け用途において特に好ましい使用を見出され得、これにより、本発明のPSAフィルムは、例えば、窓ガラスパネルのようなガラス表面と、例えば、アルミニウム又はスチールフレームのような金属表面と、の間に効率的な接着結合を作り出すために使用される。

30

## 【 0 0 5 9 】

本発明の多層PSAフィルムはまた、自動車産業において特に有用であり得、好適な接着フィルム/テープは、ガラス表面に対する接着結合に、優れた初期接着、優れた老化挙動、並びに、耐水性及び耐湿性をもたらす。本発明の多層PSAフィルムは、実際、ひどくぬれた又は湿った条件下においてもガラス基材に対して優れた接着結合をもたらすことが分かった。本発明の多層PSAフィルムは、様々な基材(特に例えば、冷却缶(water boxes)又は水槽といったプラスチック表面)に対して窓のシールド、窓、窓スクリーンを接着するのに特に有用であり得る。

## 【 0 0 6 0 】

本発明のPSAフィルムは、フィルムの主表面のうちの少なくとも1つにおいて感圧接着性を有する多層フィルムを調製するための任意の既知の方法により製造することができる。例えば、共押出する、複数の層を積層する、1つの層を調製して例えば押出により又は溶液から更なる層を堆積するといった方法が挙げられる。

40

## 【 0 0 6 1 】

しかしながら、いわゆる「ウェット・イン・ウェット(wet-in-wet)」プロセスにより、本発明のPSAフィルム、又は、一般にはシランを有する少なくとも1つの感圧接着表面を有するPSAフィルムを製造することが好ましい。本発明の更なる目的は、したがって、少なくとも2つの重ね合わされたポリマー層を含む多層(PSA)フィルムを形成する連続自己計量式(self-metered)プロセスであり、このプロセスは、

50

( i ) 基材を供給する工程と、  
( i i ) 基材の表面に垂直なギャップを形成するように、上記基材から、互いに独立してオフセットされる、2つ以上のコーティングナイフを供給する工程と、  
( i i i ) 基材をコーティングナイフに対して下流方向に移動させる工程と、  
( i v ) ポリマーの硬化性液体前駆体をコーティングナイフの上流側に供給し、これにより、対応するギャップを通して基材上に重ね合わされた層として2つ以上の前駆体をコーティングする工程であって、前駆体はモノマー又は部分的に予備重合されたモノマーを含み、モノマーは硬化性エチレン性不飽和基を有し、一方、前駆体は少なくとも2個のSi原子、特に2~10個のSi原子を有する有機官能性シランオリゴマーを更に含み、  
硬化性エチレン性不飽和基を有するモノマーは、Zerewitinow法により活性なH原子を有するカップリング基を更に有し、かつ有機官能性シランオリゴマーは、硬化性エチレン性不飽和基を有するモノマーのカップリング基に対して反応性であるカップリング基を少なくとも1個有し、  
又は、  
有機官能性シランオリゴマーは、Zerewitinow法により活性なH原子を有するカップリング基を少なくとも1個有し、硬化性エチレン性不飽和基を有するモノマーは、有機官能性シランオリゴマーのカップリング基に対して反応性であるカップリング基を更に有し、  
但し、硬化性エチレン性不飽和基を有するモノマーが-OHとなるよう選択されるZerewitinow法により活性なH原子を有するカップリング基を更に有する場合には、硬化性エチレン基を有するモノマーのカップリング基に対して反応性である有機官能性シランオリゴマーのカップリング基が、アミノ基となるよう選択できないことを条件とする、工程と、  
( v ) 任意選択で、1つ以上の固形フィルムを供給し、これらを隣接する下側のポリマー層の形成と本質的に同時に適用する工程と、  
( v i ) それで得られた多層フィルムの前駆体を硬化させる工程と、を含み、  
硬化性液体前駆体の下層は、それぞれ、硬化性液体前駆体の隣接する上層又はフィルムにより被覆され、  
一方、  
上記前駆体の少なくとも1つは、特にシランオリゴマーを含む前駆体は、硬化工程( v i ) 後に感圧性を有する。  
【0062】  
この製造プロセスは、PCT/US2011/022685号に詳細に説明されており、この開示は全て参照により本明細書に組み込まれるものとする。  
【0063】  
感圧接着剤中のシランの量は、好ましくは前駆体配合物全体に対して0.05~2重量%の範囲であり得る。  
【0064】  
本発明の更なる目的は、本発明の方法により得ることができる多層フィルムである。多層フィルムは、一面又は互いに反対側にある両方の面において感圧接着性を有する。上述の方法により得られる多層フィルムは、特に、上記方法の工程( v ) で、多層フィルムの前駆体の上層の露出面に、このような上層の形成と本質的に同時にライナーが取り付けられ得る。  
【0065】  
本発明の別の目的は、少なくとも300mJ/m<sup>2</sup>の表面エネルギーを有する基材、特にガラス基材、と、本発明によるPSAフィルムと、を含むアセンブリであり、PSAフィルムは、その第一の感圧接着層で基材表面に取り付けられる。  
【0066】  
本開示は、それぞれ、最先端のプロセスの欠点を示さない、又はより低範囲の欠点のみを示す少なくとも2つの重ね合わされたポリマー層を備える多層フィルムを形成する、費

10

20

30

40

50

用効果があり、安定した連続プロセスを提供する。本開示はまた、多目的で柔軟であり、また少なくとも2つのポリマー層を備える複雑な構造体の容易な生産を可能にする、多層フィルムを形成する方法も提供する。本開示はまた、多層フィルムの硬化性前駆体に固体フィルムとして初めに含まれていた更なる層を任意で含む、多層フィルムも供給する。

【0067】

本開示の他の目的は、以下に提供される本開示の詳細な説明から、当業者にとって明らかとなるであろう。

【0068】

本開示の連続自己計量式コーティングプロセスでは、ポリマー材料の2つ以上の硬化性液体前駆体が基材上へコーティングされ硬化されて、少なくとも2つの重ね合わされたポリマー層を備える多層フィルムが供給される。上述及び後述で使用されるとき、「重ね合わされた」という用語は、2つ以上の、ポリマーの液体前駆体の層又は多層フィルムのポリマー層が、それぞれ、互いの上に配置されることを意味する。重ね合わされた液体前駆体層は、底層の上面が上層の下面に当接するように、互いに直接隣り合って配置されてもよい。別の配置では、重ね合わされた液体前駆体層は互いに当接せず、しかし、1つ以上の液体前駆体層、及び/又は1つ以上の固体フィルム若しくはウェブによって、互いから分離している。

【0069】

上述及び後述で使用されるとき、隣接したという用語は、互いに直接隣り合って配置される、すなわち、互いに当接する、前駆体多層フィルム又は硬化多層フィルム内の2つの重ね合わされた層を指す。

【0070】

上層及び底層という用語は、上述及び後述において、それぞれ、多層フィルムの形成プロセスにおける、前駆体層を支える基材の表面に対する液体前駆体層の位置を意味するように使用される。基材表面に隣り合って配置される前駆体層は、底層とされ、基材表面に垂直な方向に基材表面から最も離れて配置される前駆体層は、上層とされる。多層フィルムの生産方法の記述と併せて上述及び後述で使用される上層及び底層という用語は、それ自体は多層フィルムに関して明確な意味を持たないということに留意するべきである。底層という用語は、本開示の方法に関して、コーティング装置の基材に隣接した層として明確に定義される。同様に、底層の反対側にあり、またこの方法の中で最後に適用される多層フィルムの前駆体の外層は、上述及び後述において明確に上層とされる。これに反して、硬化多層フィルム自体について述べるときは、その2つの反対側の最外層は、明瞭化の理由のため、上述及び後述において外層と称される。

【0071】

同様に、重ね合わされた及び隣接したという用語は、それぞれ、硬化ポリマー層及び硬化多層フィルムに対して適用される。

【0072】

上述及び後述で使用されるとき、前駆体という用語は、硬化することによって多層フィルムの対応するポリマー層のポリマーを得ることができる材料を意味する。前駆体という用語はまた、硬化することによって本開示の多層フィルムを得ることができる液体前駆体の少なくとも2つの層を備える、層の積み重ね体を意味するようにも使用される。硬化は、紫外線、（ガンマ）線、若しくは電子線（e - beam）照射などの化学線で硬化することによって、又は熱硬化によって、達成することができる。

【0073】

本開示のプロセスは、上に液体前駆体の2つ以上の層が被覆する基材と、多層フィルムの前駆体を受容する基材の表面から、互いに独立してオフセットされる、2つ以上のコーティングナイフとを採用して、基材の表面に垂直にギャップを形成する。

【0074】

基材が移動していく方向は、上述及び後述において下流方向と称する。上流及び下流という相対的な用語は、基材の延長に沿った位置を説明する。第1のコーティングナイフに

10

20

30

40

50

対して下流の位置に配置される第2のコーティングナイフは、上述及び後述において省略して、第1の（上流）コーティングナイフに対して、下流コーティングナイフとも称される。

【0075】

本開示において有用なコーティングナイフはそれぞれ、上流側（又は、面）と、下流側（又は、面）と、多層フィルムの前駆体を受容する基材の表面に面する底部とを有する。ギャップは、コーティングナイフの底部と基材の露出面との間の最小距離として測定される。ギャップは、横方向において（すなわち、下流方向に垂直な方向において）本質的に均一であってよく、又は横方向において、それぞれ、継続的に又は非継続的に変化してもよい。

10

【0076】

長手方向におけるコーティングナイフのうちの少なくとも1つの底部の断面プロファイルは、前駆体層が形成され、余分な前駆体が除去（doctored off）されるように設計される。このような断面プロファイルは多様に変更させることができ、例えば、本質的に平面、曲面、凹状、又は凸状であってよい。プロファイルは、尖っていても四角くてもよく、又はいわゆるブルノーズを提供する小さい曲率半径を有してもよい。ナイフ縁部での前駆体層の後縁の引っかかりを回避するため、フック型プロファイルが使用されてもよい。

【0077】

コーティングナイフは、ウェブの表面に本質的に垂直に配置されてもよく、又は傾斜されてもよく、それによりウェブとコーティングナイフの下流面との間の角度は、好ましくは $50^{\circ} \sim 130^{\circ}$ 、より好ましくは $80^{\circ} \sim 100^{\circ}$ である。

20

【0078】

コーティングナイフの底部は、好ましくは、下流方向に本質的に垂直な方向に少なくともコーティングの所望の幅にわたって延在するように、選択される。コーティングナイフは、好ましくは、基材がコーティングナイフの横方向に延在する縁部とローラーとの間を通過するように、ロールの反対側に配置される。したがって、基材は、基材が下流方向に垂直な方向に弛まないよう、ローラーによって支持される。この配置では、コーティングナイフと基材の表面との間のギャップは、正確に調整することができる。

【0079】

コーティングナイフが支持されない配置で 사용되는場合、基材はそれ自体の張力によって定位置に保持されるが、下流方向に垂直な方向にいくらか弛む可能性がある。基材の弛みは、コーティングナイフを、隣接したローラー間で、基材の短い範囲にわたって配置することによって、最小化することができる。連続した基材が使用される場合、エンドレスコンベヤベルトの上にそれを誘導することによって、弛みを更に最小化することができる。弛みを回避/最小化する別の選択肢は、基材を剛体面上で誘導することである。

30

【0080】

本開示において有用なコーティングナイフは固体であり、それらは剛性であっても可撓性であってもよい。それらは、好ましくは、金属、ポリマー材料、ガラス、又はそれと同様のもので製造される。可撓性コーティングナイフは比較的薄く、好ましくは、下流方向に $0.1 \sim 0.75 \text{ mm}$ の厚さであり、好ましくは、ステンレス鋼又はバネ鋼などの可撓性鋼で製造される。剛性コーティングナイフは、金属材料又はポリマー材料で製造することができ、通常は少なくとも $1 \text{ mm}$ 、好ましくは少なくとも $3 \text{ mm}$ の厚さである。コーティングナイフは、張力をかけられ、また基材に面し横方向に延在するコーティング縁部を提供するようにローラー、バー、ロッド、ビーム、又はそれと同様のものによって適切に屈折される、連続的に供給されるポリマーフィルムによって、提供されてもよい。所望ならば、ポリマーフィルムは、同時に剥離ライナーとして又は多層フィルムの前駆体に組み込まれた固体フィルムとして使用されてもよい。

40

【0081】

本開示において、硬化性液体前駆体の下層（すなわち、上層とは異なる任意の層）は、

50

それぞれ硬化性液体前駆体又は固体フィルムの隣接した上層で、本質的にその開始から被覆する。したがって、下側硬化性液体前駆体層は、それぞれ硬化性液体前駆体層の隣接した上層によって又は固体フィルムによって、直接被覆する。

【0082】

固体フィルムは、好ましくは、同様に硬化性液体前駆体の下層を提供するコーティングナイフの上流側に沿って適用される。このように、フィルムは、下層の上面に本質的にこの層の形成の間に取り付けられ、下層は露出されない。硬化性液体前駆体の上層をこの下層の上面に、下層のこのような上面を露出させることなく直接、付着させることは、2つの層を形成する2つのコーティングナイフを適切に配置することによって達成され得る。一実施形態では、液体前駆体は、下流方向に互いに当接する2つのコーティングステーションを介して適用され、それによってコーティングチャンバの後壁は、それぞれコーティングナイフを備えるか又は形成する。したがって、対応するコーティングナイフによって形成されるとき、下層は対応するコーティングチャンバに含まれる上層の硬化性液体前駆体で、直接被覆される。通常、上層を形成するコーティングナイフは、下層が、対応するコーティングナイフでのその形成の際に、上層を形成する硬化性液体前駆体で本質的に直接被覆するように、配置される必要がある。

【0083】

別の実施形態では、固体フィルム、特に剥離ライナーなどは、上層の露出面に、このような上層の形成と本質的に同時に適用される。固体フィルムは、例えば、コーティング装置の最も下流のコーティングナイフ（すなわち、後壁）の上流面に沿って、適用され得る。本実施形態では、固体フィルムは、上層の露出面に滑らかにぴったり取り付けられ、それによって、それぞれ、上層又は多層の積み重ね体の圧縮や、又は固体フィルムと上層の露出面との間の空気の混入を回避する。

【0084】

本発明者は、このような理論によって束縛されることを望みはしないが、コーティングナイフを用いて、固体フィルム又は隣接した上層を形成する液体前駆体をそれぞれ、下層の形成と本質的に同時に下側液体前駆体層上へ上述のように付着させることで、優れた性質によって特徴付けられる多層フィルムがもたらされることが推測される。本開示の多層フィルムは、明確な層を示す。ほとんど未硬化の組成物が折り畳まれるウェット・イン・ウェット製法に起因して、アクリル酸のような特に小さなモノマーの拡散が隣接する層の間の境界面で生じ得る。更に、本発明のPSAフィルムは1つの層から隣接する層へと化学結合の伸長を展開し、これは境界面を超えるモノマー拡散により更に強化される可能性があると考えられる。これは、隣接する層間に強力な固定が観察され、本開示のフィルムのT剥離強度が、典型的には、対応する層の共押し出し及び後硬化により得られる既存の対応するフィルムの示すものよりも高くなることの説明となり得る。

【0085】

本開示の一実施形態において、多層フィルムの前駆体は、1つ以上のコーティングステーションを備えるコーティング装置を使用することによって得られる。コーティングステーションは、1つ以上のコーティングチャンバと、所望であれば、最上流のコーティングチャンバに対して上流に回転ビーズとを備えてもよい。コーティングチャンバはそれぞれ、液体前駆体が互いの上に重ね合わされた層として適用されるように、コーティングチャンバの下を移動する基材の方を向いた開口部を有する。回転ビーズの液体前駆体は、例えば、最上流のコーティングナイフの上流面を介して、適用される。

【0086】

コーティングチャンバはそれぞれ、好ましくは下流方向に対して本質的に横方向に延在する、上流壁及び下流壁を有する。それぞれ、コーティング装置の最上流壁は前壁とも称され、また最下流壁はコーティング装置の後壁とも称される。2つ以上のコーティングチャンバが存在する場合、上流コーティングチャンバの下流壁は、好ましくは、隣接する下流コーティングチャンバの上流壁と本質的に当接する配置にある。このことは、上流コーティングチャンバの下流壁とその隣接したコーティングチャンバの上流壁との間の距離が

、好ましくは2.5mm未満であり、より好ましくは1mm未満であり、特に好ましくはこれらの壁の間に全く距離がないことを意味する。特定の実施形態では、上流コーティングチャンバの下流壁と隣接した下流コーティングチャンバの上流壁とは1つの壁に統合され、これは上述及び後述において中間壁と称される。

#### 【0087】

下流壁はそれぞれ、基材に面するコーティングナイフを備える。コーティングナイフは、上に液体前駆体に取り付けられる基材の露出面の上方に配置され、それによって、基材に面するコーティングナイフの底部と、基材の露出面、又は先に取り付けられた液体前駆体（単数又は複数）の露出層との間に、それぞれすきまを提供する。基材の表面に垂直な方向で測定されるとき、コーティングナイフの底部と基材の表面との間の距離は、上述及び後述においてギャップと称される。液体前駆体は、コーティングチャンバから、それぞれのコーティングナイフの上流側へ供給される。コーティングナイフと基材の表面との間のギャップは、例えば、下流方向の基材の速度、それぞれ既に適用された液体前駆体層又は固体フィルムの基材に垂直な厚さ、それぞれのギャップを介して適用される液体前駆体の粘度、既に適用された液体前駆体の粘度、コーティングナイフの種類、形体、及びプロファイル、コーティングナイフが基材の垂線に対して配向される角度、下流方向のコーティング装置の延長部に沿ったナイフの位置、並びに基材の種類を含む他のパラメータと併せて、対応するコーティングの厚さを調節するように調整される。

#### 【0088】

コーティングナイフはそれぞれ、それぞれの下流壁に取り付けられた別個の要素であってよく、又は下流壁を形成してもよい。また、1つ以上の下流壁が、剥離フィルムなどの固体フィルムとして供給されることも可能である。

#### 【0089】

ナイフプロファイルは、異なるナイフプロファイルを有するいくつかのコーティングナイフを備える回転可能なコーティングナイフデバイスを使用することによって、コーティングチャンバを通して供給される特定の液体前駆体に対して、最適化することができる。したがって、当業者は、後壁、前壁、又は中間壁として使用されるコーティングナイフを、異なるコーティングチャンバ内で、それぞれに迅速に変更することができ、特定の多層フィルムを製造するために、コーティング装置内のコーティングナイフプロファイルの最適な順序を評価することができる。

#### 【0090】

本開示において有用なコーティング装置が1つのコーティングチャンバしか備えていない場合、コーティングチャンバの上流壁及び下流壁の両方が、それぞれ、コーティングナイフを備えるか、又は形成する。液体前駆体は、例えば、いわゆる回転ビーズによって前壁の上流縁へ供給されてもよく、又は任意の種類のホッパーによって供給されてもよい。

#### 【0091】

本開示のコーティング装置が2つ以上のコーティングチャンバを備える場合、前壁は、コーティングナイフを形成してもしなくてもよい。前壁がコーティングナイフを形成しない場合は、それは基材に面する前壁の底部の横の延長部と基材の露出面との間に本質的にいかなるギャップもないように配置することができ、その結果、液体前駆体の上流の漏れが低減及び/又は最小化される。前壁がコーティングナイフである場合、その底部のプロファイルは、第1の上流コーティングチャンバ内に収容される液体前駆体の上流の漏れを抑制するように形成され得る。これは、例えば、基材に面する前壁の横方向に延在する縁部の本質的に半径型のプロファイルを使用することによって、達成され得る。

#### 【0092】

コーティングチャンバはそれぞれ、下流壁、上流壁、及び本質的に下流方向に延在する2つ以上の側壁を有し、それによって、上流チャンバの下流壁及び隣接する下流チャンバの上流壁は、1つの中間壁に統合されてもよい。コーティングチャンバの下流方向の断面は多様に変更してもよく、例えば、正方形、矩形、多角形、又は規則的若しくは不規則な曲面であってもよい。下流壁、上流壁、及び/又は側壁は、別個の要素として存在しても



よいが、例えば、コーティングチャンバが1つの部品として形成されるか、又は上流壁及び側壁が、例えば、下流壁コーティングナイフから分離した1つの部品として形成されることも可能である。下流壁であるコーティングナイフが、例えば、回転可能なコーティングナイフデバイスによって容易に交換され得るように、下流壁が別個の要素又は部品であることが一般に好ましい。コーティング装置が2つ以上のコーティングチャンバを備える場合、それらのそれぞれの断面は、好ましくは、隣接したコーティングチャンバが、下流方向に本質的に当接する構成で配置され得るように選択される。コーティングチャンバの上流壁及び下流壁は、好ましくは、下流方向に対して横の方向に本質的に直線である。

【0093】

コーティングチャンバの下流方向の延長、すなわち、コーティングチャンバの前壁と後壁との間の距離は、好ましくは2mm～500mmであり、より好ましくは5～100mmである。本発明者らは、このような理論に束縛されることを望まないものの、前壁と後壁との間の距離が小さすぎる場合には、ギャップに流れ込む液体前駆体流は不安定になり、結果として、例えば、筋又は「刷毛斑」など、コーティングに望ましくない欠陥が生じるものと考えられる。コーティングチャンバの前壁と後壁の間の距離が長すぎると、ギャップに向かう液体前駆体の連続的な流れは断裂し、その結果、移動基材の連続コーティングが終わり得る及び/又は混合が生じ得る。コーティングチャンバ又はトラフの流量パターンは、米国特許第5,612,092号、第4欄第51行～第5欄第56行において、より詳細に議論されている。この一節は、本明細書に参照により援用される。

【0094】

コーティングチャンバの容積は、基材の表面に平行なそれぞれの断面、及び基材の表面に垂直なそれぞれの高さによって規定される。コーティングチャンバの高さは、好ましくは10～1,000mmであり、より好ましくは25～250mmである。コーティングチャンバの容積は、好ましくは、下流方向に対して交差するコーティング幅に応じて選択される。

【0095】

コーティングチャンバは、液体前駆体の粘度が必要に応じて制御及び調整され得るように、加熱又は冷却手段が取り付けられてもよい。

【0096】

液体前駆体は、好ましくは周囲気圧下で適用され、その結果、前駆体の容積流量が、基材の、また任意で前駆体多層フィルムの中へ導入される固体フィルム又はウェブの動きの結果として、前駆体上に作用する剪断力から主に得られる。液体前駆体の容積流量は、それぞれのコーティングチャンバ内に含まれる前駆体の静水圧によって支持される。本開示の方法では、静水圧から得られる力は、抵抗力、又は移動する基材、及び任意に移動する固体フィルムによってかけられる力と比較して、低いことが好ましい。コーティングチャンバ内の液体前駆体の高さは、好ましくは、このような高さが、コーティングプロセス全体を通して、少なくとも下流方向のコーティングチャンバの幅に一致するように制御される。コーティングチャンバ内の液体前駆体の高さが、下流方向のコーティングチャンバの幅より小さい場合、このようなコーティングチャンバを介して適用される前駆体と隣接した前駆体下層との部分的混合が発生し得る。それぞれのコーティングチャンバ内の液体前駆体の高さは、好ましくは、本質的に一定に保たれる。

【0097】

コーティングチャンバは、空気、又は窒素若しくはアルゴンなどの不活性ガスで加圧することもできる。コーティング装置は、コーティングチャンバが、別々に及び単独に加圧され得るように装備されてもよく、それは、例えば、異なる液体前駆体間の粘度の差、又はコーティングチャンバ内の液体前駆体カラムの高さの差を平衡させるために望ましい場合がある。好ましくは、コーティングチャンバは、液体前駆体が、その液体前駆体の上部に配置されるガス雰囲気を通じて加圧されるように、それぞれの液体前駆体で完全には充填されない。それぞれの液体前駆体に対するこのような総過剰圧は、プロセスが自己計量方式で進行し続けるように、すなわち、前駆体層の湿式コーティング厚と基材のダウンウ

ウェブ速度との間にいかなる反比例もないように選択される。それぞれの液体前駆体に対するこのような総過剰圧は、好ましくは0.5バール(50kPa)未満であり、より好ましくは0.25バール(25kPa)以下である。特に好ましい実施形態では、ガス過剰圧は印加されず、すなわち、本開示のプロセスは好ましくは周囲条件下で進行する。

【0098】

基材は、下流方向に対して垂直な方向に互いに重ね合わされた、液体前駆体の2つ以上の一連の層を受容するように、コーティングナイフに対して下流方向に移動する。

【0099】

基材は、硬化後にそこから多層フィルムが分離及び除去される、一時的な支持体であってもよい。一時的な支持体として使用されるとき、基材は、好ましくは、硬化多層フィルムを基材からきれいに除去することを可能にするように適合される剥離被覆面を有する。一時的な支持体を提供するとき、基材が、例えば、保管のためにそれを巻き上げるときに、多層フィルムに取り付けられたままであることが望ましい場合がある。これは、例えば、多層フィルムの底層が、感圧接着層などの接着層である場合である。剥離被覆基材は、感圧接着層の表面を、例えば汚染から保護し、多層フィルムがロールに巻き取られることを可能にする。一時的な基材は、その後、例えば多層フィルムを表面に取り付けるときに、最終ユーザーによって多層フィルムから単に除去される。基材に面する多層フィルムの第1の層の表面が保護される必要のない他の実施形態では、一時的な支持体を提供する基材は、前駆体層の硬化の後で、多層フィルムを保管する前に、除去され巻き取られてもよい。別の実施形態では、一時的な支持体を提供する基材は、好ましくは露出した剥離面を有するエンドレスベルトによって供給されてもよい。液体前駆体層の積み重ね体を硬化した後に得られた多層フィルムは、エンドレスベルトから分離し、例えば巻き取ることができる。

【0100】

別の方法としては、基材は、得られる多層フィルムに層として統合され得る。このような場合では、基材はフィルム又はウェブとして連続して送り込まれ、液体前駆体層の硬化の後に、多層フィルムの一部として収集される。基材の表面は、好ましくは、例えば、硬化ポリマー底層の基材への固定を促進するように、コロナ処理を受けてもよい。下側ポリマー層の基材への固定はまた、下側液体前駆体層の基材へのコーティングの前に、いわゆる結合層(tie layer)を基材の表面に適用することによっても改善され得る。本開示において好適な結合層には、例えば、3M Co.から市販されているポリアミド系プライマーである、3M Primer 4297、又は活性物質としてアクリルポリマー及び塩素化ポリオレフィンを含むプライマーであり、3M Co.から市販されている、3M Primer 4298が挙げられる。

【0101】

一時的な基材として、又は多層フィルムへ組み込まれる基材としての両方に好適な基材は、それぞれ、ポリマーフィルム若しくはウェブ、金属フィルム若しくはウェブ、織布ウェブ若しくは不織布ウェブ、ガラス繊維強化ウェブ、炭素繊維ウェブ、ポリマー繊維ウェブ、又はガラス、ポリマー、金属、炭素繊維、及び/若しくは天然繊維のエンドレスフィラメントを含むウェブを含む群から選択され得る。基材上に底層として適用される液体前駆体の性質によって、及び基材が一時的な支持体として使用されるか、又は多層フィルムの一体層として使用されるかによって、当業者は、なんら発明に関する情報がなくとも、基材表面の処理が必要であるか、又は望ましいかを決定することができる。本発明者は、本開示の方法が、基材の露出面の粗さには比較的反応しにくいことを見出した。表面粗さは、算術平均表面粗さ $R_a$ によって特徴付けることができ、例えば、レーザ形状測定によって測定することができる。不織ウェブが、10~150 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは15~100 $\mu\text{m}$ の $R_a$ 値を有し得るのに対して、本開示での使用に好適なポリマーフィルムは、例えば、1~20 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは1~10 $\mu\text{m}$ の $R_a$ 値を有し得る。本開示の方法によって得ることができる多層フィルムは、基材の表面粗さ $R_a$ から本質的に独立した、下流方向のウェブの延長に沿って均質な厚さの下側ポリマー層を示す。下流方向に対して

垂直な方向の、下側ポリマー層の厚さの平均偏差は、好ましくは、任意に選択された 10 mm の距離にわたって、10 % 未満、より好ましくは 5 % 未満、特に好ましくは 2.5 % 未満である。

【0102】

基材が一時的な支持体として使用される場合、コーティングナイフに面するその任意で剥離処理される表面は、好ましくは、基材に適用される液体前駆体に関して本質的に不浸透性である。

【0103】

基材が、多層フィルムの前駆体の硬化後に多層フィルムの一体部分を形成する場合は、基材の任意で処理される表面が、下側前駆体層に関して本質的に不浸透性であるか、又は下側液体前駆体が、硬化前に基材の反対側の表面に少なくとも移動しないことも、それぞれ望ましい。特定の多孔性を有する基材、例えば、不織布基材又は紙などの場合では、第 1 のポリマー層と基材の表面との間の境界面固定が改善されるように、液体前駆体は、表面領域内へ、また基材のバルク内へ、それぞれ浸透することが望ましい場合がある。所定の基材に対する液体前駆体の浸透又は移動挙動は、例えば、液体前駆体の粘度及び / 又は基材の多孔性によって影響され得る。

【0104】

基材に対して垂直な液体前駆体層の厚さは、主に、コーティングナイフの底部と基材の表面との間のギャップ、液体前駆体のそれぞれの粘度、及び基材の下流速度に影響される。

【0105】

陥凹部を通してもたらされる液体前駆体層を除いて、液体前駆体層の厚さは、好ましくは互いに独立して  $25\ \mu\text{m} \sim 3,000\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $75\ \mu\text{m} \sim 2,000\ \mu\text{m}$ 、特に好ましくは  $75\ \mu\text{m} \sim 1,500\ \mu\text{m}$  である。コーティング層の望ましい厚さは、例えば、液体前駆体及び得られる硬化ポリマー層の性質による。

【0106】

前駆体層の所望の厚さ値を提供するのに必要とされるギャップ幅は、コーティングナイフのプロファイル、基材に対して垂直なコーティングナイフの角度、基材の下流速度、被覆する液体前駆体の層の数、液体前駆体の粘度の絶対値、及び隣接する層内に存在する液体前駆体の絶対粘度値に対する特定の前駆体の粘度の絶対値の比率などの、種々の要因による。通常、ギャップ幅は、このようなギャップによって調節される液体前駆体のそれぞれの層の所望の厚さよりも大きい必要がある。例えば、Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4<sup>th</sup> ed., J. Kroschwitz ら編、New York, 1993, vol. 6, p. 610 には、経験則として、広範囲の基材速度に関して、基材に対して垂直に配置されまた正方形プロファイルが基材に対して平行に配置された横方向に延在する底部を有する、コーティングナイフによって得られる液体前駆体層の厚さは、ギャップの約半分の幅であることが開示されている。

【0107】

ギャップ幅は、それぞれの場合において、基材に面するコーティングナイフの底部と基材の露出面との間の最短距離として測定される。ギャップは、好ましくは、 $50\ \mu\text{m} \sim 3,000\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $100\ \mu\text{m} \sim 2,500\ \mu\text{m}$  の値に調整される。

【0108】

25 での液体前駆体のブルックフィールド粘度は、好ましくは  $100 \sim 50,000\ \text{mPa}\cdot\text{s}$  であり、より好ましくは  $500 \sim 30,000\ \text{mPa}\cdot\text{s}$  であり、特に好ましくは  $500 \sim 25,000\ \text{mPa}\cdot\text{s}$  である。液体前駆体が、例えば、色素、又は熱伝導性及び / 若しくは導電性粒子などの固体粒子を含む場合、液体前駆体の粘度は、好ましくは  $1,000 \sim 30,000\ \text{mPa}\cdot\text{s}$  であり、より好ましくは  $3,000 \sim 25,000\ \text{mPa}\cdot\text{s}$  である。

【0109】

本発明者は、有するブルックフィールド粘度が低くなるほど、液体前駆体を、より速く、またより薄くコーティングできることを見出した。500  $\mu\text{m}$ 未満の液体前駆体の層厚が要求される場合、液体前駆体のブルックフィールド粘度は、好ましくは15,000  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 未満であり、より好ましくは、500  $\text{mPa}\cdot\text{s}$  ~ 12,500  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ である。

#### 【0110】

液体前駆体の粘度が約100  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 未満の場合、コーティングされた層は不安定になりがちであり、前駆体層の厚さは制御することが困難であり得る。液体前駆体の粘度が約50,000  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ より高い場合、均質なフィルムのコーティングは、高粘度によって誘発される高剪断力のため、困難になりがちである。液体前駆体が、硬化性モノマー及び/又はオリゴマーを含む場合、前駆体の粘度は、前駆体を部分的に重合して所望の被覆性を提供することによって、上記の範囲内に制御された方法で、増大させてもよい。別の方法としては、液体前駆体の粘度は、ヒュームドシリカなどのチキソトロップ剤、及び/又はブロックコポリマー(SBR、EVA、ポリビニルエーテル、ポリアルファオレフィン)、シリコン、若しくはアクリルなどのポリマー添加物を添加することによって、増大及び調整されてもよい。液体前駆体の粘度はまた、例えば、硬化性モノマー及び/又はオリゴマーの量を増大することによって、減少されてもよい。

#### 【0111】

液体前駆体層の積み重ね体の中において、25 での第1のブルックフィールド粘度を有する液体前駆体の第1の上層の絶対及び/又は相対厚さは、通常、第1の層に隣接し、またその前駆体が上記第1の前駆体のものより低い25 での第2のブルックフィールド粘度を有する液体前駆体の第2の層の絶対及び/又は相対厚さと比較して、基材の下流速度の増大に伴って増大することが見出された。特定の液体前駆体層の相対厚さという用語は、硬化前の液体前駆体層の完成した積み重ね体の厚さ、すなわち、前駆体多層フィルムの厚さに対するこの前駆体層の厚さの比率として定義される。

#### 【0112】

更に、上側液体前駆体層の液体前駆体のブルックフィールド粘度と、前駆体層の積み重ね体内の隣接した下側液体前駆体層との比率は、好ましくは0.1 ~ 10であり、より好ましくは0.2 ~ 7.5であることも見出された。このような比率がこれらの好ましい範囲外であると、このような液体前駆体層の厚さは、下流方向において不均質になり得ることが見出された。

#### 【0113】

基材の下流速度は、好ましくは0.05 ~ 100  $\text{m}/\text{分}$ であり、より好ましくは0.5 ~ 50  $\text{m}/\text{分}$ であり、特に好ましくは1.5 ~ 50  $\text{m}/\text{分}$ である。基材の下流速度が0.05  $\text{m}/\text{分}$ 未満の場合、ギャップに向かう液体前駆体の流量は低速及び不安定になり、コーティングに欠陥が生じる。基材の下流速度が100  $\text{m}/\text{分}$ より大きい場合、前駆体層間の境界面で乱流が発生することがあり、前駆体の粘度及びレオロジーに応じて、制御されない混合及び/又はコーティングの欠陥をもたらし得る。

#### 【0114】

本発明者は、液体前駆体の特定の粘度に対して、基材の下流速度をあまりに高く選択すると、コーティングの質が許容できないほど悪化する可能性があることを見出した。質の悪化は、気泡の混入、又は筋状で不均一なコーティングの発生に反映され得る。コーティング速度は、好ましくは、このような層の積み重ね体中の全ての液体前駆体層が、均一にかつ高品質で被覆するように、すなわち、速度に最も敏感な層が全体的な下流速度を決定するように適合される。基材の下流速度をあまりに低く選択すると、層厚の減少は、対応するギャップ幅の減少のみによっては達成できなくなることがあり、下流速度の増大も必要となり得る。本発明者は更に、基材の下流速度が、上記で指定される最大値と最小値との間で選択されることが好ましいことを見出した。このような下流速度間隔では、液体前駆体層の厚さは、下流速度の変動に比較的影響を受けず、その結果、液体前駆体層の厚さは、ギャップ幅によって大きく調節され得る。

## 【0115】

本開示において好適な液体前駆体は、化学線への、具体的には、紫外線、線、及び電子線への曝露によって、又は熱への曝露によって硬化され得る、広範囲の前駆体を含む。液体前駆体は、好ましくは、可視光線に対して光透過性である。好ましい実施形態では、本開示の多層フィルムに使用される前駆体は、 $300\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有する前駆体の硬化単一フィルムが、後述の試験の項で指定される試験方法に従って測定されるときに、可視光線(D65)に対して少なくとも80%の透過率を示すように選択される。本開示の多層フィルムで使用される前駆体は、単一の $300\text{ }\mu\text{m}$ 厚の硬化フィルムとして存在する場合、より好ましくは少なくとも90%、特に好ましくは少なくとも95%の透過率を示す。

## 【0116】

重ね合わされたポリマー層の光透過率に起因する、可視光線に対する多層フィルムの光透過率は、好ましくは、少なくとも80%であり、より好ましくは少なくとも85%であり、特に好ましくは少なくとも90%である。

## 【0117】

露出されない液体前駆体層の縮合分子は通常、多層フィルムから完全には排出され得ないため、その硬化が水若しくはアルコール分子などの低分子量縮合分子の放出を含まない、又はこのような放出を低量しか含まない前駆体が、通例好まれる。

## 【0118】

本開示の多層フィルムを形成する方法は、高度に多用途であり、目的にかなった性質を有する広範囲の多層フィルムの製造を可能にする。

## 【0119】

本発明者は、このような考察によって束縛されることを望みはしないが、本開示の方法は、先行技術の方法では到達し得ない高品質の層流様式を確立することが推測される。

## 【0120】

先行技術において開示される多層フィルムを製造するための事前計量ダイコーティング方法とは対照的に、本開示のプロセスは、液体硬化性前駆体の流量が主に剪断力に起因する自己計量式プロセスである。これらは、下流方向に移動する基材又は既にそれに取り付けられた層によって提供され、それによってそれぞれの液体前駆体上に抵抗流を与える。剪断力はまた、存在する場合は、それぞれ、最初はコーティングナイフの上流側に沿って基材に向かって移動し、次に、コーティングナイフの横方向に延在する縁部において偏向した後、下流方向に基材に対して平行に移動する固形フィルム(単数又は複数)によっても提供される。これらの剪断力から得られる容積流量は、本質的に層流で安定しており、例えば、それぞれのギャップにおいて液体前駆体層を形成するときに発生し得るいかなる乱流も、液体前駆体層及び任意で固体フィルム(単数又は複数)を互いの上に本質的に同時に適用することによって、効果的に軽減されると考えられる。下側液体前駆体層上に上方の隣接した液体前駆体を本質的に同時に適用することは、好ましくは、コーティングナイフを適切に配置することによって提供される。仮に存在する場合、隣接した上側固体フィルムを本質的に同時に適用することは、好ましくは、下側前駆体層を形成するコーティングナイフの上流面に沿ってこのようなフィルムを誘導することによって提供される。

## 【0121】

多層フィルムを製造するための事前計量ダイコーティングプロセスでは、計量ポンプによって提供される容積流量は、ダイから出る流量に等しい。したがって、このような流量は、基材のダウンウェブ速度とは独立して本質的に一定であり、そのため基材の上にコーティングされた前駆体層又は先行する前駆体層の厚さは、それぞれ、基材のダウンウェブ速度に本質的に反比例する。それと対照的に、本開示の自己計量コーティングプロセスでは、それぞれのコーティングナイフを介してウェブに適用される容積流量は一定ではなく、しかしウェブ速度と共に変化し、コーティングされた前駆体層の湿厚さは、液体前駆体流量と本開示のコーティング装置との相互作用により主に影響を受ける(S. F. Kistlerら、Liquid Film Coating, loc cit., p. 10の左欄底部、並びに12及び13章を参照)。本開示において、容積流量は、湿フィルム厚

10

20

30

40

50

さと基材のダウンウェブ速度との間に反比例がないように、ウェブ速度の増大に伴って増大する傾向がある。本開示の自己計量式プロセスは、更に、コーティングナイフによって、移動するウェブに計量される、それぞれのコーティングチャンパ内の過剰の液体前駆体の存在によって特徴付けられる。対照的に、事前計量ダイコーティングプロセスは一定の容積流量によって特徴付けられ、そのためポンプによって送られるものが、移動するウェブに同様に適用される。したがって、本開示の自己計量式プロセスは、先行技術において使用される事前計量ダイコーティングプロセスとは根本的に異なる。

#### 【0122】

本開示の方法によって得ることができる多層フィルムは、好ましくは、例えば、横方向における硬化ポリマー層の本質的に均質な厚さなどの、本質的に均質な性質を示す。本発明者には、本開示の剪断力様式によって確立される安定した流量パターンが、全ての前駆体に関するコーティング幅にわたって本質的に一定な液体前駆体の流量履歴をもたらすことが推測される。下流方向に対して垂直な方向の、多層フィルムの硬化層の厚さの平均偏差は、好ましくは、任意に選択された10mmの距離にわたって5%未満、より好ましくは2.5%未満、特に好ましくは2%未満である。ボトルネックの使用により、前述の均一性もまた達成することができ、この層は300 $\mu$ m、200 $\mu$ m、100 $\mu$ m又は更に薄い層になる。

#### 【0123】

本開示の方法において、主に剪断力様式に起因する容積流量は、それぞれのコーティングナイフと基材との間のギャップ、コーティングナイフの互いに対する配置、コーティングナイフの底部の形状、基材の速度、及び硬化性液体前駆体の粘度によって主に制御される。これらのパラメータは容易に制御され、本質的に層流であり横方向に本質的に均質である安定した流量パターンに悪影響を及ぼすことなく、多様に変更され得る。本開示のプロセスでは、それぞれのコーティングナイフと基材との間のギャップは、コーティングプロセスの進行中に広範囲に変更及び調整され得る。したがって、本開示のプロセスは、現況技術の湿前駆体層の多層の積み重ね体のための事前計量ダイコーティングプロセスと比べ、より多用途で扱い易い。

#### 【0124】

本開示の方法は、特異的な性質を備え、特に、具体的には可視光線に対する高い光透過率などの好ましい光学的性質を備える新規な多層フィルムを提供する。本発明者は、このような理論によって束縛されることを望みはしないが、これは、隣接した層間の境界面で起こる微量拡散に起因すると推測される。

#### 【0125】

その一方、このような微量拡散の範囲は、隣接した層の一体性に影響を及ぼさないように十分に小さいと考えられる。これは、例えば、一対の隣接した硬化層のうちの1つに染料を添加し、もう一方の硬化層には染料を添加しないことで、実証することができる。このような多層フィルムからの断面マイクロ写真は、好ましくは、染められた層から染められていない層へのくっきりとした遷移を示し、境界面は不鮮明ではないのが好ましい。

#### 【0126】

また一方、このような微量拡散の範囲は、例えば、隣接した層の屈折率間の段階的遷移をもたらす、したがって増大された透過率をもたらす、境界面での微小勾配を提供するのに十分に大きいと考えられる。2つの隣接した液体前駆体層間の境界面の外観、したがって微量拡散の範囲は、2つの隣接した前駆体層の液体前駆体の粘度に主に影響され得る。2つの液体前駆体の粘度が高くなればなるほど、通常、2つの隣接した前駆体層間の境界領域はより鋭縁となる。境界面の微量拡散又は微量混合は、隣接した層の前駆体のうちの少なくとも1つのブルックフィールド粘度を、5,000mPa $\cdot$ s未満に、より好ましくは2,500mPa $\cdot$ s未満に、特に好ましくは500~1,500mPa $\cdot$ sに減少させることによって促進され得ると考えられる。境界面の微量拡散は、隣接した両方の層の液体前駆体が、互いに独立して、5,000mPa $\cdot$ s未満の、より好ましくは2,500mPa $\cdot$ s未満の、特に好ましくは500~1,500mPa $\cdot$ sのブルックフィー

10

20

30

40

50

ルド粘度を示すときに、更に促進されると考えられる。

【0127】

微量拡散はまた、例えば、増大されたT - 剥離強度などの改善された機械的特性に反映される、硬化後の多層フィルムの隣接した層間の接着強度を増大すると考えられる。

【0128】

多層フィルムの硬化ポリマー上層は、好ましくは、その露出面の優れた仕上げ、すなわち、例えば、表面 $R_z$ に関して評価される際に、低い表面粗さを示す。

【0129】

本開示の方法の特異的性質は、このような方法によって得ることができる多層フィルムの性質、及びこのような多層フィルムを備えるアセンブリの性質に、それぞれ反映される。本開示の好ましいアセンブリは、本開示の方法によって得ることができる光透過性多層フィルムとガラス基材とを備える。このようなアセンブリにおいて使用される多層フィルムは、接着外層を介してガラス基材に取り付けられ、多層フィルムの重ね合わされたポリマー層はそれぞれ、可視光線に対して少なくとも80%の透過率を有し、接着層の屈折率は、反対側の外層の屈折率よりも低い。可視光線に対するポリマー層の透過率は、それぞれ300 $\mu$ mの厚さを有する硬化単一前駆体層に対して、後述の試験の項で指定される試験方法に従って測定される。本開示の多層フィルムで使用される前駆体層は、単一の300 $\mu$ m厚の硬化フィルムとして存在する場合に、より好ましくは、少なくとも90%、特に好ましくは少なくとも95%の透過率を示す。重ね合わされたポリマー層の光透過率に起因する、可視光線に対する多層フィルムの光透過率は、好ましくは、少なくとも80%であり、より好ましくは少なくとも85%であり、特に好ましくは少なくとも90%である。必要に応じて、多層フィルムは、例えば、光透過性ポリマーフィルム又はウェブなどの光透過性固体フィルムを備えてもよい。可視光線に対する有利な透過率を有するアセンブリは、ガラス基材に取り付けられた接着外層の屈折率が、反対側の外層の屈折率より低い場合に得られることが見出された。この必要条件は直観に反したものであり、上述の境界面微量拡散に基づくと考えられる。ガラス基材は、例えばフロートガラスなどの従来のシリカ系ガラスから選択することができるが、例えばアクリルガラス、ポリカーボネートガラス、又はポリエチレンテレフタレートガラスなどのポリマーガラスから選択することもできる。本開示において好適なガラスの屈折率 $n_{589nm, 23}$ は、好ましくは、1.48~1.52である。

【0130】

上述のアセンブリにおいて有用な多層フィルムを製造するとき、接着層は、好ましくは上層（アセンブリ内でガラス基材の表面に取り付けられ、したがって多層フィルムの非露出外層を形成する）として被覆することができ、例えば、剥離ライナーで被覆することができるのに対して、その反対側の外層は、好ましくは底層（接着層の反対側でアセンブリの外層を形成する）として被覆される。しかしながら、アセンブリにおいて使用される多層フィルムの接着層を本方法中に底層として被覆することも可能であり、この場合、基材は好ましくは多層フィルムに統合され、接着層に取り付けられた剥離ライナーを形成する。上述のアセンブリにおいて、2つの外層（つまりそれぞれ、接着層の反対側の外層及び接着層）の屈折率間の差は、好ましくは0.030未満である。より好ましくは、多層フィルムの接着外層は、反対側の外層の屈折率 $n_{589nm, 23}$ より、0.0025以下で、より好ましくは0.0020以下で、特に好ましくは0.0015以下で、非常に好ましくは0.0010以下で、最も好ましくは0.0008以下で低い屈折率 $n_{589nm, 23}$ を有する。このようなフィルムにおいて、透過率は、それぞれ300 $\mu$ mの厚さを有する単一の前駆体層に対して、後述の試験の項で指定される試験方法に従って測定される。透過率は、各硬化層に対して、少なくとも80%、より好ましくは少なくとも90%、特に好ましくは少なくとも95%である。より好ましい実施形態では、2つの外層間に配置される前駆体層の屈折率は、存在する場合、外側の接着層の屈折率より大きく、反対側の外層の屈折率よりも小さい。屈折率は、後述の試験の項に記載されるように、589nmの波長及び23の温度で測定される。

## 【0131】

本開示の方法は、更に、ポリマーフィルム若しくはウェブ、金属フィルム若しくはウェブ、織布ウェブ若しくは不織布ウェブ、ガラス繊維強化ウェブ、炭素繊維ウェブ、ポリマー繊維ウェブ、又はガラス、ポリマー、金属、炭素繊維、及び/若しくは天然繊維のエンドレスフィラメントを含むウェブなどの、固体フィルムの組み込みを可能にする。1つ以上のコーティングチャンバを含むコーティング装置において、このような固体フィルムは、前壁、任意の中間壁、及び後壁の上流面に沿って、それぞれ導入され得る。

## 【0132】

固体フィルムが剥離ライナーの場合は、これは、前駆体底層及び上側前駆体層の露出面を保護するために、それぞれ前駆体底層の下に又は多層フィルムの上層の上に配置されてもよい。剥離フィルムは、多層フィルム内に底ポリマー層と上ポリマー層との間の中間層として含まれるときは、それぞれ、多層フィルムに所定の破断面を導入する。これは、例えば、多層フィルムの積み重ね体を単一の製造プロセスで調製するために使用されることができ、そこから、剥離面に沿って引きはがすことによって個々の多層フィルムを容易に得ることができる。

## 【0133】

剥離ライナー以外の固形フィルムは、硬化多層フィルムの一部部分を形成する。固体フィルムはまた、硬化多層フィルムにおいて裏材とも称される。

## 【0134】

一実施形態では、本開示の多層フィルムは、本開示の方法によって得ることができる少なくとも2つの重ね合わされたポリマー層を備え、剥離ライナーは、このような層の形成と本質的に同時に前駆体の上層の露出面に適用される。これは好ましくは、剥離ライナーを、最下流コーティングナイフの上流面、すなわち、コーティング装置の後壁の上流面を介して誘導及び適用することによって、達成される。代替的な一実施形態では、後壁は、ローラー、ロッド、バー、ビーム、又は同様のものによって、基材に面して横方向に延在する縁部を提供するように適切に伸長及び屈折される剥離ライナーによって、提供され得る。この場合、追加の後壁は除外されてもよい。

## 【0135】

剥離ライナーは、上側液体前駆体層の露出面に、このような層の形成と本質的に同時に適用されるため、それは、ライナーの適用中に過剰な圧力又は不十分な圧力をそれぞれかけることなく、上層に滑らかにぴったりと取り付けられる。ライナーはぴったりと配置されるため、ライナーと液体層の表面との間の空間の形成は、本質的に回避される。同様に、剥離ライナーは、液体層を形成するコーティングナイフの上流面に沿って適用されるため、ライナーは、本質的に液体層などに乱流を作り出すことなく、液体層の表面に滑らかに取り付けられる。したがって、現況技術のダイコーティングプロセスにおいて、液体層の形成の後に、上記液体層の露出面にライナーを取り付けるときに直面する問題は、本開示によるプロセスにおいて、広く回避されるか、又は少なくとも軽減され得る。これは、剥離ライナーが、前駆体の上層の露出面に、上記層の形成及びそれに続く硬化と本質的に同時に取り付けられる本開示の方法によって得ることができる多層フィルムの優れた性質へとつながる、本開示のプロセスの固有の利点である。必要に応じて、剥離ライナーは、後に除去されてもよい。

## 【0136】

多層フィルムを製造する先行技術の方法では、剥離ライナーは、存在する場合は通常、上側前駆体層の露出面に、このような層の形成後に適用されていた。このような方法では、剥離ライナーは、例えば、誘導ローラー、バー、ロッド、又はビームを使用して、露出した上層の上に置かれた。このような方法は、基材の表面と誘導ローラーとの間の距離の正確な位置付けを必要とし、実際条件下では困難であり得る。距離が小さすぎると、上側液体前駆体層の上に過剰な圧力がかかり、最上層の歪曲及び流体ビーズの形成をもたらす。流体ビーズは、液体前駆体層の積み重ね体時に乱流を誘発し、その結果、混合が発生し得る。誘導ローラーと基材との間の距離が大きすぎると、剥離ライナーと上側液体前駆体



層の露出面との間に、空気の封じ込めが発生し得る。空気の封じ込めにより、多層フィルムの硬化最上層の不良な表面仕上げが生じ、この不良は、 $R_z$  値が高いことによって特徴付けられる。同様に、最上面の硬化は、酸素感受性であり得る。上側液体前駆体層が、例えば、アクリレート系感圧接着剤の前駆体を含む場合、このような前駆体の紫外線硬化は酸素の存在によって妨げられ、その結果、不十分な硬化、ひいては感圧接着層の極めて低減された性質が生じ得る。

【0137】

剥離ライナーを、上側前駆体層の露出面に、後壁の下流面に対して下流に配置された適切なローラー、バー、ロッド、ピース、又は同様のものを介して適用するとき、上層の露出面は、後壁とこのような下流コーティングナイフとの間の距離間で周囲の空気にさらされ、上層の劣化がもたらされ得る。

10

【0138】

驚くことに、剥離ライナーを、前駆体の上層の露出面に、このような層の形成と本質的に同時に取り付け、その後に硬化することによって得ることができる、本開示の硬化光透過性多層フィルムは、剥離ライナーを、上側前駆体層の形成の後に、コーティング装置の後壁の下流面より下流方向の開面距離内で、例えば適切なローラー又はバーナイフを介して液体前駆体層の積み重ね体に取り付けることによって得られる対応する多層フィルムと比較して、改善された光学的性質、具体的には、より高い透過率などを示すことが見出された。したがって、剥離ライナーを、前駆体の上層の露出面に、このような層の形成と本質的に同時に取り付け、次に硬化することによって得ることができる本開示の多層フィルムが、好ましい。

20

【0139】

剥離ライナーを、前駆体の上層の露出面に、このような層の形成と本質的に同時に、すなわち、例えば、最も下流のコーティングナイフの内面に沿って取り付けることによって得ることができる多層フィルムの透過率の、上層が形成される場所に対して下流方向にある開面距離内で、剥離層を後に適用することによって得られる対応する多層フィルムの透過率に対する比率は、少なくとも1.002、より好ましくは少なくとも1.003、特に好ましくは少なくとも1.005である。

【0140】

このような多層フィルムでは、前駆体材料は、好ましくは、後述の試験の項で指定される試験方法に従って測定されるとき、対応する単一の硬化前駆体層が、300  $\mu\text{m}$ の厚さで測定されたときに可視光線に対して少なくとも80%の透過率をそれぞれが示すように、選択される。本開示の多層フィルムで使用される前駆体層は、単一の300  $\mu\text{m}$ 厚の硬化フィルムとして存在する場合に、より好ましくは、少なくとも90%、特に好ましくは少なくとも95%の透過率を示す。重ね合わされたポリマー層の光透過率に起因する、可視光線に対する多層フィルムの光透過率は、好ましくは、少なくとも80%であり、より好ましくは少なくとも85%であり、特に好ましくは少なくとも90%である。必要に応じて、多層フィルムは、例えば、光透過性ポリマーフィルム又はウェブなどの光透過性固体フィルムを備えてもよい。

30

【0141】

より具体的には、剥離ライナーが、前駆体の上層の露出面に、このような上層の形成と本質的に同時に適用され、その後に硬化される、前駆体の硬化によって得ることができる本開示の多層フィルムは、以下のものとの比較において有利な性質を示すことが、本発明者によって見出された：

40

(i) 対応する硬化前駆体層を互いの上に積層化することによって得られる、積層多層フィルム

(ii) 剥離ライナーが、上層面の露出面に最下流コーティングナイフに対して下流の位置で、すなわち、開面距離内で取り付けられる、先行技術のダイコーティング方法（例えば、米国特許第4,894,259号/Kullerに開示）によって得られる、多層フィルム

50

( i i i ) 剥離ライナーが、上層面の露出面に、最下流コーティングナイフに対して下流の位置で、すなわち、開面距離で取り付けられる場合に得られる、多層フィルム；並びに

( i v ) 剥離ライナーが（適用される場合）、後壁の上流面か、追加の下流コーティングナイフを介して取り付けられるかに関係なく、1つ以上の液体前駆体層を、1つ以上の硬化前駆体フィルム又は1つ以上のこのような前駆体フィルムの積層体に適用し、その後硬化することによって得られる、多層フィルム。

【 0 1 4 2 】

また、例えば、上側前駆体層に剥離ライナーがその形成と本質的に同時に適用された、本開示の多層の可視光線に対する光透過率は、( i ) ~ ( i v ) で定義される対応する多層フィルムの可視光線に対する光透過率よりも高いことが見出された。更に、例えば、剥離ライナーが後壁の上流面を介して適用された本開示の多層フィルムは、上述の( i ) 及び( i v ) で定義される対応する多層フィルムよりも高い機械的安定性、特により高いT - 剥離強度を示すことも見出された。

【 0 1 4 3 】

本開示の好適な液体前駆体は、硬化性エチレン性不飽和基（特に放射線硬化性エチレン性不飽和基）を有する化合物を少なくとも1つ含む。好ましい実施形態では、放射線硬化性エチレン性不飽和基は、( メタ ) アクリレート基である。別の好ましい実施形態では、放射線硬化性エチレン性不飽和基は、少なくとも1つのウレタン結合を含む、モノ - 及び又はポリ( メタ ) アクリレート官能性オリゴマー化合物である。上述及び後述で使用されるとき、用語「オリゴマー」は、比較的分子量のポリマー化合物を指す。少なくとも1つのウレタン結合を含むポリ( メタ ) アクリレート官能性オリゴマー化合物は、好ましくは、500 ~ 35,000、より好ましくは1,000 ~ 30,000の重量平均分子量  $M_w$  を有する。このようなオリゴマー化合物は、通常、室温及び周囲気圧で液体であり、したがって、ブルックフィールド粘度は好ましくは、25 で、500 Pa · s 未満、より好ましくは200 Pa · s 未満である。

【 0 1 4 4 】

本開示の液体前駆体は、好ましくは、本質的に溶媒を含まず、すなわち、例えば、メタノール、アセトン、ジメチルスルホキシド、又はトルエンなどの、いかなる非反応性溶媒も本質的に含まない。しかしながら、好ましくはないが、液体前駆体の粘度を低下させるために、前駆体が、前駆体の質量に対して、好ましくは2 p p h 未満の、より好ましくは1 p p h 未満のこのような非反応性溶媒のうちの1つ以上を少量含むことは可能である。

【 0 1 4 5 】

本開示において好適な好ましい液体前駆体は、感圧接着剤に硬化性である。特に好ましいのは、( メタ ) アクリレート系感圧接着剤である。

【 0 1 4 6 】

( メタ ) アクリレート系感圧接着剤の液体前駆体は、1つ以上のアルキル( メタ ) アクリレート、すなわち、1つ以上の( メタ ) アクリル酸アルキルエステルモノマーを含む。有用なアルキル( メタ ) アクリレートとしては、そのアルキル基が4 ~ 14 個、とりわけ4 ~ 12 個の炭素原子を有する、非三級アルキルアルコールの直線状若しくは分枝状官能性不飽和( メタ ) アクリレートが挙げられる。( メタ ) アクリレート系接着剤の液体前駆体において有用なこれらの低級アルキルアクリレートの例としては、n - ブチル、n - ペンチル、n - ヘキシル、シクロヘキシル、イソヘブチル、n - ノニル、n - デシル、イソヘキシル、イソボルニル、2 - エチルオクチル、イソオクチル、2 - エチルヘキシル、テトラヒドロフルフリル、エトキシエトキシエチル、フェノキシエチル、環状トリメチルプロパンホルマル、3,3,5 - トリメチルシクロヘキシル、t - ブチルシクロヘキシル、t - ブチルアクリレート、及びメタクリレートが挙げられる。好ましいアルキルアクリレートには、アクリル酸イソオクチル、2 - エチルヘキシルアクリレート、n - ブチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、アクリル酸イソボルニル、エトキシエトキシエチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、3,3,5 - トリメチ

ルシクロヘキシルアクリレート、及びシクロヘキシルアクリレートが挙げられる。特に好ましいアルキルアクリレートには、アクリル酸イソオクチル及びテトラヒドロフルフリルアクリレートが挙げられる。特に好ましいアルキルメタクリレートには、ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、及びイソボルニルメタクリレートが挙げられる。

#### 【0147】

(メタ)アクリレート系感圧接着剤の液体前駆体は、好ましくは5つまでの、特に1～4つの(メタ)アルキルアクリレートを含む。(メタ)アクリレート官能化モノマー、オリゴマー、及び/又はポリマーの総質量に対するアルキルアクリレート化合物の量は、架橋剤を除いて、好ましくは少なくとも75重量%、より好ましくは少なくとも85重量%、また特に好ましくは85～99重量%である。

10

#### 【0148】

(メタ)アクリレート系感圧接着剤の液体前駆体は、1つ以上の極性が中程度である及び極性の強いモノマーを更に含み得る。極性(すなわち、水素結合能力)は、「強い」、「中程度」及び「弱い」などの用語を使用して説明されることが多い。これら及び他の溶解度特性の用語を説明する参考文献には、「Solvents」、Paint Testing Manual, 3rd ed., G. G. Seward 編、American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pennsylvania、及び「A Three-Dimensional Approach to Solubility」、Journal of Paint Technology, Vol. 38, No. 496, pp. 269～280が挙げられる。極性の強いモノマーの例は、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、ヒドロキシアルキルアクリレート、アクリルアミド、及び置換アクリルアミドであり、一方、例えば、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、アクリロニトリル、塩化ビニル、フタル酸ジアリル、及びN,N-ジアルキルアミノ(メタ)アクリレートは、極性が中程度のモノマーの典型的な例である。極性モノマーの更なる例には、シアノアクリレート、フマル酸、クロトン酸、シトロン酸(citronic acid)、マレイン酸、 $\alpha$ -カルボキシエチルアクリレート、又はスルホエチルメタクリレートが挙げられる。上記に列挙したアルキル(メタ)アクリレートモノマーは、比較的極性の弱いモノマーの典型的な例である。極性がより中程度の及び/又は極性が強いモノマーの量は、好ましくはあまり高含量ではなく、具体的には、(メタ)アクリレート官能化モノマー、オリゴマー、及び/又はポリマーの総質量に対して、架橋剤を除いて、25重量%を超えない。

20

30

#### 【0149】

(メタ)アクリレート系感圧接着剤の液体前駆体は、一官能性又は多官能性シリコーン(メタ)アクリレートのようなモノマーを1種以上更に含み得る。

#### 【0150】

代表的なシリコーンアクリレートは、Tego Rad製品(ドイツ、Evonik company)、メタクリルオキシ尿素シロキサン、又はアクリルアミドアミドシロキサンである。

#### 【0151】

エチレン性不飽和で、部分的又は全体にフッ素化されたモノ-又はオリゴマーもまた、液体前駆体の製剤の一部となり得る。例としては、Sartomer Company Incから入手可能なパーフルオロポリエーテルアクリレートSartomer CN 4001、又は後述の「使用された材料のリスト」に詳述されるように合成された、F-オリゴマーIIである。

40

#### 【0152】

(メタ)アクリレート系感圧性の液体前駆体は、好ましくは、硬化感圧接着剤の貼着性又は内部強度を最適化するのに有効な量の、1つ以上の架橋剤を含む。(メタ)アクリレート系感圧性の液体前駆体での使用に有用な架橋剤には、例えば、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、アントラキノン、種々のベンゾフェノン型及びビニル-ハロメチル-s

50

- トリアジン型化合物、例えば、2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - (4 - メトキシフェニル) - s - トリアジンが挙げられる。例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、1, 2 - エチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジアクリレート、又は1, 12 - ドデカンジオールジアクリレートなどの、ポリアクリル - 官能性モノマーが好ましい。上記に列挙した化合物は、置換されても置換されなくてもよく、説明を意図するものであり、制限的なものではない。使用され得る他の有用な架橋剤は、熱架橋剤である。代表的な熱架橋剤には、メラミン、多官能性アジリジエン、多官能性イソシアネート、ジカルボン酸/酸無水物(anhydrides)、オキサゾール、金属キレート、アミン、カルボジイミド、オキサゾリドン、及びエポキシ化合物が挙げられる。4 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート又はヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどの、ヒドロキシ官能性アクリレートは、例えば、イソシアネート又はアミン化合物で架橋され得る。

10

#### 【0153】

これらに限定されないが、メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリフェノキシシランなどを含む、モノエチレン性不飽和モノ - 、ジ - 及びトリアルコキシシラン化合物のような加水分解可能なフリーラジカル重合性架橋剤も有用な架橋剤である。

#### 【0154】

20

熱架橋剤、水分架橋剤、又は感光性架橋剤に加えて、架橋は、線又は電子線照射などの、高エネルギーの電磁放射線を使用して達成されてもよい。

#### 【0155】

架橋の更に他の方法では、任意選択で、好適な促進剤及び遅延剤と組み合わせて、熱架橋剤を使用することができる。本明細書での使用に好適な熱架橋剤としては、限定するものではないが、イソシアネート、より具体的には、遮断剤を有さない、三量体化イソシアネート及び/又は立体障害型イソシアネート、あるいはエポキシド化合物(例えば、エポキシド - アミン架橋剤系)が挙げられる。有利な架橋剤系及び方法は、例えば、ドイツ実用新案第202009013255(U1)号、欧州特許第2305389(A)号、同第2414143(A)号、同第2192148(A)号、同第2186869号、同第0752435(A)号、同第1802722(A)号、同第1791921(A)号、同第1791922(A)号、同第1978069(A)号及びドイツ特許第102008059050(A)号の記載において説明されており、これらの該当内容は参照により本願に組み込まれるものとする。本明細書での使用に好適な促進剤及び遅延剤系は、例えば、米国特許出願公開第2011/0281964(A1)号の記載に説明されており、その該当内容は参照により本願に明示的に組み込まれるものとする。本明細書での使用に好適な熱架橋剤としては、エポキシシクロヘキシル誘導体、具体的にはエポキシシクロヘキシルカルボキシレート誘導体が挙げられ、特に(3, 4 - エポキシシクロヘキサン)メチル3, 4 - エポキシシクロヘキシルカルボキシレートが好ましく、Cytec Industries Inc. から商品名UVACURE 1500で市販されている。

30

40

#### 【0156】

架橋化合物は、好ましくは、0.01~10pph、特に0.01~5pph、また非常に厳密には0.01~3pphの量で存在する。

#### 【0157】

(メタ)アクリレート系感圧性の液体前駆体は、好ましくは、1つ以上の、例えば、ベンゾインエーテル(例えば、ベンゾンメチルエーテル、ベンゾンイソプロピルエーテル、アニソインメチルエーテルなどの置換ベンゾインエーテル)、アセトフェノン(例えば、2, 2 - ジエトキシアセトフェノン)、2, 2 - ジエトキシアセトフェノン、2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニル - アセトフェノン、及び1 - フェニル - 2 - ヒドロキシ - 2 - メ

50

チル - 1 - プロパノンなどの置換アセトフェノン、置換 - ケトール（例えば、2 - メチル - 2 - ヒドロキシ - プロピオフェノン）、芳香族塩化スルホニル、及び1 - フェニル - 1, 1 - プロパンジオン - 2 - (O - エトキシカルボニル) オキシムなどの光活性オキシムなどの、光活性化可能重合開始剤、並びに／あるいは、例えば、有機過酸化物（例えば、ベンゾイル過酸化物及びラウリル過酸化物）及び2, 2' - アゾビス（イソブチロニトリル）などの、熱活性化可能開始剤を含む。液体前駆体は、光開始化合物を好ましくは1 ~ 3種、特に、1 ~ 2種含み；光開始剤化合物を1種のみ含む液体前駆体が特に好ましい。光開始剤化合物は、好ましくは、0.01 ~ 2.00 p p h、特に0.05 ~ 1.00 p p h、また非常に厳密に言えば0.1 ~ 0.5 p p hの量で存在する。

【0158】

10

（メタ）アクリレート系感圧性の液体前駆体は、粘着付与剤、可塑剤、強化剤、染料、色素、光安定化添加剤、酸化防止剤、繊維、導電性及び／又は熱伝導性粒子、防火剤、表面添加剤（流動添加剤）、レオロジー添加剤、ナノ粒子、脱ガス添加剤、ガラス泡、ポリマー泡、ビーズ、疎水性又は親水性シリカ、炭酸カルシウム、発泡剤、強化及び強靱化剤など、その他の構成成分及び補助剤を含んでもよい。

【0159】

（メタ）アクリレート系感圧性の液体前駆体は、好ましくは、光開始剤化合物の一部を、アルキル（メタ）アクリレートモノマーと、極性が中程度及び／又は極性が強いモノマーとを含むモノマー混合物に添加し、このような混合物を、例えば、300 ~ 35,000 m P a · s（ブルックフィールド、25）のコーティング可能な粘度のシロップ剤に部分的に重合することによって、調製される。得られる前駆体の粘度は、使用することが可能であるときは、架橋剤化合物、光開始剤化合物の残部、シリコーン（メタ）アクリレート、並びに任意の添加剤及び補助剤など、その他の化合物を添加することによって、更に調整される。得られる前駆体の粘度は、通常5 p p h未満の、例えば、反応性光重合性ポリアクリレートなどの少量のポリマー添加剤を添加することによっても調整され得る。好ましくはモノマー混合物の部分重合は、好ましくは約0.1 ~ 約25 m W / c m<sup>2</sup>の強度で、351 nmで最大であり、300 ~ 400 nmの波長を有する適切な紫外線ランプで実行される。曝露は、好ましくは900 ~ 1,500 m J / c m<sup>2</sup>である。重合は、紫外線の除去によって、及び／又は、例えば、ラジカル捕捉酸素の導入によって、停止され得る。好適な紫外線硬化ステーションの例は、後述の実施例で説明されるコーティング装置に関連して記載される。

20

30

【0160】

本開示において好適な別の好ましい液体前駆体は、紫外線硬化性であり、少なくとも1つのウレタン結合を含む少なくとも1つのエチレン性不飽和化合物を含む。このような化合物は、好ましくは、モノマー又はオリゴマーであり、及び／又はエチレン性不飽和基のうちの少なくとも1つは、好ましくは（メタ）アクリレート基である。このような前駆体は、ポリウレタンアクリレートポリマーに、すなわち、ウレタン結合を含むポリマーに重合され得る。特に好ましいのは、少なくとも1つのウレタン結合を含む1つ以上のモノ - 及び／又は多（メタ）アクリレート官能性モノマー又はオリゴマー化合物と、1つ以上のエチレン性不飽和基を含むがウレタン結合を含まない1つ以上のモノマー化合物と、1つ以上の光開始剤とを含む、液体前駆体である。

40

【0161】

少なくとも1つのウレタン結合を含むモノ及び多（メタ）アクリレート官能性オリゴマーは、例えば、R a h n A G（スイス、Z u r i c h）から、G E N O M E Rの商品名で市販されている。G E N O M E R 4188は、少なくとも1つのウレタン結合を含むオリゴマー系のモノアクリレート官能性ポリエステル80重量%と、2 - エチルヘキシル - アクリレート20重量%とからなる混合物であり；G E N O M E R 4188に含まれるオリゴマーは、重量平均分子量M<sub>w</sub>が約8,000であり、平均アクリレート官能性は1 ± 0.1である。G E N O M E R 4316は、25で58,000 m P a · sの粘度、及びガラス転移温度T<sub>g</sub> 4によって特徴付けられる、三官能性脂肪族ポリウレタ

50

ンアクリレートである。GENOMER 4312は、25 で50,000~70,000 mPa・sの粘度によって特徴付けられる、三官能性脂肪族ポリエステルウレタンアクリレートである。

【0162】

モノ又は多(メタ)アクリレート官能性オリゴマー化合物はそれぞれ、少なくとも1つの、好ましくは少なくとも2つの、より好ましくは少なくとも4つのウレタン結合を有する。

【0163】

モノ及び多(メタ)アクリレート官能性オリゴマー及びそれらの調製物は、その節が参照により本明細書に援用される国際特許第2004/000,961号の、4ページ24行目~12ページ15行目に開示される。

【0164】

(メタ)アクリレート官能化モノマー、オリゴマー、及び/又はポリマーの総質量に対する、少なくとも1つのウレタン結合を含む1つ以上のモノ-又は多(メタ)アクリレート官能性オリゴマーの量は、架橋剤を除いて、好ましくは30~97.5重量%、より好ましくは45~95重量%である。

【0165】

本開示において好適なポリウレタンポリマーの液体前駆体は、好ましくは、1つ以上のエチレン性不飽和基を含むがウレタン結合を含まない1つ以上のモノマー化合物を更に含む。好適なエチレン性不飽和基の例には、ビニル、ビニレン、アリル、特に(メタ)アクリル基が挙げられる。(メタ)アクリレート官能化モノマー、オリゴマー、及び/又はポリマーの総質量に対する、1つ以上のエチレン性不飽和基を含むこのような化合物の量は、架橋剤を除いて、好ましくは2.5~70重量%、またより好ましくは5~55重量%である。

【0166】

1つ以上の(メタ)アクリル基を有する化合物は、好ましくは、アクリレート系感圧接着剤の液体前駆体と関連して上述に開示される、極性の弱いアルキル(メタ)アクリレートモノマー、極性が中程度及び/又は極性が強いモノマー、並びに2又はそれより高いアクリル基官能性架橋剤から選択され得る。

【0167】

ポリウレタンポリマーの液体前駆体は、好ましくは、10 未満の対応するホモポリマーのガラス転移温度を有する1つ以上の(メタ)アクリレート官能性化合物を含む。このようなモノマーの好ましい例には、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、カプロラクトンアクリレート、イソデシルアクリレート、トリデシルアクリレート、ラウリルメタクリレート、メトキシ-ポリエチレングリコール-モノメタクリレート、ラウリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、及びエトキシ化ノニルアクリレートが挙げられる。特に好ましいのは、2-エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、及びテトラヒドロフルフリルアクリレートである。

【0168】

ウレタンポリマーの液体前駆体は、好ましくは、50 以上の対応するホモポリマーのガラス転移温度を有する1つ以上の(メタ)アクリレート官能性化合物を含む。このようなモノマーの好ましい例には、アクリル酸、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、イソボルニルアクリレート、アクリロイルモルホリン、イソボルニルメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、メチルメタクリレート、及びアクリルアミドが挙げられる。特に好ましいのは、アクリル酸、イソボルニルアクリレート、及びN-ビニルカプロラクタムである。

【0169】

本開示の多層フィルムの層の中に含まれるポリマーの硬化性液体前駆体において好適な

10

20

30

40

50

2つ以上のエチレン性不飽和基を有する化合物の例には、1,6-ヘキサンジオールジアクリレートなどの $C_2 \sim C_{12}$ 炭化水素ジオールジアクリレート、ヘキサンジオールジビニルエーテルなどの $C_4 \sim C_{14}$ 炭化水素ジビニルエーテル、及びトリメチロールプロパントリアクリレートなどの $C_3 \sim C_{12}$ 炭化水素トリオールトリアクリレートが挙げられる。2又はそれより高いアクリレート官能性モノマー、具体的には、2又は3アクリレート官能性モノマーが好ましい。

【0170】

上述の液体前駆体は、本開示を限定することなく例示するためのものである。

【0171】

別の好ましい実施形態において、本開示による光透過性多層フィルムは、多層フィルムの外層のうち的一方がウレタンポリマーを含み、多層フィルムの反対側の外層が、接着剤を、より好ましくは(メタ)アクリレート系感圧接着剤を含む、少なくとも2つの重ね合わされたポリマー層を備える。このような多層フィルムは、上層上に垂直に衝突しかつ多層フィルムを通して透過する $\lambda = 635\text{ nm}$ の波長の平面波面から生じる波面の最大波面収差が、透過される波面の最高最低差値として測定したときに、 $\lambda/6$  ( $\lambda = 635\text{ nm}$ ) 未満である。

【0172】

本開示の多層フィルムを通して透過した後測定される平面波面の最大収差値は、多層フィルムとの相互作用の結果として経験される波面の歪曲を特徴付ける。最大波面収差値が低くなればなるほど、フィルムの光学的品質はより高くなる(例えば、フィルムを通して投影される画像の歪曲がより少なくなる)。

【0173】

重ね合わされたポリマー層はそれぞれ、好ましくは、可視光線に対して少なくとも80%の透過率を有する。ポリマー層の透過率は、それぞれ $300\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有する硬化単一前駆体層に対して、後述の試験の項で指定される試験方法に従って測定される。本開示の多層フィルムで使用される前駆体層は、単一の $300\text{ }\mu\text{m}$ 厚の硬化フィルムとして存在する場合に、より好ましくは、少なくとも90%、特に好ましくは少なくとも95%の透過率を示す。重ね合わされたポリマー層の光透過率に起因する、可視光線に対する多層フィルムの光透過率は、好ましくは、少なくとも80%であり、より好ましくは少なくとも85%であり、特に好ましくは少なくとも90%である。必要に応じて、多層フィルムは、例えば、光透過性ポリマーフィルム又はウェブなどの光透過性固体フィルムを備えてもよい。

【0174】

上側液体前駆体層は、ポリウレタンポリマーによって提供される。上述及び後述で使用されるとき、ポリウレタンポリマーという用語は、イソシアネート官能性モノマーとヒドロキシ官能性モノマーとの反応によって通常形成される、少なくとも1つのウレタン結合を含む硬化ポリマーに関する。本開示においてポリウレタンポリマーという用語は、好ましくは、少なくとも1つのウレタン結合を含む少なくとも1つのエチレン性不飽和化合物を含む液体前駆体の重合によって得ることができる、ポリマーに関する。

【0175】

本開示において、ウレタンポリマーは、好ましくは、少なくとも1つのウレタン結合を含む1つ以上のモノ-及び/又はポリ(メタ)アクリレート官能性オリゴマー化合物と、1つ以上のエチレン性不飽和基を含むがウレタン結合を含まない1つ以上のモノマー化合物と、1つ以上の光開始剤とを含む、液体前駆体の硬化によって得られる。このような好ましいポリウレタンポリマーの液体前駆体は、上記に詳細に説明されている。

【0176】

これらの好ましい多層フィルムのポリウレタン外層の反対側の外層は、上記に開示される対応する感圧接着剤の好ましい液体前駆体を硬化することによって好ましくは得られる、硬化(メタ)アクリレート系感圧接着剤を含むことが好ましい。

【0177】

ウレタンポリマーを含む外層と、接着剤、具体的には(メタ)アクリレート系感圧接着剤層を含む反対側の外層とを備える、本開示の多層フィルムは、好ましい光学的性質、具体的には、後述の試験の項に記載される方法によって評価され得るように、硬化多層フィルムを通るその透過後の平面波面の低い最大収差、高い透過率、低いヘイズ、及び/又は低い色ずれなどを示すことが、本発明者によって見出された。

#### 【0178】

図1には、本発明の方法を実施しているコーティング装置1を示す。コーティング装置1は、2つのコーティングナイフ2、3を含み、これらのナイフは、(底部)剥離ライナーの形態の基材4とはオフセットの位置にあり、ひいては、コーティングナイフ2、3の各底部と基材4との間に基材ギャップを形成する。基材4は、矢印により示す通り、コーティング装置1に対し下流方向5に向かって移動する。コーティングナイフ2、3は、互いに独立して、垂直に、離間させて固定し、かつ垂直方向に移動させて、基材4までのギャップ幅を変更させることができる。コーティングナイフ2、3は、更に、コーティングナイフ2と3の間の横方向距離を調節する目的で、互いに対して横方向に移動させることができる。

10

#### 【0179】

隣接するコーティングナイフ2と3の間の横方向の空間により、コーティングチャンバ6が画定され、これらのチャンバには、大気圧下で液体前駆体IIが供給される。液体前駆体IIは、紫外線硬化後に感圧接着性が発現し、0.25重量%の - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(GLYMO)のオリゴマーを更に含有する。このオリゴマーは、GLYMOの縮合反応により生じたが、一方、このオリゴマーは平均で約6 GLYMOユニットを含有した。

20

#### 【0180】

コーティングチャンバ6の前壁及び後壁は、それぞれ隣接しているコーティングナイフ2、3により画定される。上流のコーティングナイフ2の前側に、第二の液体前駆体Iが回転ビーズ7として提供される。液体前駆体Iは、紫外線硬化後に感圧接着性を発現するアクリル発泡前駆体であり、すなわち、膨張性マイクロスフェアを充填されたアクリル系前駆体である。

#### 【0181】

コーティングチャンバ6において、150  $\mu\text{m}$ の厚さの剥離ライナーの形態の固形フィルム8は、硬化性液体前駆体IIと本質的に同時にコーティングナイフ3の上流側に運ばれる。

30

#### 【0182】

基材4を、コーティング装置1に対し下流方向5に移動させることにより、液体前駆体I、IIが、自己計量式に基材4上に堆積され、ほぼ液体前駆体I、IIの配置で互いに重ね合わされ、前駆体層9、10が形成され、これらは剥離ライナー8により上から覆われる。第一のコーティングナイフ2と基材4の間のギャップは、前駆体層9が約 $1975 \pm 50 \mu\text{m}$ の厚さを有するようにされる。コーティングナイフ2と3の間のオフセットは、前駆体層10が約 $85 \pm 10 \mu\text{m}$ の厚さを得るように調整される。

#### 【0183】

次に、多層フィルムを紫外線硬化ステーションにて硬化させて、1つの接着面がガラス表面の接着に最適化され、一方、反対側の面が金属表面又は粉末コーティングされた金属表面に対する良好な接着を示し、中空のマイクロスフェアで充填されている、二層化両面感圧接着テープを得る。図2は、このような硬化済みPSAフィルムの走査型電子顕微鏡断面写真を示す。上側の矢印は、GLYMOオリゴマーを含有するアクリレート感圧接着表面薄層11の表面を示し、一方、下側の矢印は、表面薄層11とアクリレート感圧接着発泡体層12の間の境界面を示す。

40

#### 【0184】

図3は、アクリル系感圧接着表面薄層11中にGLYMOオリゴマーを有する本発明の二層化両面感圧接着フィルムと、目下のところソーラーパネルの裏面のガラス基材14と

50



、を含む本発明のアセンブリ 13 を示す。アクリル系感圧接着発泡体層 12 は、スチールのような金属基材 15 に接着される。

【0185】

事項 1 は、ガラス基材接着用の第一の感圧接着層と、少なくとも第二の反対側の層と、を有する、多層感圧接着 (PSA) フィルムに関し、第一の感圧接着層は、硬化性エチレン性不飽和基を有するモノマー又は部分的に予備重合されたモノマーを含む前駆体の重合反応生成物であり、一方、この前駆体は少なくとも 2 個の Si 原子、特に 2 ~ 10 個の Si 原子を有する有機官能性シランオリゴマーを更に含み、

硬化性エチレン性不飽和基を有するモノマーは、Zerewitinow 法により活性な H 原子を有するカップリング基を更に有し、かつ有機官能性シランオリゴマーは、硬化性エチレン性不飽和基を有するモノマーのカップリング基に対して反応性であるカップリング基を少なくとも 1 個有し、

又は、

有機官能性シランオリゴマーは、Zerewitinow 法により活性な H 原子を有するカップリング基を少なくとも 1 個有し、硬化性エチレン性不飽和基を有するモノマーは、有機官能性シランオリゴマーのカップリング基に対して反応性であるカップリング基を更に有し、

但し、硬化性エチレン性不飽和基を有するモノマーが -OH となるよう選択される Zerewitinow 法により活性な H 原子を有するカップリング基を更に有する場合には、硬化性エチレン基を有するモノマーのカップリング基に対して反応性である有機官能性シランオリゴマーのカップリング基が、アミノ基となるよう選択できないことを条件とする。

【0186】

事項 2 は、Zerewitinow 法により活性な H 原子を有するカップリング基が、C-H 酸性有機基、-OH、-SH、-COOH、-NH<sub>2</sub> 又は -NHR から選択され、R は有機残基である、事項 1 に記載の PSA フィルムである。

【0187】

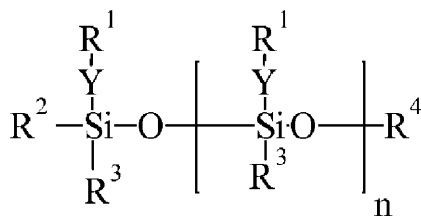
事項 3 は、Zerewitinow 法により活性な H 原子を有するカップリング基に対して反応性であるカップリング基が、エポキシ基、-NCO、-SCO 又はアジリジン基から選択される、事項 1 又は 2 に記載の PSA フィルムである。

【0188】

事項 4 は、シランが一般式 (I) :

【0189】

【化 8】



式 (I)

を有し、

式中、

R<sup>1</sup> は、少なくとも 1 個のカップリング基を有する有機残基であり、

R<sup>2</sup> は、置換若しくは無置換のアルキル、アルコキシ又はアルケニル基 [例えば、メチル、エチル、メトキシ又はエトキシ基]、H 又は OH であり、

R<sup>3</sup> は、ヒドロキシ、置換若しくは無置換のアルキル、アルコキシ又はアルケニル基、特にメチル、エチル、メトキシ又はエトキシ基であり、

$R^4$  は、置換若しくは無置換のアルキル又はアルケニル基〔例えば、メチル又はエチル基〕又はHであり、

Y は、飽和若しくは不飽和の、置換若しくは無置換の、炭化水素 - ジ - ラジカルであり、

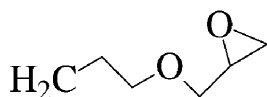
n は 1 以上の整数であり、特に 1 ~ 9、特に 2 ~ 7、更に好ましくは 3 ~ 6 である、事項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の P S A フィルムである。

【 0 1 9 0 】

事項 5 は、 $R^1$  がカップリング基としてエポキシ基、ヒドロキシル基、一級若しくは二級アミノ基又はアジリジン基を含み、 $R^2$  は特に水素原子であり、並びに / あるいは Y -  $R^1$  は特に式 ( I I ) のラジカルにより表される、事項 4 に記載の P S A フィルム：

【 0 1 9 1 】

【化 9】



式 ( I I )

【 0 1 9 2 】

事項 6 は、硬化性エチレン性不飽和基と、Z e r e w i t i n o w 法により活性な H 原子を有するカップリング基と、を有するモノマーがアクリル酸及び / 又はメタクリル酸から選択される、事項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の P S A フィルムである。

【 0 1 9 3 】

事項 7 は、第一の感圧接着剤が 0 . 0 5 ~ 2 重量 % の有機官能性シランオリゴマーを含有する、事項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の P S A フィルムである。

【 0 1 9 4 】

事項 8 は、第一の感圧接着層の前駆体がアクリルモノマー又は部分予備重合アクリルモノマーを含む、事項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の P S A フィルムである。

【 0 1 9 5 】

事項 9 は、シランを含有する第一の感圧接着層が、充填剤粒子、ミクロスフェア、消耗性ミクロスフェア、特にペンタン充填消耗性ミクロスフェアの形状の空洞、又はガス状空洞又はガラスバブルを実質的に含まない、事項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の P S A フィルムである。

【 0 1 9 6 】

事項 1 0 は、第二の反対側の層が、充填剤粒子、ミクロスフェア、消耗性ミクロスフェア、特にペンタン充填消耗性ミクロスフェアの形状の空洞、又はガス状空洞、ガラスバブル又はこれらの組み合わせを含有する、事項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の P S A フィルムである。

【 0 1 9 7 】

事項 1 1 は、第二の反対側の層が感圧接着層である、事項 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載の P S A フィルムである。

【 0 1 9 8 】

事項 1 2 は、少なくとも 1 つの感圧接着層の前駆体、特に第一の感圧接着層の前駆体、が、少なくとも 1 個のアミド基を有するアクリルモノマー、特に N - ビニルカプロラクタム、N - ビニルピロリドン、アクリルオキシホルモリン、N - イソプロピルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド又はこれらの混合物、を含有する、事項 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の P S A フィルムである。

【 0 1 9 9 】

事項 1 3 は、少なくとも 1 個のアミド基を有するアクリルモノマーを含む少なくとも 1 つの感圧接着層の前駆体が 0 . 1 ~ 8 重量 %、特に 0 . 1 ~ 6 重量 %、好ましくは 0 . 1 ~ 4 重量 %、又は更には 0 . 1 ~ 2 重量 % の極性の強いアクリレートを含有し、極性の強

10

20

30

40

50

いアクリレートは特に、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、ヒドロキシアルキルアクリレート、アクリルアミド及び置換アクリルアミド又はこれらの混合物を含む群から選択される。事項 12 に記載の P S A フィルムである。

【 0 2 0 0 】

事項 14 は、第一の感圧接着層と第二の反対側の層の間に少なくとも 1 つの中間層が存在し、この中間層が特に充填剤粒子、ミクロスフェア、消耗性ミクロスフェア、特にペンタン充填消耗性ミクロスフェアの形状の空洞、又はガス状空洞、ガラスバブル又はこれらの組み合わせを含有する、事項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の P S A フィルムである。

【 0 2 0 1 】

事項 15 は、感圧性を有し、少なくとも 2 つの重ね合わされたポリマー層を含む多層フィルムを形成する連続自己計量式 ( s e l f - m e t e r e d ) プロセスであり、このプロセスは、

( i ) 基材 ( 4 ) を供給する工程と、

( i i ) 基材 ( 4 ) の表面に垂直なギャップを形成するように、上記基材 ( 4 ) から、互いに独立してオフセットされる、2 つ以上のコーティングナイフ ( 2、3 ) を供給する工程と、

( i i i ) 基材 ( 4 ) をコーティングナイフ ( 2、3 ) に対して下流方向 ( 5 ) に移動させる工程と、

( i v ) ポリマーの硬化性液体前駆体をコーティングナイフ ( 2、3 ) の上流側に供給し、これにより、対応するギャップを通して基材 ( 4 ) 上に重ね合わされた層 ( 9、10 ) として 2 つ以上の前駆体をコーティングする工程であって、前駆体はモノマー又は部分的に予備重合されたモノマーを含み、モノマーは硬化性エチレン性不飽和基を有し、一方、前駆体は少なくとも 2 個の S i 原子、特に 2 ~ 10 個の S i 原子を有する有機官能性シランオリゴマーを更に含み、

硬化性エチレン性不飽和基を有するモノマーは、Z e r e w i t i n o w 法により活性な H 原子を有するカップリング基を更に有し、かつ有機官能性シランオリゴマーは、硬化性エチレン性不飽和基を有するモノマーのカップリング基に対して反応性であるカップリング基を少なくとも 1 個有し、

又は、

有機官能性シランオリゴマーは、Z e r e w i t i n o w 法により活性な H 原子を有するカップリング基を少なくとも 1 個有し、硬化性エチレン性不飽和基を有するモノマーは、有機官能性シランオリゴマーのカップリング基に対して反応性であるカップリング基を更に有し、

但し、硬化性エチレン性不飽和基を有するモノマーが - O H となるよう選択される Z e r e w i t i n o w 法により活性な H 原子を有するカップリング基を更に有する場合には、硬化性エチレン基を有するモノマーのカップリング基に対して反応性である有機官能性シランオリゴマーのカップリング基が、アミノ基となるよう選択できないことを条件とする、工程と、

( v ) 任意選択で、1 つ以上の固形フィルム ( 8 ) を供給し、これらを隣接する下側のポリマー層の形成と本質的に同時に適用する工程と、

( v i ) それで得られた多層フィルムの前駆体を硬化させる工程と、を含み、

硬化性液体前駆体の下層は、それぞれ、硬化性液体前駆体の隣接する上層又はフィルムにより被覆され、

一方、

上記前駆体の少なくとも 1 つは、特にシランオリゴマーを含む前駆体は、硬化工程 ( v i ) 後に感圧性を有する。

【 0 2 0 2 】

事項 16 は、前駆体層が、コーティング装置 ( 1 ) の後壁を通過した後、熱硬化される、及び / 又は化学放射線への曝露により硬化される、事項 15 に記載のプロセスである。

【 0 2 0 3 】

10

20

30

40

50

事項 17 は、事項 15 又は 16 に記載のプロセスにより得ることができる多層感圧接着フィルムである。

【0204】

事項 18 は、 $300 \text{ mJ/m}^2$  以上の表面エネルギーを有する基材（特にガラス基材）と、事項 1～14 のいずれか又は 17 に記載の P S A フィルムと、を含むアセンブリであり、多層 P S A フィルムは、その第一の感圧接着層で基材表面に取り付けられる。

【0205】

事項 19 は、特に金属表面に対してガラス基材を接着するための、構造的ガラス取り付け用途における事項 1～18 のいずれか一項に記載の多層感圧接着フィルムの使用であり、金属表面は好ましくはアルミニウム、スチール、ステンレススチール、P V C、複合材、繊維強化材、及びこれらの任意の組み合わせ又は混合物からなる群から選択される材料を含む金属フレームである。

10

【0206】

事項 20 は、好ましくは自動車用冷却缶及び車窓レースプロファイルの群から選択されるプラスチック基材に対してガラス基材を接着するための事項 1～19 のいずれか一項に記載の多層感圧接着フィルムの使用。

【0207】

使用する試験方法

ブルックフィールド (Brookfield) 粘度

液体前駆体の粘度は、D I N E N I S O 2555:1999 に従って、Brookfield Engineering Laboratories, Inc. から市販されている Brookfield Digital Viscosimeter DV-II を使用して、25 で測定された。

20

【0208】

試験サンプル：

フロートガラス空気側 (Rocholl GmbH)、 $150 \times 50 \times 3 \text{ mm}$ 。

【0209】

ガラス洗浄：

- 1) イソプロピルアルコール：蒸留水 (1:1) の混合物で 2 回洗浄する。
- 2) ティッシュで吸い取る。

30

【0210】

$300 \text{ mm/分}$  での  $90^\circ$  剥離試験 (試験方法 T M - 1637 に従う)

試験サンプルから幅  $12.7 \text{ mm}$  及び長さ  $120 \text{ mm}$  超の試料を切り出す。各ストリップからライナーを取り外し、軽く指圧してストリップをガラスプレート上に持ってくる。標準的な F I N A T 試験ローラー ( $6.8 \text{ kg}$ ) を各方向に毎秒約  $10 \text{ mm}$  の速度で通過させて、接着剤の塊と表面との間を密着させた。ストリップを試験プレートに適用した後、試験前に 72 時間にわたってそのままにしておく。試験プレートとストリップを水平の支持体に固定する。機械を 1 分当たり  $300 \text{ mm}$  のつめ分離率に設定する。試験結果を  $10 \text{ mm}$  ニュートン単位毎で表す。引用された剥離値は、3 回の  $90^\circ$  剥離測定値の平均である。

40

【0211】

老化試験：

- 1) 剥離試験プレートを 38 及び相対湿度 98% にて保存する。
- 2) 剥離試験プレートを 85 及び相対湿度 85% にて 500 及び 1000 時間にわたって保存する。

【0212】

テープの保存条件：

- 1) 通常の気候条件 ( $23 \pm 2$ 、相対湿度  $50\% \pm 5\%$ ) 下で 3 及び 6 カ月にわたって保存する。
- 2) 水分との接触を避けるために、シリカバッグを含有するアルミニウム / P E T バッ

50

グの中に収縮包装する。室温にて3及び6時間にわたって保存する。

3) テープストリップをデシケーター内にて保存する。23にて92%まで湿度を上昇させるために、炭酸ナトリウム飽和溶液をデシケーター内に配置する。これらの条件下で、加速老化をシミュレートすることができる。

#### 【0213】

使用される材料のリスト

2 - エチルヘキシルアクリレート (2-EHA) は、2 - エチルヘキシルアルコールとアクリル酸のエステルであり、BASF AG (ドイツ) から入手した。

アクリル酸 (AA)、3M (Hilden, ドイツ) から入手。

1, 6 - ヘキサンジオールジアクリレート (HDDA) は、3M (Hilden, ドイツ) から入手した速硬化性ジアクリレートモノマーである。

N - ビニルカプロラクタム (NVC)、BASF AG (ドイツ) から市販されている：側鎖内にアミド基を有する一官能性アクリルモノマー。

THF - アクリレート (2839) (THF-A)、Agisyn (日本) から市販されている：-12のTgを有する一官能性アクリルモノマー。

イソボルニルアクリレート (IBOA)、Sartomer (フランス) からSR506Dとして市販されている。

OMNIRAD BDK、iGm resins (Waalwijk オランダ) から市販されている：2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン (紫外線反応開始剤)

COATOSIL MP200、Momentive (米国) から市販されている：-グリシドキシプロピルトリメトキシシランをベースにしたエポキシ - シランオリゴマー

SILQUEST A187、Momentive (米国) から市販されている：-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン。

AEROSOL R972、Evonik (ドイツ) から市販されている：ヒュームドシリカ。

ガラスバブルK15 (GBK15)、3M (ドイツ) から入手可能。

GT6008、アクリル発泡体テープ、3M (ドイツ) から入手可能。

構造的ガラス取り付けテープG23F、3M (ドイツ) から市販されている。

3Mシランガラスプライマー、3M (ドイツ) から市販されている。

#### 【0214】

表面薄層のための液体前駆体の調製：

表面薄層LPS1 ~ LPS3のそれぞれについて、0.04pphのOmniRad BDKを入れた容器の中に90重量%の2-EHAと10重量%のアクリル酸を加えることにより、前駆体シロップを調製する。この混合液は、窒素に富む雰囲気下、プロペラ攪拌器 (300U/分) で連続攪拌しながら紫外線により、部分重合させ、この反応は、攪拌モーメントが70単位の値に達した時点で停止させる (25で4200mPa.sのブルックフィールド粘度)。硬化に続いて、架橋剤として0.1pphの1, 6 - ヘキサンジオールジアクリレート (HDDA)、及び光開始剤として0.16pphのOmniRad BDK、及びLPS1の場合には0.25重量%のSilquest A187を加え、得られた混合物を30分にわたって十分に攪拌する。LPS2については、0.2重量%のSilquest A187の代わりに、0.25重量%のCoatOSil MP200を加える。液体前駆体LPS3は、シランを全く含有しない。

#### 【0215】

発泡体層のための液体前駆体の調製：

液体前駆体LPF1及びLPF2をベースとした単一層発泡体構成 (自己粘着性) のそれぞれについて、0.004pphのOmniRad BDKを入れた容器の中に90重量%の2-EHAと10重量%のアクリル酸を加えることにより、前駆体シロップを

調製する。この混合液は、窒素に富む雰囲気下、プロペラ攪拌器（300U/分）で連続攪拌しながら紫外線により、部分重合させ、この反応は、攪拌モーメントが70単位の値に達した時点で停止させる（25 で4200mPa・sのブルックフィールド粘度）。硬化に続いて、0.25重量%のSilquest A 187、架橋剤として0.1pphの1,6-ヘキサンジオールジアクリレート（HDDA）、光開始剤として0.16pphのOmnirad BDK、4pphのガラスバブルK15、及び4pphのAerosil 972を加え、得られた混合液を更に30分にわたって十分に攪拌して、発泡体を得る。

#### 【0216】

更に、0.04pphのOmnirad BDKを入れた容器の中に98.5重量%の2-EHAと1.5重量%のアクリル酸を加えることにより、液体前駆体LPF 3、LPF 4及びLPF 5をベースとした単一層発泡体構成（自己粘着性）を調製する。この混合液は、窒素に富む雰囲気下、プロペラ攪拌器（300U/分）で連続攪拌しながら紫外線により、部分重合させ、この反応は、攪拌モーメントが70単位の値に達した時点で停止させる（25 で4200mPa・sのブルックフィールド粘度）。硬化に続いて、11.11重量%のIBOA（LPF 3）又はNVC（LPF 4）又はTHF-アクリレート（LPF 5）のいずれか、0.25重量%のCoat-O-Sil MP 200、0.1pphの1,6-ヘキサンジオールジアクリレート（HDDA）、0.16pphのOmnirad BDK、4pphのガラスバブルK15及び4pphのAerosil 972を加え、得られた混合物を30分にわたって十分に攪拌して、発泡体を得る。単一層発泡体構成及びそれらの組成物の概要を以下の表1に示す。

#### 【0217】

#### 【表1】

表1

サンプル	LPF 1	LPF 2	LPF 3	LPF 4	LPF 5
2-EHA	90.00	90.00	98.50	98.50	98.50
AA	10.00	10.00	1.50	1.50	1.50
Omnirad BDK(pph)	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
Aerosil R 972(pph)	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
GBK 15(pph)	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
IBOA			11.11		
NVC				11.11	
THF-アクリレート					11.11
Silquest A 187	0.25				
Coat-O-Sil MP 200		0.25	0.25	0.25	0.25
HDDA(pph)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
Omnirad BDK(pph)	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16

#### 【0218】

0.04pphのOmnirad BDKを入れた容器の中に、90重量%の2-EHAと10重量%のアクリル酸を加えることにより、別の液体発泡体前駆体LPF 6を調製する。この混合液は、窒素に富む雰囲気下、プロペラ攪拌器（300U/分）で連続攪拌しながら紫外線により、部分重合させ、この反応は、攪拌モーメントが70単位の値に達した時点で停止させる（25 で4200mPa・sのブルックフィールド粘度）。硬化に続いて、架橋剤として0.1pphの1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、光

開始剤として 0.16 pph の Omirad BDK、3 pph の Aerosil R 972 及び 6 pph のガラスバブル K 15 を加え、得られた混合液を更に 30 分にわたって十分に攪拌して、発泡体を得る。

#### 【0219】

液体前駆体 LPF 6 は、LPS 1、LPS 2 又は LPS 3 のいずれかの表面薄層と組み合わせて、標準発泡体コアとして二重層発泡体構成において使用される。ウェット・イン・ウェットプロセスを用いて、コーティングを行う。以下の表 2 では、LPF 6 を含有するサンプルの比較を重量部単位で比較している。

#### 【0220】

#### 【表 2】

表 2

サンプル	二重層表面薄層			二重層コア
	LPS 1	LPS 2	LPS 3	LPF 6
2-EHA	90.00	90.00	90.00	90.00
AA	10.00	10.00	10.00	10.00
Omirad BDK I	0.04	0.04	0.04	0.04
Aerosil R 972				3.00
GB K 15				6.00
Siquest A 187	0.25			
Coat-O-Sil MP 200		0.25		
HDDA	0.10	0.10	0.113	0.113
Omirad BDK II	0.16	0.16	0.204	0.204

#### 【0221】

コーティング：

前述のように、また図 1 に概略的に示されているように、2つのコーティングステーション I 及び II を備えるコーティング装置を使用する。75  $\mu$ m の溶媒を含まないシリコン処理済み PET ライナー（幅 160 mm）上に PSA をコーティングする。下記に列挙されている実験のために、ラボ用コーターのライン速度を 0.71 mm/分に設定する。テープ厚さは 2 mm である。

#### 【0222】

以下の強化プロファイルを紫外線硬化に使用する。上部及び底部から累積的に照射された総放射線強度、並びに 2つのコーティングゾーンのそれぞれの長さは、以下の通りである。

#### 【0223】

#### 【表 3】

	ゾーン1 (長さ200cm)	ゾーン2 (長さ100cm)
総強度 [mW/cm <sup>2</sup> ]	2.07	4.27

#### 【0224】

比較試験のために、構造的ガラス取り付け用途のための二重層表面薄層 / コア積層型アクリル系発泡体テープ（厚さ 2.3 mm）であるテープ G 23 F を 3 M シランガラスプライマーと組み合わせて使用する。

#### 【0225】

実施例及び試験結果：

以下の表 3 は、試験に使用される実施例を示す。E x . 1、E x . 2 及び E x . 8 は二重層発泡体構成であり、E x . 3 ~ E x . 7 は単一層発泡体構成（自己粘着性）を表す。

【 0 2 2 6 】

【表 4】

表 3

実施例番号	使用するLPF	使用するLPS	構成のタイプ
Ex. 1	6	1	二重層（表面薄層／コア）
Ex. 2	6	2	二重層（表面薄層／コア）
Ex. 3	1	—	単一層（自己粘着性）
Ex. 4	2	—	単一層（自己粘着性）
Ex. 5	3	—	単一層（自己粘着性）
Ex. 6	4	—	単一層（自己粘着性）
Ex. 7	5	—	一層（自己粘着性）
Ex. 8	6	3	二重層（表面薄層／コア）

10

【 0 2 2 7 】

以下の表 4 は、様々な保存持続時間での 2 3 及び相対湿度 5 0 % での保存後、並びに、ガラス基材に対する適用及び 7 2 時間の滞留時間の後のガラス上での 9 0 ° 剥離試験の結果を示す。E x . 1 及び E x . 2 の二重層表面薄層／コア構成は、2 3 及び相対湿度 5 0 % にて 6 カ月の保存期間にわたって、優れた接着力を示す。

20

【 0 2 2 8 】

【表 5】

表 4

サンプル:	0ヶ月	3ヶ月	6ヶ月
Ex. 1	80N/cm	76N/cm	81N/cm
Ex. 2	78N/cm	80N/cm	82N/cm
Ex. 3	56N/cm	42N/cm	31N/cm
Ex. 4	65N/cm	41N/cm	32N/cm

30

【 0 2 2 9 】

以下の表 5 において、2 3 及び乾燥収縮包装での保存後のガラス上での 9 0 ° 剥離試験をガラス基材に対する適用及び 7 2 時間の滞留時間の後について要約する。

【 0 2 3 0 】

【表 6】

表 5

サンプル:	0ヶ月	3ヶ月	6ヶ月
Ex. 1	80N/cm	70N/cm	38N/cm
Ex. 2	78N/cm	69N/cm	68N/cm
Ex. 3	57N/cm	38N/cm	38N/cm
Ex. 4	64N/cm	41N/cm	39N/cm

40

【 0 2 3 1 】

接着性表面薄層中にシランオリゴマーを有する E x . 2 の二重層表皮薄層／コア構成は、ドライバックされた場合に 6 時間の保存期間にわたって優れた接着力を示す。

【 0 2 3 2 】

図 4 では、ガラス上での 7 2 時間の滞留時間後、並びに、8 5 及び相対湿度 8 5 % で

50



の500時間及び1000時間にわたっての老化後の90°剥離値を示す。これらの結果は、3Mシランガラスプライマーと組み合わせて使用される比較テープG23Fと比較して、本発明の二重層表面薄層/コアテープのEx. 2の優れた接着力を示す。

#### 【0233】

これらの実施例は、感圧接着層中にシランオリゴマーを有する本発明のPSA多層フィルムが、非シランオリゴマーを含むPSAテープと比較して、高い保存安定性を示すことを明らかにする。更に、湿度からの影響が少ないことからガラス基材に対する接着強度もまた優れており、このことにより、本発明のテープは特に屋外の用途に対してより耐久性を有する。

#### 【0234】

それぞれEx. 3～Ex. 7として示されるLPF 1～LPF 5をベースにした単一層発泡体構成の試験値を要約する結果を、図5～図7に示す。これらの単一層発泡体構成間の主要な違いは、選択されたシランだけではなく、選択されたモノマー（NVC、IBOA又はTHFのいずれかである）の違いでもある。この試験結果は、シランオリゴマーを含有する本発明のテープがより優れた剥離接着及びより長い保存寿命を示すことを再び明らかにする。実施例6から分かるように、これらのポジティブな効果は、PSA配合物に対してN-ビニルカプロラクタムを加えること及びそれと同時にアクリル酸（AA）を減らすことにより、更に増強することができる。

#### 【0235】

以下の表6は、Ex. 2に対するEx. 8の90°剥離試験結果を示し、これらはどちらも二重層表面薄層/コア構成であるがEx. 8表面薄層がシランオリゴマーを含有しないという事実のみ異なる。90°剥離試験は、23 ± 2 °での72時間の滞留時間後、並びに、以下の老化サイクル（40 °にて4時間、90 °にて4時間、38 °にて16時間/相対湿度98%を14日間にわたって実行）後に測定される。比較例として、アクリル系発泡体テープGT 6008、並びに、3Mシランガラスプライマーと組み合わせたテープGT 6008を使用する。

#### 【0236】

##### 【表7】

表6

実施例番号	室温での72時間の滞留時間(N/cm)	14日間の老化サイクル
Ex. 2	53, 62	56, 23
Ex. 8	53, 57	40, 97
GT 6008(比較)	24, 80	19, 71
シランプライマーを有するGT 6008	42, 14	37, 20

#### 【0237】

湿った条件（40 °にて4時間、90 °にて4時間、38 °にて16時間/相対湿度98%）下で2週間エージングさせた後、Ex. 2の二重層表面薄層/コア構成では、Ex. 8の二重層表面薄層/コア構成と比較して、ガラス表面に対する接着が増大することを理解することができる。理論に束縛されるものではないが、このような改善はシランの加水分解及びガラス表面との縮合に起因すると考えられている。更に、比較のテープGT 6008が、シランプライマーと組み合わせられる場合でも、Ex. 2の二重層表面薄層/コア構成の90°剥離値に達しないことを理解することができる。

#### 【0238】

## 【表 8】

## 参照番号一覧

1	コーティング装置	
2	コーティングナイフ	
3	コーティングナイフ	
4	基材	
5	下流方向	
6	コーティングチャンバ	10
7	回転ビーズ	
8	剥離ライナー	
9	前駆体層	
10	前駆体層	
11	表面薄層	
12	発泡体層	
13	アセンブリ	20
14	ガラス基材	
15	金属基材	
I～II	最上流コーティングステーションとしての回転ビーズ（存在する場合）から開始し、以下のコーティングチャンバが下流方向に番号付けられた、コーティングステーションの連続した番号付け	

【図 1】

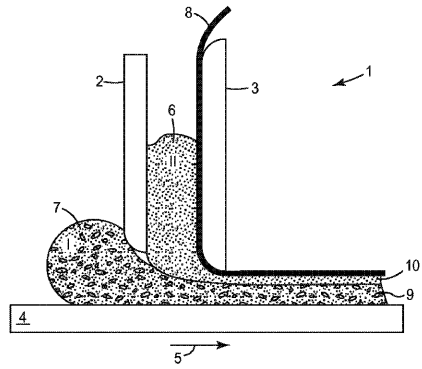


FIG. 1

【図 2】

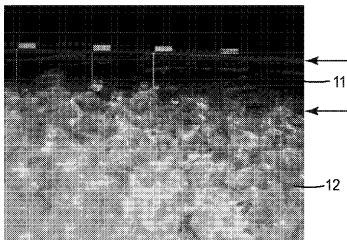


FIG. 2

【図 3】

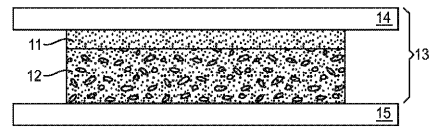


FIG. 3

【図 4】

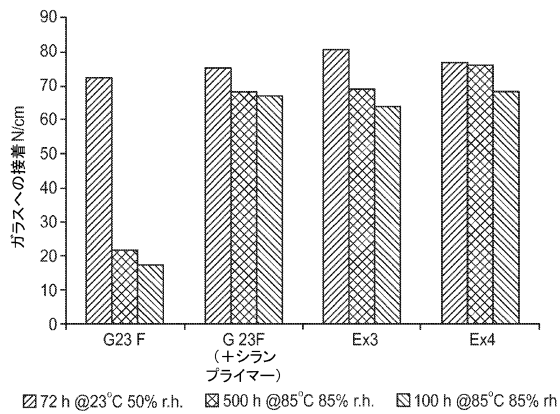


FIG. 4

【図 5】

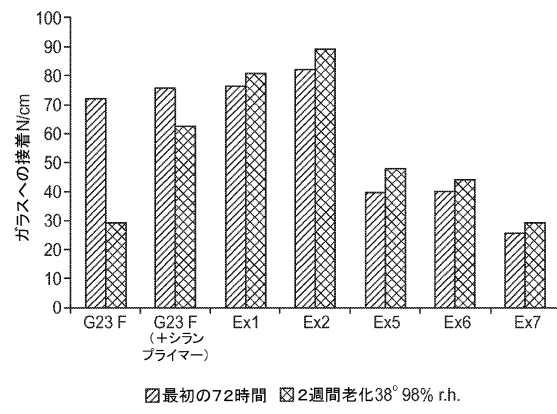


FIG. 5

【図 6】

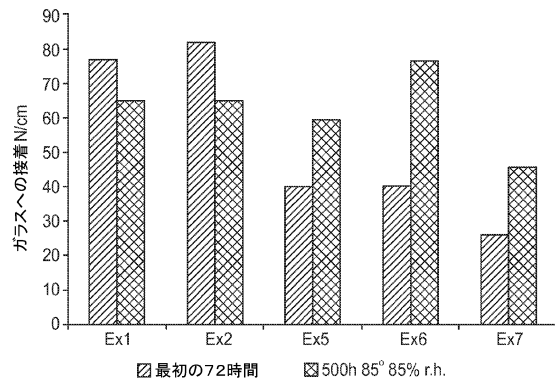


FIG. 6

【図 7】

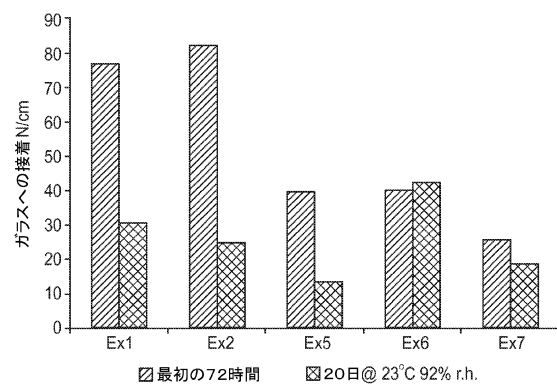


FIG. 7

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 9 J 183/04	(2006.01)	C 0 9 J 183/04	
C 0 9 J 183/06	(2006.01)	C 0 9 J 183/06	
C 0 9 J 183/08	(2006.01)	C 0 9 J 183/08	
B 0 5 D 7/24	(2006.01)	B 0 5 D 7/24	3 0 1 P
B 3 2 B 17/04	(2006.01)	B 3 2 B 17/04	Z
B 3 2 B 27/30	(2006.01)	B 3 2 B 27/30	A
B 0 5 D 7/00	(2006.01)	B 0 5 D 7/00	E
C 0 3 C 27/04	(2006.01)	C 0 3 C 27/04	D

- (72)発明者 ゲーブ, シーグフリード アール.  
ドイツ, 4 1 4 5 3 ノイス, カール - シュルツ - シュトラーセ 1
- (72)発明者 メシエルミヒ, シルケ ディー.  
ドイツ, 4 1 4 5 3 ノイス, カール - シュルツ - シュトラーセ 1
- (72)発明者 トレーサー, ステフェン  
ドイツ, 6 4 2 9 1 ダムルシュタット, ゲルハルト - ハウプトマンシュトラーセ 2 8
- (72)発明者 トーレ, クラウディア  
ドイツ, 4 1 4 5 3 ノイス, カール - シュルツ - シュトラーセ 1
- (72)発明者 フォースター, ジャン ディー.  
ドイツ, 4 1 4 5 3 ノイス, カール - シュルツ - シュトラーセ 1

審査官 磯貝 香苗

(56)参考文献 特表平08 - 507563 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0