

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7321245号

(P7321245)

(45)発行日 令和5年8月4日(2023.8.4)

(24)登録日 令和5年7月27日(2023.7.27)

(51)国際特許分類

F I

B 3 2 B 15/08 (2006.01)

B 3 2 B

15/08

H

B 3 2 B 7/023(2019.01)

B 3 2 B

7/023

B 3 2 B 7/022(2019.01)

B 3 2 B

7/022

B 3 2 B

15/08

D

請求項の数 4 (全18頁)

(21)出願番号 特願2021-502470(P2021-502470)

(86)(22)出願日 令和1年7月15日(2019.7.15)

(65)公表番号 特表2021-530379(P2021-530379
A)

(43)公表日 令和3年11月11日(2021.11.11)

(86)国際出願番号 PCT/IB2019/056033

(87)国際公開番号 WO2020/016753

(87)国際公開日 令和2年1月23日(2020.1.23)

審査請求日 令和4年7月13日(2022.7.13)

(31)優先権主張番号 62/699,337

(32)優先日 平成30年7月17日(2018.7.17)

(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73)特許権者 505005049

スリーエム イノベイティブ プロパティ
ズ カンパニー

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3

3-3 4 2 7, セント ポール, ポスト

オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリー

エム センター

(74)代理人 100130339

弁理士 藤井 憲

(74)代理人 100110803

弁理士 赤澤 太朗

(74)代理人 100135909

弁理士 野村 和歌子

(74)代理人 100133042

弁理士 佃 誠玄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 適合性のあるカラーシフトラミネート

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

伸縮性反射カラーシフトフィルムであって、

伸縮性透明ポリマー層と、

半透過性金属層と、

透明スペーサ層と、

反射金属層と、

接着剤層と、

伸縮性ベースフィルム層と、をこの順で含み、

前記半透過性金属層が、スズ、アルミニウム、又はインジウムのうちの少なくとも1つ
を含み、前記反射金属層が、スズ、アルミニウム、又はインジウムのうちの少なくとも1つを含
み、全反射率試験によれば、フィルム本体が25%伸張されたとき、伸張時ピーク全反射率
が、前記フィルム本体が未伸張である場合のピーク全反射率の80%である、伸縮性反射
カラーシフトフィルム。

【請求項2】

前記透明スペーサ層が、有機材料を含む、請求項1に記載のカラーシフトフィルム。

【請求項3】

伸縮性反射カラーシフトフィルムであって、

10

20

伸縮性透明ポリマー層と、
半透過性金属層と、
透明スペーサ層と、
反射金属層と、
接着剤層と、
伸縮性ベースフィルム層と、をこの順で含み、
前記半透過性金属層が、スズ、アルミニウム、又はインジウムのうちの少なくとも1つを含み、

前記反射金属層が、スズ、アルミニウム、又はインジウムのうちの少なくとも1つを含み、

フィルム本体が25%伸張されたとき、ピーク鏡面反射率が、法線角度で少なくとも30%である、伸縮性反射カラーシフトフィルム。

【請求項4】

前記透明スペーサ層が、有機材料を含む、請求項3に記載のカラーシフトフィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、反射性であり、色特徴を有する伸縮性フィルムに関する。より具体的には、本開示は、カラーシフト伸縮性反射フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

有色フィルム及びグラフィックフィルムは、個人用又は商業用車両、建造物、並びに他の内装面及び外装面の表面を包むことを含む、多種多様な用途に使用される。車両に適用される場合、グラフィックフィルムは、車両の再塗装に対する費用効率の高い代替物を提供することができる。加えて、グラフィックフィルムは通常は除去可能であり、これにより、塗料と比較してより一時的な色の変更が可能になる。

【0003】

金属化フィルムは、グラフィックフィルムの広く使用されているカテゴリーである。金属化フィルムは、特に、従来のクロムめっきよりも単純かつより費用効果の高い、装飾的な外観又は鏡面反射を提供することができる。しかしながら、三次元表面の形状に合わせて伸張し、視覚的均一性及び反射性を有し、深いチャネル又は鋭い半径 (sharp radii) の周囲に適用されたときに所定位置に留まるような、適合性のある金属化反射フィルムを製造することは、非常に困難である。更にもっと、反射率及び適合性と組み合わせると色及びカラーシフト特性を提供し得ることが困難である。カラーシフト特性は、観察者の視野角に応じて、フィルムの2つ以上の色の外観を作り出す。フィルムの同じ領域は、第1の角度から見たときに第1の色であるように見え、第2の角度から見たときに第2の色であるように見えることが可能である。

【0004】

改善された伸縮性反射カラーシフトフィルムを作り出す見込みがまだある。

【発明の概要】

【0005】

本発明は、反射性又は金属化されたカラーシフトフィルムに関連するいくつかの利点を提供し、いくつかの問題を解決する。例えば、金属化反射カラーシフトフィルムを熱を伴って又は伴わずに伸張することにより、ヘイズ及び真珠光沢が生じる可能性がある。これは、金属自体のひび割れ若しくはディスオリエンテーション (disorientation)、又はフィルム内での保護バリア層のひび割れから生じる可能性がある。いくつかの金属化反射カラーシフトフィルムは、ヘイズを引き起こす伸張又はひび割れを抑制するためにPETのような剛性層を有するが、これらのタイプのフィルムを三次元表面にも適用することは困難である。これらはまた、適用後に複雑な表面から持ち上げられる又は引き離される傾向も有し得る。カラーシフト反射フィルムは典型的には金属を含有するため、腐食によって

10

20

30

40

50

もフィルムの劣化が生じる可能性がある。このことはフィルムが水分に曝されるときに特に当てはまるが、これは車両に適用されるフィルムに典型的である。

【0006】

本開示は、本明細書で論じられる課題の観点からいくつかの利点を提供する。例えば、本開示は、高レベルの全反射率を維持しながら伸張することができるカラーシフト反射フィルムを提供する。

【0007】

一例では、本開示は、伸縮性透明ポリマー層と、半透過性金属層と、透明スペーサ層と、反射金属層と、接着剤層と、伸縮性ベースフィルム層と、を含む、伸縮性反射カラーシフトフィルムを含む。全反射率試験によれば、フィルム本体が25%伸張されたとき、伸張時ピーク全反射率は、フィルム本体が未伸張である場合のピーク全反射率の80%である。

10

【0008】

別の例では、本開示は、伸縮性透明ポリマー層と、半透過性金属層と、透明スペーサ層と、反射金属層と、接着剤層と、伸縮性ベースフィルム層と、を含む、伸縮性反射カラーシフトフィルムを含む。フィルム本体が25%伸張されたとき、ピーク鏡面反射率は、法線角度で少なくとも30%である。

【0009】

場合によっては、本開示は、第2の透明スペーサ層と、第2の半透過性金属層とを更に含む。

20

【0010】

場合によっては、透明スペーサ層は、有機材料を含む。

【0011】

場合によっては、接着剤層は、非反応性接着剤を含む。

【0012】

場合によっては、反射金属層は、連続的である。

【0013】

場合によっては、半透過性金属層は、スズ、アルミニウム、又はインジウムのうちの少なくとも1つを含む。

【0014】

場合によっては、反射金属層は、スズ、アルミニウム、又はインジウムのうちの少なくとも1つを含む。

30

【0015】

場合によっては、半透過性金属層及び反射金属層は、同じ種類の金属を含む。

【0016】

場合によっては、半透過性層及び反射金属層のうちの少なくとも1つは、2種類以上の金属を含む。

【0017】

場合によっては、カラーシフトフィルムは、接着剤層の反対側の伸縮性ベースフィルム層の側に配置されたユーザ接着剤層を更に含む。

40

【0018】

場合によっては、カラーシフトフィルムは、ユーザ接着剤層に隣接する構造化ライナーを更に含み、構造化ライナーは、ユーザ接着剤層内にチャネルを形成する隆起部を含む。

【0019】

場合によっては、スペーサ層は、350nm～700nmの範囲の厚さを有する。

【図面の簡単な説明】

【0020】

添付の図面と共に以下の詳細な説明を検討することで、本発明はより完全に理解され得る。

【0021】

50

【図 1】本開示と一致する伸縮性反射カラーシフトフィルムの例示的な断面図である。

【0022】

【図 2】様々な半透過性金属層の厚さに対する全反射スペクトルを示すグラフである。

【0023】

【図 3】様々なスペーサ層の厚さに対する全反射スペクトルを示す。

【0024】

【図 4】実施例 E 7 の様々な伸張比に対する全反射スペクトルを示す。

【0025】

【図 5】実施例 E 7 の様々な比に対する拡散反射スペクトルを示す。

【0026】

【図 6】様々な入射角における未伸張の実施例 E 10 の鏡面反射スペクトルを示す。

【0027】

【図 7】25%で伸張された実施例 E 10 の様々な入射角における鏡面反射スペクトルを示す。

【0028】

【図 8 A】それぞれ伸張されていない及び伸張された実施例 E 12、E 13 及び C E 2 の全反射スペクトルを示す。

【図 8 B】それぞれ伸張されていない及び伸張された実施例 E 12、E 13 及び C E 2 の全反射スペクトルを示す。

【0029】

【図 9 A】比較例 C E 3 及び C E 4 の全反射スペクトルを示す。

【図 9 B】比較例 C E 3 及び C E 4 の全反射スペクトルを示す。

【0030】

本発明の範囲から逸脱することなく、本明細書に示され説明される実施形態を利用してよく、構造的変更を行ってもよい。これらの図は、必ずしも一定の比率の縮尺ではない。図面で使用されている同様の番号は同様の構成要素を示す。しかし、所与の図中のある構成要素を示す数字の使用は、同じ数字を付した別の図中の構成要素を限定することを意図するものではない。

【発明を実施するための形態】

【0031】

図 1 は、本開示に従う伸縮性反射カラーシフトフィルム 100 の例示的な断面図である。伸縮性反射カラーシフトフィルム 100 は、（下部から上部まで）接着剤ライナー 190、接着剤層 180、伸縮性フィルム層 170、接着剤層 160、反射金属層 150、スペーサ層 140、半透過性金属層 130、透明ポリマー層 120 及び取り外し可能ライナー 110 を含む。

【0032】

いくつかの製造プロセスでは、層 120、130、140、150 及び任意に層 160 のそれぞれは、ライナー 110 上に連続的に堆積されてもよく、次いで、この積層体を、接着剤層 180 に隣接する伸縮性フィルム層 170、接着剤層 180 及び接着剤ライナー 190 を含む別個の積層体に積層されて、カラーシフトフィルム 100 を作り出すことができる。

【0033】

図 1 は、8 つの層を示しているが、本開示と一致するフィルムは、より多い又はより少ない層を有してもよい。図 1 において、層 180 は、カラーシフトフィルム 100 を表面に接着するために使用される接着剤層である。このため、層 180 はまた、ユーザ接着剤層として説明されてもよい。多くの場合、本開示と一致するフィルムが適用される表面は、複雑な又は三次元の表面であり得る。本開示と一致するフィルムは、複雑な又は三次元の表面への適用プロセス中に伸張され得るように、適合性であり得る。適合性フィルムは、実質的に又は場合によっては完全に、凸状特徴部、凹状特徴部、又はこれらの組み合わせを含む三次元基材の形状をとることができる。言うまでもなく、フィルムが適合性を有

10

20

30

40

50

するかどうかは、これがそのような基材に実際に適用される状況に限定されるものではなく、単にそのフィルムが上記したような能力を示すということである。いくつかの実施形態では、フィルムの構造的完全性及び／又は美的外観への有害な変化を伴わずに、そのような形状をとることが可能である。この意味では、適合性フィルムは、平坦な表面に適用すること及び／又は（大きい円筒のような）十分に大きな曲率半径を有する表面の周囲で曲げることはできるが、実際にはより条件の厳しい三次元基材には満足には適用することのできない、非適合性フィルムと区別されるべきである。

【0034】

フィルムの適合性に影響を及ぼし得る要因としては、フィルムを製造するために使用される材料が何であるか、そのような材料の分子量、そのようなフィルムが曝される条件（例えば、温度、放射線曝露、及び湿度）、並びにフィルム材料中の添加剤の存在（例えば、含有される可塑剤、強化繊維、顔料、安定剤（例えばUV安定剤）、及び硬度向上粒子）が挙げられる。

【0035】

接着剤層180は、様々な感圧性接着剤から作製することができる。接着剤は通常、それらが接着される基材のタイプに基づいて選択される。感圧性接着剤のクラスとしては、アクリル、粘着付与ゴム、粘着付与合成ゴム、エチレン酢酸ビニル、及びシリコンなどが挙げられる。好適なアクリル接着剤は、例えば、米国特許第3,239,478号、同第3,935,338号、同第5,169,727号、米国特許第RE24,906号、米国特許第4,952,650号、及び同第4,181,752号に開示されている。

【0036】

好ましいクラスの感圧性接着剤は、少なくともアルキルアクリレートと少なくとも1種の強化モノマーの反応生成物である。好適なアルキルアクリレートは、約-10（度）C未満のホモポリマーガラス転移温度を有するものであり、例えば、n-ブチルアクリレート、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、イソノニル（isononyl）アクリレート、オクタデシルアクリレートなどが挙げられる。好適な強化モノマーは、約-10（度）Cのホモポリマーガラス転移温度を有するものであり、例えば、アクリル酸、メチリデンコハク酸、イソボルニルアクリレート、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドンなどが挙げられる。

【0037】

接着剤層180の厚さは、例えば、接着剤の組成、接着剤が微細構造化表面を含むかどうか、基材の種類、及びフィルムの厚さを含む、いくつかの要因に依存する。当業者は、本明細書の開示に基づいて、特定の適用要因に対処するように厚さを調整することができる。接着剤層180は、接着剤ライナー190上にコーティングされてもよく、次いで、伸縮性フィルム層170に積層されるか、ないしは別の方法で接着されてもよい。場合によっては、接着剤層180に隣接するライナーは構造化ライナーであってもよく、この構造化ライナーは、接着剤層180内にチャンネルを形成する隆起部を備えている。

【0038】

伸縮性フィルム層170は、多種多様なキャストポリマーフィルム又はカレンダー加工ポリマーフィルムであってもよい。伸縮性フィルム層170は、ビニルフィルム又は非ビニルフィルムであってもよい。本開示に従うフィルムの種類の例としては、例えば、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、及びフルオロポリマーを含む、様々なポリマー又はポリマーブレンドから作製されるフィルムが挙げられる。本開示に従う市販のフィルムとしては、Comply（商標）Adhesiveを有する180mC 3M（商標）Controltac（商標）Graphic Film、及びSV480mC 3M（商標）Envision（商標）Print Wrap Filmが挙げられる。

【0039】

伸縮性フィルム層170は、透明であっても、白色であっても、又は特定の色で着色さ

10

20

30

40

50

れていてもよい。伸縮性フィルム層 170 は、ある範囲の厚さを有してもよい。例えば、伸縮性フィルム層 170 は、約 25 μm 、50 μm 、75 μm 、100 μm 、125 μm 、150 μm 、175 μm 、200 μm の厚さを有してもよく、又は 2 つの前述の厚さ値のいずれかの間の範囲の厚さを有してもよい。

【0040】

接着剤層 180 及び伸縮性フィルム層 170 を含む積層体は、層 110、120、130、140、150 及び任意に 160 の第 2 の積層体と一緒に積層されてもよい（例えば、ロールツーロール積層プロセスで）。

【0041】

ライナー 110 は、典型的には、透明ポリマー層 120 からの容易な除去をもたらすために、コーティングを有する紙又はポリマー製のライナーである。場合によっては、ライナー 110 は、反射金属層 150 又は半透過性金属層 130 から反射した光に何らかの視覚的歪みが生じるのを回避するために、非常に均一な、滑らかな、又は光沢のある表面を有してもよい。他の例では、キャストイングライナーは、エンボス加工又はプリントなどの方法によって作られた、反射金属層 150 及び／又は半透過性金属層 130 にハンマー加工又はテクスチャ加工された外観を与えるための表面テクスチャを有することができる。ライナー 110 はまた、プレサイズライナー又はキャストイングライナーと称されてもよい。ライナー 110 はまた、透明ポリマー層 120 に面する表面の反対側に、粗い表面を有してもよい。この粗い又はテクスチャ加工された表面は、ライナー 110 及び透明ポリマー層 120 がロール上に巻かれるときに透明ポリマー層 120 がライナー 110 の反対側の面に固着又は接着するのを、並びに、このことにより半透過性金属層 130 を透明ポリマー層 120 上にコーティングする前に透明ポリマー層 120 の表面を損傷するのを、防止することができる。

【0042】

透明ポリマー層 120 を、様々なコーティング方法を使用して、ライナー 110 上にコーティングすることができる。場合によっては、透明ポリマー層 120 は、押出成形フィルム又はカレンダー加工フィルムであってもよい。透明ポリマー層 120 は、フィルム 100 内の半透過性金属層 130 上に保護層を提供する役割を果たす。透過性フィルムは、ASTM D1003-11 に準拠した BYK の H a z e g a r d によって測定した場合に、低いヘイズ値を有するものである。例えば、透過性フィルムは、25% 未満、20% 未満、15% 未満、10% 未満、又は 5% 未満のヘイズ値を有することができる。透明ポリマー層 120 は、例えば、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラル、及びフルオロポリマーを含む、様々なポリマー又はポリマーブレンドから作製されてもよい。透明ポリマー層 120 は、約 10 μm 、15 μm 、20 μm 、25 μm 、30 μm 、40 μm 、50 μm 、60 μm 、70 μm 、80 μm 、90 μm 、100 μm 、125 μm 、150 μm 、175 μm の厚さを有してもよく、又は任意の 2 つの前述の厚さ値の間の範囲の厚さを有してもよい。

【0043】

次いで、半透過性金属層 130 を透明ポリマー層 120 上に堆積させる。半透過性金属層 130 は、様々な金属を含み得る。例えば、半透過性金属層 130 は、スズ、インジウム、金、アルミニウム、ゲルマニウム、又はこれらの金属の任意の合金を含んでもよい。半透過性金属層 130 は、単一の種類の金属を含んでもよく、又は金属の組み合わせを含んでもよい。場合によっては、半透過性金属層 130 は、少なくとも 50%、60%、70%、80%、90%、95%、又は 99%、99.5%、99.7%、又は 99.9% のスズ、インジウム又はアルミニウムを含む。半透過性金属層 130 は、様々なプロセスを用いて堆積されてもよい。一般に、物理蒸着（PVD）プロセスを使用することができる。PVD は、薄い金属層を製造するために使用することができる様々な真空蒸着プロセスを記述する。一例では、半透過性金属層 130 は、実施例に記載されるように、真空中でスパッタリング堆積プロセスを使用して堆積されてもよい。代替的な物理堆積法は、蒸

10

20

30

40

50

着である。半透過性金属層130は、ある範囲の厚さを有してもよい。例えば、半透過性金属層は、2～20nmの厚さであってもよい。場合によっては、半透過性金属層130は、2nm、4nm、6nm、8nm、10nm、12nm、14nm、16nm、18nm、又は2つの前述の値のうちのいずれかの間の範囲の任意の厚さであってもよい。半透過性金属層130又は反射層150の厚さは、透過型電子顕微鏡（TEM）を含む様々な技術を使用して測定することができる。厚さに寄与する要因としては、入射光の少なくとも一部が半透過性金属層を通過するように十分に薄いコーティング及び入射光の少なくとも一部が半透過性金属層130に反射し、反射金属層150に決して達することがないように十分に厚いコーティングが含まれ得る。半透過性金属層130のために選択された厚さは、実施例に示されるように、フィルムの色範囲に影響を及ぼし得る。場合によっては、半透過性金属層130及び反射金属層150の厚さに対する許容差は比較的小さいことがあり、その理由は、これらの層のいずれかの厚さに大幅なばらつきがある場合、反射された色への影響によって視覚的不整合をもたらすからである。

【0044】

スペーサ層140は、半透過性金属層130と反射金属層150との間に間隙を提供する。スペーサ層140は、透過性であり得、多官能性又は単官能性（メタ）アクリレートなどの架橋ポリメタクリレート又はポリアクリレート材料、例えば、フェニルチオエチルアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、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、シアノエチル（モノ）アクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、オクタデシルアクリレート、イソデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、 β -カルボキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ジニトリルアクリレート、ペンタフルオロフェニルアクリレート、ニトロフェニルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロメチル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ビスフェノールAエポキシジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、プロピル化トリメチロールプロパントリアクリレート、2-ビフェニルアクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）-イソシアヌレートトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、フェニルチオエチルアクリレート、ナフチルエチルアクリレート、EBECRYL 130環状ジアクリレート（Cytec Surface Specialties, West Paterson, N. J. から入手可能）、エポキシアクリレートRDX80095（Rad-Cure Corporation, Fairfield, N. J. から入手可能）、CN120E50及びCN120C60（両方ともSartomer, Exton, Pa. から入手可能）、並びにこれらの混合物を含み得る。場合によっては、スペーサ層140は、有機若しくは無機材料、又はこれらの組み合わせを含み得る。スペーサ層140は、90nm～700nmの厚さの範囲であり得る。場合によっては、スペーサ層140は、90、100、125、150、175、200、225、250、275、300、325、350、375、400、425、450、475、500、525、550、575、600、625、650、675、又は700nm、又はこれらの前述の厚さのうちのいずれか2つの間の範囲であってもよい。スペーサ層140の厚さを選択する際の因子のうちの1つは、本明細書で論じるように、カラーシフトフィルムによって示される所望の色範囲である。

【0045】

スペーサ層140は、様々なプロセスを用いて堆積されてもよい。一例では、スペーサ層は、フラッシュ蒸着プロセスを使用して堆積されてもよい。場合によっては、層130

10

20

30

40

50

は、スペーサ層 140 の堆積前にプラズマ処理されてもよい。スペーサ層 140 は比較的薄く、真空チャンバ内のフラッシュ蒸着及び凝縮プロセスを使用して、半透過性金属層 130 上にスペーサ層を堆積させることができる。本開示を閲読することによって、当業者には他のプロセスが明らかとなるであろう。

【0046】

反射金属層 150 は、例えば、スズ、インジウム及びアルミニウムを含む様々な金属から作製することができる。反射金属層 150 はまた、スズ、インジウム及びアルミニウム又は他の金属の合金を含んでもよい。反射金属層 150 は、単一の種類の金属を含んでもよく、又は金属の組み合わせを含んでもよい。場合によっては、反射金属層 150 は、少なくとも 50%、60%、70%、80%、90%、95%、又は 99%、99.5%、99.7%、又は 99.9% のスズ、インジウム又はアルミニウムを含む。場合によっては、半透過性金属層 130 及び反射金属層 150 は、同じ種類の金属を含んでもよく、又は同じ種類の金属からなってもよい。

【0047】

反射金属層 150 は、真空蒸着を含む、及び加熱蒸着又はスパッタリングを含む、当該技術分野において既知の技術のいずれかを使用して、スペーサ層 140 上に堆積されてもよい。真空蒸着プロセスでは、原料材料を真空下で蒸発させ、このことにより蒸気粒子がスペーサ層 140 に直接移動することが可能になる。蒸気粒子はポリマー層上に凝集し、互いに融合して反射金属層 150 を形成する。場合によっては、反射金属層 150 は連続的であってもよい。連続層は、製造のばらつきに起因する不連続の小さな領域を含んでもよい。ただし、一部の実施形態では、金属液滴の不連続な配列、近接して離間配置された金属の粒子若しくはセグメント、又はフィルムに接着される若しくは樹脂層内にコーティングされる金属フレークは、連続層を構成しない。いくつかの実施形態では、反射金属層 150 は、実質的に不透明である。

【0048】

反射金属層 150 は、ある範囲の厚さを有してもよい。例えば、反射金属層は、10 nm、15 nm、20 nm、25 nm、30 nm、40 nm、50 nm、60 nm、70 nm、80 nm、90 nm、100 nm、110 nm、又はそれ以上の厚さを有してもよい。反射金属層 150 は、前述の厚さ値のいずれかの間の範囲の厚さを有してもよい。

【0049】

接着剤層 160 は、反射金属層 150 に隣接している。場合によっては、接着剤層 160 は、非反応性接着剤であってもよい。非反応性接着剤は、反射金属層 150 と接触したときにその抵抗を変化させるのが最小限である接着剤である。非反応性接着剤は一般に、本質的に中性又は塩基性である。換言すれば、非反応性接着剤は好ましくは、酸性官能基を含有しないか、又は少量しか含有しない。

【0050】

接着剤層 160 は、反射金属層 150 にロールツーロールプロセスでコーティング又は積層されてもよい。接着剤層 160 は、感圧性接着剤、熱活性化接着剤、又はキュアインプレース接着剤 (cure-in-place adhesive) であってもよい。接着剤層 160 は、光学的に透明であってもよく、又は光学的に透明でなくてもよい。場合によっては、接着剤層 160 と反射金属層 150 との間の接着を補助するために、プライマーを使用してもよい。接着剤及び非反応性接着剤は、広範囲の接着剤組成物を含んでもよく、例えば、ポリ尿素、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、付加硬化シリコン、及びこれらの組み合わせを挙げることができる。本開示に従う接着剤は、米国特許公開第 2009/053337 号 (Everaerts ら) に更に詳細に記載されている。

【0051】

一例では、本開示は、伸縮性透明ポリマー層と、半透過性金属層と、透明スペーサ層と、反射金属層と、接着剤層と、伸縮性ベースフィルム層と、を含む、伸縮性反射カラーシフトフィルムを含む。全反射率試験によれば、フィルム本体 (層のそれぞれを含める) が 25% 伸張されたとき、伸張時ピーク全反射率は、フィルム本体が未伸張である場合のピ

10

20

30

40

50

ーク全反射率の80%である。

【0052】

別の例では、本開示は、伸縮性透明ポリマー層と、半透過性金属層と、透明スペーサ層と、反射金属層と、接着剤層と、伸縮性ベースフィルム層と、を含む、伸縮性反射カラーシフトフィルムを含む。フィルム本体（層のそれぞれを含める）が25%伸張されたとき、ピーク鏡面反射率は、法線角度で少なくとも30%である。

【0053】

カラーシフトフィルム100及び特定の層の他の変形例は、本開示の範囲内である。例えば、一例では、第2の透明スペーサ層及び第2の半透過性金属層を、構造体に追加して、反射された光の範囲内に示される色を更に変化させることができる。別の例では、カラーシフトフィルム100の残りの部分を別のフィルム構造に積層するか、又は別の方法で 사용할ことができるように、接着剤層180を含まなくてもよい。本開示を閲読することによって、当業者には他のバリエーションが明らかとなるであろう。

【実施例】

【0054】

適合性のある伸縮性カラーシフト反射フィルムを利用した物品を調製し、非反応性の層間接着剤を用いてベース基材に積層した。金属の選択及び厚さを変えて構造を作り出した。得られた構造体を、伸張前後の全反射率、鏡面反射率、及び拡散反射率について試験した。これらの実施例は、単に例示目的のみのものであり、添付の特許請求の範囲を限定することを意味するものではない。本明細書の実施例及び他の箇所における全ての部、百分率、比などは、別途指示がない限り、重量に基づくものである。

【表1】

表1. 材料及び供給元

略称	説明
P1	ALBERDINGK BOLEY (Greensboro, NC) からU910として市販されている、脂肪族水系ポリウレタン
XL1	NISSHINBO CHEMICAL Inc. (Toyko, Japan) からCARBODILITE V-02-L2として市販されている、40%カルボジイミド架橋剤
Sn	Mallinckrodt Chemical Works (St. Louis, MO) から純度99.97%で市販されている、スズ金属ショット
Au	Auスパッタ材料は、99.99%純度でMaterion Companyから入手した
Cr	Vacuum Engineering Materials (VEM) (Santa Clara, CA) から純度99.99%で市販されている、クロムフレーク
In	Leico Industries, Inc. (New York, NY) から純度99.9%で市販されている、インジウム箔
Al	Materion Advanced Materials (Milwaukee, WI) から純度99.99%で市販されている、アルミニウム顆粒
OCA	3M Company (Saint Paul, MN) から8171として市販されている、3M Optically Clear Transfer Adhesive
SV480	3M Company (Saint Paul, MN) から3M ENVISION Print Wrap Film SV480mcとして市販されている、0.0508mm (2mil) Non-PVCプリントラップフィルム
PETライナー	Mitsubishi Polyester Film, Inc. (Greer, SC) からHOSTAPHAN Polyester Film MT44として市販されている、0.0508mm (2mil) のポリエステルキャストイングライナー
SR833	Sartomer Americas (Exton PA) からSR833としてのトリシクロデカンジメタノールジアクリレート
Ge	ACI Alloys (San Jose, CA.) から市販されているゲルマニウム99.9%純度スパッタターゲット
CN147	Sartomer Americas (Exton PA) からCN147として販売される酸性アクリレートオリゴマー

【0055】

試験方法

全反射率

Perkin ElmerのLambdaモデル1050 WB UV/VIS/NIR分光光度計 (d/8) を使用して、ASTMの方法E1164の関連項に従い、各試料の全反射率（鏡面反射を含む）を測定するための反射スペクトルを得た。全反射率は、400～780nmの5nm刻みの全スペクトル応答（鏡面反射を含む）の算術平均（平坦な

重み付け)として定義される。測定前に、トレース可能な鏡面反射基準 (OMT SOLUTIONS (Eindhoven, The Netherlands) から入手可能なシリアル番号: OMT-212046-01) を使用して、350~850 nmのEM帯域範囲にわたって1 nm刻みで反射較正を実施した。

【0056】

拡散反射率

Perkin ElmerのLambdaモデル1050 WB UV/VIS/NIR分光光度計 (d/8) を使用して、ASTMの方法E1164の関連項に従い、各試料の拡散反射率 (鏡面反射を除く) を測定した。拡散反射率は、鏡面反射ポートを除去した、400~780 nmの5 nm刻みの拡散スペクトル応答の算術平均 (平坦な重み付け) として定義される。測定前に、トレース可能な鏡面反射基準 (OMT SOLUTIONS (Eindhoven, The Netherlands) から入手可能なシリアル番号: OMT-212046-01) を使用して、350~850 nmのEM帯域範囲にわたって1 nm刻みで反射較正を実施した。

【0057】

鏡面反射率

角度反射アクセサリを有するPerkin Elmer Lambda model 1050 WB UV/VIS/NIR分光光度計を、ASTM法E1164の関連区間に従って使用して、様々な角度 (8、15、30、45、及び60度) で鏡面反射率を測定した。

【0058】

試料の調製

図1に示す層を用いてサンプルを調製した。

ポリウレタンフィルム基材 (層0)

40 gのU910 (P1) を測定し、2.7 gのXL1 (P1固形物の9重量%の活性成分) をゆっくりと添加して、溶液を生成した。この溶液を攪拌棒を用いて混合した後で、少なくとも15分間転動床上で混合させた。この溶液を、Gardco Paul N. Gardner Company, Incorporated of Pompano Beach, Floridaから入手可能な28番メイヤーロッドを使用してPETライナーの光沢面上にコーティングした。このようにしていくつかの試料を作製し、次いでオープン内で75°Cで90秒間硬化させ、続いて120°Cで45秒間、及び177°Cで90秒間硬化させた。得られたフィルムのコーティング厚さは約25 µm (1ミル) であった。

【0059】

光学層 (層1、層2、及び層3) プロセス

薄い金属 (Al、In、Ag、Cr、Sn、Geなど) 又は金属の混合物 (層1)、硬化アクリレート層 (層2)、及び厚い金属 (Al、Ag、若しくはSn) (層3)、又は金属の最大3つの異なる層の積層体を含む、様々な色を有するこれらの光学層を、ポリウレタンコーティングPETライナーのポリウレタン側 (層0) 上に堆積させた。

【0060】

これら3層 (層1、層2、及び層3) は全て、国際公開第2009085741号の図3に記載のものと同様の真空コーティング装置を使用して形成された。DuPont Teijin Filmsから商品名MELINEX 454で入手可能な厚さ0.050 mmのPETフィルムを基材に使用した。

【0061】

(層1) 比較例CE4以外のサンプルについて、プレコートされた基材ロールを真空コーターに装填し、チャンバを 1×10^{-4} Torr未満の底面圧までポンプダウンした。厚さ約2 nm~20 nmの、表1に列挙された最大3つの金属の金属層 (個々の層として合金化又は個別に堆積されたいずれか) を、層1上の反応性マグネトロンスパッタリングプロセスを用いて堆積させた。100%アルゴンからなるガス流を堆積プロセスで使用して、スパッタリングゾーン内の圧力を約3 mTorrに維持した。比較例CE4の7 nm

のAu層は、Materionからの99.99%の純度を有するAu金属材料を使用した熱蒸着堆積プロセスを、カスタム構築された金属堆積コーター上で使用した。

【0062】

(層2) 最初に、20Wで実行されたチタターゲットを使用してN₂プラズマ前処理プロセスに曝露し、続いてアクリレートコーティングを通過させた。93%のSR833及び7%のCN147を含むアクリレートモノマー混合物をフラッシュ蒸着させ、層1上で凝縮させ、電子放射線で硬化させた。約90nm～700nmの所定の硬化ポリマー層厚さをもたらすように、モノマー流量、モノマー縮合速度、及びウェブ速度を選択した(表3を参照のこと)。

【0063】

(層3) 層2上で反応性マグネトロンスパッタリングプロセスを使用して、約20nm～150nmの厚さの金属ミラーを堆積させた。様々な金属の金属ターゲット仕様を表1に列挙する。100%アルゴンのガス流は、スパッタリングゾーンを約3mTorrに加圧した。層1～3の材料及び厚さの選択は、表2に従って変更した。

【表2】

表2: 実施例又は比較例に作製された構造

実施例	層1	層2	層3
CE1	2nm Sn	490nmのポリアクリレート	60nmのSn
E1	3nmのSn	490nmのポリアクリレート	60nmのSn
E2	4nmのSn	490nmのポリアクリレート	60nmのSn
E3	6nmのSn	490nmのポリアクリレート	60nmのSn
E4	8nmのSn	490nmのポリアクリレート	60nmのSn
E5	10nmのSn	490nmのポリアクリレート	60nmのSn
E6	5nmのSn	660nmのポリアクリレート	60nmのSn
E7	5nmのSn	580nmのポリアクリレート	60nmのSn
E8	5nmのSn	490nmのポリアクリレート	60nmのSn
E9	5nmのSn	440nmのポリアクリレート	60nmのSn
E10	5nmのSn	365nmのポリアクリレート	60nmのSn
E11	5nmのSn	350nmのポリアクリレート	60nmのSn
E12	6nmのSn	540nmのポリアクリレート	150nmのSn
E13	6nmのSn	540nmのポリアクリレート	70nmのAg
CE2	6nmのSn	540nmのポリアクリレート	60nmのCr
CE3	6nmのGe	460nmのポリアクリレート	60nmのAl
CE4	7nmのAu	460nmのポリアクリレート	60nmのSn

【0064】

層間接着剤及び層の積層

転写フィルム形式で入手可能なOCA接着剤(層4)を用いて、実施例を作製した。OCA転写フィルムをSV480ベースフィルムに積層し、続いてポリウレタン及び光学層(層1、2及び3)のラミネートに積層した。積層には熱を含めず、178ニュートン(40ポンド)のニップ圧を使用した。伸張及び測定の前にPETライナーを除去した。

【0065】

未伸張の実施例

表2の各構造の実施例(幅1.5インチ(3.8cm)×長さ5インチ(12.7cm))を、アルミニウムパネル[Q-Lab Corp. (Westlake, OH)から、5052H38ベアアルミニウムの0.025インチ×2.75インチ×5.5インチ(0.64mm×1.08cm×13.98cm)のエッチング及びデスマットパネルを使用する、Q-PANEL 番号ED-2.75x1.1NHとして入手可能]に適用し、端部をこれに巻き付けて、1.5インチ×2.75インチ(2.54cm×6.99cm)の露出した実施例を作り出した。各実施例で反射率の値を得た。

【0066】

伸張された実施例

I n s t r o n のシステム I D E M S Y S U 4 2 4 2 の 5 9 C P を使用して、表 2 の各構造の実施例（幅 1.5 インチ（3.8 cm）、長さ 5 インチ（12.7 cm））を、初期の 3 インチ（7.62 cm）のクリップギャップに対して様々な量の伸張（12.5 %、25 %、30 %、40 %、及び 50 %）まで伸張させた。作製した表 3 中の各構造について、75 ° F、湿度 75 % の室内で、12 インチ／分（30.48 cm／分）の伸張速度で伸張を完了した。伸張されたフィルム実施例がまだインストロン内でクランプされている間に、アルミニウムパネル（Q-Lab Corp.（Westlake, OH）から、5052H38 ペアアルミニウムの 0.025 インチ×2.75 インチ×5.5 インチ（0.64 mm×1.08 cm×13.98 cm）のエッチング及びデスマットパネルを使用する、Q-PANEL 番号 ED-2.75 x 11NH として入手可能）を、実施例の下伸張領域の中心に配置した。次いで、伸張されたフィルム実施例を試験パネルに適用し、フィルムの下に気泡を全く伴わずに適用されていることを確認した。

【0067】

各実施例について全反射率の値及び拡散反射率の値を取得し、鏡面反射率の値も上記した方法を用いて、様々な入射角で取得した。

【0068】

全反射スペクトルに対する半透過性層の厚さの影響

層 1 の厚さは、その全反射スペクトルによって示される、フィルムの彩度に大きな影響を及ぼす。表 2 に概説されるように、異なる厚さを有する 6 つのサンプル（比較例 CE1 及び実施例 E1、E2、E3、E4、及び E5）を作製し、上記のように試験した。図 2 は、それらの全反射スペクトルを示す。表 3 は、各層 2（Sn 金属）厚さの可視波長範囲（400 nm～700 nm）において得られた最大反射率、最小反射率、及びそれらの比（Rmax/Rmin）を示す。より高い Rmax/Rmin は、より多くのカラフルフィルムを作り出した。

【表 3】

表 3. 最大反射率及び最小反射率に対する層 1 の厚さの影響

実施例	CE1	E1	E2	E3	E4	E5
厚さ、nm	2	3	4	6	8	10
最大反射率、%	37.5	34.7	34.4	36.6	40.8	42.1
最小反射率、%	30.2	17.6	19.8	11.0	9.0	21.3
Rmax/Rmin	1.2	2.0	1.7	3.3	4.5	2.0

【0069】

全反射スペクトルに対する有機ダイクロイック層の厚さの影響

スペーサ層とも呼ばれる有機ダイクロイック層の厚さは、その全反射スペクトルによって示される反射フィルムの色に対して大きな影響を有する。表 2 に概説されるように、異なる厚さを有する 6 つのサンプル（実施例：E6、E7、E8、E9、E10、及び E11）を作製し、上記のように試験した。図 3 は、それらの全反射スペクトルを示す。表 4 は、各層の厚さの可視波長範囲（400 nm～700 nm）において得られた反射ピーク波長を示す。3 次ピーク波長は、ラミネートの色を決定する。このスペーサ層の厚さに応じて、層の組み合わせは、薄い光学層の強め合う干渉からのいくつかの光学反射ピークを示し得る。光干渉は、可視波長範囲内に位置する 1 つ以上のピークによって色を生成する。

10

20

30

40

50

【表 4】

表 4. ピーク波長に対するスペーサ層（層 2）の厚さの影響

層 2 の厚さ、nm	3 次ピークの波長、nm
660	655
580	594
490	511
440	479
365	394
350	388

10

【0070】

全反射率及び拡散反射率に対する伸張比の影響

実施例のフィルムの伸張は、それらの反射スペクトルに影響を及ぼす。より低い伸張比では、具体的には実施例 E 7 の 40 % 未満では、全反射ピーク（図 4）は、より短い波長に移動した。伸張比が 40 % 以上に達すると、これらの反射ピークは更に移動せず、拡散反射率（図 5）は、フィルム表面が曇っているほど高くなった。これは、光学層（層 1、層 2 及び層 3）のひび割れによって引き起こされる。

【0071】

未伸張ラミネート及び伸張されたラミネートの、視野角による鏡面反射率

ある程度まで、本発明によって作製された全てのラミネートは、視野角によるカラーシフトを示す。一例として、実施例 E 10 の鏡面反射スペクトルを、未伸張及び 25 % 伸張されたサンプルについて測定した（図 6 及び図 7）。反射ピークは、視野角が増加すると、より短い波長に移動した。

20

【0072】

ラミネートの伸縮性に対する反射層金属の種類の影響

反射層に使用される金属の種類は、反射性に影響を及ぼすだけでなく、色落ちすることなく伸縮性にも影響する。例えば、図 8 A 及び 8 B は、伸張されている、及び伸張されていない実施例 E 12、E 13、比較例 C E 2 の全反射率を示す。銀及びスズ金属を使用するラミネートは良好な伸縮性を有し、これは、伸張時に、その高い反射率及び反射ピークがより短波長にシフトすることによって示される。クロム金属を使用するラミネートは、伸張時に、あまり反射率が低く、色落ちすることによって示されるように、不良な伸縮性を有している。

30

【0073】

他の金属の組み合わせ

いくつかの異なる金属の組み合わせを、伸縮性、反射率、及び正反射性などのそれらの特性に関して調査した。例として、比較例 C E 3 は、半透過性層として 6 nm のゲルマニウム金属及び金属ミラー層として 60 nm のアルミニウムを使用し、比較例 C E 4 は、半透過性層として 7 nm の純金金属及び金属ミラー層として 60 nm のスズを使用した。未伸張及び伸張されたそれらの反射スペクトルを、図 9 A 及び 9 B に示す。両方の金属の組み合わせは、実質的に低い反射率及び伸張後に反射ピーク移動がないことによって示されるように、不良な伸縮性を有する。

40

【表 5】

図番号	実施例番号	伸張率	PK Rtotal又は Rdiffuseでの波長、nm	Rtotal又は Rdiffuseのピーク%	全反射ピーク対未伸張の 比率%	注記
図4	E7	0.0%	612	43.2	100%	全反射率
図4	E7a	12.5%	564	40	93%	全反射率
図4	E7b	25.0%	519	35.6	82%	全反射率
図4	E7c	40.0%	579	38.5	89%	全反射率
図4	E7d	50.0%	588	38.6	89%	全反射率
図5	E7	0.0%	569	1.4	100%	拡散反射率
図5	E7a	12.5%	527	2.2	157%	拡散反射率
図5	E7b	25.0%	495	3.07	219%	拡散反射率
図5	E7c	40.0%	452	11.1	793%	拡散反射率
図5	E7d	50.0%	448	16.1	1150%	拡散反射率
図8	E12	0.0%	545	95.7	100%	全反射率
図8	E13	0.0%	565	57.3	100%	全反射率
図8	CE2	0.0%	540	51.3	100%	全反射率
図8	E12	30.0%	515	91	95%	全反射率
図8	E13	30.0%	510	49.2	86%	全反射率
図8	CE2	30.0%	520	27.9	54%	全反射率
図9	CE3	0.0%	535	75.9	100%	全反射率
図9	CE3a	12.5%	535	46.1	61%	全反射率
図9	CE3b	25.0%	530	36.1	48%	全反射率
図9	CE4	0.0%	535	54.5	100%	全反射率
図9	CE4a	12.5%	525	40.6	74%	全反射率

10

【0074】

まとめると、本開示は実施形態のいくつかの具体的な例を提供するが、本発明の範囲内でのこれらの実施形態のバリエーションが、本開示を閲読することで当業者には明らかとなるであろう。例えば、広範な接着剤を使用して、伸縮性反射フィルムを構築してもよく、様々なモノマーを、層2に使用してもよい。伸縮性カラーシフト反射フィルムは、本明細書に明示的に記載されているもの以外の方法を使用して製造することができる。所望の特徴を達成するために、異なる金属の組み合わせ、及びスペーサ層の厚さを使用することができる。本開示を閲読することによって、当業者には他のバリエーションが明らかとなるであろう。

20

30

40

50

【図面】
【図 1】

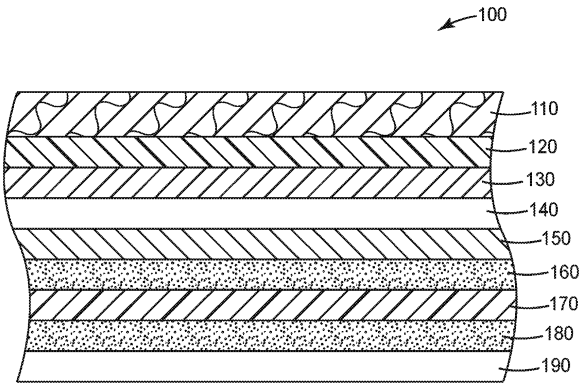


FIG. 1

【図 2】

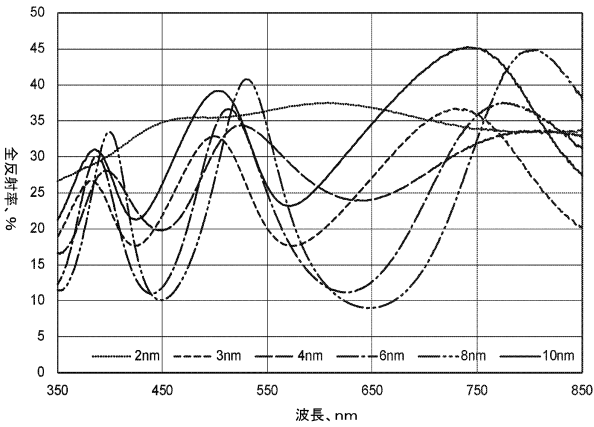


FIG. 2

【図 3】

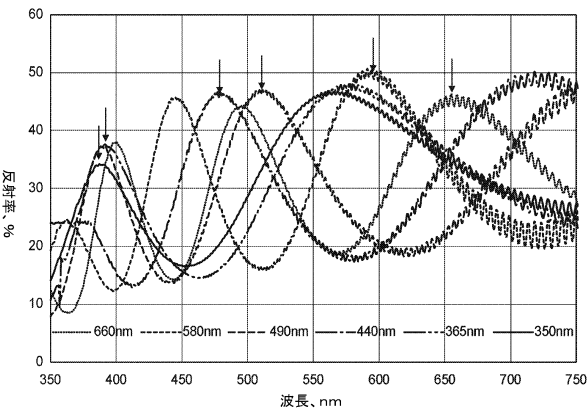


FIG. 3

【図 4】

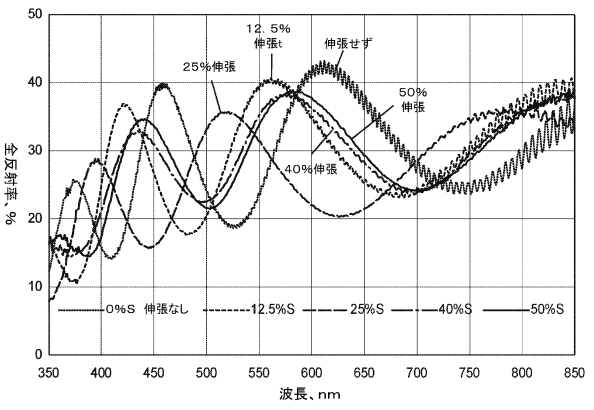


FIG. 4

10

20

30

40

50

【図 5】

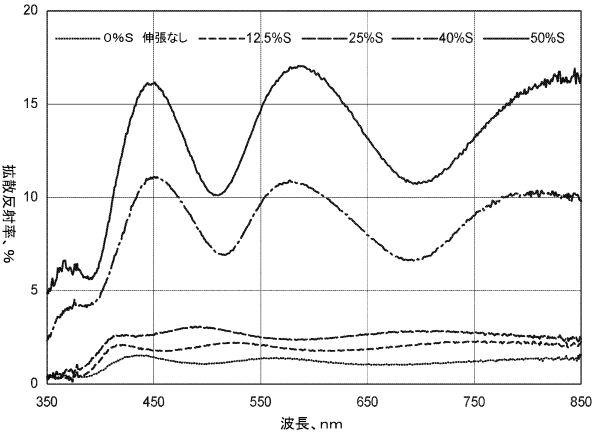


FIG. 5

【図 6】

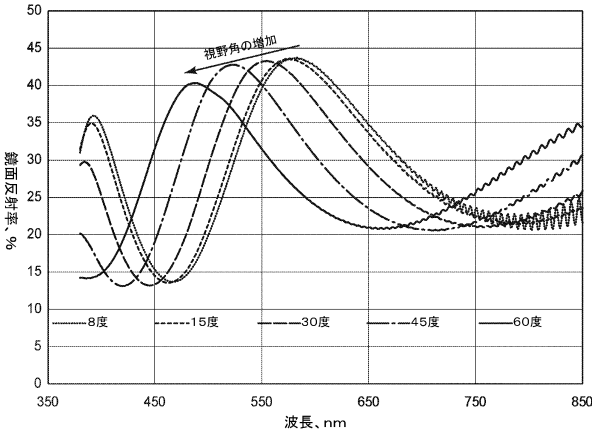


FIG. 6

10

【図 7】

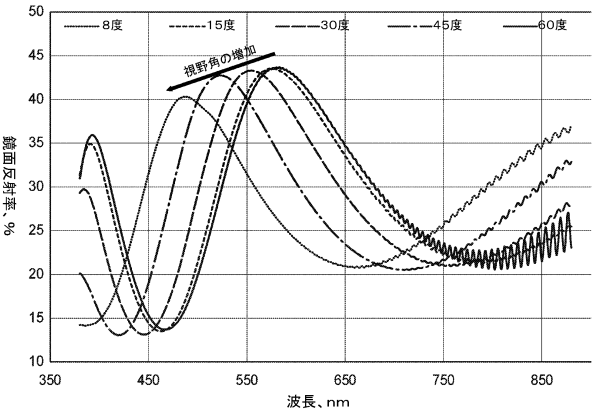


FIG. 7

【図 8 A】

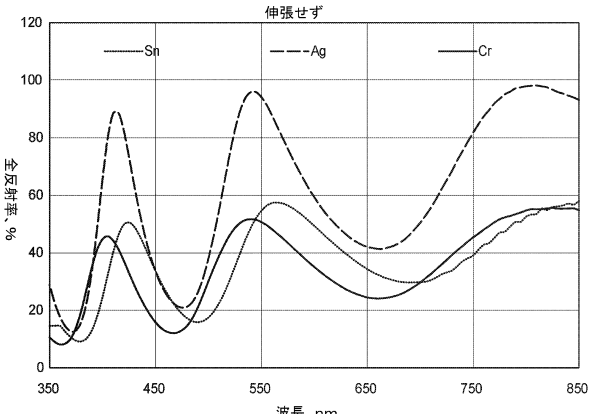


FIG. 8A

20

30

40

50

【図 8 B】

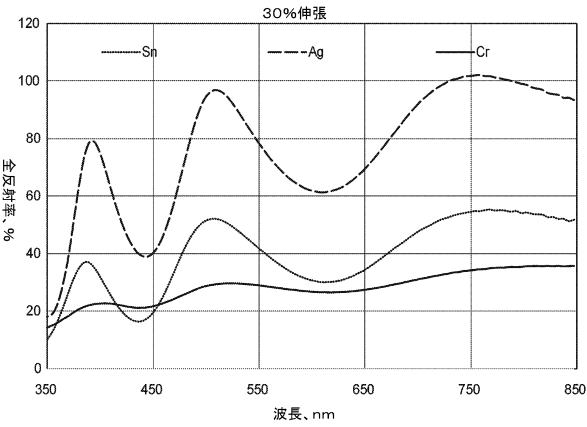


FIG. 8B

【図 9 A】

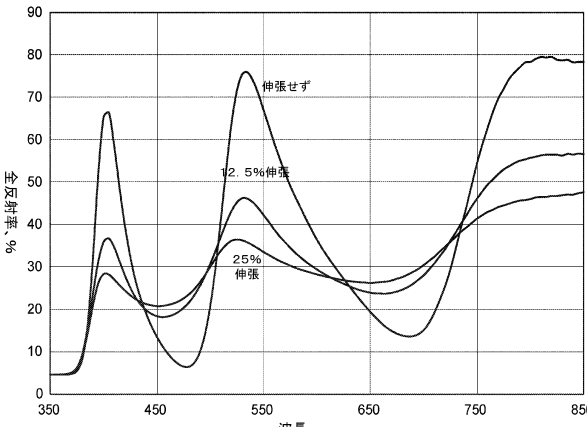


FIG. 9A

【図 9 B】

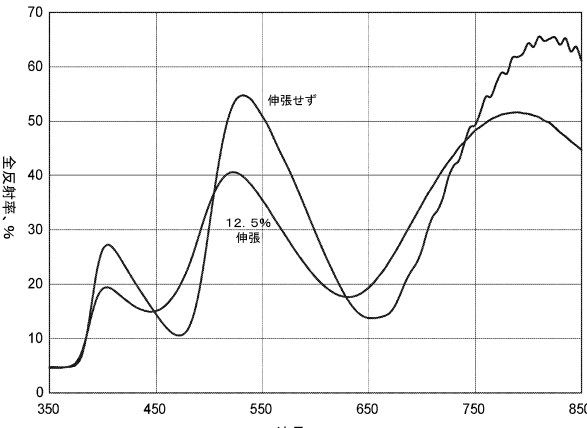


FIG. 9B

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (74)代理人 100171701
弁理士 浅村 敬一
- (72)発明者 タイ, フイウェン
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
- (72)発明者 フランケル, ジョーン エム.
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
- (72)発明者 マキ, スティーブン ピー.
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
- (72)発明者 ノース, ダイアン
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
- (72)発明者 オウイングス, ロバート アール.
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
- 審査官 静野 朋季
- (56)参考文献 特開2002-046339 (JP, A)
特開2017-122779 (JP, A)
特開2008-183736 (JP, A)
特開2001-347779 (JP, A)
特開2009-248477 (JP, A)
特表2007-527803 (JP, A)
特表2011-518683 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
B32B 1/00-43/00