

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4768120号
(P4768120)

(45) 発行日 平成23年9月7日 (2011.9.7)

(24) 登録日 平成23年6月24日 (2011.6.24)

(51) Int. Cl.

F I

B 3 2 B 27/30 (2006.01)

B 3 2 B 27/16 (2006.01)

C 0 9 J 7/02 (2006.01)

B 3 2 B 27/30 A

B 3 2 B 27/16 1 O 1

B 3 2 B 27/30 D

C 0 9 J 7/02 Z

請求項の数 5 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2000-515976 (P2000-515976)	(73) 特許権者	590000422
(86) (22) 出願日	平成10年10月13日 (1998.10.13)		スリーエム カンパニー
(65) 公表番号	特表2001-520127 (P2001-520127A)		アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 4 4 -
(43) 公表日	平成13年10月30日 (2001.10.30)		1 0 0 0, セント ポール, スリーエム
(86) 国際出願番号	PCT/US1998/021514		センター
(87) 国際公開番号	W01999/019414	(74) 代理人	100077517
(87) 国際公開日	平成11年4月22日 (1999.4.22)		弁理士 石田 敬
審査請求日	平成17年8月30日 (2005.8.30)	(74) 代理人	100092624
(31) 優先権主張番号	08/949, 367		弁理士 鶴田 準一
(32) 優先日	平成9年10月14日 (1997.10.14)	(74) 代理人	100087871
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 福本 積
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也
		(74) 代理人	100081330
			弁理士 樋口 外治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 保護フィルムおよび保護塗料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a. 1 種またはより多種のアクリレートポリマーおよび 1 種又はより多種のウレタンポリマーを含む相互侵入高分子網目層、および

b. 少なくとも 1 層のフルオロ含有ポリマー層を含み、基板上に配置され、且つ該フルオロ含有ポリマー層は最外層を構成する、多層フィルム。

【請求項 2】

前記基板が硬化した接着剤である、請求項 1 に記載の多層フィルム。

【請求項 3】

前記基板が再帰反射標識である、請求項 1 に記載の多層フィルム。

10

【請求項 4】

前記フィルムが、微細構造化表面である最外表面を有する、請求項 1 に記載の多層フィルム。

【請求項 5】

a. 硬化性相互侵入高分子網目フィルム前駆物質を含む層を基板上に塗布するステップ、

b. 硬化フルオロポリマーおよびエネルギー硬化性フルオロポリマー前駆物質からなる群から選択されるフルオロ含有トップコート層を前記硬化性相互侵入高分子網目フィルム前駆物質上に塗布するステップおよび

c. 塗料に熱エネルギーまたは光エネルギーの少なくとも 1 種を当てて、前記硬化性相

20

互侵入高分子網目フィルム前駆物質および前記エネルギー硬化性フルオロポリマー前駆物質を硬化させるステップ

を含む、保護フィルムを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は、屋外の天候、溶剤、ほこり、油脂および海洋環境などを含む有害環境にさらされる表面のための保護および装飾用のフィルムベースの塗料に関する。本発明のフィルムは、相互侵入高分子網目、好ましくはアクリレート-ウレタン相互侵入高分子網目を含む。本発明のフィルムは、任意に、最外の暴露表面に高フッ化ポリマーの層を有することが可能である。本発明は、こうしたフィルム、フィルムの製造方法およびフィルムの使用方法を提供する。

10

【0002】

発明の背景

有害環境から表面を保護する塗料が必要とされ続けている。保護塗料は、輸送車両、特に航空機において特に必要とされている。航空機の表面は、風、空中微粒子、水、燃料および日光/UV暴露からの浸蝕にさらされる。保護用の表面塗料は、温度の両極値、特に低温において可撓性で粘着性でなければならない。航空機用保護塗料が装飾的であることも、特に航空会社識別のためにロゴおよびカラー体系を用いる商用機の場合に好ましい。従って、こうした塗料は、容易に且つ恒久的に着色されることが必要である。

20

【0003】

海洋環境は、あらゆる寸法のボートおよび船舶用の保護塗料に対して特有の難題を提起している。特に、海上交通船舶は、天候および水温の両極端、大部分の金属に対して腐蝕させる環境、および船体に存在することが有害であるカビ、スライムおよびフジツボなどの有機体にさらされる。生物体成長を妨害でき耐候性を付与できるフィルムベースの塗料は、これまで記載されてこなかった。

【0004】

一般に、透明液体塗料または着色液体塗料は保護塗料として用いられるが、これらには多くの欠点がある。最も問題なことは、これらの製造および塗布のために溶剤として揮発性有機化合物(VOC)を用いることである。ますます増加する数のVOCに関する規制は、長い乾燥時間、遅い硬化速度および不適切な耐候性のために使用が限定される水性塗料および高固形物塗料の開発に導いてきた。接着剤塗布型着色フィルムが代替保護塗料として提案されてきた。しかし、例えば、費用効果に優れ、不規則な表面に容易に順応すると共に、厳しい環境によって影響されないフィルムは見出されていない。

30

【0005】

フルオロ含有ポリマー(すなわち、弗素化、好ましくは高度に弗素化、最も好ましくは過弗素化されたモノマーから製造されるポリマー)を含むフィルムおよび塗料は知られており、湿気、多くの溶剤および屋外暴露条件に対するこうしたフィルムおよび塗料の不活性は知られている。例えば、テフロン(TEFLON)(商標)は、衣類、室内装飾材料およびその他の生地配合される吹き付け塗装される場合に雨に対する撥水剤としてかなりの用途を獲得してきたポリ(テトラフルオロエチレン)化合物である。しかし、フルオロ含有ポリマーは一般に非極性であるので、木材、金属およびその他のポリマーなどの多くの一般的表面に簡単には接着しない。さらに、フルオロ含有ポリマーは、一般に、対応する炭化水素ポリマーより高価である。改善され費用効果に優れ強い接着性と耐久性を有するフルオロ含有ポリマー保護塗料が必要とされ続けている。

40

【0006】

相互侵入高分子網目(IPN)、すなわち、2種の独立した架橋高分子網目を含む系は記載されてきた。例えば、Encyclopedia of Polymer Science and Engineering Vol. 8, John Wiley & Sons, New York (1984) p. 279およびL. H. Sperling, "Int

50

erpenetrating Polymer Networks and Related Materials」, Plenum Press, New York (1981)を参照すること。特に、アクリレートとウレタンの網目を含むIPNは、ラジカル重合性エチレン系不飽和アクリレートタイプモノマーおよびウレタン前駆物質（すなわち、ポリイソシアネートおよびポリヒドロキシ共反応物）の逐次または同時（但し、別々の）重合のいずれかによって製造されてきた。例えば、米国特許第4,128,600号、第4,342,793号、第4,921,759号、第4,950,696号、第4,985,340号、第5,147,900号、第5,256,170号、第5,326,621号、第5,360,462号および第5,376,428号を参照すること。

【0007】

屋外用途（例えば、屋外標識、自動車の車体）用の自立型保護用および/または装飾用多層フィルムは知られている。一般に、こうしたフィルムは、接着剤層、任意に着色できるフィルム層とオーバーレイ層または保護層を含む。有効な保護フィルムは、強く基板（金属または既塗布済み金属であることが多い）に接着する必要がある、また光沢またはその他の装飾的側面を維持しつつ熱、酸化剤、溶剤、日光、かき傷およびあられと岩石などの衝突物体からの困難な問題に対処すると共に、多くの場合、残留接着剤を残さずに容易に除去可能でなければならない。例えば、米国特許第5,387,304号、第5,306,548号、第5,334,450号、第5,378,520号および第4,808,471号、欧州特許出願第359,532号および第519,278号ならびにPCT特許出願第92/22619号および第94/099983号を参照すること。

【0008】

米国特許第5,009,936号には、重ね塗法を用いて従来の仕上塗りに塗布された透明トップコートが記載されている。官能化アクリルオリゴマーおよびメラミンタイプ架橋剤を含む透明アクリル層は、ヒドロキシルアルキルまたはカルボキシルアルキル官能基を有することが可能であるフルオロ含有ポリマーとポリイソシアネートを含むことが可能である架橋剤とを含む透明フルオロ含有ポリマー層と共に濡れている間に塗布される。2つの層は同時に熱硬化される。IPNキャリアーフィルムは開示されていない。

【0009】

米国特許第4,921,759号には、先ずアクリルモノマー（複数を含む）およびラジカル開始剤またはヒドロキシ官能性アクリルポリマー（複数を含む）の薄い層を支持体上に形成し、アクリル樹脂（複数を含む）をポリイソシアネート（複数を含む）とポリオール（複数を含む）との反応性混合物で覆い、次にこの構造を加熱することにより製造される透明プラスチックシートが記載されている。構造が硬化する時、明確な表面層が観察されないようにアクリル層はウレタン層に侵入すると言われている。フルオロアクリレート層は記載されていない。

【0010】

米国特許第4,844,955号には、架橋イソシアネート変成熟硬化性不飽和基板樹脂に化学的に結合された薄い熱可塑性化粧層を含む多層品が記載されている。熱可塑性層は、それ自体で多層化することが可能であり、また例えば、アクリル樹脂またはポリ弗化ビニリデン樹脂あるいは化学官能基を有する樹脂を含むことが可能である。基板は、ポリエステル樹脂またはポリエーテル樹脂であることが可能であり、またアクリレートモノマーを含有することも可能である。共に熱すると、各層の反応基は化学的に結合して、強い層間結合を形成する。両方の層に対して反応性のある化学基を含む連結層の使用についても考慮されている。IPN基板は記載されておらず、フルオロアクリレート化粧層も記載されていない。

【0011】

フィルム材料の外観と性能に影響を与える多くの方法が知られている。その中には、フィルムの表面上への規則的パターンまたは不規則的パターンの組み付けがある。このパターンは、光沢、光の反射、反射防止または部分反射、不粘着性、あるいは改善された物理的強度などの、膜に対する望ましい特性を付与することが可能である。パターンは、エンボ

10

20

30

40

50

ス、成形、エッチング、エンレーピングまたは同様に有効な多くの手段のいずれかによって形成することが可能である。例えば、米国特許第4,986,496号、特に実施例4および5を参照すること。

【0012】

簡単に言うと、本発明は、(a)相互侵入高分子網目層(IPM)および(b)少なくとも1層のフルオロ含有ポリマー層を含み、基板上に配置され、且つ該フルオロ含有ポリマー層は最外層を構成する、多層フィルムを提供する。

【0013】

フルオロ含有ポリマー層はパーフルオロアクリレートホモポリマーまたはコポリマーを含むことが出来る。少なくとも1層のフルオロ含有ポリマー層は本発明の多層フィルムの最外層を構成する。

10

【0014】

本発明の多層フィルムは基板上に配置される。本基板は、硬化した接着剤、好ましくは硬化感圧接着剤であることが可能である。あるいは、本基板は、天候、化学暴露または落書きなどへの露出を防止しようとする表面(「防止可能な表面」とも呼ぶことができる)、例えば、自動車、トラック、ボートまたは航空機などの車両、屋外標識または建物外面などであることが可能である。

【0015】

あるいは、本発明の多層フィルムは、(i)フルオロ含有ポリマー層の少なくとも1層、(ii)フッ化コポリマー層、および(iii)フッ化コポリマー層がIPN層とフルオロ含有ポリマー層との間に配列されるような相互侵入高分子網目層を含むと共に、IPN層からの少なくとも1つのモノマーとフッ化モノマーとの反応生成物であるコポリマーを含む。好ましくは、フッ化モノマーは、フルオロ含有ポリマー層の中に存在する。好ましくは、フルオロ含有ポリマー層は、パーフルオロアクリレートホモポリマーまたはコポリマー、パーフルオロビニル非アクリレートホモポリマーまたはコポリマーまたは少なくとも1つのフッ化コポリマーを含む。

20

【0016】

なおもう一つの実施形態において、多層フィルムは、PSA層、IPN層およびIPN層の両側にある少なくとも2層のフルオロ含有ポリマー層を含む。

【0017】

好ましくは、IPN層は、ウレタン-アクリレートIPN、更に好ましくはウレタン成分が耐久性および耐溶剤性をもたらし、アクリレート成分が靱性および可撓性をもたらしウレタン-アクリレートIPNを含む。

30

【0018】

好ましくは、本発明の多層フィルムは、多層構成の各側で剥離ライナーを更に含む。

【0019】

一つの好ましい実施形態において、フルオロ含有ポリマー層は、1種以上のパーフルオロビニルモノマーを含むホモポリマーまたはコポリマーを含む。更に好ましくは、この層は、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンおよびフッ化ビニリデンのコポリマーを含む。最も好ましくは、この層は、過フッ化ビニルフィルムのTHV(商標)系列の1種を含む。本発明は、(a)IPNフィルム前駆物質を含む層を硬化接着剤フィルム上に塗布するか、あるいは別の方式で載せるステップ、(b)硬化フルオロポリマーおよびエネルギー硬化性フルオロポリマー前駆物質からなる群から選択されるフルオロ含有トップコート層を前記IPNフィルム前駆物質上に塗布するか、あるいは別の方式で配置するステップおよび(c)前記構成に熱エネルギーまたは光エネルギーの少なくとも1種を当てて、前記硬化性IPNフィルム前駆物質および前記エネルギー硬化性フルオロポリマー前駆物質を硬化させるステップを含む、保護フィルムを製造する方法を更に提供する。

40

【0020】

本発明は、(a)硬化性IPNフィルム前駆物質を含む層を保護しようとする表面上に塗布するステップ、(b)硬化フルオロポリマーおよびエネルギー硬化性フルオロポリマ

50

ー前駆物質からなる群から選択されるフルオロ含有トップコート層を前記硬化性 I P N フィルム前駆物質上に塗布するステップおよび (c) 前記構成に熱エネルギーまたは光エネルギーの少なくとも 1 種を当てて、前記硬化性 I P N フィルム前駆物質および前記エネルギー硬化性フルオロポリマー前駆物質を硬化させるステップを含む、保護フィルムを製造する方法を更に提供する。

【 0 0 2 1 】

その他の実施形態において、本発明は、事前パターン化 / エンボス化剥離ライナーのパターン化 / エンボス表面が保護フィルムの最外層と接触して、パターンが最外層に転写される、保護フィルムを製造する方法を提供する。従って、本発明はパターン化保護フィルムを提供する。

10

【 0 0 2 2 】

発明の詳細な説明

当該技術分野で記載されてきており、本発明の主題である対象物は、優れた順応性、耐溶剤性、耐候性（例えば、強力なおよび / または長期の UV 照射のもとで劣化にしない）、接着性、低温可撓性および除去容易性を備え、また無溶剤（低 / 無・揮発性有機化合物（VOC））条件下で製造され塗布される、屋外風化作用にさらされる物品用のフィルムベースの保護塗料である。

【 0 0 2 3 】

航空機用保護外被に対する工業用および軍用の性能仕様書は、最も厳しいものの一つであり、こうした規格を本出願において引用しているが、本発明の多層 I P N フィルムの用途は航空機に限定されない。保護表面に対するその他の厳しい用途には、艇体、自動車ロッカーパネル、屋外標識、建物などが挙げられる。

20

【 0 0 2 4 】

本発明の多層保護フィルムにおいて、フルオロ含有ポリマー層は最外層を構成する。フッ化ポリマー層が存在する時、任意に、フッ化ポリマー層に直接隣接する I P N 層に、共有結合によってフッ化ポリマー層を結合することが可能である。共有結合は、フッ化層が配置されその後硬化される時に用いられる特定の条件から生じうる。I P N 層は、フルオロ含有ポリマー層または表面層から遠い側に配置される接着剤層を有する。任意に、フルオロ含有ポリマーを任意に含む中間連結層は、I P N 層を接着剤層に結合することができる。

30

【 0 0 2 5 】

表面フルオロ含有ポリマー層が存在する時、表面フルオロ含有ポリマー層を第 1 の剥離ライナー上に塗布し、ある程度硬化させ、接着剤層を第 2 の剥離ライナー上に塗布し十分に硬化させ、その後、接着剤層と表面フルオロ含有ポリマー層との間に相互侵入高分子層を塗布し熱硬化させることによりフィルムを製造することができ、この硬化ステップは、表面フルオロ含有ポリマー層の硬化を完全なものにするように機能する。第 2 の剥離ライナーは、接着剤層を基板に塗布する前に除去することができ、第 1 の剥離ライナーは、最終構成で保護フィルムを用いる前に、後で表面（フルオロ含有ポリマー）層から除去される。

【 0 0 2 6 】

第 2 の実施形態において、本発明の多層保護フィルムは、I P N およびフッ化ポリマーの少なくとも一層である（最外）表面層を含む。I P N 層およびフルオロ含有ポリマー層の両方が存在する時、フルオロ含有ポリマー層は最外層を構成する。フッ化ポリマー層が存在する時、任意に、フッ化ポリマー層に直接隣接する I P N 層に共有結合によってフッ化ポリマー層を結合することができる。共有結合は、フッ化層が配置されその後硬化される時に用いられる特定の条件から生じうる。

40

【 0 0 2 7 】

第 2 の実施形態において、表面フルオロポリマー層を剥離ライナー上に塗布し、ある程度硬化させ、その後、表面フルオロ含有ポリマー層と保護しようとする基板との間に相互侵入高分子層を塗布し熱硬化させることによりフィルムは製造され、この硬化ステップは、

50

表面フルオロ含有ポリマー層の硬化を完全なものにするように機能する。換言すると、介在する接着剤層が不要であるような十分な強度の結合をI P Nと基板との間で形成することができる。この実施形態において、もちろん、（表面フルオロ含有ポリマー層に隣接する）唯一の剥離ライナーが必要である。

【 0 0 2 8 】

任意に、上述の実施形態のいずれかにおいて、表面フルオロポリマー層に直接隣接する剥離ライナーは、剥離ライナーが除去される時に下にあるフルオロ含有ポリマー層にパターンを転写するようなパターン化構造を含むことができる。本発明の保護フィルムの構成材料を接着剤層（例えば、基板に直接塗布しようとする層）から始めて今から詳細に論じる。しかし、前述したように、I P N層（以下参照）が直接基板上に塗布される場合、保護フィルムの幾つかの実施形態には接着剤層がないことは本発明の範囲内である。

10

【 0 0 2 9 】

接着剤層は、剥離ライナー上に直接塗布することができる。剥離ライナーは、工業的に入手できる多くのこうした材料のいずれかであることが可能である。但し、剥離ライナーが後続のI P N硬化中に硬化性接着剤組成物から酸素を除くことが条件になる。好ましくは、剥離ライナーは、シリコン樹脂、ポリ（テトラフルオロエチレン）樹脂、フルオロ含有ポリマー樹脂および合成蠟などに限定されないが、それらを含む適する低表面エネルギー組成物を少なくとも片側上に一般に塗布されているポリエステルフィルムである。当該技術分野で一般に行われているように、接着剤層は、溶液流延法、ロール塗布法、流し塗、グラビア塗布、ナイフ塗布およびホットメルト塗布などの多くの塗布法のいずれかによって剥離ライナーに塗布することができる。好ましくは、接着剤層は、剥離ライナー上に塗布された後硬化され、I P N層がその後接着剤層に積層または塗布される。

20

【 0 0 3 0 】

もう一つの実施形態において、接着剤層は、本発明の硬化I P Nフィルム上に直接塗布し、硬化させることができ、その後、保護フィルムの利用前に、貯蔵および/または輸送のために剥離ライナーを被せることができる。

【 0 0 3 1 】

重合された1種以上のアクリル酸非第三アルコールエステルモノマーを含むアクリルタイプの接着剤は様々な基板用に適切である。これらのいわゆる「感圧接着剤」、すなわち、P S Aは、例えば、米国再発行第24,906号に記載されている。アクリレート接着剤は、一般に、約4個～約14個の炭素原子を含む非第三アルコールのアクリル酸エステル大部分と少なくとも1種の変成用極性アクリルタイプモノマー少量とのコポリマーである。本発明の多層フィルムの接着剤中で有用なアクリル酸エステルには、n - ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、オクチルアクリレート、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、イソボルニルアクリレートおよびそれらの混合物が挙げられるが、それらに限定されない。好ましいアクリル酸エステルには、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、イソボルニルアクリレートおよびそれらの混合物が挙げられる。変成用極性アクリルタイプモノマーには、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、N - ビニルピロリドン、N - 置換アクリルアミド、ヒドロキシアルキルアクリレート、無水マレイン酸、イタコン酸およびそれらの混合物が挙げられ、それらに限定されない。好ましい極性モノマーは、例えば、I P N層中に存在するイソシアネートとの反応性がないN, N - ジメチルアクリルアミドである。イソシアネート反応性極性モノマー（例えば、アクリル酸）を必要とする構成において、各層の構成成分間の好ましくない副反応を防止するために、任意のバリア層（以下を参照すること）を用いることができる。

30

40

【 0 0 3 2 】

P S Aの製造のために適する光開始剤には、アクロレインエステル（例えば、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、アニソインエチルエーテルおよびアニソインイソプロピルエーテル）、置換アクロレインエーテル（例えば、アルファヒドロ

50

キシメチルベンゾインエチルエーテル)およびミヒラー・ケトン(4,4-ビス[ジメチルアミノ]ベンゾフェノン)などが挙げられるが、それらに限定されない。好ましい光開始剤は、ペンシルバニア州エクストンのサートマー(Sartomer Company)からKB-1(商標)として市販されている2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンである。

【0033】

好ましくは、アクリレート接着剤は、多官能性アクリレート架橋剤を含有することが可能である。本発明の接着剤中で有用な架橋剤には、グリセロールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、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メタクリレート、1,3-プロパンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,8-オクタジオ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、トリメチロールプロパントリアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、ペンタエリトリトールトリアクリレート、-テトラアクリレートおよびテトラメタクリレートならびにそれらの混合物が挙げられるが、それらに限定されない。好ましい架橋剤は多官能性アクリレートであり、最も好ましくは、1,6-ヘキサジオールジアクリレートである。あるいは、光開始剤と合わせて光活性架橋剤を用いることができる。光活性架橋剤には、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、アントラキノン、置換アントラキノン、種々のベンゾフェノンタイプの化合物、および2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-p-メトキシスチリル-s-トリアジンなどのある種の発色団置換ビニルハロメチル-s-トリアジンが挙げられる。

【0034】

本発明において有用なアクリレート接着剤は、当該技術分野において知られている添加剤、補助剤および充填剤を更に含むことが可能である。特に、接着剤配合物中における粘着剤、すなわち、「粘着性付与剤」の使用は一般的な実施技術である。粘着性付与剤は、約0重量%~約80重量%、好ましくは0重量%~約50重量%の範囲の量で存在することが可能である。特定の粘着性付与剤の選択は、接着剤の性質、基板の性質、接着剤に関する作用温度または塗布温度などの要素に依存することが可能であり、本開示は、本発明のアクリレート接着剤に適合するかぎり、あらゆる化学種の粘着性付与剤を包含すると解されるべきである。本発明において有用な粘着性付与剤には、ロジンおよびロジン誘導体、芳香族炭化水素樹脂、脂肪族炭化水素樹脂、テルペン樹脂、変成樹脂および/または特殊樹脂ならびにそれらの混合物が挙げられる。例えば、有用な粘着性付与剤には、デラウェア州ウィルミントンのハーキュレス(Hercules Inc.)から市販されている炭化水素樹脂のレガレス(Regalrez)(商標)系列が挙げられる。

【0035】

本発明の多層フィルム用の好ましい接着剤組成物は、約60~約95重量%のIOA、好ましくは約70~約90重量%のIOA、最も好ましくは約75~約85重量%のIOA、約1~約40重量%のIBA、好ましくは約5~約25重量%のIBA、最も好ましくは約10重量%~約20重量%のIBAおよびデラウェア州ウィルミントンのハーキュレス(Hercules Inc.)から市販されている約5~約30重量%のレガレス(商標)6108粘着性付与剤樹脂(以後「RR6108(商標)」と呼ぶ)、好ましくは約10~約25重量%のRR6108、最も好ましくは約15重量%~約25重量%のRR6108を含む。

【0036】

好ましくは、本発明の保護フィルム中で有用な接着剤は、モノマー混合物またはある程度重合されたモノマー混合物を剥離ライナー上に塗布し、その後、例えば、米国特許第4,181,752号に記載されているような低強度UV光重合法によって混合物を硬化させてPSAを形成することにより製造される。この特許は本明細書において参考として包含するものである。

【0037】

10

20

30

40

50

好ましくは、重合性接着剤混合物の粘度は、塗布過程中により便利に扱うことができるように好ましいレベルに低下させることができる。混合物の粘度を好ましいレベルに高めるために、モノマー（複数を含む）をある程度予備重合することができる。予備重合は、電磁線（化学線など）に照射することにより、熱重合によりあるいはそれらの併用により達成することができる。例えば、ある程度の予備重合は、約 1500 cps の粘度（例えば、ブルックフィールド）の塗布可能なシロップを形成させるために、40 ワット蛍光ブラックライトのバンクを用いて不活性（例えば、窒素）雰囲気で行うことができる。この場合、例えば、ペンシルバニア州エクストンのサートマー（Sartomer Company）から KB-1（商標）として市販されている 2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンなどの光重合開始剤が接着剤混合物中に存在することが可能である。好ましくは、光開始剤は触媒として有効な量で存在し、こうした量は、接着剤モノマー（複数を含む）の 100 総重量部に対して一般に約 0.01 部～約 5 部の範囲、更に好ましくは約 0.025 部～約 2 重量部の範囲である。しかし、グリセリンまたは高分子量ポリマーなどの粘度調整剤あるいはコロイドシリカなどのチキソトロピー剤の添加などの、重合性混合物の粘度を高めるその他の方法も利用できる。

10

【0038】

本発明において有用な第 2 の種類の接着剤は、ある種のアミン末端シリコーンとイソシアネートとの反応により調製されるシリコン-ウレア接着剤であり、それは、PCT 特許出願第 96/34028 号および第 96/35458 号に記載されている。シリコン-ウレア接着剤は、一般に、押出機の中で熱硬化され、その後任意に、塗布後に電子線照射のもとで更に架橋される。

20

【0039】

接着剤層は、基板への接着力を最大にし、保護フィルムの全体的な厚さを最少にするために、約 0.5 mm～約 0.013 mm の厚さ、好ましくは約 0.25 mm～約 0.013 mm の厚さ、最も好ましくは約 0.05 mm～約 0.013 mm の厚さであることが可能である。

【0040】

本発明の保護フィルム中で有用な接着剤層は、対象基板および IPN フィルム層の両方に適合すると共に接着するように選択される。有用な接着剤には、接着剤およびその非重合体前駆物質が IPN 層の機能化に適合し、IPN 層の機能化に有害でないかぎり、アクリレート、天然ゴム接着剤、合成ゴム接着剤、事実上少なくともある程度非晶質である単体重合アルファオレフィンまたは共重合アルファオレフィン、後硬化性 PSA 構造接着剤混合物およびシリコーン-ウレアなどが挙げられる。

30

【0041】

本発明の保護フィルムの主要構成材料は、接着剤層に隣接し接着剤層に結合されている中央フィルム層である。以下により詳しく記載するように、中間連結層を接着剤層と中央フィルム層との間に介在させて、例えば、中央フィルム層と接着剤層との間の接着力を改善することができることは本発明の範囲内である。

【0042】

好ましくは、中央フィルム層は、1 種以上のアクリレートポリマーおよび 1 種以上のウレタンポリマーを含む相互侵入高分子網目（IPN）を含む。各構成成分を別途に詳細に論じる。保護フィルムの他の層から区別するために、以後、中央フィルム層を「IPN 層」と呼ぶ。

40

【0043】

本発明の相互侵入高分子網目層は、ラジカル重合を経由するアクリレートモノマー（複数を含む）と、縮重合を経由するウレタン前駆物質、すなわち、ポリイソシアネートおよび多官能性アルコールとの混合物の同時熱硬化により製造される。

【0044】

メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシル

50

アクリレート、ステアリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、過フッ化オクチルアクリレート、カプロラクトンアクリレート、アリルアクリレート、グリセロールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレンジメタクリレート、1,3-プロパンジオールジアクリレート、1,3-プロパンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,8-ヘキサジオ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、1,4-シクロヘキサジオ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、グリセロールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリメタクリレート、ペンタエリトリールトリアクリレート、ペンタエリトリールテトラアクリレート、ペンタエリトリールテトラメタクリレート、ソルビールヘキサアクリレート、ビス[1-(2-アクリロキシ)]-p-エトキシフェニルジメチルメタン、ビス[1-(3-アクリロキシ-2-ヒドロキシ)]-p-プロポキシフェニルジメチルメタン、トリス-ヒドロキシエチルイソシアヌレートトリメタクリレート、ポリアルキレングリコールのビス-アクリレートおよびビス-メタクリレートならびにそれらの混合物などのモノ-、ジ-およびポリアクリレートならびにポリメタクリレートを含め、本発明のIPNの製造において、様々なアクリレートモノマーおよび/またはオリゴマーを用いることができる。

【0045】

好ましくは、一官能性アクリレートまたはメタクリレートと、多官能性、好ましくは二官能性アクリレートまたはメタクリレートとの混合物が本発明のIPNフィルム中で用いられる。一官能性アクリレートまたはメタクリレートモノマー（複数を含む）は、イソオクチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、過フッ化オクチルアクリレート、カプロラクトンアクリレートおよびそれらの混合物からなる群から選択することができる。多官能性アクリレートまたはメタクリレートモノマー（複数を含む）は、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,3-プロパンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートおよびそれらの混合物からなる群から選択することができる。

【0046】

IPNフィルム層の製造において有用な熱開始剤には、アゾ、過酸化物、過硫酸塩およびレドックス開始剤が挙げられるが、それらに限定されない。

【0047】

適するアゾ開始剤には、デラウェア州ウィルミントンのデュポン(DuPont Chemicals)から全部入手できる2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)(VAZO(商標)33)、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド(VAZO(商標)50)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(VAZO(商標)52)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(VAZO(商標)64)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)(VAZO(商標)67)および1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)(VAZO(商標)88)ならびにバージニア州リッチモンドのワコウケミカル(Wako Chemicals USA Inc.)から入手できる2,2'-アゾビス(メチルイソブチレート)(V-601(商標))が挙げられるが、それらに限定されない。

【0048】

適する過酸化物開始剤には、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化デカノイル、ジセチルペルオキシジカルボネート、イリノイ州シカゴのアクゾノーベル(Akzo, Nobel Chemicals, Inc.)から入手できるジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカルボネート(PERKADOX(商標)16)、ペンシルバニア州フィラデルフィアのエルファトケム(Elf Atochem North America)から入手できるt-ブチルペルオキシピバレート(Luper Sol(商標)11)、アクゾノーベル(Akzo, Nobel Chemicals, Inc.)から入手できるt-ブチルペルオキシピバレート(Luper Sol(商標)11)、アクゾノーベル(Akzo, Nobel Chemicals, Inc.)から入手できるt-ブチルペルオキシピバレート(Luper Sol(商標)11)。

I n c .) から入手できる t - ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート (T r i g o n o x (商 標) 2 1 - C 5 0) 、 および過酸化ジクミルが挙げられるが、それらに限定されない。

【 0 0 4 9 】

適する過硫酸塩開始剤には、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムおよび過硫酸アンモニウムが挙げられるが、それらに限定されない。

【 0 0 5 0 】

適するレドックス (酸化還元) 開始剤には、上述した過硫酸塩開始剤とメタ亜硫酸水素ナトリウムおよび亜硫酸水素ナトリウムなどの還元剤との混合物、有機過酸化物と第三アミン、例えば、過酸化ベンゾイルとジメチルアニリンに基づく系および有機ヒドロペルオキシドと遷移金属、例えば、クメンヒドロペルオキシドとナフテン酸コバルトに基づく系が挙げられるが、それらに限定されない。

【 0 0 5 1 】

その他の開始剤には、テトラフェニル - 1 , 1 , 2 , 2 - エタンジオールなどのピナコールが挙げられるが、それらに限定されない。

【 0 0 5 2 】

好ましい熱ラジカル開始剤は、アゾ化合物および過酸化物からなる群から選択される。過酸化ベンゾイル、L u p e r s o l (商 標) 1 1 および P e r k a d o x (商 標) 1 6 およびそれらの混合物は最も好ましい。

【 0 0 5 3 】

開始剤は触媒として有効な量で存在し、こうした量は、総 I P N 配合物の 1 0 0 総重量部に対して一般に約 0 . 0 1 部 ~ 5 部の範囲、更に好ましくは約 0 . 0 2 5 部 ~ 約 2 重量部の範囲である。開始剤の混合物を用いる場合、開始剤の混合物の総量は、単一開始剤を用いるような量である。

【 0 0 5 4 】

本発明の I P N 層中で硬化または重合できるポリウレタン前駆物質のポリイソシアネート成分は、脂肪族、環式脂肪族、芳香族またはヘテロ環式ポリイソシアネートあるいはこうしたポリイソシアネートの一切の混合物であることが可能である。特に適するポリイソシアネートは以下の式、



(式中、p は 2 ~ 4 の整数であり、Q は、炭素原子数 2 ~ 1 0 0 およびヘテロ原子数 0 ~ 5 0 の脂肪族炭化水素ジ - 、トリ - またはテトラ - 基、炭素原子数 4 ~ 1 0 0 およびヘテロ原子数 0 ~ 5 0 の環式脂肪族炭化水素基、炭素原子数 5 ~ 1 5 およびヘテロ原子数 0 ~ 1 0 の芳香族炭化水素基またはヘテロ環式芳香族基または炭素原子数 8 ~ 1 0 0 およびヘテロ原子数 0 ~ 5 0 のアル脂肪族 (a r a l i p h a t i c) 炭化水素基を表す) に対応する。Q において存在することが可能であるヘテロ原子には、非過酸化物系酸素、硫黄、非アミノ系窒素、ハロゲン、珪素および非ホスフィン系燐が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

ポリイソシアネートの例は、エチレンジイソシアネート、1 , 4 - テトラメチレンジイソシアネート、1 , 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1 , 1 2 - ドデカンジイソシアネート、シクロブタン - 1 , 3 - ジイソシアネート、シクロヘキサン - 1 , 3 - および 1 , 4 - ジイソシアネート、1 - イソシアネート - 3 , 3 , 5 - トリメチル - 5 - イソシアナトメチルシクロヘキサン (イソホロンジイソシアネート、I D P I) 、2 , 4 - および 2 , 6 - ヘキサヒドロトリレンジイソシアネート、ペルヒドロ - 2 , 4 ' - および - 4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート (H ₁₂ M D I) 、ヘキサヒドロ - 1 , 3 - および - 1 , 4 - フェレンジイソシアネート、1 , 3 - および - 1 , 4 - フェレンジイソシアネート、2 , 4 - および 2 , 6 - トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン - 2 , 4 ' - および - 4 , 4 ' - ジイソシアネート、2 , 2 , 4 - と 2 , 4 , 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート (T M D I) の混合物、ナフチレン - 1 , 5 - ジイソシアネート (これらの異性体の混合物、お

10

20

30

40

50

よび4当量の上述のイソシアネート含有化合物と2当量のイソシアネート反応性基を含む化合物との反応生成物を含む)および上述のジイソシアネートの一切の混合物である。

【0056】

本発明のIPNフィルムは、例えば、トリフェニルメタン-4,4',4''-トリイソシアネート、ポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート(英国特許第874,430号および第848,671号)、m-およびp-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート(米国特許第3,454,606号)、過塩素化アリールポリイソシアネート(米国特許第3,227,138号)、カルボジイミド基を含むポリイソシアネート(米国特許第3,152,162号)、ノルボルネンジイソシアネート(米国特許第3,492,330号)、アロファネート基を含むポリイソシアネート(ペンシルバニア州フィラデルフィアのバイエル(Bayer Chemicals)から入手できるデスモジュール(DESMODUR)XP7040(商標)など)、イソシアヌレート基を含むポリイソシアネート(バイエル(Bayer Chemicals)から入手できるDESMODUR N-3300(商標)など)、ウレタン基を含むポリイソシアネート(米国特許第3,396,164号および米国特許第3,664,457号)、アクリレート化ウレア基を含むポリイソシアネート(ドイツ特許第1,230,778号)、ビウレット基を含むポリイソシアネート(バイエル(Bayer Chemicals)から入手できるDESMODUR N-100(商標)など)、テロ重合によって製造されるポリイソシアネート(米国特許第3,654,106号)、エステル基を含むポリイソシアネート(米国特許第3,567,763号)、上述したジイソシアネートのいずれかとアセタールとの反応から製造されるポリイソシアネート(ドイツ特許第1,072,385号)および高分子脂肪酸エステルを含むポリイソシアネート(米国特許第3,455,883号)を用いて製造することもできる。

【0057】

本発明のフィルム用の好ましいポリイソシアネートには、Desmodur N-100(商標)、Desmodur XP7040E(商標)、Desmodur N-3300(商標)およびそれらの混合物が挙げられる。

【0058】

IPN層のポリウレタン成分の形成のためのポリイソシアネートとの適する共反応物は、1個以上の反応性ヒドロキシル基を含む化合物、特に、約2~約50のヒドロキシル基を含む化合物、且つ特に、約50~約25000、好ましくは約700~約2000の重量平均分子量を有する化合物である。例えば、少なくとも2個、一般に3個以上のヒドロキシル基を含むポリエステル、ポリエーテル、ポリチオエーテル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリ(メタ)アクリレート、ポリウレタンおよびポリエステルアミド、ならびに(ポリウレタンの製造のために知られているタイプの)ポリイソシアネートの当量未満の量と反応させたこれらの化合物のヒドロキシル含有プレポリマーを本発明において用いることができる。

【0059】

もちろん、少なくとも2個のイソシアネート反応性水素原子を含み、約50~約5000の重量平均分子量を有する上述した化合物の混合物、例えば、ポリエーテルとポリエステルとの混合物を用いることが可能である。低融点および高融点ポリヒドロキシル含有化合物の混合物が特に有利でありうることは知られている。

【0060】

本発明により用いるために適する少なくとも2個のイソシアネート反応性水素原子を含む低分子量化合物(約50~約400の重量平均分子量)は、好ましくはヒドロキシル基を含み一般に2~約8個、好ましくは2~約4個のイソシアネート反応性水素原子を含む化合物である。少なくとも2個のイソシアネート反応性水素原子を含み約50~約400の範囲の重量平均分子量を有する異なる化合物の混合物も用いることができる。こうした化合物の例には、エチレングリコール、1,2-および1,3-プロピレングリコール、1,4-および2,3-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサ

ンジオール、1, 8 - オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4 - ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン、2 - メチル - 1, 3 - ピロパンジオール、ジプロモブテンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、トリメチロールエタン、ペンタエリトリール、キニトール、マニトール、ソルビトール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、高級ポリプロピレングリコール、高級ポリエチレングリコール、高級ポリブチレングリコール、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルプロパン、ジヒドロキシメチルヒドロキノンおよびそれらの混合物が挙げられる。

【0061】

本発明の目的のために適するその他のポリオールは、ヒドロキシアルデヒドとヒドロキシケトンの混合物（「ホルモース」）あるいは金属触媒および共触媒としてエンジオール形成可能な化合物の存在下でホルムアルデヒド水和物の自動縮合において生成される、還元によりホルモースから得られる多価アルコール（ホルミトール）である（例えば、ドイツ特許出願第2, 639, 084号、第2, 714, 084号、第2, 714, 104号、第2, 721, 186号、第2, 738, 154号および第2, 738, 512号を参照すること）。低分子量多価アルコール中のポリイソシアネートポリ付加生成物の溶液、特に、イオン基を含むポリウレタンウレアの溶液および/またはポリヒドラゾジカルボナミドの溶液も本発明のポリウレタンのポリオール成分として用いることができる。

【0062】

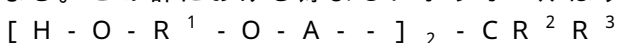
イソシアネート反応性水素原子を含む多くのその他の化合物（例えば、アミン）およびポリイソシアネートは、当業者に対して明らかであるように本発明において有用である。

【0063】

より高い分子量のポリオールには、ポリ（エチレンオキシド）化合物のカーボワックス（Carbowax）（商標）400、600、800、1000、3350、8000および20000シリーズ（コネチカット州ダンバリーのユニオンカーバイド（Union Carbide Corp.）から入手できる）などの、約200～約20,000の重量平均分子量範囲のポリエチレンおよびポリプロピレンオキシドポリマー、ポリオールのトーン（Tone）（商標）200、210、230、240、260、301、305および310シリーズ（ユニオンカーバイド（Union Carbide Corp.）から入手できる）などの、約200～約5000の重量平均分子量範囲のカプロラクトンポリオール、ポリオールのテレタン（Terethane）（商標）1000および2000シリーズ（デラウェア州ウィルミントンのデュポン（DuPont）から入手できる）などの、約200～約4000の重量平均分子量範囲のポリ（テトラメチレンエーテル）グリコール、ポリオールのPoly bd（商標）シリーズ（ペンシルバニア州フィラデルフィアのエルファトケム（Elf Atochem）から入手できる）などのヒドロキシ末端ポリブタジエン材料およびポリオールのPoly THF（商標）CDシリーズ（ニュージャージー州マウントオリブのバسف（BASF Corporation）から入手できる）などの、ポリ（テトラメチレンオキシド）/ポリカーボネートのランダムコポリマーが挙げられる。好ましいポリエステルポリオールには、ペンシルバニア州ピッツバーグのバイエル（Bayer）からデスマフェン（Desmophen）（商標）670 - 80、670 - 100、800および1100として入手できるデスマフェン（Desmophen）（商標）系列が挙げられる。好ましいアクリルポリオールは、ウィスコンシン州ラシーヌのジョンソン＆サン（S. C. Johnson & Son, Inc.）から市販されているジョンクリル（Joncryl）（商標）587である。

【0064】

好ましいポリオールのもう一つの群は、ヒドロキシアルキル化ビスフェノール誘導体からなる。この群における好ましいポリオールは以下の一般式、



（式中、 R^1 は、1～10個の炭素原子からなる直鎖、分岐または環式のアルキレン（例えば、メチレン、エチレン、ブチレン、デシレン）基あるいは7～14個の炭素原子から

10

20

30

40

50

なるアラルキレン基（例えば、ベンジリデン、1,2-ジフェニルエチレン、フェネチレン）のいずれかであり、 R^2 および R^3 は独立に、炭素原子数1～約30でヘテロ原子なし、あるいは1～約10個のヘテロ原子のアルキル基、アラルキル基、シクロアルキル基、アルカリール基またはアリール基（好ましくは、メチル、エチルおよびトリフルオロメチル）であることが可能であり、また R^2 および R^3 は共に、炭素原子数2～約660でヘテロ原子なし、あるいは1～約10個のヘテロ原子のアルキレン、シクロアルキレン、アリーレン、アルカリーレンまたはアラルキレン基を含むことが可能である）を有する。

【0065】

Aは、好ましくは炭素原子数6～約12の置換または非置換アリーレン基、最も好ましくは、p-フェニレン、o-フェニレンまたはジメチルナフタレンであることが可能である。

10

【0066】

特定の好ましいヒドロキシアアルキル化ビスフェノールには、9,9'-4-(2-ヒドロキシエトキシフェニル)フルオレン（すなわち、フルオレンのヒドロキシエチル化ビスフェノール）、2,2-ビス-4-(2-ヒドロキシエトキシフェニル)ブタン（すなわち、2-ブタノンのヒドロキシエチル化ビスフェノール）、2,2-ビス-4-(2-ヒドロキシエトキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン（すなわち、ヒドロキシエチル化ビスフェノールF）、1,2-ビス-4-(2-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス-4-(2-ヒドロキシエトキシフェニル)（ノルボルナン）、2,2-ビス-4-(2-ヒドロキシエトキシフェニル)-5,6-シクロペンタノルボルナンおよび1,1-ビス-4-(2-ヒドロキシエトキシフェニル)シクロヘキサンが挙げられる。

20

【0067】

好ましくは、ヒドロキシル官能性材料は少なくともジオールであり、また好ましくは約1:1～0.9:1の間の組成物中におけるイソシアネート対ポリオール比をもたらすために十分な量で存在する。

【0068】

ある種の第三アミン、弱酸の塩およびある種の有機金属化合物を含め、ポリウレタン生成の触媒は公知である。本発明のIPNフィルムのポリウレタン成分の調製において、公知のいかなる熱活性化可能触媒も用いることができる一方で、弱有機酸の金属塩は好ましい。これらの中で、ジブチル錫ジラウレートおよび錫オクトエートを挙げることができる。高触媒活性、入手可能性および低コストのためにジブチル錫ジラウレートは最も好ましい。

30

【0069】

ウレタン-アクリレートIPN層も、IPN層の形成を妨げずIPN層の機能に有害でないかぎり、添加剤、補助剤、充填剤および安定剤を含有することが可能である。熱劣化およびUV劣化に対する安定剤には、o-ヒドロキシベンゾフェノン、シアノアクリレートエステル、2-(o-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、ヒンダードアミン光安定剤（HALS）および共重合性UV吸収剤などが挙げられる。その他の添加剤には、ヒュームドシリカ、疎水性シリカ（米国特許第4,710,536号および第4,749,590号）、アルミナ、カーボンブラック、ならびに粒状、フレークまたは繊維形態をとった天然樹脂および合成樹脂などの充填剤が挙げられる。種々の用途において、低沸点炭化水素などの発泡剤、フッ化材料、着色剤、染料および顔料、難燃剤、帯電防止剤、流れ調整剤、およびシランなどの添加剤用カップリング剤を添加することができる。添加剤が存在する時、それらの添加剤は、こうした添加剤の公知と知られた機能的用途に一致する量で添加される。

40

【0070】

本発明のIPN層は、アクリル酸エステルモノマー（複数を含む）およびイソシアネート触媒を混合し、その後その混合物を攪拌して、アクリレート熱重合開始剤、ポリイソシアネート（複数を含む）、ポリオール（複数を含む）および特定の配合のために必要とされるあらゆる補助剤、添加剤または充填剤を含む前調製混合物にすることにより製造するこ

50

とができる。全混合物は短時間攪拌され、真空下でまたは窒素をバブリングしてガス抜きされ、その後、接着剤塗布済み剥離ライナーまたはフィルムで保護しようとする最終基板であることが可能である基板への直接塗布のために塗布機に注がれる。塗布された混合物は、その後、オープン内で加熱され、あるいは適切な場合、基板上で直接加熱されて、アクリレートポリマーおよびウレタンポリマーの両方の硬化が起きる。以下で更に詳しく記載するように、混合物は2つの基板間に塗布し、硬化させることもできる。

【0071】

任意に、中間（連結）層は、IPNと接着剤との間の結合を改善するために、IPN層と接着剤層との間に塗布することができる。層間の改善された結合は、層間の共有結合および/または2層間の界面における改善された濡れの結果でありうる。高い層間結合度は、航空機燃料、防氷流体または他の溶剤によって起きる層剥離に対する強い抵抗をもたらすことが可能である。また、本発明の保護フィルムの除去中の層剥離は、強い層間結合によって防止することができる。完全に容易な除去は、商用のカラー体系およびロゴが頻繁に変更され、傷ついたフィルム断片を迅速に交換しなければならないので、航空機保護フィルムの極めて好ましい特性である。さらに、中間層は、接着剤層とIPN層の反応性成分間にバリアをもたらすことが可能である。例えば、幾つかの接着剤は、未硬化IPN層中に存在するイソシアネートと反応しうるアクリル酸を含有してもよい。

【0072】

好ましくは、中間層は、上述したような、アクリレートモノマーから調製されるアクリルエステルタイプのホモポリマーまたはコポリマーであることが可能である。最も好ましくは、中間層は、イソオクチルアクリレート、パーフルオロオクチルアクリレート、ブチルメタクリレートおよびイソボルニルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマーからなる。連結層を用いる時、それは、好ましくは接着剤層を硬化後に接着剤層上に塗布することができ、また連結層は、IPN層の前にまたはIPN層と同時に熱硬化させることができる。

【0073】

本発明の保護フィルムの最外層が存在する場合、それは、「フルオロモノマー（複数を含む）」と以後呼ぶ、重合性のフッ化モノマー（複数を含む）、ポリフッ化モノマー（複数を含む）または過フッ化モノマー（複数を含む）を単独重合または共重合することにより製造されるポリマーを含む。有用なアクリレートタイプのフルオロモノマーは、フルオロアルコールとアクリル酸またはメタクリル酸のエステル化反応から製造されるものであり、それらのフルオロモノマーには、1, 1 - ジヒドロパーフルオロオクタノール、1, 1, 2, 2 - テトラヒドロパーフルオロオクタノール、1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサヒドロパーフルオロデカノール、2 - N - エチルパーフルオロオクタンスルホンアミドエタノール（E t F O S E）、2 - N - メチルパーフルオロオクタンスルホンアミドエタノール（M e F O S E）、2 - N - エチルパーフルオロブタンスルホンアミドエタノール、2 - N - メチルパーフルオロブタンスルホンアミドエタノール、2 - N - n - プロピルパーフルオロデカンスルホンアミドエタノール、N - エチル - N - (2 - ヒドロキシエチル) - パーフルオロヘプタンアミドおよびデュポン（D u P o n t C h e m i c a l s）から市販されているゾニル（Z O N Y L）B A（商標）フルオロケミカルテロマーアルコールなどから製造されるアクリレートが挙げられる。ポリアクリレート、すなわち、1つより多いアクリレート基を有するモノマーは、例えば、N, N - ビス（2 - ヒドロキシエチル） - パーフルオロオクタンスルホンアミド（F O S E E ジオール）、および例えば、ニュージャージー州モリスタウンのオーシumont（A u s i m o n t）から市販されているポリオール（F o m b l i n - Z - D o l（商標）およびF l u o r o l i n k（商標）シリーズなどの直鎖および分岐フッ化ポリエーテルポリオールから製造することができる。有用なポリアクリレートは、ミネソタ州セントポールのスリーエム（3 M C o .）から市販されているL T M - ジアクリレート、すなわち、ポリ（パーフルオロエチレンオキシド）（パーフルオロプロピレンオキシド）, - ジアクリレートである。ポリアクリレートは、一般に、アクリレートポリマー中の架橋剤として用途を得ている。

【0074】

さらに、アクリレートフルオロモノマーは、本発明のフィルムのIPN層の製造において有用であるとして上述したものなどの非フッ化アクリレートモノマーと共重合できる。こうした場合、フルオロモノマー対非フルオロモノマーの比は、約1:10～約10:1、好ましくは約1:5～約5:1であることが可能である。フルオロモノマーと共重合できるアクリレートモノマーの第2の種類は、例えば、ヒドロキシシル基またはアミン基などの第2の化学的反応基を有するアクリレートを含む。好ましくは、こうしたモノマーは、ヒドロキシ官能性アクリレートを含み、その例には、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレートおよび4-ヒドロキシブチルアクリレートなどが挙げられる。これらのコポリマーのヒドロキシ官能基は、IPN層中のイソシアナト基と反応して、フルオロ含有ポリマー層とIPNとの間で強い結合をもたらすことができる。

10

【0075】

フルオロ含有ポリマー層とIPNとの間で強い結合をもたらす第2の手段は、アクリレートフルオロモノマーとIPN中のアクリレートモノマーとの共重合による。本発明の保護フィルムの製造の好ましい方法において、アクリレートフルオロモノマー（複数を含む）を含む最外層は、第1の剥離ライナー上に塗布され、IPN層は、第2の剥離ライナー上にそれ自体塗布され完全に硬化された接着剤層とフルオロモノマー層との間に塗布される。その後、構造全体は加熱されて、すべてのアクリレートモノマーの硬化がもたらされる。理論により拘束されることを望まないが、こうして表面層からのアクリレートフルオロモノマーおよびIPNからのアクリレートモノマーが共重合して2層を共に共有結合することができることが考えられる。

20

【0076】

表面フルオロ含有ポリマー層とIPNとの間の良好な接着を確保するために、連結層も用いることができる。場合によって、本発明のフィルムの最外層として完全に硬化されたフルオロ含有ポリマー層を用いることは有利でありうる。米国特許第5,342,666号に記載されたように、ポリ（フッ化ビニリデン）（PVDF）と熱可塑性ポリマーとの配合物またはアロイを溶液流延する。この特許は本明細書において参考として包含するものである。IPN層を例えばPVDFフィルム上に塗布し硬化させて、フルオロ含有ポリマーを含む耐候性構造をもたらすことが可能である。層間の接着は、例えば、ポリアクリレート樹脂を含む連結層を介在させることにより改善することができる。好ましい実施形態において、約0.00125mm～約0.0125mm、好ましくは約0.005mmの厚さを有するポリ（エチルメタクリレート）を含む連結層は、PVDF:PMMAの80:20配合物を含むフィルム上に塗布され、この2層のフィルムはIPN表面に積層されて、連結層はPVDF:PMMAとIPN層との間に存在することが可能である。PVDF:PMMAフィルムは、好ましくは約0.01mm～約0.025mm、最も好ましくは約0.0125mm～約0.02mmの厚さを有する。

30

【0077】

本発明の保護フィルムの最外層は、それがフルオロ含有ポリマーであるかIPNであるかを問わず、第2の剥離ライナーの上または下に塗布される。剥離ライナーの材料および用途の一般的な説明はもう紹介した。しかし、保護フィルムの最外層の場合、別の特徴と配慮を考えることができる。特に、剥離ライナーの地形的特徴を下の層に与えることができることは当該技術分野で知られている。例えば、保護フィルムにおいて光沢のある滑らかさが必要である時、極めて滑らかな剥離ライナーの使用が求められる。逆に、艶消仕上が必要である時、多少の表面あらしを有する剥離ライナーを用いることができる。流体流れ抵抗の影響下にある航空機またはその他の車両用の保護被膜の場合、ある種の微細構造を有する保護フィルムの使用により抵抗減少の多少の利点を与えることができよう。こうしたフィルムは、米国特許第4,986,516号、第5,069,403号および第5,133,516号に記載されており、それらの各々は本明細書において参考として包含するものである。特に、これらの参考特許の実施例5には、抵抗減少用の微細構造化剥離ラ

40

50

イナーの使用と合わせて製造されたポリウレタンフィウムが記載されている。同様に、微細構造化剥離ライナーを本発明の抵抗減少用の保護フィルムの構造において用いることができる。もちろん、抵抗減少の目的であろうとなかろうと、その他のいかなる微細構造化表面も本発明のフィルムに与えることができることは本発明の範囲内である。

【0078】

本発明の自立型保護フィルムを製造する好ましい方法において、アクリレートモノマー（複数を含む）、イソシアネート（複数を含む）、ポリオール（複数を含む）、ラジカル開始剤およびカチオン開始剤ならびに必要なあらゆる補助剤、充填剤、顔料またはその他の添加剤を含む未硬化IPN前駆物質混合物は、予め上方連結層が上に塗布され、その後フルオロ含有ポリマー層が塗布された（その両方が未硬化であるかある程度だけ硬化されている）上方ライナーと、予め接着剤層および任意に下方連結層が上に塗布された下方ライナーとの間にロール塗布機によって塗布される。好ましくは、下方連結層は、接着剤層が完全に硬化した後に接着剤層上に塗布される。その後、構造全体は、加熱炉またはその他の加熱装置に通されてIPN層の硬化が行われ、また下方連結層、上方連結層およびフルオロ含有ポリマー層の硬化が完了する。

【0079】

本発明の多層フィルムは、強度、可撓性および化学的不活性の組合せを独自にもたらす。この有利な組合せは、一般に風化作用および厳しい環境にさらされる航空機、ボートおよびトラックなどの車両ならびに屋外標識、交通標識および交通信号などの固定物体の表面上で特に有用である。本発明の保護フィルムは、再帰反射交通標識、内部照明交通標識および非反射塗装交通標識などの交通誘導のために用いられる標識において特に利点を見出すことができる。

【0080】

本発明の範囲を限定するものではない以下の実施例によって本発明を更に説明する。実施例において、すべての部、比率および百分率は、特に指示しないかぎり重量による。実施例において製造されたIPN多層フィルム構造を評価し特性決定するために、以下の試験方法を用いた。すべての材料は、特に指示も記載もしないかぎり、例えば、アルドリッチ・ケミカルズ（Aldrich Chemicals）から市販されている。

【0081】

実施例

試験方法

耐候性

1. 航空機用交換フィルム

ASTM G53 - 95に準拠して促進耐候性試験を行った。イソプロピルアルコールで浄化されリントフリー繊維で拭き取り乾燥された7cm×20.3cm×0.64mm（2.75"×8"×0.025"）アルミニウムパネルに5.08cm×7.62cm（2"×3"）の寸法のフィルムサンプルを貼り付けた。パネルの一端で開始し、他端に向けて接触を漸次に強め、皺および気泡を避け、ポリ（テトラフルオロエチレン）（PTFE、テフロン（商標））スクイージを用いて、フィルムを貼り付けた。一旦貼り付けると、約221kPa（32psig）で設定された空気圧でパネルをラミネータのローラに通すことによりフィルムをさらに固定した。試験パネルを21で約24時間にわたり状態調節し、次に、ブラックパネル70において8時間UV照射（UVB313蛍光ランプ）し、続いて50において4時間湿気を凝縮させる反復試験体系を用いて、300時間にわたりAtlas UVCON Model UC-1ウエザロメータ（イリノイ州シカゴのアトラスエレクトリック（Atlas Electric Device Co.）の中で試験パネルに照射した。色および光沢の測定を300時間、500時間および試験完了時に行った。

色

【0082】

ACSスベクロ - センサーII（ニュージャージー州ローレンスビルのデーターカラー（

Datascolor International) 色度計とIBMパーソナルコンピュータ、モニターおよびプリンタ(ニューヨーク州アーモンのIBM Co.)を用いて色測定を行い、サンプルを耐候性試験(上記参照)のために提出する前に測定値をディスクに保管した。各300時間および500時間において、パネルをウエザロメータから取り出し目視で検査し、色測定を行い、初期値(標準)と比較した。a = 赤/緑方向における2色間差、b = 黄/青方向における2色間差、H = 標準とサンプルとの間の色相差、C = 飽和差、L = 色のグレイ値の明度差およびE = 色相、クロマまたは飽和、および明度を含む全色差として読取値を報告した。許容値は1未満のEである。

【0083】

光沢

10

ASTM D523-89に準拠して、ガードナーグロスガードIIグロスメータ(メリーランド州シルバースプリングスのパシフィックサイエンティフィック(Pacific Scientific)のガードナー部(Gardner Neotec Div.))を用いて、光沢計を試験片上に置き光沢値を読み取ることにより鏡面光沢測定を60度配置で行った。ウエザロメータ(上記参照)における照射の300時間および500時間において光沢を測定した。90の初期鏡面光沢が要求され、500時間後の光沢は80以上であることが要求された(すなわち、90%減少以下)。

【0084】

2. グラフィックオーバーレイフィルム

20

ASTM G-23-95、タイプEおよび/またはASTM D-822-89に準拠して促進耐候性試験を行った。イソプロピルアルコールで浄化されリントフリー繊維物で拭き取り乾燥された7cm x 20.3cm(2.75" x 8")アルミニウムパネルに5.08cm x 7.62cm(2" x 3")の寸法のフィルムサンプルを貼り付けた。パネルの一端で開始し、他端に向けて接触を漸次に強め、皺および気泡を避け、ポリ(テトラフルオロエチレン)(PTFE、テフロン(商標))スクイージを用いて、フィルムを貼り付けた。一旦貼り付けると、約221kPa(32psi)で設定された空気圧でパネルをラミネータのローラに通すことによりフィルムをさらに固定した。試験パネルを21で約24時間にわたり状態調節し、次に、ブラックパネル63においてコーレックス(Corex)Dガラスペイン(ニューヨーク州コーニングのコーニング(Corning Inc.))によって濾過されたオープンフレーム炭素アークへの102分暴露、続いて18分の光および水噴霧の反復体系を用いて、500時間にわたりAtlas XW-タイプウエザロメータ(アトラスエレクトリック(Atlas Electric Devices Co.))の中で試験パネルに照射した。色および光沢の測定を前述した通りに行った。許容性能は1未満のEであった。

30

【0085】

耐溶剤性

1. 航空機用交換フィルム

サンプル間隔が約1.9cm(3/4")で各サンプルの下にあるパネルの縁を約0.6cm(1/4")残すように、2.54 x 5.08cm(1" x 2")の寸法の6枚のフィルムサンプルをパネル当たり3枚サンプルの割で、前述した通り浄化された2枚のアルミニウムパネルに前述した通り固定した。急速硬化エポキシ接着剤(デブコン(Devcon)(商標)5分エポキシ、マサチューセッツ州デンバーのアイティードブリュ(ITW Devcon))をパネル当たり1サンプルの縁まわりに塗布し、他の2枚のサンプルを縁のまわりで密封しないままにした。作成されたパネルを21で24~48時間にわたり状態調節し、24 ± 2.8のスキドロール(Skydrol)(商標)5WB-4航空流体(MIL-H-83282、ミズーリ州セントルイスのモンサント(Monsanto Chemical Co.))の容器に入れて、各サンプルの1/2~3/4を沈めた。30日の期間の終了前に膨れ、剥がれまたは類似の劣化が見られないかぎり合計で30日にわたりサンプルを沈め、その時点でサンプルを取り出した。

40

【0086】

50

2. グラフィックフィルム

本発明のIPNフィルムのサンプルを7cm×28cm(2.75インチ×11インチ)アルミニウムパネルに個々に接着し、その後、シャルピ(Sharpie)(商標)ブランド永久サインペン(イリノイ州ベルウッドのサンフォード(Sanford Corp.))でサンプルを均一に汚すことにより耐汚染性を評価した。サンプルを放置して23で約24時間にわたり乾燥した。インキに対するサンプルの耐汚染性および汚染の挙動を評価するために、メチルエチルケトン(アルドリッチ(Aldrich))で湿らせ均一に折り畳まれた紙タオルを用いて往復で拭き取る(double-rubbing)ことによりサンプルを浄化した。サンプル表面を浄化するために要した往復の拭き取りの回数を記録した。その後のサンプル外観を以下の基準に従って評価した。

10

評点 性能

- | | |
|---|---------------------|
| 1 | 除去性 - 優、剥がれも汚れもない。 |
| 2 | 除去性 - 良、多少の剥がれまたは汚れ |
| 3 | 除去性 - 劣る |
| 4 | 除去性 - なし、サンプル表面劣化 |

【0087】

層間接着

1. 航空機用交換フィルム

フィルムの接着および層間結合を試験するために、重量2kg(4.51lb)のゴム面ローラで少なくとも2回転がすことにより、サンプルの約7.6cm(3")がパネルに固定されIPN層がアルミニウムパネルに隣接するように3つのサンプル2.54×20.3cm(1"×8")を清浄アルミニウムパネルに接着させた。サンプルの上面および試験パネルに接着されていないサンプル下面上に剥離ライナーを保持した。25.5で48時間状態調節した後、サンプルの自由端をインストロンシリーズIX自動材料試験装置(Automated Materials Testing System)、バージョン1.15(イリノイ州パークリッジのインストロン(Instron Corp.))の顎部に入れ、50.8cm/min(20in/min)で180度ピール試験に供した。接着剤の凝集破壊、すなわち、サンプルは基板から除去されるが、接着剤が基板上に残る破壊の証拠を決定した。許容値は5%凝集破壊未満であった。

20

【0088】

本発明のIPNフィルムの層間結合を次の通り決定した。急速硬化エポキシ接着剤(デブコン(Devcon)(商標)5分エポキシ、マサチューセッツ州デンバーのアイティードブリュ(ITW Devcon))を用いて、フッ化層およびIPN層を含む保護フィルムのフッ化層をポリ(エチレンテレフタレート)(PET)フィルムに強く接着させた。次に、急速硬化エポキシ接着剤を用いて、IPN層を清浄化アルミニウム試験パネルに接着させ、サンドイッチ構造を25で12時間にわたり熟成した。試験パネルを強くクランプし、PETフィルムの部分をインストロン引張試験機の顎部に入れ、50.8cm/min(20in/min)のクロスヘッド速度において180度で剥離した。サンプルのフッ化層とIPN層との間の結合の破壊の証拠を決定し、層間接着破壊の百分率として報告した。

30

40

【0089】

2. グラフィックオーバーレイフィルム

多層アセンブリーの一方の層からもう一つの層への接着を試験するために、ASTM D3359-90に基づくクロスハッチ接着試験を行った。イソプロピルアルコールで浄化されリントフリー繊維物で拭き取り乾燥された7.6cm×22.9cm×0.64mm(3"×9"×0.025")アルミニウムパネルに5.08cm×7.62cm×0.6mm(2"×3")の寸法のフィルムサンプルを貼り付けた。パネルの一端で開始し、他端に向けて接触を漸次に強め、皺および気泡を避け、ポリ(テトラフルオロエチレン)(PTFE、テフロン(商標))スクイージを用いて、フィルムを貼り付けた。一旦貼り付けると、約221kPa(32psig)で設定された空気圧でパネルをラミネータの口

50

ーラに通すことによりフィルムをさらに固定した。試験パネルを21で少なくとも24時間且つ48時間以下にわたり状態調節した。その後、鋭い安全剃刀の刃でクロスハッチ状にフィルムを切断した。切れ目は約3mm(1/8")離れ、一般に各方向に6個の切れ目があった。切れ目を覆うために十分な一定長さの#610透明テープ(ミネソタ州セントポールのスリーエム(3M Co.))を貼り付け、指で掴むために十分に長いテープの自由端を利用できるように、テフロン(商標)スクイージを用いて適所でプレスした。パネルを片手で保持し、急速に約180度で貼面を横切ってテープを剥ぎ取った。剥ぎ取り面積%として結果を報告する。許容値は5%未満である。

引張および伸び

【0090】

A S T M試験方法D 8 8 2 - 8 0 aに準拠して引張強度および全伸びを試験した。

【0091】

以下の実施例において、すべての材料は、特に明記しないかぎりウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ・ケミカル(Aldrich Chemical Co.)から商業的に入手できた。

【0092】

実施例1 - 航空機用塗料交換フィルム

1.75グラムのプロポキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート(サートマー(Sartomer)SR9003(商標)、ペンシルバニア州エクストンのサートマー(Sartomer Co., Inc.))、4.02グラムのイソオクチルアクリレート(20 IOA、ミネソタ州セントポールのスリーエム(3M Co.))、2.63グラムのジメチルアクリルアミドおよび2.63グラムのイソボルニルアクリレート(IBA)を混合することによりウレタン/アクリレート航空機用塗料交換IPNフィルムを製造し、それにIOA2.00グラム中の0.50グラムのチヌビン(Tinuvin)123(商標)ヒンダードアミン酸化防止剤(ニューヨーク州タリータウンのチバガイギー(Ciba-Geigy Corp.))、0.38グラムのウビニル3039(商標)UV安定剤(ニュージャージー州マウントオリブのバスフ(BASF Corp.))および0.063グラムのBYK-066(商標)流れ調整剤(コネチカット州ウォリングフォードのビーワイケー(BYK-Chemie))の溶液を添加した。次に、IOA2.00グラム中の0.33グラムのジ-(4-t-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート熱ラジカル開始剤(パーカドックス(Perkadox)(商標)16、コネチカット州スタンフォードのアクゾ(Akzo Nobel Chemicals Inc.))の溶液を攪拌しながら添加し、その後、カプロラクトンアクリレート(コネチカット州ダンベリーのユニオンカーバイド(Union Carbide Corp.))1.00グラム中の0.0075グラムのジブチル錫ジラウレート開始剤の溶液を添加し、その後、IOA2.48グラム中の0.27グラムのアクリルポリオール(ジョンクリル(Joncryl)(商標)587、ウィスコンシン州ラシーヌのジョンソン(S.C. Johnson and Sons, Inc.))の溶液を添加した。最後に、3.94グラムのポリエステルポリオール(トーン(Tone)(商標)0301、ユニオンカーバイド(Union Carbide Corp.))を添加し、26.49グラムの多官能性 40 脂肪族ポリイソシアネート(エアータン(Airthane)(商標)ASN-540、ペンシルバニア州アレントウンのエアプロダクツ(Air Products & Chemicals))を添加しつつ混合物を攪拌した。混合物全体を空気ミキサーで1分にわたり攪拌し、67Pa(500mtorr)真空下で1分にわたりガス抜きし、その後、15.24cm幅のダウベルト(Daubert)6200/7200(商標)二重(double)塗布差別化(differential)剥離ライナー(イリノイ州ウェストチェスターのダウベルト(Daubert Coated Products, Inc.))の6200(商標)側に塗布された硬化非極性アクリルPSA(本明細書において参考として包含する米国特許第5,602,221号の実施例4に記載されたもの)を含む下方基板と、水性NaOH/相転移触媒溶液(例えば、米国特許第4,742,1 50

10

20

30

40

50

26号に記載されたもの)で処理することにより予めある程度脱ヒドロフッ化されたTHV500(商標)(フッ化ターポリマー、ミネソタ州セントポールのディネオン(Dynene PLC))を塗布された0.045mmPETライナーを含む上方基板(15.24cm幅)との間に0.1mmの厚さで混合物をナイフ塗布した。塗布された構造を1.5 /分の速度で90 から120 に加熱し、その後90 で17時間にわたり加熱した。

【0093】

上述の多層フィルムは、満足な耐候性能(前述したASTM G53-95)をもち、500時間照射後 E(色保持)=0.5および光沢保持=98%を示した。

【0094】

上述したように製造されたIPNフィルム配合物、すなわち下方剥離ライナー上にPSA層のない上述の配合物をシリコーン処理ポリエチレンテレフタレート(PET)剥離ライナーとベース蝕刻THVライナーとの間に塗布し、前述したのと同じ体系を用いて硬化させた。硬化されたIPNフィルムは、前述したピール試験条件下でIPNとフッ化層との間で離層しなかった。

【0095】

実施例2 - 航空機用塗料交換フィルム

78.62グラムのプロポキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート(サートマー(Sartomer)SR9003(商標))、263.92グラムのイソオクチルアクリレート(IOA)および47.86グラムのカプロラクトンアクリレート(ユニオンカーバイド(Union Carbide Corp.))を混合することによりウレタン/アクリレート航空機用塗料交換IPNフィルムを製造し、それに23.93グラムのチヌビン(Tinuvin)123(商標)ヒンダードアミン酸化防止剤、17.94グラムのウビニル3039(商標)UV安定剤、2.99グラムのBYK-066(商標)流れ調整剤および0.71グラムのジブチル錫ジアルキルスルフィド重合触媒(ダブコ(DABCO)131(商標))、ペンシルバニア州アレントアウンのエアプロダクツ(Air Products and Chemicals, Inc.)を添加した。256.37グラムのSR9003(商標)ジアクリレートおよび598.20グラムの二酸化チタン(R960(商標))、デラウェア州ウィルミントンのデュポン(DuPont Chemicals))を含有する練り顔料を添加し、その後IOA119.64グラム中の15.55グラムのパーカドックス(Perkadox)(商標)16熱ラジカル開始剤の溶液を攪拌しながら添加した。次に、IOA118.94グラム中の99.09グラムのジョンクリル(Joncryl)(商標)587ポリオール、188.39グラムのトーン(Tone)0301(商標)ポリオールおよび1267.74グラムエアタン(Airthane)(商標)ASN-540ポリイソシアネートの溶液を攪拌しながら添加した。混合物全体を空気ミキサーで20分にわたり攪拌し、注入器チューブに移して67Pa(500mtorr)真空下で20分にわたりガス抜きした。30.5cm幅のダウベルト(Daubert)6200/7200(商標)二重(double)塗布差別化(differential)剥離ライナーの6200(商標)側に塗布された実施例1に記載された硬化非極性アクリルPSAを含む下方基板と、0.02mmベース処理THV500(商標)を塗布された0.05mmPETライナーを含む上方基板(30.5cm幅)との間に0.075~0.1mmの厚さで混合物を塗布した。塗布された構造を0.6m/分で115 と135 にそれぞれ設定された3.66mの2ゾーンオープンを通して処理し、その後、90 で17時間にわたり後硬化させた。IPNフィルムは、エポキシで縁を密封することによる前述したスキドロール(Skydrol)(商標)耐溶剤試験に合格した。すなわち、膨れ、剥がれ、その他の顕著な劣化なしに30日浸漬された。

【0096】

実施例3 - 航空機用塗料交換フィルム

285.38グラムのイソオクチルアクリレート(IOA)および51.75グラムのカ

10

20

30

40

50

プロラクトンアクリレート(ユニオンカーバイド(Union Carbide Corp.))を混合することによりウレタン/アクリレート航空機用塗料交換IPNフィルムを製造し、それに25.87グラムのチヌビン(Tinuvin)123(商標)ヒンダードアミン酸化防止剤、19.41グラムのウビニル3039(商標)UV安定剤、3.24グラムのBYK-066(商標)流れ調整剤および0.78グラムのダブコ(DABCO)131(商標)重合触媒を添加した。362.24グラムのSR9003(商標)ジアクリレートおよび90.51グラムの赤色顔料(ペリレンレッド(Perylene Red))UVペースト#9R115、ペンシルバニア州ドイレストアウンのペンカラー(Penn Color, Inc.)を含有する練り顔料を添加し、その後、IOA129.38グラム中の16.82グラムのパーカドックス(Perkadox)(商標)16熱ラジカル開始剤の溶液を攪拌しながら添加した。次に、IOA128.61グラム中の107.15グラムのジョンクリル(Joncryl)(商標)587ポリオール、203.83グラムのトーン(Tone)0301(商標)ポリオールおよび1370.86グラムのエアータン(Airthane)(商標)ASN-540ポリイソシアネートの溶液を攪拌しながら添加した。混合物全体を空気ミキサーで20分にわたり攪拌し、注入器チューブに移して67Pa(500mtorr)真空下で20分にわたりガス抜きした。30.5cm幅のダウベルト(Daubert)6200/7200(商標)二重(double)塗布差別化(differential)剥離ライナーの6200(商標)側に塗布された実施例1に記載された硬化非極性アクリルPSAを含む下方基板と、0.02mmベース処理THV500(商標)を塗布された0.05mmPETライナーを含む上方基板(30.5cm幅)との間に0.075~0.1mmの厚さで混合物を塗布した。塗布された構造を0.6m/分で115と135にそれぞれ設定された3.66mの2ゾーンオープンを通して処理し、その後、90で17時間にわたり後硬化させた。IPNフィルムは、エポキシで縁を密封することによる前述したスキドロール(Skydrol)(商標)耐溶剤試験に合格した。すなわち、膨れ、剥がれ、その他の顕著な劣化なしに30日浸漬された。

【0097】

実施例4 - グラフィックフィルム

屋外グラフィックフィルムのオーバーレイ保護のために適するIPNフィルムを製造した。1134.65グラムのパーフルオロオクチルアクリレート(FOA、スリーエム(3M Co.))、825.2グラムのIBA、103.15グラムのヘキサンジオールジアクリレート(HDDA)、3.09グラムの2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン光開始剤(KB-I(商標)、チバガイギー(Ciba-Geigy Corp.))および5.16グラムのパーカドックス(Perkadox)(商標)の混合物を200ライン/2.54cmおよび9.8x10⁻⁶mm³/6.75x10⁻⁴mm²(0.63mil³/mil²)の体積係数を有するグラビアロールを用いて15.24m/minのライン速度で6200/6260(商標)差別化(differential)剥離ライナー(イリノイ州ウェストチェスターのダウベルト(Daubert Coated Products, Inc.))の6260(商標)側にグラビア塗布することにより先ずポリ(フルオロアクリレート)層を製造した。塗布されたウェブを99mJ/cm²の線量で中圧UVランプ(モデルQC250244ANIR UV Processor、イリノイ州プレーンフィールドのジオエティック(Geo Aetek International))の下に通して、ある程度硬化されたフルオロアクリレートフィルムを形成させた。

【0098】

1.40グラムのIOAおよび0.82グラムのカプロラクトンアクリレートを混合することによりIPNフィルムを製造し、それにIBA5.25グラム中の0.50グラムのチヌビン(Tinuvin)(商標)123ヒンダードアミン酸化防止剤、0.38グラムのウビニル3039(商標)UV安定剤、0.33グラムのジ-(4-t-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート熱ラジカル開始剤(パーカドックス(Perka

d o x) (商 標) 1 6) お よ び 0 . 0 6 3 グ ラ ム の B Y K - 0 6 3 (商 標) 流 れ 調 整 剤 の 溶 液 を 添 加 し た 。 プ ロ ポ キ シ 化 ネ オ ペ ン チ ル グ リ コ ー ル ジ ア ク リ レ ー ト (サ ー ト マ ー (S a r t o m e r) S R 9 0 0 3 (商 標)) 1 . 7 5 グ ラ ム 中 の 0 . 0 0 7 5 グ ラ ム の ジ ブ チ ル 錫 ジ ラ ウ レ ー ト 開 始 剤 の 溶 液 、 I O A 9 . 1 0 グ ラ ム 中 の 7 . 5 8 グ ラ ム の 第 1 の ポ リ オ ー ル の 溶 液 、 9 . 7 5 グ ラ ム の ポ リ エ ス テ ル ポ リ オ ー ル (ト ー ン (T o n e) 0 3 0 5 (商 標) 、 コ ネ チ カ ッ ト 州 ダ ン ベ リ ー の ユ ニ オン カ ー バ イ ド (U n i o n C a r b i d e C o r p .)) お よ び 0 . 2 8 グ ラ ム の プ タ ン ジ オ ー ル を 混 合 物 に 添 加 し た 。 1 4 . 8 9 グ ラ ム の ポ リ 芳 香 族 ポ リ イ ソ シ ア ネ ー ト (デ ス モ ジ ュ ー ル (D e s m o d u r N 3 3 0 0 (商 標)) を 添 加 し つ つ 混 合 物 を 攪 拌 し 、 そ の 後 、 混 合 物 全 体 を 空 気 ミ キ サ ー で 1 分 に わ た り 攪 拌 し 、 6 7 P a (5 0 0 m t o r r) 真 空 下 で 1 分 に わ た り ガ ス 抜 き し た 。

10

【 0 0 9 9 】

上 述 し た フ ル オ ロ ア ク リ レ ー ト フ ィ ル ム の 1 5 . 2 4 c m 幅 部 分 と 1 5 . 2 5 c m 幅 0 . 1 m m 厚 さ の シ リ コ ー ン 処 理 P E T 剥 離 ラ イ ナ ー (コ ー タ ル ズ (C o u r a l d s A e r o s p a c e , I n c .)) と の 間 に I P N フ ィ ル ム 配 合 物 を ナ イ フ 塗 布 し (0 . 1 m m 厚 さ) 、 塗 布 さ れ た 構 造 を 2 . 5 / 分 の 速 度 で 7 0 から 1 2 0 に 加 熱 す る こ と に よ り 硬 化 さ せ 、 そ の 後 9 0 で 1 7 時 間 に わ た り 加 熱 し た 。

【 0 1 0 0 】

フ ル オ ロ ア ク リ レ ー ト - I P N フ ィ ル ム 構 造 の 前 述 し た よ う な 促 進 耐 候 性 (1 - 1 サ イ ク ル) は 満 足 な 性 能 (0 . 0 5 未 満 の E 、 9 0 % よ り 優 れ た 光 沢 保 持) を 示 し た 。 構 造 の フ ル オ ロ ア ク リ レ ー ト 側 は 、 シャ ル ピ (S h a r p i e) (商 標) 青 イ ン キ に よ る 汚 染 に 対 し て 優 れ た 耐 性 を 有 す る こ と が 見 出 さ れ た 。

20

【 0 1 0 1 】

実 施 例 5 - I P N と 硬 化 接 着 剤 フ ィ ル ム と の 間 の フ ッ 化 層

5 0 グ ラ ム の フ ッ 化 オ ク チ ル ア ク リ レ ー ト (F O A 、 ミ ネ ソ タ 州 セ ン ト ポ ー ル の ス リ ー ム (3 M C o .)) を 0 . 2 5 グ ラ ム の ヘ キ サ ン ジ オ ー ル ジ ア ク リ レ ー ト (H D D A 、 サ ー ト マ ー (S a r t o m e r) S R 2 3 8 (商 標) 、 ペ ン シ ル バ ニ ア 州 エ ク ス ト ン の サ ー ト マ ー (S a r t o m e r C o .) お よ び 0 . 1 2 5 グ ラ ム の 2 , 2 - ジ メ ト キ シ - 2 - フェニルアセトフェノン光開始剤 (K B - 1 (商 標) 、 ニ ュ ー ヨ ー ク 州 タ リ ー タ ウ ン の チ バ ガ イ ギ ー (C i b a - G e i g y C o r p .)) と 混 合 す る こ と に よ り フ ッ 化 層 を 製 造 し た 。 混 合 物 を 均 質 に な る ま で 振 と う し た 。 1 5 . 2 4 c m 幅 の ダ ウ ベ ル ト (D a u b e r t) 6 2 0 0 / 7 2 0 0 (商 標) 二 重 (d o u b l e) 塗 布 差 別 化 (d i f f e r e n t i a l) 剥 離 ラ イ ナ ー の 6 2 0 0 (商 標) 側 に 塗 布 さ れ た 硬 化 非 極 性 ア ク リ レ ー ト P S A (米 国 特 許 第 5 , 6 0 2 , 2 2 1 号 の 実 施 例 4 に 記 載 さ れ た も の) を 含 む 下 方 基 板 と 、 0 . 1 m m P E T シ リ コ ー ン - 塗 布 剥 離 ラ イ ナ ー (カ リ フ ォ ル ニ ア 州 グ レ ン デ ー ル の コ ー タ ル ド (C o u r t a l d s A e r o s p a c e I n c .)) を 含 む 上 方 基 板 と の 間 に 0 . 0 2 5 m m の 厚 さ で 溶 液 を ナ イ フ 塗 布 し た 。 そ の 後 、 シ ル バ ニ ア (S y l v a n i a) 3 5 0 B L U V ラ ン プ (マ サ チ ュ セ ッ ツ 州 ダ ン バ ー ス の シ ー メ ン ス (S i e m e n s C o r p . / O s r a m S y l v a n i a I n c .)) を 用 い て フ ッ 化 層 を 同 時 に 各 側 で 7 分 に わ た り 硬 化 さ せ た 。

30

40

【 0 1 0 2 】

7 . 7 5 グ ラ ム の イ ソ ボ ル ニ ル ア ク リ レ ー ト (I B A 、 サ ー ト マ ー (S a r t o m e r) S R 5 0 6 (商 標) 、 ペ ン シ ル バ ニ ア 州 エ ク ス ト ン の サ ー ト マ ー (S a r t o m e r C o . , I n c .)) と 0 . 6 4 グ ラ ム の H D D A 、 2 グ ラ ム の I B A 、 0 . 5 グ ラ ム の チ ヌ ビ ン (T i n u v i n) (商 標) 1 2 3 ヒ ン ダ ー ド ア ミ ン 酸 化 防 止 剤 (ニ ュ ー ヨ ー ク 州 タ リ ー タ ウ ン の チ バ ガ イ ギ ー (C i b a - G e i g y C o r p .)) 、 0 . 3 8 グ ラ ム の ウ ビ ニ ル 3 0 3 9 (商 標) U V 安 定 剤 (ニ ュ ー ジ ャ ー ジ ー 州 マ ウ ン ト オ リ ー ブ の バ ス フ (B A S F C o r p .)) お よ び 0 . 1 2 グ ラ ム B Y K - 0 6 6 (商 標) 流 れ 調 整 剤 (コ ネ チ カ ッ ト 州 ウ オ リ ン グ フ ォ ー ド の ビ ー ワ イ ケ ー (B Y K - C h e m i e)) を 含 有 す る 溶 液 と 、 I B A 5 グ ラ ム 中 の 0 . 3 グ ラ ム の ジ - (4 - t - プ チ ル シ ク ロ ヘ キ シ ル) ペ

50

ルオキシジカーボネート熱ラジカル開始剤（パーカドックス（Perkadox）（商標）16、コネチカット州スタンフォードのアクゾ（Akzo Nobel Chemicals Inc.））の溶液と、HDDA 1グラム中の0.0075グラムのジブチル錫ジラウレート触媒の溶液と、K-Sperse（商標）152（コネチカット州ノーウォークのキングインダストリーズ（King Industries））分散剤で分散された5.36グラムのポリエステルポリオール（トーン（Tone）（商標）0301、コネチカット州ダンベリーのユニオンカーバイド（Union Carbide Corp.））および6.24グラムの二酸化チタン（R960（商標）、デラウェア州ウィルミントンのデュポン（DuPont Chemicals））の練り顔料と、5.36グラムのポリエステルポリオール（トーン（Tone）（商標）0305、ユニオンカーバイド（Union Carbide Corp.））と、0.5グラムの粉末モレキュラーシーブタイプ4A（イリノイ州デスプレーンズのユーオーピー（UOP Molecular Sieves））と、16.59グラムの脂肪族ポリイソシアネート（Desmodur N100（商標））とを混合することによりウレタン/アクリレートIPN溶液を製造した。混合物を空気ミキサーで1分にわたり攪拌し、真空（67Pa、500mtorr）下で3分にわたりガス抜きした。15.24cm幅の剥離ライナー（スコッチパック（商標）1022、ミネソタ州セントポールのスリーエム（3M Co.））と上述の通りに製造されたフィルムのフッ化側との間に0.076mmの厚さで溶液をナイフ塗布した。その後、サンプルを85℃で20分にわたり硬化させ、60℃で16時間にわたり後硬化させた。

10

20

【0103】

硬化した多層フィルムを前述したスキドロール（Skydrol）（商標）耐溶剤試験に供したが、エポキシ接着剤縁密封機を用いなかった。これらの条件で、フィルム除去を完了する時間を測定する。この実施例のフィルムは35日にわたりパネル上に残った。

フロントページの続き

(72)発明者 バレーラ, デニース エー .
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ピー . オー . ボックス 3
3 4 2 7

審査官 岸 進

(56)参考文献 特開昭 5 8 - 2 0 5 7 6 4 (J P , A)
特開昭 5 6 - 1 4 9 3 4 8 (J P , A)
特開平 0 6 - 1 3 8 3 1 2 (J P , A)
特開平 0 2 - 0 2 8 2 3 9 (J P , A)
特開平 0 2 - 0 6 8 1 7 4 (J P , A)
特開昭 6 2 - 1 0 8 0 5 0 (J P , A)
特開平 0 5 - 0 9 3 0 0 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B32B 1/00-43/00

C09J 7/00- 7/04