

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6685936号
(P6685936)

(45) 発行日 令和2年4月22日 (2020.4.22)

(24) 登録日 令和2年4月3日 (2020.4.3)

(51) Int. Cl.

F I

B 3 2 B 3/14 (2006.01)

B 3 2 B 3/14

B 3 2 B 27/00 (2006.01)

B 3 2 B 27/00 M

B 3 2 B 27/30 (2006.01)

B 3 2 B 27/30 I O I

B 6 5 D 65/40 (2006.01)

B 3 2 B 27/30 A

B 6 1 D 37/00 (2006.01)

B 6 5 D 65/40 D

請求項の数 18 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-571150 (P2016-571150)
 (86) (22) 出願日 平成27年6月3日 (2015.6.3)
 (65) 公表番号 特表2017-524561 (P2017-524561A)
 (43) 公表日 平成29年8月31日 (2017.8.31)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/033887
 (87) 国際公開番号 W02015/187770
 (87) 国際公開日 平成27年12月10日 (2015.12.10)
 審査請求日 平成30年5月24日 (2018.5.24)
 (31) 優先権主張番号 62/008,598
 (32) 優先日 平成26年6月6日 (2014.6.6)
 (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 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 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
 (74) 代理人 100171701
 弁理士 浅村 敬一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ラッピング用の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品であって、
 第1主表面及び第2主表面を有する形状適合性フィルムと、
 前記形状適合性フィルムの前記第1主表面上の感圧性接着剤層と、
 前記形状適合性フィルムの前記第2主表面の少なくとも一部上の不連続パターン保護層
 と、を含み、
 前記不連続パターン保護層が、複数の島形状部を含む、物品。

【請求項 2】

前記不連続パターン保護層が、前記形状適合性フィルムの一部の表面積の10%～85
 %である平均面積被覆率を有するパターンを含む、請求項1に記載の形状適合性剥離性フ
 イルムをベースとした物品。

【請求項 3】

前記不連続パターン保護層がハードコートの形状部を含む、請求項1に記載の形状適合
 性剥離性フィルムをベースとした物品。

【請求項 4】

前記ハードコートの形状部が、第1の印刷工程により適用されるハードコートの形状部
 の第1セットと、前記ハードコートの形状部の第1セットの少なくともいくつかは少なく
 とも部分的に重なり合うハードコートの形状部の第2セットと、を含み、前記ハードコ
 ートの形状部の第2セットが第2の印刷工程により適用されており、前記第1の印刷工程及

10

20

び前記第2の印刷工程が時間的に異なっている、請求項3に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

【請求項5】

前記第1の印刷工程及び前記第2の印刷工程が同じウェブ取り扱い作業の一部である、請求項4に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

【請求項6】

前記ハードコートの形状部が印刷方法により適用されている、請求項3に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

【請求項7】

前記ハードコートの形状部が架橋多官能性アクリレートを含む、請求項3に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

10

【請求項8】

前記ハードコートの形状部が、不透明、反射性、又は光学的に透明のうちの少なくとも1つである、請求項5に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

【請求項9】

前記ハードコートの形状部がランダム又は擬似ランダムである、請求項5に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

【請求項10】

前記不連続パターン保護層が、前記形状適合性フィルムの実質的に第2主表面全体上にある、請求項1に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

20

【請求項11】

前記フィルムをベースとした物品が、該物品に付着している基材から破壊することなく除去できる、請求項1に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

【請求項12】

前記ハードコートの形状部が以下の形状部の群、すなわち、四角形、円、多角形から選択される形状部を含む、請求項5に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

【請求項13】

前記平均面積被覆率が前記形状適合性フィルムの一部の表面積の25%～65%である、請求項2に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

30

【請求項14】

平均形状部サイズが1～10マイクロメートル厚であり、前記形状部の片側の平均幅が少なくとも10μm～1mm未満である、請求項5に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

【請求項15】

前記物品が、車両ラッピングフィルム又は壁ラッピングフィルムのうちの少なくとも1つを含む、請求項1に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

【請求項16】

前記感圧性接着剤層が空気排出を容易にするチャンネルを含む、請求項1に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

40

【請求項17】

前記フィルムをベースとした物品が実質的に光学的に透明である、請求項1に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

【請求項18】

少なくとも1つの印刷層を含む、追加のフィルムをベースとした層を更に含む、請求項17に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

フィルムは多くの場合、感圧接着剤を利用して基材に接着される。フィルムは一般的に

50

、例えば、自動車の表面を含む、種々の異なる基材に接着される。そのようなフィルムの除去は従来、フィルムの端を手で引っ張ることによって行われてきたが、このやり方はフィルムを破る場合がある。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0002】

保護コーティングの保護的及び視覚的側面を保持すると共に、除去の容易さを促進するパターン保護コーティングを有するフィルム。一実施形態におけるパターン保護コーティングは、観察者が見ることができ又は見ることができない島様の形状部を、表面保護をもたらす密度で含む。いくつかの実施形態のこのパターンフィルムは、除去時に破損する傾向が非常に少なく、したがって除去の容易さを促進し得る。

10

【0003】

一実施形態では、形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品について記載されており、物品は、第1主表面及び第2主表面を有する形状適合性フィルムと、形状適合性フィルムの第1主表面上の感圧接着剤層と、形状適合性フィルムの第2主表面の少なくとも一部上の不連続パターン保護層と、を含み、パターン保護層は、形状適合性フィルムの一部の表面積の10%～85%である平均面積被覆率を有するパターンを含む。

【0004】

別の実施形態では、パターン保護層は複数の形状部を有しており、該形状部は複数の印刷工程プロセスを介して適用され、その結果ハードコートなどの保護材料は形状適合性フィルム上に不連続パターンで印刷され、次に更なる印刷工程がすでに印刷されたパターン上に追加の不連続パターンを配置する。

20

【0005】

この実施形態及び他の実施形態について以下に記載する。

【図面の簡単な説明】

【0006】

【図1】ハードコーティングしたフィルムの図である。

【図2】形状適合性フィルムをベースとした物品の側面図である。

【図3】形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品の図である。

【図4】形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品の図である。

30

【図5a】パターン保護層を含む形状部を示す平面図である。

【図5b】パターン保護層を含む形状部を示す平面図である。

【図5c】パターン保護層を含む形状部を示す平面図である。

【図6】形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品の作製に関連する工程を示すフローチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0007】

別途記載のない限り、本明細書及び「特許請求の範囲」で使用される特徴部の寸法、量、及び物理的特性を表すすべての数字は、いずれの場合においても「約」なる語によって修飾されているものとして理解されるべきである。したがって、そうでない旨が示されない限り、上記の明細書及び添付の「特許請求の範囲」において示される数値パラメータは、本明細書に開示される教示を利用して当業者が得ようとする所望される特性に応じて変わり得る近似値である。

40

【0008】

端点による数値範囲の記載には、その範囲内に包含されるすべての数（例えば、1～5は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4及び5を含む）、及びその範囲内の任意の範囲が含まれる。

【0009】

本明細書及び添付の特許請求の範囲において使用するとき、単数形「a」、「an」、及び「the」は、その内容について別段の明確な指示がない限り、複数の指示対象を

50

有する実施形態を包含する。例えば、「層」は、1つ又は2つ又はそれ以上の層を有する実施形態を包含する。本明細書及び添付の特許請求の範囲において使用するとき、用語「又は」は、その内容について別段の明確な指示がない限り、一般に「及び／又は」を含む意味で用いられる。

【0010】

「ポリマー」なる用語には、ポリマー、コポリマー（例えば、2つ以上の異なるモノマーを使用して形成されたポリマー）、オリゴマー及びそれらの組み合わせ、並びに混和性ブレンド中で形成され得るポリマー、オリゴマー、又はコポリマーが含まれるものと理解される。ポリマーの配合物において、「ポリマー」という用語は配合物の連続相ポリマーを指す。

10

【0011】

別途記載のない限り、「光透過性」とは、可視光線スペクトル（約400～約700nm）の少なくとも一部にわたって高い光透過率を有する物品、フィルム又は接着剤組成物を指す。

【0012】

保護ハードコート層を有する形状適合性フィルムをベースとした物品を、該フィルムをベースとした物品に付着している表面から除去するのが困難であることは、一般的である。ハードコートを備える形状適合性フィルムは、操作者がフィルムを上向きに引っ張る（場合により熱の存在下で）と比較的小さい片に破れる。この破損傾向によりハードコートフィルムを大きい片で除去するのが困難となり、人件費が増加する。場合によっては、そのような破損に伴う応力の変動が下にある仕上げを汚す又は損なう可能性があり、引っ掻き傷に対する脆弱性が高くなる可能性がある。そのようなハードコートフィルムを、図1に示す。ハードコートフィルム1は、フィルム層3、接着剤層4、及び連続した非パターン化ハードコート層2を含む。接着剤層4はハードコートフィルム1を適用表面5に結合する。

20

【0013】

除去の容易さは、再剥離性がフィルム製品ライフサイクルの期待される一部である用途で、特に望ましい場合がある。例えば、一部の自動車ラップ、すなわち、装飾ラップとして自動車の外側に適用されるフィルムは、通常永久的とみなされておらず、最終的に除去されることができる。図1に示されるように、従来のハードコートフィルムは、操作者が表面からフィルムを剥ぎ取ろうとするとき、比較的小さい断片に破れる傾向がある。

30

【0014】

特定の保護コーティングパターンを有するフィルム構造は保護コーティングのいくつかの利点を提供できるが、より一層容易な除去も可能とするということも判明している。例えば、いくつかの実施形態では、そのような新たに発見された保護コーティングパターンを有するフィルムは、フィルムが付着する表面から操作者がフィルムを手で引き剥がすことによって、多くの場合破損せずに、単一片で除去されることができる。当然ながら、表面に接着した特定のフィルムをその表面から除去できるのを最終的に容易にするのは、フィルムが付着する基材の種類、使用される接着剤（単数又は複数）、及び関与するフィルムなど、多くのことに依存する。しかし一般的に、本明細書に更に記載するようにフィルム上に保護層をパターン形成することは、連続的に均一にコーティングしたハードコートフィルムと比較して、破損傾向を減少させることによってフィルムの再剥離性を改善することがわかった。そのような新たに発見されたフィルム構造は、通常フィルムをベースとした物品の上部表面形状部のパターンを有しており、この形状部のパターンが、構造体の再剥離性による問題を生じさせずに、表面保護及び光沢調整を提供する。新たに発見されたフィルムは、適切な仕上げを提供しつつ、更に保護をもたらし、かつ用途関連特性に実質的に影響を与えないので、例えば、保護オーバーラミネートとして自動車ラップで用いられることが可能である。そのような用途関連特性は、車両の種々の形態周囲で加熱され、かつ延伸される（場合によっては出発面積の最高50%又は50%超）能力を含む。別の用途関連特性は、通常は様々な程度の熱の存在下で、施工時に何度も適用され、除去さ

40

50

れ、次いで再度適用されるフィルムの能力である。別の用途関連特性は、フィルムの光沢レベルであり、最初のレベルのフィルム光沢が適用プロセスを通じて維持されるのが理想的である。別の用途関連特性は、フィルムの端を変形させる適用ツールが原因の傷付き及び筋付きに抵抗するフィルムの能力である。

【 0 0 1 5 】

図 2 は、形状適合性フィルムをベースとした物品 1 0 の側面図を示す。形状適合性フィルム層 5 0 は、接着剤層 6 0 と不連続パターン保護層 7 0 との間に挟まれて示されている。不連続パターン保護層は、フィルム上のハードコートの形状部の配列である。不連続パターン保護層は、ハードコートがない若しくはほとんどない領域（一実施形態では 0 . 5 マイクロメートル未満）に隣接する、又は一実施形態ではそれらによって分離される、フィルム上のハードコート領域を含む。形状適合性フィルム層 5 0 は、種々の構造のフィルムの 1 つ以上の層からなることができ、2 つの主表面 5 0 A 及び 5 0 B を含んでいる。主表面 5 0 B は接着剤層 6 0 と接合し、主表面 5 0 A はその上に不連続パターン保護層を有する。形状適合性フィルムをベースとした物品 1 0 は、剥離ライナー（図 2 に示されない）上に作製及び供給されることができ、剥離ライナーは、取り付け時の空気及び流体放出に好適な除去構造を接着剤層 6 0 に付与する隆起を含むことができる。通常、かかる剥離ライナーは適用時に除去され、次に接着剤層 6 0 は自動車の表面又は壁などの適用表面と接触する。

【 0 0 1 6 】

形状適合性フィルム層 5 0 は任意の好適な構造でもよい。本発明の物品で利用される形状適合性フィルムは通常、当業者によって従来使用される種々のプラスチック材料から作製される。好適なフィルムは、例えば、ビニル、ポリ塩化ビニル（PVC）、可塑化ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、フッ素樹脂などを含む。例えば熱可塑性ポリウレタン及びセルロースエステルを含む他のポリマーブレンドも場合により好適である。いくつかの実施形態において、このセルロースエステルは酢酸酪酸セルロースである。いくつかの実施形態において、このセルロースエステルは酢酸プロピオン酸セルロースである。フィルムの厚みは所望の用途に従って広く異なり得るが、通常約 3 0 0 マイクロメートル以下、好ましくは約 2 5 マイクロメートル～約 1 0 0 マイクロメートルの範囲内である。

【 0 0 1 7 】

特に PVC フィルムは、グラフィックフィルムを含む様々な用途で従来使用されている。PVC は、コスト及び耐久性など、そのような用途にとって有利な多くの特性を有する。PVC フィルムは更に、現在の印刷技術、例えば、圧電インクジェットを使用して容易に印刷される。PVC グラフィックフィルムは通常、基材、例えば自動車の外側にある様々なトポグラフィーに適合する。別の好適なフィルムの種類としては、ポリオレフィンフィルム、又は米国特許出願公開第 2 0 1 4 / 0 1 4 1 2 1 4 号に記載の熱可塑性ポリウレタン及びセルロースエステルフィルム、又は米国特許出願第 6 1 / 7 6 1 0 0 4 号に記載のフィルムを含が挙げられる。

【 0 0 1 8 】

好適な形状適合性フィルム層の具体例は可塑化ポリ塩化ビニルフィルムであり、延伸されたときにフィルムがその最初の長さに回復しないような十分な非弾性変形を延伸後に有するものである。好ましくは、フィルムは、一度その最初の長さの 1 1 5 % まで延伸された後、少なくとも 5 % の非弾性変形を有する。ビニルフィルムの通常の配合処方、ポリ塩化ビニル樹脂、光及び/又は熱安定剤、可塑剤、並びに任意に顔料を含む。可塑剤の量は通常、約 4 0 重量 % 未満であり、好ましくはビニルフィルムと相溶性であり、かつ必要な柔軟性及び耐久性を提供する非移行性高分子量可塑剤からなる。好適な可塑剤は、高分子量ポリエステルエラストマー、及び芳香族溶媒に可溶性のエチレン酢酸ビニルコポリマー（DuPont Co. 製の Elvaloy 742 など）との組み合わせであり、ビニル樹脂 1 0 0 部当たりそれぞれ約 2 6 部及び約 1 0 部の量で存在するものである。

【 0 0 1 9 】

上述のように、形状適合性フィルム層50は他の層を含んでもよい。例えば、そのような他の層としては、種々の色及びパターンの他のフィルム、透明又は光透過性であり得る種々のオーバーラミネートフィルム、インク層などを挙げることができる。これらの追加の層は、同じ又は異なる化学的性質及び構造とすることができる。

【0020】

「形状適合性」とは、フィルム層が、基材表面上の曲線、凹部、又は突出部に適応するように柔軟かつ可撓性であるフィルム層であることを意味しており、その結果フィルムは、フィルムが破壊若しくは剥離することなく、曲線又は突出部の周りに引き伸ばされることができ、又は凹部の中に圧下されることができる。また、適用後にフィルムが基材表面から剥離又は遊離（ポップアップと呼ばれる）しないことが望ましい。またグラフィックフィルムは、画像形成可能であり（すなわち、印刷及び／又はグラフィックを受容でき）、屋外適用において良好な耐候性を呈し得る。

10

【0021】

接着剤層60は、任意の好適な接着剤でもよい。各種の従来の接着剤配合物から適当な接着剤を選択することができる。接着剤の非限定的な例としては、感圧接着剤、熱活性化接着剤、放射線硬化性接着剤などが挙げられる。配合物タイプの例としては、溶媒ベース溶液、水ベース、ラテックス、マイクロスフェア、ホットメルトコータブル、及びこれらの適当な組み合わせが挙げられる。

【0022】

接着剤層60は、接着剤層とフィルム層との間の結合を強化するプライマー層などの更なる層を含むことができる。プライマーの種類は使用するフィルム及び接着剤の種類によって様々であり、当業者は好適なプライマーを選択できる。好適なプライマーの例としては、塩素化ポリオレフィン、ポリアミド、並びに米国特許第5,677,376号、同第5,623,010号に開示される変性ポリマー、並びに国際特許第WO 98/15601号及び同第WO 99/03907号に開示されるもの、並びに他の変性アクリル系ポリマーが挙げられる。通常、プライマーは、非常に低濃度で、例えば約5%未満の固形分で水性溶媒中に分散され、フィルム上にコーティングされ、室温又は高温で乾燥されて、非常に薄い層を形成する。使用される典型的な溶媒としては、水、ヘプタン、トルエン、アセトン、酢酸エチル、イソプロパノールなどが挙げることができ、これらは単独で又はブレンドとして使用される。

20

30

【0023】

本明細書に述べられるライナー型ウェブと接触させるのに適した潜在的に有用な感圧接着剤は、一般的に、The Handbook of Pressure Sensitive Adhesives、172ページ、段落1(1989)に述べられるような感圧接着剤特性を有している。感圧接着剤は1種類の感圧接着剤であってもよく、又は感圧接着剤は複数の感圧接着剤の混合物であってもよい。本発明で有用な感圧接着剤のクラスとしては、例えば、粘着付与天然ゴム又は合成ゴムベースのものなどのゴム樹脂材料、スチレンブロックコポリマー、ポリビニルエーテル、ポリ(メタ)アクリレート(アクリレート及びメタクリレートの両方を含む)などのアクリル樹脂、ポリウレタン、ポリ-オレフィン、シリコーン樹脂などが挙げられる。これらの接着剤の組み合わせを使用することができる。更に、更なる有用な接着剤としては、使用温度で適用されるように高温で活性化させることができるものが挙げられる。これらの接着剤は、一般的に使用温度でダルキスト基準を満たすものである。

40

【0024】

感圧接着剤は、本質的に粘着性であってよい。望ましい場合には、感圧接着剤を形成するため、粘着付与剤を感圧接着剤ベース材料に加えることができる。有用な粘着付与剤としては、例えば、ロジンエステル樹脂、芳香族炭化水素樹脂、脂肪族炭化水素樹脂、混合芳香族/脂肪族炭化水素樹脂、及びテルペン樹脂が挙げられる。例えば、油、可塑剤、酸化防止剤、紫外線(「UV」)安定剤、水素添加ブチルゴム、顔料、充填剤、硬化剤、及び架橋剤を含む他の材料を特殊な目的で添加することができる。充填剤又は顔料のいくつ

50

かの例としては、酸化亜鉛、二酸化チタン、シリカ、カーボンブラック、金属粉末、及び炭酸カルシウムが挙げられる。

【0025】

広範囲の組成を有するアクリル感圧接着剤は有用である。通常組成物の成分は、組成物が約 - 20 未満のガラス転移温度を有するように選択される。組成物は、通常は、約 70 ~ 100 重量%のアルキルエステル成分、例えば、1 ~ 14 個の炭素を有するアルキル基を有するアルキルアクリレート成分と、約 30 ~ 10 重量%、又は 2 重量%、又は場合により 0 重量%の極性相互作用成分、例えば、エチレン性不飽和カルボン酸又はエチレン性不飽和アミドとを含む。いくつかの実施形態では、組成物は、好ましくは、約 70 ~ 98 重量%のアルキルエステル成分と、約 30 ~ 2 重量%の極性相互作用成分とを含むことができ、最も好ましくは約 85 ~ 98 重量%のアルキルエステル成分と、約 15 ~ 2 重量%の極性相互作用成分とを含むことができる。アルキルエステル成分としては、例えば、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸 2 - エチル - ヘキシル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸 2 - メチルブチル、アクリル酸イソボルニルなどが挙げられる。組成物は、例えば、酢酸ビニル、メタクリル酸メチルなどの他の種類のエステル成分を含んでもよい。極性相互作用成分としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、N - ビニルピロリドン、N - ビニルカプロラクタム、メタクリルアミド、アクリルアミド、N - アルキルアクリルアミド、アクリル酸 2 - ヒドロキシエチルなどが挙げられる。組成物は、例えば、スチレンマクロマーなどの他の成分を含んでもよい。

【0026】

アクリル感圧接着剤は、自己粘着性であっても、又は粘着性付与されたものであってよい。アクリル用の潜在的に有用な粘着付与剤の非限定的な例としては、以下の商品名で入手可能なもの、すなわち、Hercules, Inc. より FORALTM 85 で販売されるものなどのロジンエステル; PICCOTEXTM LC - 55WK などの芳香族樹脂; Hercules, Inc. より販売される PICCOTACTM 95 などの脂肪族樹脂; Arizona Chemical Co. より PICCOLYTETM A - 115、ZONAREZTM B - 100 として販売される - ピネン及び p - ピネンなどのテルペン樹脂、並びに Arizona Chemical Co. より SYLVARES TP 2019 として販売されるものなどのテルペンフェノール樹脂である。

【0027】

感圧接着剤の性能（粘着性、剥離接着力、剪断接着力、特定の基材への接着力）は、架橋剤、可塑剤、又は他の改質剤を使用することによって特定の用途に合わせて調整することができる。

【0028】

接着剤層 60 の厚さは、例えば、接着剤組成物、微細構造化表面を形成するために使用される構造の種類、基材の種類、及び形状適合性フィルム層の厚さを含む、いくつかの要因に依存し得る。当業者であれば、特定の貼着のための要因に対処して厚さを調節することが可能である。一部の実施形態では、接着剤層の厚さは約 10 ~ 約 50 マイクロメートルの範囲内である。

【0029】

不連続パターン保護層 70 は、一実施形態において、不連続ハードコート層である。不連続とは、パターン保護層 70 が形状適合性フィルム層 50 の上面 50A 全体にわたって連続的に延在しないこと、むしろ不連続パターン保護層 70 によって覆われない上面 50A のうちの少なくともいくつかの領域（例えば領域 72）があることを意味する。図 2 に示す実施形態では、不連続パターン保護層 70 は 4 つの別個の形状部 80 として示される。更に図 5 に示されているように、種々の実施形態では、不連続パターン保護層 70 は、円形状の島 80A（図 5A）、四角形状の島 80B（図 5B）、又は不揃い若しくは多角形状の島 80C（図 5C）などの島とも呼ばれる別個の形状部を含むことができる。形状部の縁部は直線、曲線的、又は波形でもよい。形状部は、固定ピッチ又は複数のピッチで分離されることができる。実現形態の詳細に応じて、そのような規則的なピッチにより、

パターン保護層がフィルムを見ている者にとって可視となり得る。場合によっては、そのようなパターンが見えることが望ましい場合がある。例えば、可視形状部を有するテクスチャーは、爬虫類皮のテクスチャー又はオレンジ皮タイプのテクスチャーを模倣するために望ましい場合がある。ハードコート形状部が見えることが望ましい場合、 $7050\mu\text{m}^2$ 以上の表面積を有する円形状部に関して直径 100 マイクロメートルを有する形状部が好適な選択肢であり、 0.785mm^2 までが有用であることが見出された。

【0030】

ハードコート形状部は更に、見た目に目立たないパターン、例えば、ランダム又は擬似ランダムなピッチ変動又は形状部サイズの変化で配列されることができる。円形状部に関して形状部の直径が 100 マイクロメートルより小さい（非円形で $7850\mu\text{m}^2$ 未満の面積）、より好ましくは直径 80 マイクロメートル未満（ $5024\mu\text{m}^2$ 未満の面積）、更により好ましくは円形状部に関して直径が 60 マイクロメートル未満（ $2826\mu\text{m}^2$ 未満の面積）のとき、いくつかの実施形態では、その形状部は見える可能性が低い。他の形状でも、この傾向が成り立つことが予想される。

【0031】

図5に示される例は形状部の別個の島を示しているが、島が保護コーティングのいくつかのパターンを介して他の島に接続される、他の相互連結した形状部も可能である。本明細書で使用する場合、形状部という用語は、形状適合性フィルム層50の上面50Aの、保護コーティングが存在する領域（例えば、図5の種々の実施形態で示す形状部80）を広く指す。

【0032】

形状適合性フィルム層50の全表面積を全面積Tと等しいとし、第1の領域「A」をT内の形状部（例えば、形状部80）の全面積と等しいとし、第2の領域「B」を保護パターン層70に関連する形状部を欠く上面50Aの全面積（例えば、領域72）と等しいとすると、 $T = A + B$ となる。いくつかの実施形態では、有効な除去を容易にするための形状部（A）の非形状部（B）に対する面積のパーセンテージは、約5%～ほぼ100%の面積被覆率の範囲であり得ることがわかっている。より望ましくは、表面の少なくとも10%、及び表面の85%未満、及びに更により望ましくは15%～75%、及び更により望ましくはフィルム表面の25%～65%は、パターン層70を含むことができる。そのような範囲において、印刷されたハードコート形状部は、本明細書に記載する強化された再剥離性を提供すると共に、摩耗、化学的染色、及び化学的侵食からフィルムを保護し、更には、いくつかの実施形態においてフィルムの外観を変えることができる（すなわち、フィルムにつや消しタイプの仕上げを提供することができる）。これらのフィルムは、ガソリンを含む種々の化学薬品、洗車石鹸、洗剤並びにワックス、バグ及びタールリムーバなどにさらされる可能性が高いので、化学的侵食からの保護は自動車ラップフィルムの特の実施形態の重要な特徴であり得る。不連続保護パターンを含む形状部のサイズは、任意の好適なサイズでよい。

【0033】

有用な不連続ハードコートフィルムの別の例は、第1のパターンハードコート層によって印刷され、次に第2のハードコート層によって重ね刷りされるフィルムを含む。一実施形態における重ね刷りは、第1の印刷と見当合わせされる必要はない。更に第2の印刷の形状部サイズは、直径 1mm までが印刷済みハードコートの有用な下限（円形状部で直径 60 マイクロメートル）であり得る。ハードコートの更なる層を、同様に重ね刷りすることが可能である。これにより、フィルムの再剥離性を維持しながら、フィルムのはるかに高い面積被覆率（いくつかの実施形態では、面積の60%～95%又はそれ以上）が可能となる。そのような印刷及び重ね刷りは、時間的に互いに区別される印刷工程内で生じ得る（だが印刷工程は、同じウェブ取り扱い作業の一部であってもよく、例えば、プリンタによっては1つのウェブ取り扱い作業の一部として多層を印刷する能力を有するものがある）。換言すれば、第1の印刷工程はハードコート形状部の第1セットを配置し、次に第2の印刷工程はハードコート形状部の第2セットを配置し、ハードコート形状部の

第2セットの少なくともいくつかは、ハードコート of 形状部の第1セットに重なり合う又は部分的に重なり合う。ハードコート of 形状部の第2セットが第1セットに重なり合わない場合には、下層基材の表面と直接結合する。更なる印刷工程（すなわち、第3、第4など）を用いる場合、そのような工程により、より多くのハードコート of 形状部が下にあるハードコート of 形状部、並びに下層基材に重なり合う又は部分的に重なり合うことになるが、各ハードコート of 形状部が連続的に重ね刷りされることで、下層基材と重なり合う量は連続的に減少する。重ね刷りした形状部を有する実施形態は、パターンの規則性が低く、形状部の島の可変性が大きい場合があり、これによって、しっかり構成された形状部の配列に付随する場合がある望ましくない視覚特性（例えば、モアレ）を改善することができる。上述のように、そのような重ね刷りは下層基材上のハードコートのより高い面積被覆率パーセントを可能にするが、強化された再剥離性特性は依然として維持される。

10

【0034】

ちょうど今述べた重ね刷りの実施形態において、形状適合性フィルムをベースとした製品は、ハードコート of 形状部の第1セットを基材上に印刷して、次にハードコート of 形状部の第2セットを重ね刷りすることの結果であり、ハードコート of 形状部の第2セットの少なくともいくつかは第1セットに少なくとも部分的重なり合っており、10%～75%、85%、95%、及び最大100%の間の下側基材上の形状部の全面積被覆率を達成する。

【0035】

不連続パターン保護層70は、任意の好適な硬化性ポリマー材料から作製され得る。好適な材料の例は、多官能性又は架橋性モノマーである。具体的な架橋性モノマーとしては、多官能性アクリレート、ウレタン、ウレタンアクリレート、シロキサン、及びエポキシが挙げられる。いくつかの実施形態において、架橋性モノマーは、多官能性アクリレート、ウレタンアクリレート、又はエポキシの混合物を含む。いくつかの実施形態において、ハードコート層は複数の無機ナノ粒子を含む。無機ナノ粒子は、例えば、シリカ、アルミナ、又はジルコニアナノ粒子を含むことができる。いくつかの実施形態において、ナノ粒子は、1～200マイクロメートル、又は5～150マイクロメートル、又は5～125マイクロメートルの範囲内の平均直径を有する。例示の実施形態において、ナノ粒子は、周囲条件下で一定期間（例えば24時間）放置した後ナノ粒子が凝集しない安定な分散物を提供するように「表面改質」されることができる。

20

【0036】

不連続パターン保護層70の厚さは、任意の有用な厚さであり得る。いくつかの実施形態では、保護層70の形状部は1～25マイクロメートルの平均厚さを有する。別の実施形態では、形状部は1～15マイクロメートルの平均厚さを有する。別の実施形態では、形状部は1～10マイクロメートルの平均厚さを有する。

30

【0037】

有用なアクリレートとしては、例えば、(a) 例えば1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオ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、1,6-ヘキサジオールモノアクリレートモノメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、アルコキシル化脂肪族ジアクリレート、アルコキシル化シクロヘキサジメタノールジアクリレート、アルコキシル化ヘキサジオールジアクリレート、アルコキシル化ネオペンチルグリコールジアクリレート、カプロラクトン変性ネオペンチルグリコールヒドロキシピバレートジアクリレート、カプロラクトン変性ネオペンチルグリコールヒドロキシピバリン酸エステルジアクリレート、シクロヘキサジメタノ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、ジプロピレングリコールジアクリレート、エトキシ化(10)ビスフェノールAジアクリレート、エトキシ化(3)ビスフェノールAジアクリレート、エトキシ化(30)ビスフェノールAジアクリレート、エトキシ化(4)ビスフェノールAジアクリレート、ヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール(200)ジアクリレート、ポリエチレングリコール(400)ジアクリレート、ポリエチレングリコール(600)ジアクリレート、プロボキシ化ネオペンチル

40

50

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、トリシクロデカンジメタノ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、トリプロピレングリコールジアクリレートなどの、ジ(メタ)アクリル含有化合物；(b)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、エトキシ化トリアクリレート(例えば、エトキシ化(3)トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化(6)トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化(9)トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化(20)トリメチロールプロパントリアクリレート)、ペンタエリトリールトリアクリレート、プロポキシ化トリアクリレート(例えば、プロポキシ化(3)グリセリルトリアクリレート、プロポキシ化(5.5)グリセリルトリアクリレート、プロポキシ化(3)トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化(6)トリメチロールプロパントリアクリレート)、トリメチロールプロパントリアクリレート、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などの、トリ(メタ)アクリル含有化合物；(c)ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、ジペンタエリトリールペンタアクリレート、エトキシ化(4)ペンタエリスリールテトラアクリレート、ペンタエリスリールテトラアクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリールヘキサアクリレートなどの、高官能性(メタ)アクリル含有化合物；(d)例えば、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレートなどのオリゴマー(メタ)アクリル化合物；例えば、N,N-ジメチルアクリルアミドなどのこれらのポリアクリルアミド類似体；並びにこれらの組み合わせなどの、ポリ(メタ)アクリルモノマーが挙げられる。かかる化合物は、例えば、Sartomer Company (Exton, Pa.)、UCB Chemicals Corporation (Smyrna, Ga.)、及びAldrich Chemical Company (Milwaukee, Wis.)などの供給業者から広く入手可能である。追加の有用な(メタ)アクリレート材料としては、例えば、米国特許第4,262,072号(Wendlingら)に記載されているようなヒダントイン部分含有ポリ(メタ)アクリレートが挙げられる。

10

20

【0038】

例示的实施形態において、パターン保護層70は少なくとも2つ又は3つの(メタ)アクリレート官能基を有するモノマーを含む。市販の架橋性アクリレートモノマーとしては、Sartomer Company (Exton, Pa.)から入手可能なもの、例えば商品名「SR351」で入手可能なトリメチロールプロパントリアクリレート、商品名「SR444」で入手可能なペンタエリスリールトリアクリレート、商品名「SR399LV」で入手可能なジペンタエリスリールトリアクリレート、商品名「SR454」で入手可能なエトキシ化(3)トリメチロールプロパントリアクリレート、商品名「SR494」で入手可能なエトキシ化(4)ペンタエリスリールトリアクリレート、商品名「SR368」で入手可能なトリス(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、及び商品名「SR508」で入手可能なジプロピレングリコールジアクリレートが挙げられる。

30

【0039】

有用なウレタンアクリレートモノマーとしては、例えば、Radcure UCB Chemicals (Smyrna, Ga)から商品名Ebecryl 8301で入手可能な六官能性ウレタンアクリレート、Sartomer Company (Exton, Pa)から入手可能なCN981及びCN981B88、並びにRadcure UCB Chemicals (Smyrna, Ga)から商品名Ebecryl 8402で入手可能な二官能性ウレタンアクリレートが挙げられる。いくつかの実施形態において、ハードコート層樹脂は、ポリ(メタ)アクリレート及びポリウレタン材料の両方を含み、これは「ウレタンアクリレート」と呼ばれ得る。

40

【0040】

いくつかの実施形態において、ナノ粒子は、例えば、シリカ、アルミナ、又はジルコニア等の無機ナノ粒子である。ナノ粒子は、ハードコート層モノマー100部当たり10～

50

200部の量で存在し得る。本発明の材料において使用するためのシリカは、Nalco Chemical Co. (Naperville, Ill.) から、製品表記NALCO COLLOIDAL SILICASとして市販されている。例えば、シリカとしては、NALCO製品1040、1042、1050、1060、2327及び2329が挙げられる。ジルコニアナノ粒子は、Nalco Chemical Co. (Naperville, Ill.) から、製品表記NALCO OOS8として市販されている。

【0041】

ナノサイズの粒子を表面処理又は表面改質すると、ハードコート層樹脂において安定な分散物を提供することができる。粒子が重合性樹脂中に良好に分散して実質的に均一な組成物を生じるように、ナノ粒子を表面処理により安定化させることができる。更に、ナノ粒子は、表面処理剤によってその表面の少なくとも一部を改質することができ、安定化された粒子が、硬化中に重合可能なハードコート層樹脂と共重合又は反応できるようにする。

10

【0042】

ナノ粒子は、表面処理剤で処理できる。一般に、表面処理剤は、粒子表面に付着（共有結合、イオン結合又は強力な物理吸着による結合）するであろう第一末端部と、粒子にハードコート層樹脂との適合性をもたらす及び/又は硬化中にハードコート層樹脂と反応する第二末端部を有する。表面処理剤の例としては、アルコール、アミン、カルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、シラン及びチタン酸塩が挙げられる。好ましい種類の処理剤は、一部、無機粒子又は金属酸化物粒子表面の化学的性質により決定される。シランは一般に、シリカ及びジルコニアに好ましい（用語「ジルコニア」は、ジルコニア金属酸化物を含む）。表面改質は、モノマーとの混合に続いて又は混合後のいずれかで行うことができる。

20

【0043】

いくつかの実施形態において、樹脂へ組み込む前にシランを粒子又はナノ粒子の表面と反応させるのが好ましい。表面改質剤の必要量は、粒子サイズ、粒子タイプ、改質剤の分子量、及び改質剤のタイプのようないくつかの要因に応じて異なる。一般的には、おおむね単層の改質剤を粒子の表面に付着させることが好ましい。必要とされる付着方法又は反応条件もまた、使用される表面改質剤によって決まる。シランの場合、酸性又は塩基性の条件下で、高温でおよそ1～24時間表面処理することが好ましい。カルボン酸のような表面処理剤では、高温又は長時間を必要としない。

30

【0044】

シランを用いるジルコニア(ZrO_2)の表面改質は、酸性条件下又は塩基性条件下にて達成することができる。一実施形態において、シランは、好ましくは、酸性条件下にて適した時間、加熱される。そのとき、分散物は、アンモニア水（又は他の塩基）と組み合わせられる。この方法は、 ZrO_2 表面からの酸対イオンの除去、及びシランとの反応を可能にする。次に、粒子を分散物から沈澱させて液相から分離する。

【0045】

様々な方法で表面変性粒子を硬化性樹脂中に組み込むことができる。一実施形態において、溶媒交換手順が利用され、樹脂を表面変性ナノ粒子に添加してから水及び共溶媒（使用する場合）を蒸発により除去することにより、粒子を重合性樹脂中に分散された状態にする。蒸発工程は、例えば、所望により、蒸留、回転蒸発又はオープン乾燥により達成可能である。

40

【0046】

ハードコート層に含めるのに適した表面処理剤の代表的な実施形態としては、例えば、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、イソオクチルトリメトキシシラン、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)メトキシエトキシエチルカルバメート(PEG3TES)、S

50

ilquest A1230、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)メトキシエトキシエチルカルバメート(PEG2TES)、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリエトキシシラン、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、3-(アクリロイルオキシプロピル)メチルジメトキシシラン、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルジメチルエトキシシラン、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルジメチルエトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、n-オクチルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、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、ビニルトリ-t-ブトキシシラン、ビニルトリス-イソブトキシシラン、ビニルトリイソプロペノキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、スチリルエチルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アクリル酸、メタクリル酸、オレイン酸、ステアリン酸、ドデカン酸、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]酢酸(MEEAA)、-カルボキシエチルアクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)酢酸、メトキシフェニル酢酸、及びこれらの混合物などの化合物が挙げられる。

【0047】

光反応開始剤をハードコート層に含めることができる。反応開始剤の例としては、有機過氧化物、アゾ化合物、キニーネ、ニトロ化合物、アシルハロゲン化物、ヒドラゾン、メルカプト化合物、ピリリウム化合物、イミダゾール、クロロトリアジン、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、ジケトン、フェノン等が挙げられる。市販の光反応開始剤としては、Ciba Geigyから商品名DARACUR 1173、DAROCUR 4265、IRGACURE 651、IRGACURE 184、IRGACURE 1800、IRGACURE 369、IRGACURE 1700、及びIRGACURE 907、IRGACURE 819として、並びにAceto Corp.(Lake Success N.Y.)から商品名UVI-6976及びUVI-6992として市販されているものが挙げられるが、これらに限定されない。フェニル-[p-(2-ヒドロキシテトラデシルオキシ)フェニル]ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートは、Gelest(Tullytown, Pa.)から市販されている光反応開始剤である。ホスフィンオキシド誘導体としては、LUCIRIN TPOが挙げられ、これは、BASF(Charlotte, N.C.)から入手可能な2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドである。加えて、更に有用な光反応開始剤は、米国特許第4,250,311号、同第3,708,296号、同第4,069,055号、同第4,216,288号、同第5,084,586号、同第5,124,417号、同第5,554,664号、及び同第5,672,637号に記載されている。光反応開始剤は、製剤の有機部分を基準として約0.1~10重量%又は約0.1~5重量%の濃度で使用できる(Phr.)。

【0048】

本明細書に記載されるパターン保護層70は、不活性雰囲気中で硬化されるハードコート層であり得る。不活性雰囲気中でパターン保護層120を硬化することは、パターン保護層70の引っ掻き傷及び汚れ耐性特性の提供/維持を補助できることが見出された。いくつかの実施形態において、パターン保護層70は、窒素雰囲気下でUV光源を使用して硬化される。

【0049】

特に日光に暴露される屋外環境で、パターン保護層の耐久性を高めるために、様々な市販の安定化化学物質を添加することができる。これらの安定剤は、次の部類、すなわち、熱安定剤、UV光安定剤、及びフリーラジカルスカベンジャーに分類することができる。

熱安定剤は、商品名「Mark V 1923」としてWitco Corp. (Greenwich, Conn.) から、並びに商品名「Synpron 1163」、「Ferro 1237」及び「Ferro 1720」としてFerro Corp., Polymer Additives Div. (Walton Hills, Ohio) から市販されている。こうした熱安定剤は、0.02～0.15重量パーセントの範囲の量で存在し得る。UV光安定剤は、0.1～5重量%の範囲の量で存在し得る。ベンゾフェノンタイプのUV吸収剤は、商品名「Uvinol 400」としてBASF Corp. (Parsippany, NJ) から、商品名「Cyasorb UV1164」としてCytec Industries (West Patterson, NJ) から、並びに商品名「Tinuvin 900」、「Tinuvin 123」、及び「Tinuvin 1130」としてCiba Specialty Chemicals (Tarrytown, NY) から市販されている。フリーラジカルスカベンジャーは、0.05～0.25重量%の量で存在し得る。フリーラジカルスカベンジャーの非限定例としては、ヒンダードアミン光安定剤 (HALS) 化合物、ヒドロキシルアミン、立体障害フェノールなどが挙げられる。HALS化合物は、Ciba Specialty Chemicalsから商品名「Tinuvin 292」として、及びCytec Industriesから商品名「Cyasorb UV3581」として市販されている。

【0050】

スクリーン、フレキソ印刷、インクジェット、又はグラビア印刷などの既知の方法によって、不連続パターン保護層を形状適合性フィルムの上面に適用することができる。当業者ならば周知のように、種々のコーティング技術を使用してもよい。

【0051】

ここで図3を参照すると、上述のように形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品10が同様に示されているが、ただし追加的に基材200を含んでおり、接着剤層60は基材200の上面に形状適合性フィルム層50を結合する。基材200は、グラフィックを付着させるのに好適な任意の基材でよい。例えば、自動車ラップ又はボートラップなど車両表面。

【0052】

ここで図4を参照すると、形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品10の更なる実施形態が示されている。図4において形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品10は光学的に透明であり、印刷済みフィルム層に対する保護オーバーラミネート層として構成される。画像層210は、フィルム層220 (多層複合フィルムでもよい) 上に、例えば、インクジェット又は別の方法で印刷されることができる。次に接着剤層230は、基材200に積層体を結合する。この構成において、不連続パターン保護層70は、基材200からのフィルム積層体全体の改善された再剥離性を依然として提供する。

【0053】

ここで図5を参照すると、複数の実施形態でパターン保護層を含む形状部の平面図が示されている。形状部は、種々の形状、すなわち、円形、四角形、不規則形状を有することができる。

【0054】

形状部は、不透明、透明、半透明でもよく、又は追加の光学的効果を提供するための粒子を含有してもよい。

【0055】

ここで図6を参照すると、形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品の作製に関する工程を表す、フローチャートが示されている。接着剤層は最初に、第1主表面及び第2主表面を有する形状適合性フィルムの第1主表面に適用される (610)。通常、これはロールツーロール法であり、フィルムはコーティングされる。次に、剥離ライナーを接着層の露出表面上に配置することができる (620)。この時点で、フィルム、接着剤、及び剥離ライナー積層体を必要に応じて巻き取り、保存することができる。次に、不連続パターン保護層は、形状適合性フィルムの第2表面に適用される (630)。この保護層は

、例えば、インクジェット印刷、若しくはグラビア、フレキソ、ロータリースクリーン、又は当業者に既知の類似の方法で印刷される。一旦保護層が硬化すると、フィルム積層体は巻き取られて、保存されることができる。適用時に、オペレータ（人）はライナーを除去して、接着剤層を車両表面など適用基材に接触させる。それが満足できるように配置されるまで、通常スキージなどを用いて車両表面上にフィルムを繰り返し加熱かつ延伸することを伴ってよい。

【実施例】

【0056】

形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品は、直接接触（フレキソ）印刷方法を使用して準備された。得られた構造体は、以下の実施例で示すように、ハードコートを紹介してフィルムの表面保護を提供すると共に、破断までの剥離伸び試験で測定される良好な再剥離性を提供する、形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品を提供する。

10

【0057】

これらの実施例は単に例示のためのものに過ぎず、添付の「特許請求の範囲」を制限することを意味しない。本明細書の実施例及びその他の部分における部、百分率、比等はすべて、特段の規定がない限り、重量による。使用される溶媒及び他の試薬は、特に断りのない限り、Sigma-Aldrich Chemical Company（St. Louis, Missouri）より入手した。本明細書では次の略語を使用する。BCM = 10億立方マイクロメートル、m/分 = 1分間当たりのメートル、mm = ミリメートル、cm = センチメートル、μm = マイクロメートル。

20

【0058】

【表 1】

材料：	
省略表現	説明
F 1	3M Company (St. Paul, MN) から「CONTROLTAC 180-10」として市販されている図形フィルム。
F 2	3M Company (St. Paul, MN) から「ENVISION」光沢ラップオーバーラミネートフィルム8548Gとして市販されているオーバーラミネートフィルム。
AM 1	Alnex (Smyrna, GA) から「EBECRYL 8301-R」として市販されているアクリレートモノマー、脂肪族ウレタンヘキサアクリレート。
AM 2	Ciba/BASF (Hawthorne, NY) から「LAROMER」HDDAとして市販されているアクリレートモノマー、ヘキサジオールジアクリレート。
AM 3	Sigma-Aldrich (St. Louis, MO) から「PETA 408263」として市販されている、アクリレートモノマー、ペンタエリスリテールテトラアクリレート。
PI 1	Esstech Inc. (Essington, PA) から「PL 100」として市販されている光開始剤、オリゴ [2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルピニル) フェニル] プロパノン] と2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノンの70:30ブレンド。

【0059】

試験方法

砂摩耗試験

ハードコート保護フィルムに振動砂試験 (VWR製のロータリー振動シェーカを使用するASTM F 735) を実施し、試験条件は砂50グラム、60分間400rpmであった。試験後の試料を目視検査することによってハードコートの引っ掻きを検出するこ

10

20

30

40

50

とは、通常容易である。耐摩耗性を定量化するために、コーティングしたフィルムのヘイズ%を試験の前後で測定して比較することができる。ヘイズは、B Y K Gardner (C o l u m b i a , M D) 製のヘイズ - ガードプラスで測定した。

【 0 0 6 0 】

1 8 0 ° 剥離力

A S T M D 3 3 3 0 - 0 4 (試験方法 A) を、破断までの 1 8 0 度剥離伸び試験で
使用した。試料 (C 1 ~ C 2 及び E 1 ~ E 4) は、スクイーズロールラミネータを使用して
フィルム F 1 に積層された。細片 2 . 5 c m x 2 0 c m を、この構造体から切り出した。
細片は、Q - L a b C o r p o r a t i o n (A L - 3 9) 製のアルミニウム基材パネルに積層された。試料を、試験前に 2 4 時間調整した (7 2 ° F 及び 5 0 % R H) 。試
料を、I n s t r o n C o r p o r a t i o n (1 0 0 R o y a l l S t r e e t
, C a n t o n M A 0 2 0 2 1 - 1 0 8 9) 製インストロンモデル # 5 5 6 4 で試験
した。3 つの試料を試験した。報告された破断までの剥離伸び値は、3 つのサンプルのそ
れぞれの破断までの剥離伸び値の平均である。データをインチで測定した。

10

【 0 0 6 1 】

印刷例

アクリレート配合物：

印刷された材料は、5 0 重量 % の A M 1、2 5 重量 % の A M 2、及び 1 重量 % の P I 1
を有する 2 5 重量 % の A M 3 からなるアクリレート配合物である。すべての成分が溶解し
て、本質的に「無溶媒」液体材料を形成するまで、このアクリレート配合物は完全に混合
された。

20

【 0 0 6 2 】

パターンの印刷：

3 つのフレキシ印刷プレートは、D u P o n t (W i l m i n g t o n , D E) から商
品名 C y r e l D P R で入手可能な型で得られた。3 つのプレートはすべて処理されて
(S o u t h e r n G r a p h i c S y s t e m s (S G S , M i n n e a p o l i s , M N) によって)、S o u t h e r n G r a p h i c S y s t e m s に供給され
る画像に基づく所定の印刷パターンを含んだ。

【 0 0 6 3 】

パターン 1 - 辺 4 0 マイクロメートル、間隙 5 0 マイクロメートルの正方形形状部の格
子。

30

【 0 0 6 4 】

パターン 2 - 辺 4 0 0 マイクロメートル、間隙 5 0 マイクロメートルの正方形形状部の
格子。

【 0 0 6 5 】

パターン 3 - 辺 4 3 0 マイクロメートル、間隙 1 0 0 マイクロメートルの不規則な多角
形形状部。

【 0 0 6 6 】

各印刷プレートは約 3 0 . 5 x 3 0 . 5 c m の全体サイズを含んだ。3 つの印刷プレ
ートはすべて、印刷前にイソプロパノールで手で拭かれた。

40

【 0 0 6 7 】

実施例準備：

3 M から入手可能な 1 0 6 0 C u s h i o n - M o u n t フレキシ印刷プレートを使用
するフレキシ印刷装置の滑面ロールに、表 1 で示すパターンを有するフレキシ印刷プレ
ートを取り付けた。上述のアクリレート配合物を従来の方法及び装置を使用するフレキシ
印刷装置内に導入して、表 1 に示すアニロックスロールを介してフレキシ印刷プレートの
印刷面上に移した。次に印刷可能な組成物を、アニロックスロールから約 3 メートル / 分
のラインスピードで移動する印刷可能なフィルム F 2 へ移した。それからコーティングし
たフィルムを、印刷装置とインライン配置された UV 硬化装置 (X e r i c W e b (N e
e n a h , W I) から入手可能) に通過させて、液体材料を十分に硬化させて固体フィル

50

ムを形成した。実施例 E 4 は二重印刷されていることに注意されたい。第 1 の印刷パスを行い硬化された後、第 2 の印刷を第 1 の上に適用して硬化させた（表 1 を参照）。

【 0 0 6 8 】

対照例 C 1 は印刷しなかった。対照例 C 2 は、# 8 メイヤーロッドを使用してアクリレート配合物で連続的にコーティングした。コーティング後、試料を D バルブを備える L I G H T H A M M E R 6 U V 硬化システム（H e r a e u s N o b l e l i g h t F u s i o n U V I n c . (G a i t h e r b u r g , M a r y l a n d) ）で硬化した。硬化は、出力 1 0 0 % 及び 2 5 f t / 分（7 . 6 m / 分）で実施した。

【 0 0 6 9 】

砂摩耗及び 1 8 0 ° 剥離試験は、上述の砂摩耗及び 1 8 0 ° 剥離方法を使用してすべての実施例について行われた。破断までの剥離伸び及びヘイズ%のデータを、下記の表 1 に示す。

10

【 0 0 7 0 】

【表 2】

表 1 印刷実施例及び試験結果

実施例	パターンの印刷	アニロックスロール	得られたコーティング被覆率*	破断までの剥離伸び (インチ (センチメートル))	ヘイズ%
C1	無	無	無	>1. 25 (3. 18)	20. 5
C2	無一 連続	無	100%	0. 07 (0. 18) (試料破損)	4
E1	P1	300 BCM 900ライン/インチ (ライン/2. 5 cm)	20%	>1. 25 (3. 18)	15. 6
E2	P2	300 BCM 900ライン/インチ (ライン/2. 5 cm)	80%	>1. 25 (3. 18)	12. 6
E3	P3ーパス1 P2ーパス2	6. 5 BCM 450ライン/インチ (ライン/2. 5 cm) / 300 BCM 900ライン/インチ (ライン/2. 5 cm)	100%	>1. 25 (3. 18)	10

アニロックスロールはInterflex (Spartanburg, SC) から入手可能。

* 視覚的に導出。

本発明の実施態様の一部を以下の [項目 1] - [項目 3 4] に記載する。

[項目 1]

形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品であって、

第 1 主表面及び第 2 主表面を有する形状適合性フィルムと、

前記形状適合性フィルムの前記第 1 主表面上の感圧性接着剤層と、

前記形状適合性フィルムの前記第 2 主表面の少なくとも一部上の不連続パターン保護層

10

20

30

40

50

と、を含む、物品。

[項目 2]

前記パターン保護層が、前記形状適合性フィルムの一部の表面積の10%～85%である平均面積被覆率を有するパターンを含む、項目1に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

[項目 3]

前記パターン保護層が1回の印刷を介して適用される、項目2に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

[項目 4]

前記不連続パターン保護層が複数の形状部を含む、項目1に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

10

[項目 5]

前記不連続パターン保護層が形状部の部分的に相互連結したネットワークを含む、項目2に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

[項目 6]

前記不連続パターン保護層がハードコートの形状部を含む、項目1に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

[項目 7]

前記不連続パターン保護層がハードコートの形状部を含む、項目2に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

20

[項目 8]

前記不連続パターン保護層が重なり合う形状部を含む、項目6に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

[項目 9]

前記形状部が島を含む、項目8に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

[項目 10]

前記重なり合う形状部が形状部上に形状部を重ね刷りした結果物である、項目8に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

[項目 11]

前記重なり合う形状部が前記形状適合性フィルムの前記第2主表面の一部の表面積の最大100%まで覆う、項目10に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

30

[項目 12]

前記重なり合う形状部の少なくともいくつか、前記形状適合性フィルムの前記第2主表面の一部の形状部の第1セットと、前記形状部の第1セットより上に配設されており、前記形状部の第1セットの少なくともいくつかと部分的に重なり合いかつその上に配設されており、前記形状適合性フィルムの前記第2主表面の一部と部分的に重なり合いかつその上に配設されている形状部の第2セットと、を含む、項目8に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

[項目 13]

前記ハードコートの形状部がハードコートの複数層を含む、項目6に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

40

[項目 14]

前記ハードコートの形状部が、第1の印刷工程により適用されるハードコートの形状部の第1セットと、前記ハードコートの形状部の第1セットの少なくともいくつかに少なくとも部分的に重なり合うハードコートの形状部の第2セットと、を含み、前記ハードコートの形状部の第2セットが第2の印刷工程により適用されており、前記第1の印刷工程及び前記第2の印刷工程が時間的に異なっている、項目6に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

[項目 15]

50

前記第 1 の印刷工程及び前記第 2 の印刷工程が同じウェブ取り扱い作業の一部である、項目 1 4 に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

[項目 1 6]

前記ハードコート of 形状部が印刷方法により適用されている、項目 6 に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

[項目 1 7]

前記ハードコート of 形状部が架橋多官能性アクリレートを含む、項目 7 に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

[項目 1 8]

前記ハードコート of 形状部が不透明である、項目 6 に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

10

[項目 1 9]

前記ハードコート of 形状部がランダム又は擬似ランダムである、項目 6 に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

[項目 2 0]

前記形状部の少なくとも一部分がランダム又は擬似ランダムである、項目 6 に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

[項目 2 1]

前記ハードコート of 形状部が光学的に透明である、項目 6 に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

20

[項目 2 2]

前記ハードコート of 形状部が反射性である、項目 6 に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

[項目 2 3]

前記不連続パターン保護層が、前記形状適合性フィルムの実質的に第 2 主表面全体上にある、項目 1 に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

[項目 2 4]

前記フィルムをベースとした物品が、該物品に付着している基材から破壊することなく除去できる、項目 1 に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

[項目 2 5]

前記フィルムの少なくとも 1 . 5 インチ (3 . 8 センチメートル) が、前記フィルムに付着している基材から、少なくとも 1 . 5 インチ (3 . 8 センチメートル) の 1 8 0 度剥離を使用して、破壊することなく除去できる、項目 1 に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

30

[項目 2 6]

前記ハードコート of 形状部が以下の形状部の群、すなわち、四角形、円、多角形から選択される任意の形状部を含む、項目 6 に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

[項目 2 7]

前記平均面積被覆率が前記形状適合性フィルムの一部の表面積の 2 5 % ~ 6 5 % である、項目 1 に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

40

[項目 2 8]

平均形状部サイズが 1 ~ 1 0 マイクロメートル厚であり、前記形状部の片側の平均幅が少なくとも 1 0 μ m ~ 1 m m 未満である、項目 6 に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

[項目 2 9]

前記物品が車両ラッピングフィルムを含む、項目 1 に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

[項目 3 0]

前記物品が壁ラッピングフィルムを含む、項目 1 に記載の形状適合性剥離性フィルムを

50

ベースとした物品。

[項目 3 1]

前記形状適合性フィルムがPVC系フィルムを含む、項目 1 に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

[項目 3 2]

前記接着剤層が空気排出を容易にするチャンネルを含む、項目 1 に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

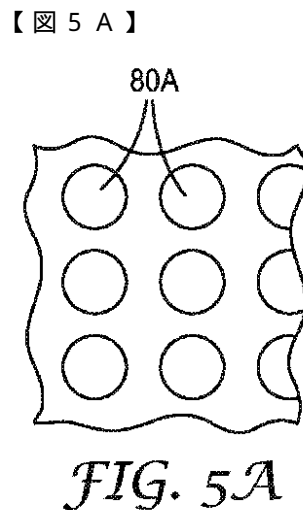
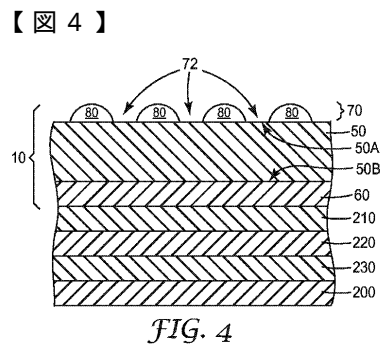
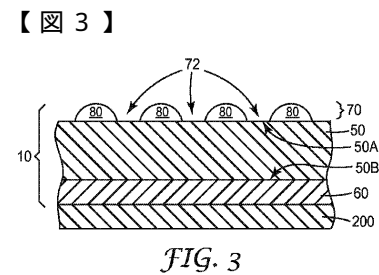
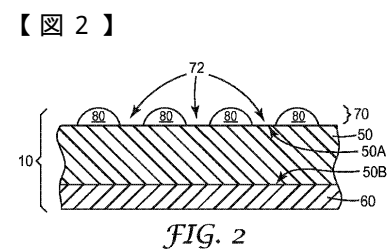
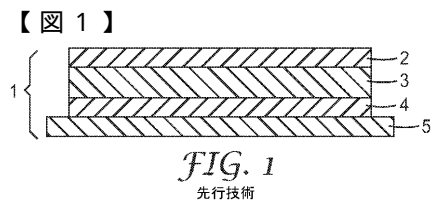
[項目 3 3]

前記フィルムをベースとした物品が実質的に光学的に透明である、項目 1 に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

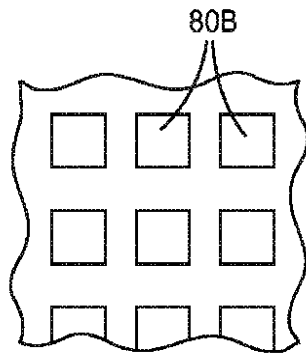
[項目 3 4]

少なくとも 1 つの印刷層を含む、追加のフィルムをベースとした層を更に含む、項目 3 に記載の形状適合性剥離性フィルムをベースとした物品。

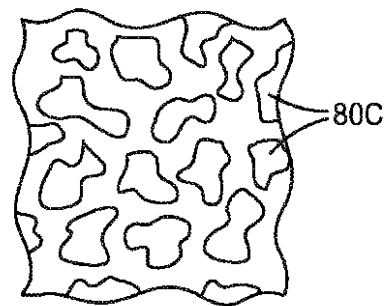
10



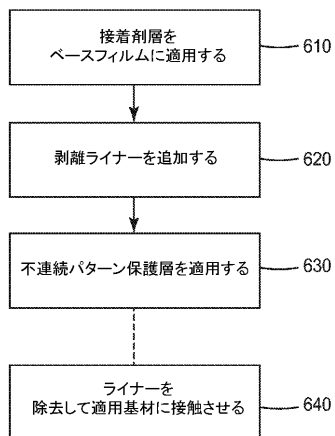
【図 5 B】

*FIG. 5B*

【図 5 C】

*FIG. 5C*

【図 6】

*FIG. 6*

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 6 1 D 37/00 Z

- (72)発明者 ジョン ピー・ベトゾルド
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, 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
- (72)発明者 ロバート アール・コンドン
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, 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
- (72)発明者 ショーン シー・ドッズ
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, 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
- (72)発明者 トーマス ビー・ガルッシュ
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, 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
- (72)発明者 トーマス ハードトル
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, 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
- (72)発明者 ミハイル エル・ベクロフスキー
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, 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
- (72)発明者 ジョン ジェイ・ストラディンガー
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, 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

審査官 小石 真弓

- (56)参考文献 特開2001-287329(JP, A)
特開平04-345680(JP, A)
特開2012-232582(JP, A)
国際公開第2015/29049(WO, A1)
国際公開第2012/141723(WO, A1)
米国特許出願公開第2013/0059120(US, A1)
特開2016-093979(JP, A)
特開2000-084477(JP, A)
特開2009-234159(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
B 6 1 D 3 7 / 0 0
B 6 5 D 6 5 / 4 0