

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-514932

(P2017-514932A)

(43) 公表日 平成29年6月8日(2017.6.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C08G 18/28 (2006.01)</b>	C08G 18/28 090	4F100
<b>C08G 18/40 (2006.01)</b>	C08G 18/40 009	4J004
<b>C08G 18/16 (2006.01)</b>	C08G 18/16	4J034
<b>C09J 7/02 (2006.01)</b>	C09J 7/02 Z	
<b>B32B 27/40 (2006.01)</b>	B32B 27/40	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2016-558726 (P2016-558726)  
 (86) (22) 出願日 平成27年3月23日 (2015. 3. 23)  
 (85) 翻訳文提出日 平成28年11月1日 (2016. 11. 1)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/021979  
 (87) 国際公開番号 W02015/148366  
 (87) 国際公開日 平成27年10月1日 (2015. 10. 1)  
 (31) 優先権主張番号 61/970, 594  
 (32) 優先日 平成26年3月26日 (2014. 3. 26)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 505005049  
 スリーエム イノベイティブ プロパティ  
 ズ カンパニー  
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133  
 -3427, セント ポール, ポスト オ  
 フィス ボックス 33427, スリーエ  
 ム センター  
 (74) 代理人 100088155  
 弁理士 長谷川 芳樹  
 (74) 代理人 100107456  
 弁理士 池田 成人  
 (74) 代理人 100128381  
 弁理士 清水 義憲  
 (74) 代理人 100162352  
 弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン組成物、フィルム、及びこれらする方法

## (57) 【要約】

提供される組成物、フィルム、及び方法は、ポリウレタン層に低表面エネルギーを付与し、これによって汚染物質が表面上で小粒化し、除去を劇的に促進する。同時に、提供される物品は、表面保護の用途での使用における、優れた透明性及び加工特性を保持する。これらの有利な性質を有する組成物は、一級ポリイソシアネート；好適な量で存在するモノヒドロキシルポリジメチルシロキサン；並びに、カプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリオレフィンポリオール、及びこれらの混合物からなる群から選択されるポリオール。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

硬化性組成物であって、  
一級ポリイソシアネート；

前記硬化性組成物の全重量に対して、0.1重量%～5.0重量%の範囲の量で存在するモノヒドロキシルポリジメチルシロキサン；並びに

カプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリオレフィンポリオール、及びこれらの混合物からなる群から選択されるポリオール

を含む、硬化性組成物。

10

**【請求項 2】**

一級ポリイソシアネート；

モノヒドロキシルポリジメチルシロキサン；並びに

カプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール、ポリオレフィンポリオール、及びこれらの混合物からなる群から選択されるポリオール

を含む、硬化性組成物。

**【請求項 3】**

前記モノヒドロキシルポリジメチルシロキサンが、前記硬化性組成物の全重量に対して、0.1重量%～5.0重量%の範囲の量で存在する、請求項 2 に記載の硬化性組成物。

**【請求項 4】**

20

前記硬化性組成物は、

前記ポリイソシアネートを含む第 1 部分と、

前記ポリオール及び前記モノヒドロキシルポリジメチルシロキサンの混合物を含む第 2 部分と、

を含む 2 部硬化性組成物である、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

**【請求項 5】**

前記第 1 部分は、スズ触媒、亜鉛触媒、ビスマス触媒、ジルコニウム触媒、アルミニウム触媒、アミン触媒、及びこれらの混合物から選択される触媒を更に含む、請求項 4 に記載の硬化性組成物。

**【請求項 6】**

30

請求項 1～5 のいずれか一項に記載の硬化性組成物の成分を共に反応させることにより得られる、硬化組成物。

**【請求項 7】**

前記硬化組成物は実質的に透明である、請求項 6 に記載の硬化組成物。

**【請求項 8】**

前記硬化組成物は、ヘイズ試験に従って測定すると 7%未満のヘイズを示す、請求項 6 又は 7 に記載の硬化組成物。

**【請求項 9】**

前記硬化組成物は、周囲温度及び周囲圧力において 95°～112°の前進水接触角を示す、請求項 6～8 のいずれか一項に記載の硬化組成物。

40

**【請求項 10】**

前記硬化組成物は少なくとも 40%の架橋密度を有する、請求項 6～9 のいずれか一項に記載の硬化組成物。

**【請求項 11】**

請求項 1～10 のいずれか一項に記載の硬化組成物でコーティングされた基材を含む、物品。

**【請求項 12】**

ベース層、及び

前記ベース層にわたって延びる透明なコート層

を含み、

50

前記透明なコート層は、  
 一級ポリイソシアネート；  
 モノヒドロキシルポリジメチルシロキサン；並びに  
 カプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリオール、  
 アクリルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリオレフィンポリオール、及びこれら  
 の混合物からなる群から選択されるポリオール  
 を含む、複合フィルム。

【請求項 13】

前記ベース層が脂肪族熱可塑性ウレタンを含む、請求項 12 に記載の複合フィルム。

【請求項 14】

前記ベース層がポリ塩化ビニルを含む、請求項 12 に記載の複合フィルム。

【請求項 15】

透明なコート層は、露出した上部表面、及び前記ベース層に接する底部表面を有する、  
 請求項 12 ~ 14 のいずれか一項に記載の複合フィルム。

【請求項 16】

前記ベース層にわたって延び且つ前記ベース層に接する接着層を更に含み、前記ベース  
 層が前記透明なコート層と前記接着層との間に挟入される、請求項 12 ~ 15 のいずれか  
 一項に記載の複合フィルム。

【請求項 17】

前記接着層はホットメルト接着剤を含む、請求項 16 に記載の複合フィルム。

【請求項 18】

前記透明なコート層にわたって延び且つ前記透明なコート層に接する透明なコートライ  
 ナを更に含み、前記透明なコート層は、前記ベース層と前記透明なコートライナとの間に  
 挟入される、請求項 12 ~ 17 のいずれか一項に記載の複合フィルム。

【請求項 19】

一級ポリイソシアネート；  
 モノヒドロキシルポリジメチルシロキサン；及び  
 ポリオール；  
 を共に反応させることにより、透明なコート層を提供することと、  
 前記透明なコート層をベース層上にコーティングすることと、  
 前記反応中、ポリジメチルシロキサン官能基が自由表面に移動することを可能にするの  
 に十分な時間間隔で、前記透明なコート層上に自由表面を提供し、これにより複合フィル  
 ムに防汚特性を付与することと、  
 を含む、防汚性複合フィルムの製造方法。

【請求項 20】

前記ポリオールが、カプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエ  
 ステルポリオール、アクリルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリオレフィンポリ  
 オール、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 19 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

[発明の分野]

ポリウレタン組成物、誘導体フィルム、及び関連する方法を提供する。より詳細には、  
 提供されるポリウレタン組成物は、保護フィルム用途において使用可能な熱硬化性ポリウ  
 レタンである。

【0002】

[背景]

ポリウレタンは、商業的、及び産業的に非常に重要な合成ポリマーである。カルバメ  
 ト(-NH-CO-O-)化学結合を特徴とするポリウレタンは、一般には、触媒の存在  
 下で、多官能イソシアネートを、多官能ジオール又はポリオールと反応させることにより

10

20

30

40

50

調製される。熱可塑性ポリウレタンは、自己秩序化ブロック構造を有する線状ポリマー鎖を特徴とする一方、熱硬化性ポリウレタンは共有結合で非常に架橋されている。

【0003】

ポリウレタンを製造するために用いられるジイソシアネート、及びジオール又はポリオール成分に応じて、これらの材料は、高い耐化学性、及び広範囲の材料特性を示すように変更することができる。一般に、ポリウレタンは大変耐久性があつて、かつ可撓性があるため、多くの用途において所望の材料となっている。このような用途としては、例えば、高弾性発泡台座、剛性発泡断熱パネル、微孔質発泡シール及びガスケット、ホース、エラストマー性ホイール及びタイヤ、自動車のサスペンションブッシュ、電気ポッティング用化合物、高性能接着剤、コート及びシーラント、合成繊維、並びにカーペットの下敷きが挙げられる。

10

【0004】

ポリウレタンフィルム及びポリウレタンコートは特に、基材を、環境風化、化学曝露、熱、及び/又は磨耗から保護することにおいて有利であることができる。ポリウレタンコート及びポリウレタンフィルムは、過酷な環境に耐えることができるため、屋外用途に好適となっている。

【0005】

国際公開第1994/013465号は、エンボス加工多層フィルムを保護するための、ポリウレタン系保護層について開示している。この参考資料は、脂肪族ジイソシアネートと、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール又はポリアクリルポリオールの反応生成物を含有する表面層が、室内及び屋外用途の両方において、十分な保護をもたらすことができることを開示している。ポリウレタン系保護表面層は架橋又は非架橋のいずれかとすることができ、かつ溶剤型とすることができる、更に開示されている。

20

【0006】

国際公開第1994/013496号は、基材、前記基材上に配置された1つ以上の有色層、及び保護表面層を有する多層グラフィック物品について開示している。保護表面層は、芳香族ジイソシアネートとポリエーテルポリオールとの反応により得たポリウレタン、又は、脂肪族ジイソシアネートと、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール若しくはポリアクリルポリオールとの反応により得たポリウレタンを含んでよい。

30

【0007】

国際公開第1993/024551号は、各種基材のコート用の、ダイマー酸と低分子量環式脂肪族成分を含む、水性ポリウレタン分散体について開示している。コートは保護用又は装飾用であつてよく、耐化学性、耐水性、耐溶剤性、強靱性、磨耗耐性及び耐久性等の望ましい特性を提供することができる。

【0008】

我々はこれまでに、黒色ポリ塩化ビニルフィルム上に配置したポリウレタン層で構築したブラックアウトフィルムを公に開示した。このポリウレタン層は、アクリルポリジメチルシロキサンを6重量%含有する、ポリエステル及びポリエーテルポリオールをベースとし、透明フィルム及びコート用途に対しては、十分な光学特性を有しなかった。

40

【0009】

従来ポリウレタンコートが有する1つの技術的問題は、防汚性に関する。耐化学性のポリウレタンですら、汚染物質が表面に吸着された場合は永続的に汚れ、美しさが損なわれる可能性がある。このような防汚性は、汚染物質を表面上で「小粒化」を引き起こして低表面エネルギー表面を作ることで、除去を容易にすることで向上させることができる。低エネルギー表面を作るためのこれまでの努力は、例えば、ジカルピノールポリジメチルシロキサン又はジアミンポリジメチルシロキサンを用いて、ポリジメチルシロキサンをポリマー主鎖に組み込むことに注がれてきた。これらの組成物は、米国特許第5,691,439号(Slack et al.)、同第6,271,332号(Lohmann et al.)、及び同第7,732,055号(Nesten et al.)に開示

50

されている。

【0010】

残念ながら、これらのアプローチは、フィルム表面におけるシリコンの存在が不十分であり、湿気、化学物質及びシミへの耐性が損なわれた多孔質構造体を提供する傾向にある。

【0011】

[概要]

モノヒドロキシルポリジメチルシロキサン、ポリイソシアネート、及びポリオール反応により製造した、架橋2部ポリウレタン保護フィルムが、驚くべき低表面エネルギー及びクリーニング容易特性を提供することが発見された。本ポリウレタンの重合において、モノヒドロキシルシリコンは、ポリイソシアネート鎖の末端に共有結合したままである連鎖停止剤として機能する。シリコン官能基の位置のおかげで、シリコンがフィルム表面に一層容易にたどり着くことが可能になる。ポリイソシアネートの分子構造もまた、得られるポリウレタンフィルムの表面エネルギーに影響を及ぼすことが、更に発見された。特に、一級イソシアネートが、シリコンのフィルム表面への移動を容易にし、それ故に二級イソシアネートと比較して低下した表面エネルギーをもたらすことが見出された。これらのフィルムは光学的に透明に製造することが可能であり、透明なコート及び塗料保護フィルムに十分に適している。

10

【0012】

一態様では、硬化性組成物を提供する。硬化性組成物は、一級ポリイソシアネート；硬化性組成物の全重量に対して、0.1重量%～5.0重量%の範囲内の量で存在するモノヒドロキシルポリジメチルシロキサン；並びに、カプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリオレフィンポリオール、及びこれらの混合物からなる群から選択されるポリオールを含む。

20

【0013】

別の態様では、一級ポリイソシアネート；モノヒドロキシルポリジメチルシロキサン；並びに、カプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール、ポリオレフィンポリオール、及びこれらの混合物からなる群から選択されるポリオールを含む、硬化性組成物を提供する。

30

【0014】

更に別の態様では、ベース層；及び、ベース層にわたって延びる透明な（transparent clear）コートを含む複合フィルムであって、透明なコート層は、一級ポリイソシアネート；モノヒドロキシルポリジメチルシロキサン；並びに、カプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリオレフィンポリオール、及びこれらの混合物からなる群から選択されるポリオール；を含む、複合フィルムを提供する。

【0015】

更に別の態様では、防汚性複合フィルムの製造方法を提供する。この方法は、一級ポリイソシアネート；モノヒドロキシルポリジメチルシロキサン；及びポリオールを共に反応させて、透明なコート層を提供することと、透明なコート層をベース層上にコーティングすることと、反応中、ポリジメチルシロキサン官能基が自由表面に移動することを可能にするのに十分な時間間隔で、透明なコート層に自由表面を提供し、これにより複合フィルムに防汚特性を付与することと、を含む。

40

【0016】

提供された組成物、フィルム及び方法は、ポリウレタン層に低表面エネルギー表面を付与することで、汚染物質が表面上で小粒化し、除去を劇的に促進する。同時に、提供された物品は、表面保護の用途での使用における、優れた透明性及び加工特性を保持する。これらの材料のクリーニング容易特性により、これらの材料は、雨、雪、みぞれ、氷の形成等の天候の影響、及び、埃、汚れ、ダスト、大気汚染物質、道路表面にある残留物、鳥の

50

糞等の環境的汚染物常に通常曝される、塗装された自動車表面を保護するのに十分適したのものとなる。保護フィルムをこれらの表面に配置することで、自動車に美しい外観を付与することができ、また、清掃及び洗浄サイクルを繰り返した後でも、その外観を維持することができる。

【0017】

上記の要約は、本明細書で記述されるリザーバ及び関連するベントアセンブリの各実施形態又はあらゆる実現形態を記述することを意図したものではない。その代わりに、添付図面に鑑みた、以下の詳細の説明及び「特許請求の範囲」を参照することにより、本発明のより完全な理解が明らかとなり認識されるであろう。

【図面の簡単な説明】

10

【0018】

【図1】種々の実施形態に従った、ポリウレタン複合フィルムの正面断面図を示す。

【図2】種々の実施形態に従った、ポリウレタン複合フィルムの正面断面図を示す。

【図3】種々の実施形態に従った、ポリウレタン複合フィルムの正面断面図を示す。

【0019】

用語の定義

本明細書において使用される時、

「周囲条件」とは、摂氏25の温度、及び1気圧の圧力(約100キロパスカル)を意味する。

「触媒」とは、化学反応の速度を増加させることが可能な物質を意味する。

20

「ジオール」とは、厳密に2つのヒドロキシル官能基を有する化合物を意味する。

「ジイソシアネート」とは、厳密に2つのイソシアネート官能基を有する化合物を意味する。

「硬化させる」とは、組成物の物理的状態及び/又は化学状態を変化させて、流体状態から、流動性が低い状態に変化させること、粘着性状態から非粘着性状態にすること、可溶性状態から非可溶性状態にすること、化学反応における消費により、重合性材料の量を減少させること、又は、特定の分子量を有する材料を、より高い分子量にすること、を意味する。

「硬化性」とは、硬化可能であることを意味する。

「ポリイソシアネート」とは、2つ以上のイソシアネート官能基を有する化合物を意味する。

30

「ポリオール」とは、2つ以上のヒドロキシル官能基を有する化合物を意味する。並びに

「一級イソシアネート」とは、イソシアネート基が結合する炭素原子が、2つの水素原子を有していることを意味する。

【0020】

[詳細な説明]

本明細書で使用する場合、用語「好ましい」及び「好ましくは」は、特定の状況下において特定の利益をもたらす得る、本明細書に記載される実施形態を意味する。しかしながら、同じ、又は他の状況下において他の実施形態が好ましい場合もある。更に、1つ以上の好ましい実施形態の引用は、他の実施形態が有用ではないことを示唆するものではなく、他の実施形態を本発明の範囲から除外することを目的とするものではない。

40

【0021】

本明細書及び添付の「特許請求の範囲」において使用される場合、文脈上特に明記されない限り、単数形「a」、「an」及び「the」は複数の指示物を含むものとする。したがって、例えば、「1つの(a)」又は「前記(the)」構成要素への言及は、構成要素及び当業者に既知のその等価物の1つ以上を含み得る。更に、「及び/又は」という用語は、列記される要素の1つ若しくは全て、又は列記される要素の任意の2つ以上の組み合わせを意味する。

【0022】

50

「備える」という用語及びその変形は、これらの用語が添付の説明で使用される場合、限定的な意味を有さないことに留意されたい。その上、「a」、「an」、「the」、「少なくとも1つの」及び「1つ以上の」は本明細書では交換可能に使用される。

#### 【0023】

左、右、前方、後方、上部、底部、側、上方、下方、水平、垂直等の相対語が、本明細書において使用される場合があり、その場合、これらの相対語は、特定の図面において見られる視点からである。これらの用語は、説明を簡単にするためだけに使用され、しかしながら、本発明の範囲を決して制限しない。図の縮尺は必ずしも正しくない。

#### 【0024】

本明細書全体での「一実施形態」「特定の実施形態」「1つ以上の実施形態」又は「ある実施形態」に対する参照とは、その実施形態に関して記載される特定の特徵、構造、材料、又は特性が、本発明の少なくとも1つの実施形態に含まれていることを意味する。したがって、本明細書全体の様々な場所に「1つ以上の実施形態では」「特定の実施形態では」「一実施形態では」又は「ある実施形態では」などの表現が出てくるが、本発明の同一の実施形態を参照する必要はない。更に、特定の特徵、構造、材料、又は特性は、任意の好適な方法で1つ以上の実施形態に組み合わされてもよい。

10

#### 【0025】

##### 層構造及び組成物

一実施形態に従った複合フィルムを図1に示し、数字100で表す。複合フィルム100は、上部表面104及び底部表面105を有する透明なコート層102を含む。透明なコート層102の底部表面105に沿って、底部表面105の実質的に全体に沿って透明なコート層102と接している、ベース層106が延びている。透明なコート層102はベース層106に積層されるのが好ましい。

20

#### 【0026】

ベース層106は、ここでは平面シートとして描かれているが、任意の多数の異なる形状を有してもよい。例えば、ベース層106は、正曲率及び/又は負曲率を有する領域を含む、3次元の外形を有してよい。代表的なベース層としては、シート、装飾用物品、グラフィック等が挙げられる。ベース層106が平面シートとして形成されても、ベース層106は実質的にダイカット、熱成形、エンボス加工、デボス加工されることができ、又は別様においては、その元の形状とは異なる形状で形成されることができる。いくつかの実施形態では、ベース層106は、保護される所与の基材の上で延伸可能な任意のポリマー、例えば、脂肪族熱可塑性ポリウレタン又はポリ塩化ビニルである。所望により、別の接着剤又は機械装置を使用して、ベース層106を基材に固定してよい。

30

#### 【0027】

透明なコート層102は、成分が互いに反応して硬化組成物を得られる、硬化性組成物から形成される。代表的実施形態において、硬化性組成物はポリオール、ポリイソシアネート、及びモノヒドロキシルアクリルポリジメチルシロキサンを含む。硬化は、硬化性組成物の成分の重合を触媒して、架橋ネットワークとすることで生じる。

#### 【0028】

ポリウレタンの架橋密度は、3つ以上の官能基を有する反応成分の重量を、ポリウレタンの全重量で割り、100を掛けることにより計算される。例えば30%を超える高架橋密度は、通常剛性のポリウレタン材料と関係する。しかし、一級脂肪族ポリイソシアネートの使用により、可撓性、及び高架橋密度の両方を有するポリウレタンを可能にすることができる。第2の反応成分のポリイソシアネート含量が約50重量%以上である場合、架橋密度は、少なくとも25%、少なくとも26%、少なくとも27%、少なくとも28%、少なくとも29%、少なくとも30%、少なくとも31%、少なくとも32%、少なくとも33%、少なくとも34%、少なくとも35%、少なくとも36%、少なくとも37%、少なくとも38%、少なくとも39%、又は少なくとも40%とすることができる。

40

#### 【0029】

いくつかの実施形態では、透明なコート層102は2部硬化性組成物から製造され、こ

50

の硬化性組成物では、第 1 部分及び第 2 部分をしばらくの間混合した後硬化して、最終のポリウレタン物品を製造する。代表的な 2 部組成物においては、第 1 部分はポリイソシアネートを含む一方、第 2 部分はポリオール、モノヒドロキシルポリジメチルシロキサン、及び好適な触媒の混合物を含む。第 1 部分及び第 2 部分の一方又は両方を、好適な溶剤内にて希釈するか、又は無溶剤形態で提供してよい。第 1 部分及び第 2 部分の両方は、周囲温度及び周囲圧力にて液体であることが好ましい。

#### 【 0 0 3 0 】

使用する場合、溶媒は、2 部硬化性組成物の第 1 及び / 又は第 2 部分の粘度の調節を補助することができる。このような溶媒としては、例えば、酢酸エーテル、アセテート、ケトン、ベンゼン誘導体、及びこれらの混合物が挙げられる。使用する溶剤の量に特定の制限はないが、その量が、第 1 及び第 2 部分を互いに十分に混合することを促進するのに十分でありながら、透明なコート層 1 0 2 の硬化前に蒸発可能でもあることが好ましい。このような蒸発は、加熱、減圧、又は両方により促進することができる。

10

#### 【 0 0 3 1 】

透明なコート層 1 0 2 を含む硬化性組成物の種々の成分を、以下で更に記載する。本記載は網羅的ではなく、所望により追加の成分が、本明細書で記載される硬化性組成物に含まれ得ることと理解されなければならない。硬化性組成物を透明なコート層 1 0 2 に限定する必要はないことに更に注意されたい。

#### 【 0 0 3 2 】

第 1 に、提供される硬化性ポリウレタン組成物はポリオールを含む。ポリウレタンの合成において、ポリオールのヒドロキシル ( - OH ) 基が、通常は好適な触媒の存在下においてイソシアネート成分の官能基と反応する。好適なポリオールとしては、ポリエステル組成物、ポリアクリル組成物、ポリエーテル組成物、ポリカーボネート組成物、ポリアルキレン組成物、カプロラクトン組成物、ポリオレフィン組成物、及びこれらの混合物が挙げられる。特に好ましいポリオールとしては、カプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリオレフィンポリオール、及びこれらの混合物が挙げられる。

20

#### 【 0 0 3 3 】

提供される実施形態に有用な、ポリオールの典型的な分子量は通常、28 ~ 6000 g / モルの範囲である。しかし、上記範囲外の分子量を有するジオール及びポリオールもまた、これらの硬化性組成物において使用可能であり得る。

30

#### 【 0 0 3 4 】

好適なポリオールは、種々の供給元から市販されている。ポリオールは、商標名 DES MOPHEN 及び MULTRANOL にて、Bayer Corporation of Pittsburgh, PA から、商標名 FORMREZ にて、Crompton Corporation of Greenwich, CT から、商標名 JONCRYL 又は PLURACOL にて、BASF Corporation of Ludwigshafen, Germany から、商標名 ACRYLOID にて、Dow Chemical Company of Midland, MI から、商標名 CAPA にて、Pers torp of Pers torp, Sweden から、Kuraray Company, Ltd. Tokyo, Japan、Dupont Company of Wilmington, DE から、商標名 TERATHANE にて商標名 DIXTER にて、COIM USA Inc, West Deptford, NJ から、商標名 K - FLEX にて、King Industries Specialty Chemicals of Norwalk, CT から、商標名 POLY BD 及び KRASOL にて、Cray Valley USA of Exton, PA から、並びに、商標名 STEPANO L にて、Stepen Company of Northfield, IL から、並びに、商標名 URETHHALL にて、Hall Star Company of Chicago, IL から入手可能である。

40

#### 【 0 0 3 5 】

50

第2に、提供される硬化性組成物は、化学式  $-N=C=O$  を有する、2つ以上のイソシアネート官能基を特徴とする好適なポリイソシアネートを含む。ポリイソシアネートは脂肪族又は芳香族であってよく、更に、一級、二級、三級、又はこれらの混合物であってよい。しかし、好ましい実施形態において、ポリイソシアネート成分は一級ポリイソシアネートである。一級ポリイソシアネートの分子構造は、シリコン官能基の能力を実質的に高めて、組成物を自由表面に移動させることが判明した。これらの官能基の容易な移動は次いで、硬化組成物の表面エネルギーを低下させ、汚染物質をはじく傾向にあるクリーニング容易性表面を作製する。

【0036】

官能性の高い二級ポリイソシアネート及びポリイソシアネートは、一級ポリイソシアネートで観察された有益な特性を示さなかった。理論に束縛されるものではないが、高次のポリイソシアネート類は、シリコン基がポリマー鎖の末端に配置された場合でも、シリコン基の可動性を抑制する、実質的な立体、又は鎖/環ひずみ効果に影響を受ける場合があると推定される。

10

【0037】

一級ポリイソシアネートは、一級ジイソシアネートから製造することができる。一級ポリイソシアネートの合成に特に好適な一級ジイソシアネートとしては、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、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,3-キシレンジイソシアネート、1,4-キシレンジイソシアネート、1,12-ドデカメチレンジイソシアネート、2-メチルペンタメチレンジイソシアネート、又は1,4-シクロヘキサジメチレンジイソシアネートが挙げられるが、これらに限定されない。

20

【0038】

選択されるポリイソシアネートは多くの場合、得られるポリウレタンの耐久性に影響を及ぼす。屋外耐候性を必要とする物品については、脂肪族ポリイソシアネートが通常好ましい。真空熱成形により3次元物品にするのに使用される可撓性シート材料については、好適な一級ポリイソシアネートは、例えばビウレット、又はイソシアヌレートとすることができる。

【0039】

第3に、提供される硬化性組成物は、単官能性シリコン成分（例えばモノヒドロキシルポリジメチルシロキサン）を含む。好ましい実施形態では、ポリジメチルシロキサンはアクリルポリジメチルシロキサンであり、ここでは、ポリジメチルシロキサンはアクリル主鎖から分岐する側鎖である。このシリコン成分は官能基を1つ有するため、透明なコート組成物の重合中に、連鎖停止剤として機能する。

30

【0040】

モノヒドロキシルアクリルポリジメチルシロキサンの量は、透明なコートの特定の性能、例えば透明性、耐紫外線性、及び熱老化性能に関係することが見出された。実施例にて後ほど報告されるように、硬化性組成物の全重量に対して5重量%を超えるモノヒドロキシルアクリルポリジメチルシロキサンを加えることで、透明なコート用途には許容されない程度のヘイズを有するフィルムが得られた。

40

【0041】

モノヒドロキシルアクリルポリジメチルシロキサンの量は、得られる透明なコート層102に、光学特性を極度に損なうことなく、許容される低表面エネルギー及びクリーニング容易特性を付与するのに十分であることが好ましい。代表的実施形態において、モノヒドロキシルアクリルポリジメチルシロキサンは、硬化性組成物の全重量を基準にして、少なくとも0.1重量%、少なくとも0.3重量%、又は少なくとも0.5重量%の量で存在する。モノヒドロキシルアクリルポリジメチルシロキサンは、硬化性組成物の全重量を基準にして、最大6重量%、最大5重量%、又は最大4重量%の量で存在するのが好ましい。ポリジメチルシロキサン官能基の濃度は、透明なコート層102のバルクよりも透明なコート層102の表面で大きいため、観察される、向上した「ドライレイズ」クリー

50

ニング特性を提供すると考えられている。

【0042】

いくつかの実施形態では、硬化性組成物は、硬化性組成物の全重量に対して、0.1重量%、かつ5.0重量%（この値を含む）まで0.1重量%ずつ増える（即ち、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3.0、3.1、3.2、3.3、3.4、3.5、3.6、3.7、3.8、3.9、4.0、4.1、4.2、4.3、4.4、4.5、4.6、4.7、4.8、4.9、5.0）範囲、かつ、これらの間の任意の範囲（例えば0.5～5.0重量%、0.5～4.5重量%、0.7～4.8重量%、等）の量で存在する、モノヒドロキシルアクリルポリジメチルシロキサンを含む。

10

【0043】

硬化性組成物は、成分の反応を促進するために、ポリオール及びイソシアネート成分と組み合わせて、触媒を含むのが好ましい。ポリウレタンの重合で使用することが一般に認識されている従来の触媒は、本発明で用いるのに好適とすることができる。例えば、アルミニウム、ビスマス、スズ、バナジウム、亜鉛、ジルコニウム系触媒、アミン触媒、又はこれらの混合物を使用してよい。好ましさは低下するが、水銀系触媒もまた使用してよい。好ましい触媒としては、ジブチルスズ化合物等の、スズ系触媒が挙げられる。ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセチルアセトネート、ジブチルスズジメルカプチド、ジブチルスズジオクトエート、ジブチルスズジマレエート、ジブチルスズアセトニルアセトネート、及びジブチルするオキシドからなる群から選択される触媒が特に好ましい。触媒は、第1成分の溶液総重量を基準にして、好ましくは少なくとも10ppm部、及びより好ましくは、少なくとも25ppm以上の量で含まれる。

20

【0044】

硬化性組成物は、保護用ポリマーコートで従来使用される他の添加剤を含んでよい。これらの添加物としては例えば、抗酸化剤又は紫外線安定剤を挙げてよい。硬化性組成物はまた、透明なコート層102の着色が望まれる場合、色素で着色されてよい。無機又は有機色素は、ポリウレタン層の光学及び機械的特性を低下させる可能性があるが、少量であれば、許容される耐候性、耐化学及び耐熱性、並びに良好な耐摩耗性及び耐引掻抵抗性を達成しながら、ポリウレタンに添加することができる。

30

【0045】

特に好ましい着色剤は、顔料及び染料である。ポリウレタン層への添加に好適な染料及び顔料は、ペースト形態であってよい。本発明のポリウレタン層で使用可能な市販の顔料としては、商標名ISOVERSAALにてISL Chemie GmbH of Kurlten, Germanyから、及び商標名LUCONYLにてBASF of Ludwigshafen, Germanyから入手可能な顔料が挙げられる。通常、染料着色剤は、ポリウレタンの有益な特性を許容されない程度に損なうことなく、ポリウレタン層に0.5pph（百分率）～10pph以下の量で、ポリウレタンの有益な特性を許容されない程度に損なうことなく添加することができる。

40

【0046】

図1を再び参照すると、ベース層106は事実上、透明なコート層102の支持体として機能する。ベース層106は、透明なコート層102に関して前述した2部硬化性組成物を硬化することにより、又は任意の他の合成方法により得ることができる。ベース層106の合成及びポリマー加工は、合わせて、又は分離した工程で実施することができる。

【0047】

代表的実施形態において、ベース層106は、ポリウレタン、ポリエステル、並びに/又は、ポリプロピレン、ポリエチレン、及びポリエチレンとポリプロピレンのブレンド、エチレン変性コポリマー（例えばエチレン酢酸ビニル、エチレン（メタ）アクリル、エチ

50

レンメタクリレート樹脂、及びこれらのブレンド)等のポリオレフィンから製造される。自動車の外面を保護するための複合フィルムにおいて特に望ましい特性を得るための組成物としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、亜鉛、アルミニウム及びカルシウムのカチオンを含む種々の金属カチオンと組み合わせた、エチレンアクリル酸とエチレンメタクリル酸のコポリマー等の、オレフィン/ビニルカルボキシレートコポリマーのアイオノマーが挙げられる。適した商用アイオノマー樹脂としては、商標名SURLYNにて、E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, DEから入手可能な材料が挙げられる。

#### 【0048】

好ましい実施形態では、ベース層106は脂肪族熱可塑性ポリウレタンであり、これは、優れた光学特性、高可撓性、良好な耐熱性及び耐紫外線性、並びに良好な耐砂利性(grav el resistance)(又は耐破片性)を提供することができる。

10

#### 【0049】

任意の多数の、既知の従来のコート技術を使用して、ベース層106上に硬化性コート組成物をコートしてよい。有用なコート技術の例としては、メイヤーバーコート、スプレーコート、スクリーン印刷、回転スクリーンコート、並びに直接グラビアコート、リバースグラビアコート、ダイコート及びオフセットグラビアコートが挙げられる。所望により、これらの技術を、本明細書で開示した他の複合フィルム層のいずれかのコートに用いてよい。

#### 【0050】

図2は、実質的に図1のフィルムに類似し、かつ接着剤層208及び接着ライナ210を更に含む、透明なコート層202及びベース層206を有する、第2の実施形態に従った複合フィルム200を示す。示すように、接着剤層208はベース層206の、透明なコート層202に接する側面の反対側の主表面にわたって延びて接している。したがって、本構造において、ベース層206は透明なコート層202と接着剤層208の間に挟入されている。複合フィルム200の底部表面において、接着剤層208は剥離ライナ210により保護されており、剥離ライナ210は接着剤層208にわたって延びて接するため、接着剤層208は、ベース層206と剥離ライナ210の間に挟入されている。

20

#### 【0051】

所望により、剥離ライナ210は、複合フィルム200を使用する場合に廃棄されるキャリアフィルムとして機能する。例えば、複合フィルム200の典型的なエンドユーザ用途において、剥離ライナ210は接着剤層208から剥離されることが可能であり、その後、透明なコート層202、ベース層206、及び接着剤層208は合わせて、保護される基材上に広がって押下される。

30

#### 【0052】

ここでは図示していないが、剥離ライナ210は、図2に示す構造から省略されてもよい。そのような場合、複合フィルム200は保存のために、それ自体がロールされることが可能であり、これにより、透明なコート層202そのものが、剥離ライナとしてもまた機能しながら接着剤層208を保護する。この実施形態では、接着剤層208と透明なコート層202の間の接着力は、互いのロールを十分に保持しつつも、複合フィルム200をロールから巻き戻すことで容易に分配できるように調整することができる。

40

#### 【0053】

好ましい実施形態では、接着剤層208は、通常周囲条件にて粘着性である感圧接着剤である。好適な感圧接着剤は、ポリアクリレート、合成及び天然ゴム、ポリブタジエン及びコポリマー、又はポリイソブレン及びコポリマーをベースにすることができる。ポリジメチルシロキサン及びポリメチルフェニルシロキサン等の、シリコン系接着剤を使用してもよい。特に好ましい感圧接着剤としては、ポリアクリレート系接着剤が挙げられ、これは高い透明性、紫外線安定性、及び耐老化性等の有利な性質を示すことができる。保護フィルム用途に好適なポリアクリレート接着剤は、例えば米国特許第4,418,120号(Kealy et al.)、同RE24,906号(Ulrich)、同第4,6

50

19,867号(Charbonneau et al.)、同第4,835,217号(Haskett et al.)、及び国際公開第87/00189号(Bonk et al.)に記載されている。

【0054】

ポリアクリレート感圧接着剤は、C4～C12アルキルアクリレートとアクリル酸の、架橋可能なコポリマーを含むことが好ましい。接着剤は架橋剤と共に、又はそれ無しで使用することができる。有用な架橋反応としては、化学架橋及びイオン性架橋が挙げられる。化学架橋剤としては、ポリアジリジン及び/又はビスアミドを挙げることができ、イオン性架橋剤としては、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウム、又はこれらの混合物を挙げることができる。化学架橋剤とイオン性架橋剤の混合物もまた使用することができる。いくつかの実施形態では、ポリアクリレート感圧接着剤は、ロジンエステル等の粘着付与剤を含む。本発明で有用な接着剤はまた、表面に結合する接着剤の品質を極度に低下させない量で提供される限り、すりガラス、二酸化チタン、シリカ、ガラスビーズ、ワックス、粘着付与剤、低分子量熱可塑性プラスチック、オリゴマー種、可塑剤、顔料、金属粉及び金属性粉末等の添加剤を含有してよい。

10

【0055】

感圧接着剤に代えて、接着剤層208は、室温で粘着性ではないが、加熱により粘着性になるホットメルト接着剤を含んでよい。このような接着剤としては、アクリル、エチレンビニルアセテート、及びポリウレタン材料が挙げられる。

【0056】

一般に、接着剤層208は25～560マイクロメートルの範囲内の厚さで提供される。複合フィルム200を自動車の外面に適用するといった特定の用途に関して、接着剤を、永続的な結合が形成される前に、シートを所望の位置に合わせるように調節できるように、少なくとも最初は再配置可能とすることが望ましい場合がある。このような再配置可能性は、例えば、米国特許第3,331,729号(Danielson et al.)に記載されているような、接着剤表面に微細なガラスバブル層を提供することにより達成されてよい。

20

【0057】

図3は、上記コンポジットフィルム100、200の多くの態様を共有している、更に別の実施形態に従った複合フィルム300を示す。上述の複合フィルムのように、複合フィルム300は、透明なコート層302、ベース層306、加えて任意の接着剤層308及び剥離ライナ310を含む。しかし、複合フィルム300は、透明なコート層302の上部表面304にわたって延びて接している透明なコートライナ312を、透明なコート層302が透明なコートライナ312とベース層306の間に挟入されるように更に含む。

30

【0058】

複合フィルム300に対するキャリアフィルムとしても機能し得る透明なコートライナ312は、複合フィルム300の製造、パッケージング、保存、及び分配中に、透明なコート層302の外表面を保護する。透明なコートライナ312は通常、透明なコート層302の上部表面304に積層され、次いで、透明なコート層302が実質的に完全に硬化した後に剥離される。いくつかの用途において、透明なコートライナ312は、保護される物品がエンドユーザに移される準備ができるまで、透明なコート層302と接触したままであることができる。別の用途において、透明なコートライナ312は、真空熱成形等の成形プロセス前に、透明なコート層302から剥離されてよい。

40

【0059】

透明なコートライナ312に使用する材料に特定の制限はないが、透明なコートライナ312は、透明なコート層302に沿ってたやすくスライドしないながらも、透明なコート層302から容易に剥離することが好ましい。透明なコートライナ312として使用可能な代表的な材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリオレフィン、変性ポリオレフィン、及びこれらの混合物が挙げられる。

50

## 【 0 0 6 0 】

典型的な実施形態において、透明なコート層 3 0 2 の上部表面 3 0 4 は滑らかであり、光沢のある外観が得られる。特定の用途において、複合フィルム 3 0 0 は艶消し仕上げを有するのが望ましい。これは、粗面仕上げのテクスチャを有する透明なコートライナ 3 1 2 を提供し、これを透明なコート層 3 0 2 に対してプレスして、完全に硬化する前にテクスチャを複製することにより達成することができる。その後、続いて透明なコートライナ 3 1 2 を剥離して、光沢が低下した粗面仕上げ表面を有する透明なコート層 3 0 2 を製造することができる。

## 【 0 0 6 1 】

複合フィルム 1 0 0、2 0 0、3 0 0 のいずれかに関し、1 つ以上の追加層を、複合フィルム 1 0 0、2 0 0、3 0 0 の主表面のいずれかにコート若しくは積層してよいし、又は代わりに、複合フィルム 1 0 0、2 0 0、3 0 0 に存在する任意の 2 つの隣接層の間に挟入してよい。このような層（1 つ又は複数）は、既に記載した層に類似してよいし、又は構造的若しくは化学的に異なってもよい。異なる層は、例えば、押出シート、金属蒸気コート、印刷グラフィック、粒子、及びプライマを含むことができ、連続的、又は不連続的であってよい。例えば、接着剤とベース層との間の接着の質を改善するために、更なる結合層が、ベース層 2 0 6、3 0 6 と、接着剤層 2 0 8、3 0 8 との間に配置されてよい。

10

## 【 0 0 6 2 】

所望により、複合フィルム 1 0 0 のベース層 1 0 6 は、自動車の車体パネル等の基材上に積層されることができる。あるいは、ベース層 1 0 6 は、既に接着した、又は別様においては基材に結合した構成で提供されることができる。

20

## 【 0 0 6 3 】

1 つ以上の追加層が、透明なコート層 1 0 2、2 0 2、3 0 2 の上部表面 1 0 4、2 0 4、3 0 4 上に永続的、又は一時的に配置されることができる。例えば、透明なコート層自体は、複数の透明なコート層を含んでよい。透明なコート層 1 0 2、2 0 2、3 0 2 同様に、本明細書に記載されるその他の層のいずれかを顔料で着色し、複合フィルムの外観を変化させることができる。

## 【 0 0 6 4 】

複合フィルム 1 0 0、2 0 0、3 0 0 に関係する他の特徴、オプション及び利点は、米国特許第 6,607,831 号 (H o e t a l . ) 及び同 6,383,644 号 (F u c h s ) に、更に記載されている。

30

## 【 0 0 6 5 】

## 製造方法

複合フィルム 1 0 0、2 0 0、3 0 0 の製造には、記載したように、後で互いに結合される 2 つ以上の層の形成が伴う。複合フィルム 1 0 0、2 0 0、3 0 0 を構成する層は、平行して、又は連続して調製されてよい。

## 【 0 0 6 6 】

透明なコート層は特に、当業者に既知の従来技術を使用して形成されることができる。このような技術としては、例えば基材上へのコート、又は押出が挙げられる。当業者は、技術をバッチで、又は連続して使用することで、開示した硬化性の透明なコート組成物を基材上にコート、又は押出することができる。

40

## 【 0 0 6 7 】

代表的な方法において、ウェブ上へのコート又は押出の前に、透明なコート層用の 2 部硬化性組成物の第 1 部分を、まず、モノヒドロキシルアクリルポリジメチルシロキサンを有するポリオール成分と、好適な溶剤（必要であれば）と、いずれかの任意の添加剤を混合することにより調製する。2 部硬化性組成物の第 2 部分は、イソシアネート成分と共に、任意の溶剤又は任意の添加剤を含有する。次に、第 1 部分及び第 2 部分を好適な量で混合して、所望の N C O : O H 比を得る。N C O : O H 比は、0.75 ~ 1.25 の間から選択されるのが好ましい。次いで、組成物を好適な基材上にコーティングする。

50

## 【0068】

いくつかの実施形態では、従来の装置（例えばナイフコーター、ロールコーター、リバースロールコーター、ノッチバーコーター、カーテンコーター、輪転グラビアコーター、又は輪転印刷機）を使用して、ポリオール成分とイソシアネート成分を、ポリウレタンベース層等の基材上にコーティングする。コートは手で広げることができるか、又は自動化することができ、かつ、バッチプロセス又は連続プロセスのいずれかに従って実施してよい。組成物の粘度は、使用するコーターの種類に適合するように、必要に応じて調節することができる。

## 【0069】

次いで、コートした硬化性組成物を乾燥させて、一実施形態においては、高温で部分的に硬化する。増加した温度プロファイルを使用して、まず溶剤を蒸発させて、次いで組成物を部分硬化させるのが好ましい。連続プロセスを用いる場合、これらのプロセスは移動するウェブに沿って行うことができる。例えば、約45%の固形分含有量を有する、0.0076センチメートル（0.003インチ）厚のウェットコートには、80 で2分、次いで125 で10分の温度プロファイルを使用することができる。一般に、コート組成物は、25 ~ 150 の温度範囲で乾燥及び/又は硬化されるのが好ましい。

10

## 【0070】

乾燥及び硬化工程中の、透明なコート層の処理により、その表面特性に実質的な効果を有することができる。

## 【0071】

特に、ある考慮事項は、透明なコート層上での自由表面の存在に関する。例えば、硬化反応中、透明なコート層上に自由表面を提供することにより、ポリジメチルシロキサン官能基の自由表面への移動又は再配向を誘発し、これにより、観察された防汚性を複合フィルムに付与すると考えられている。驚くべきことに、透明なコート層上に透明なコートライナ（例えば図3の透明なコートライナ312）を配置することは、自由表面の機能化を著しく損なうことが観察された。したがって、透明なコート層のコートと、透明なコートライナの透明なコート層上への積層との間には十分な時間間隔があり、ポリジメチルシロキサン官能基が、自由表面に確認可能な程に移動することができるのが好ましい。

20

## 【0072】

その情報と信ずるところによれば、自由表面を有する透明なコート層の形成と、透明なコートライナの自由表面への積層、又は別様においては配置との間の十分な時間間隔が、透明なコート層の上部表面付近に、ポリジメチルシロキサン官能基の実質的な濃度勾配をもたらす。このような濃度勾配は、複合フィルムの厚み寸法によって規定され、複合フィルムの上部表面の位置と、複合フィルムの上部表面から離れた位置との間の、ポリジメチルシロキサン官能基の濃度差として観察することができ、ここで、透明なコート層を硬化する際には自由表面は存在しなかった。

30

## 【0073】

ポリウレタン層の厚みは、最終用途の必要性に応じて変えることができる。通常、硬化後のフィルム厚は、少なくとも0.05ミリメートル、少なくとも0.075ミリメートル、又は少なくとも0.1ミリメートルである。いくつかの実施形態では、硬化後のフィルム厚は最大1.27ミリメートル、最大1.1ミリメートル、又は最大1.0ミリメートルである。

40

## 【0074】

## 用途及び性質

提供される物品はあらゆる多種多様な基材へ適用することができる。このような基材は、図1~3の複合フィルム100、200、300のように平らであってもよく、又は、三次元の複合曲率を備える外形を有してもよい。これらの物品の、このような曲面への接着が所望される場合、複合フィルムは、端が離層することなく、又は実質的にしわを形成することなく、基材表面に適合するだけの十分な可撓性を有することが好ましい。

## 【0075】

50

保護に適し得る一般的な基材としては、例えば、バンパフェイスア、ピラーポスト、ロッカーパネル、ホイールカバー、ドアパネル、トランク及びボンネット蓋、ミラー入れ、ダッシュボード、フロアマット、ドアの敷居が挙げられる。代表的な適用方法において、複合フィルムを、剥離ライナを接着剤層から剥離しながら、同時に基材上へフィルムを単一の連続動作で貼り付けることで、好適な基材上に固定することができる。

#### 【0076】

いくつかの実施形態では、提供される複合フィルム100、200、300は、自動車、トラック、オートバイ、列車、航空機、海洋車両、及びスノーモービルの外面に貼り付けられる。代替実施形態において、複合フィルムは、自動車以外の構造物の表面、例えば付属品、建物及び建築用表面に貼り付けることができる。これらのフィルムの用途は事実上、主に室内又は屋外のいずれかであってよい。提供される複合フィルム100、200、300は特に、低表面エネルギー及びクリーニング容易特性のためだけでなく、非常に可撓性でありながら、優れた耐候性、耐化学性及び磨耗耐性も示すため、屋外で有利である。

10

#### 【0077】

いくつかの実施形態では、複合フィルム100、200、300は露出した上部表面を有する。有利には、透明なコート層102は、所望の光学及び機械的特性の組み合わせを提供し、特に保護フィルム用途において最外層として好適となる。

#### 【0078】

透明なコート層又は複合フィルムの光学特性は、測定される光透過率及びヘイズ値により特徴付けることができる。透明なコート層用途には、できる限り低いヘイズを有することが一般的に望ましい。透明なコート層サンプルの透過率及びヘイズ値は、例えば、B Y K Gardner USA (Columbia, MD) から入手可能なHaze-Gard Plus 機器を使用して入手することができる。硬化した透明なコート層又は複合フィルムは、後の実施例セクションに記載したヘイズ試験に従い測定したように、6%未満、5%未満、4%未満、3.5%未満、又は3%未満のヘイズを示すのが好ましい。

20

#### 【0079】

硬化透明なコート層102はまた、液体汚染物質をはじく傾向にある、防汚性の低表面エネルギー表面を呈し、透明なコート表面に曝された際、汚染物質の「小粒化」を引き起こす。これらの汚染物質は透明なコート表面を濡らさないため、保護フィルムのクリーニングは著しく促進される。透明なコート層102の表面エネルギーは、接触角測定を用いて実験により特徴付けることができる。いくつかの実施形態では、硬化組成物は、周囲温度及び周囲圧力にて、少なくとも97°、少なくとも99°、少なくとも101°、少なくとも102°、又は少なくとも103°の、前進水接触角を示す。いくつかの実施形態では、前進水接触角は最大125°、最大122°、最大119°、最大117°、又は最大116°である。

30

#### 【0080】

いくつかの実施形態では、硬化組成物は、周囲温度及び周囲圧力において、97°から、1°ずつ増加して、125°までの範囲にわたる、及びこれらの間の任意の範囲（例えば100°～115°）の前進水接触角を示す。

40

#### 【0081】

本発明の制限を意図するものではないが、特定の代表的実施形態A - AMを想到し、以下の通り記載する。

A. 硬化性組成物であって、

一級ポリイソシアネート；上記硬化性組成物の全重量に対して、0.1重量%～5.0重量%の範囲の量で存在するモノヒドロキシルポリジメチルシロキサン；並びに、カプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリオレフィンポリオール、及びこれらの混合物からなる群から選択されるポリオールを含む硬化性組成物。

B. 一級ポリイソシアネート；モノヒドロキシルポリジメチルシロキサン；並びに、カ

50

プロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール、ポリオレフィンポリオール、及びこれらの混合物からなる群から選択されるポリオールを含む硬化性組成物。

C．上記モノヒドロキシルポリジメチルシロキサンが、上記硬化性組成物の全重量に対して0.1重量%～5.0重量%の範囲の量で存在する、実施形態Bに記載の硬化性組成物。

D．上記モノヒドロキシルポリジメチルシロキサンが、上記硬化性組成物の全重量に対して0.1重量%～4.0重量%の範囲の量で存在する、実施形態A又はCに記載の硬化性組成物。

E．上記モノヒドロキシルポリジメチルシロキサンが、上記硬化性組成物の全重量に対して、1.0重量%～4.0重量%の範囲の量で存在する、実施形態Dに記載の硬化性組成物。

F．上記硬化性組成物が、0.75:1～1.25:1の範囲の、ヒドロキシル基に対するイソシアネートの化学量論比を有する、実施形態A～Eのいずれか1つに記載の硬化性組成物。

G．上記硬化性組成物が、上記ポリイソシアネートを含む第1部分と、上記ポリオール及び上記モノヒドロキシルポリジメチルシロキサンの混合物を含む第2部分と、を含む2部硬化性組成物である、実施形態A～Fのいずれか1つに記載の硬化性組成物。

H．上記第1部分及び第2部分のいずれか、又は両方が更に、酢酸エーテル、アセテート、ケトン、ベンゼン誘導体、及びこれらの混合物からなる群から選択される溶剤を含む、実施形態Gに記載の硬化性組成物。

I．上記第1部分は更に触媒を含む、実施形態G又はHに記載の硬化性組成物。

J．上記触媒が、スズ触媒、亜鉛触媒、ビスマス触媒、ジルコニウム触媒、アルミニウム触媒、アミン触媒、及びこれらの混合物から選択される、実施形態Iに記載の硬化性組成物。

K．上記ポリイソシアネートは脂肪族ポリイソシアネートである、実施形態A～Jのいずれか1つに記載の硬化性組成物。

L．実施形態A～Kのいずれか1つに記載の硬化性組成物の成分を共に反応させることで得られる、硬化組成物。

M．上記硬化組成物は実質的に透明である、実施形態Lに記載の硬化組成物。

N．上記硬化組成物は、ヘイズ試験に従い測定すると7%未満のヘイズを示す、実施形態L又はMに記載の硬化組成物。

O．上記硬化組成物は、ヘイズ試験に従い測定すると5%未満のヘイズを示す、実施形態Nに記載の硬化組成物。

P．上記硬化組成物は、ヘイズ試験に従い測定すると4%未満のヘイズを示す、実施形態Oに記載の硬化組成物。

Q．上記硬化組成物は、周囲温度及び周囲圧力において95°～112°の前進水接触角を示す、実施形態L～Pのいずれか1つに記載の硬化組成物。

R．上記硬化組成物は、周囲温度及び周囲圧力において97°～112°の前進水接触角を示す、実施形態Qに記載の硬化組成物。

S．上記硬化組成物は、周囲温度及び周囲圧力において99°～112°の前進水接触角を示す、実施形態Rに記載の硬化組成物。

T．上記硬化組成物は、少なくとも25%の架橋密度を有する、実施形態L～Sのいずれか1つに記載の硬化組成物。

U．上記硬化組成物は、少なくとも30%の架橋密度を有する、実施形態Tに記載の硬化組成物。

V．上記硬化組成物は、少なくとも40%の架橋密度を有する、実施形態Uに記載の硬化組成物。

W．実施形態L～Vのいずれか1つに記載の硬化組成物でコートされた基材を含む物品。

10

20

30

40

50

X．ベース層；及びベース層にわたって延びる透明なコート層を含む、複合フィルムであって、

透明なコート層が、一級ポリイソシアネート；モノヒドロキシルポリジメチルシロキサン；並びに、カプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリオレフィンポリオール、及びこれらの混合物からなる群から選択されるポリオールを含む、複合フィルム。

Y．上記ベース層が脂肪族熱可塑性ウレタンを含む、実施形態Xに記載の複合フィルム

Z．上記ベース層はポリ塩化ビニルを含む、実施形態Xに記載の複合フィルム。

AA．透明なコート層は、露出した上部表面、及び上記ベース層に接する底部表面を有する、実施形態X～Zのいずれか1つに記載の複合フィルム。

AB．上記ベース層にわたって延びて接する接着層を更に含む、実施形態X～AAのいずれか1つに記載の複合フィルムであって、上記ベース層が、上記透明なコート層と上記接着層の間に挟入されている、複合フィルム。

AC．上記接着層が感圧接着剤を含む、実施形態ABに記載の複合フィルム。

AD．上記接着層はホットメルト接着剤を含む、実施形態ABに記載の複合フィルム。

AE．モノヒドロキシルポリジメチルシロキサンはモノヒドロキシルアクリルポリジメチルシロキサンである、実施形態X～ADのいずれか1つに記載の複合フィルム。

AF．上記接着層にわたって延びて接する剥離ライナを更に含む、実施形態AB～AEのいずれか1つに記載の複合フィルムであって、上記接着層は、上記ベース層と上記剥離ライナの間に挟入されている、複合フィルム。

AG．上記透明なコート層にわたって延びて接する透明なコートライナを更に含む、実施形態X～AFのいずれか1つに記載の複合フィルムであって、上記透明なコート層は、上記ベース層と上記透明なコートライナの間に挟入されている、複合フィルム。

AH．上記複合フィルム内の各層が透明である、実施形態X～AGのいずれか1つに記載の複合フィルム。

AI．一級ポリイソシアネート；モノヒドロキシルポリジメチルシロキサン；及びポリオール；

を共に反応させることにより、透明なコート層を提供することと、透明なコート層をベース層上にコーティングすることと、並びに、反応中に、ポリジメチルシロキサン官能基が自由表面に移動することが可能にするのに十分な時間間隔で、透明なコート層上に自由表面を提供し、これにより複合フィルムへの防汚特性を付与することと、を含む、防汚性複合フィルムの製造方法。

AJ．上記ポリオールが、カプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリオレフィンポリオール、及びこれらの混合物からなる群から選択される、実施形態AIに記載の方法。

AK．透明なコートライナを、上記透明なコート層の上記上部表面に積層することを更に含む、実施形態AI又はAJに記載の方法。

AL．上記透明なコートライナは、ポリエチレンテレフタレート、ポリオレフィン、及び変性ポリオレフィンからなる群から選択されるポリマーを含む、実施形態AKに記載の方法。

AM．上記透明なコートライナが上記透明なコート層から剥離される際に、上記複合フィルムの光沢を低減するために、上記透明なコートライナは粗面仕上げ表面テクスチャを有する、実施形態AK又はALに記載の方法。

#### 【0082】

##### 試験法

インクマーカー及びドライイレイズ

フィルムを白色の塗装パネルに貼り付けて、自動車の金属パネルを覆っている保護フィルムをシミュレートすることにより、複合フィルムの防汚性を試験した。このフィルムに

10

20

30

40

50

、水とイソプロピルアルコールの混合物（75：25）からなる塗布用流体を、30PSI（207kPa）の塗布圧力にて塗布した。黒色のSHARPIEパーマネントインクマークペンを用いて、複合フィルムに3つの線を引いた。3分後、フィルムがインクを湿らす能力について評価した。ペーパータオルを使用して、適度な手指圧力で、引いた線を消そうと試みた。

#### 【0083】

##### 接触角

水滴形状分析システムDSA-100（Kruss, Hamburg, Germany）の技術マニュアルに記載されている手順を使用して、透明なコートの前進及び後退水接触角を測定した。測定システムはデジタルカメラ、自動液体分配器、及びサンプルステージを取り付けており、水滴の自動配置による、ハンズフリーでの接触角測定を可能にする（ここで、水滴は約5マイクロリットルのサイズを有する）。水滴の形状を自動で捉えた後、コンピュータによる水滴形状分析により分析し、前進、及び後退水接触角を測定した。

10

#### 【0084】

##### ヘイズ

複合フィルムを、水とイソプロピルアルコール（75：25）の混合物からなる塗布用流体により、30PSI（207kPa）の塗布圧力にて、透明な100マイクロメートル（.004インチ）のポリエチレンテレフタレートフィルムに貼り付けた。Byk Gardner USA（Columbia, MD）から入手したヘイズ-ガードプラスを使用して、ヘイズ値を測定した。

20

#### 【0085】

##### 防汚性

複合フィルムの防汚性を、透明なコート層への種々の液体の塗布の前後の変色に基づいて測定した。複合フィルムを、水とイソプロピルアルコール（75：25）の混合物からなる塗布用流体により、207kPa（30PSI）の塗布圧力にて白色塗装パネルに貼り付けた。Datacolor International（Lawrenceville, NJ）のCS-5クロマセンサーを使用して、種々の汚染性液体の透明なコート層への塗布前後での変色を測定した。汚染性液体を透明なコート層に、約25マイクロメートル（1インチ）直径の点で透明なコート層に適用した。室温で24時間後に、ワニスメーカー及び塗料用ナフサ（VM&P）で汚染性液体をきれいにした。E、L、a、bを各サンプルについて測定した。汚染性液体の詳細が、下表1にて報告されている。試験結果を以下の表2で報告する。

30

#### 【実施例】

#### 【0086】

## 【表 1】

表 1: 使用した材料

表記	詳細	供給元
1, 4-ブタンジオール	鎖延長剤	Arco Chemical, Newtown Square, PA
C-1090	ポリカーボネートポリオール	Kuraray America, Houston, TX
CAB 381-01	セルロースアセテートブチレートレベリング剤	Eastman Chemical (Kingsport, TN)
CAPA3031	カプロラクトンポリオール	Solvay S. A., Brussels, Belgium
DBTDL	ジブチルスズジラウレート触媒	Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA
DESMODUR N3390	脂肪酸一級ポリイソシアネート	Bayer Corp., Whippany, NJ
DESMODUR Z4470	脂肪酸二級ポリイソシアネート	Bayer Corp., Whippany, NJ
フォームレズ44-111	ポリエステルポリオール	Chemtura Corp., Middlebury, CT
フォームレズ55-112	ポリエステルポリオール	Chemtura Corp., Middlebury, CT
フォームレズ55-225	ポリエステルポリオール	Chemtura Corp., Middlebury, CT
H12MDI	脂肪酸二級ジイソシアネート	Bayer Corp., Whippany, NJ
ポリウレタン透明コート	ポリウレタン組成物	米国特許第6607831号の表2にある組成物C
MCR-C12	モノカビノール (Monocabinol) 末端処理ポリジメチルシロキサン (Mw: 1000)	Gelest Inc., Morrisville, PA
SPF6	ポリウレタン系透明塗料保護フィルム	3M Company, St. Paul, MN
TEGO 5000	ヒドロキシル官能性ポリジメチルシロキサン	Evonik Industries, Essen, Germany
TEGO 5001	モノヒドロラクリリック (hydroacrylic) ポリジメチルシロキサン	Evonik Industries, Essen, Germany
チヌビン-292	ヒンダードアミン	BASF SE, Ludwigshafen, Germany
チヌビン-571	紫外線吸収剤	BASF SE, Ludwigshafen, Germany
チヌビン-405	紫外線吸収剤	BASF SE, Ludwigshafen, Germany
TOLONATE HDT-LV	脂肪酸一級ポリイソシアネート	Vencorex Chemicals, Freeport, TX
瀝青	ディーゼル燃料中の10%瀝青	
ATF1	トヨタATF型T-IV自動車用トランスミッション液	Toyota Motor Sales, USA, Torrance, CA
舗装タール	ディーゼル燃料中の10%舗装タール	3M Company, St. Paul, MN
ATF2	DEXRON III/MECRON自動車用トランスミッション液	Ashland Inc., Covington, KY

10

20

30

40

50

## 【0087】

## (実施例1)

丸底フラスコ内で、C-1090ポリオール(15.8グラム)、CAPA 3031ポリオール(4.0グラム)、MCR-C12(0.3g)、及びDBTDL(0.01g)をジアセトンアルコール(51.8g)と混合し、5分間攪拌して第1反応成分を製作することにより、2成分型ポリウレタン組成物を調製した。

## 【0088】

第2反応成分は、ジアセトンアルコール(63.2g)中にTOLONATE HDT-LV(8.69g)で構成された。第1及び第2反応成分を室温で1:1の体積比で、5分間攪拌しながら混合し、次いでSPF6基材上に注ぎ、従来の#12メイヤーバーを用いて手で線を引き、約30マイクロメートル(0.0012インチ)厚のコートを作製した。コートしたフィルムを対流式オープンで、1時間120でキュアした。得られたコートは、SHARPIEマーカーの優れた小粒化と、優れたドライレイズ性能を示した。

## 【0089】

## (実施例2)

第1反応成分を、丸底フラスコ内でC-1090ポリオール(15.8g)、MCR-

12 (0.3 g)、及びDBTDL (0.01 g)と、ジアセトンアルコール (28.3 g)を混合することにより調製したことを除いて、実施例1の通りに2成分型ポリウレタン組成物を調製した。第2反応成分は、ジアセトンアルコール (38.2 g)中にTOLONATE HDT-LV (6.12 g)で構成された。第1及び第2反応成分を、室温で5分間、1:1の体積比で混合し、次いで、SPF6基材上に注ぎ、従来の#12メイヤーバーを用いて手で線を引き、約30マイクロメートル (0.0012インチ)厚のコートを作製した。コートしたフィルムを対流式オーブンで、1時間120 で硬化した。得られたコートは、SHARPIEマーカーインクの優れた小粒化と、優れたドライレイズ性能を示した。

【0090】

比較例C1

H12MDI (50.25 g)、FOMREZ 44-111 (31.25 g)、MCR-CR12 (1.5 g)、及びDBTDL (0.01 g)を丸底フラスコで共に混合し、70 で1時間加熱したことを除いて、実施例1の通りに2成分型ポリウレタン組成物を調製した。ジメチルホルムアミド (DMF) (50 g)と1,4-ブタンジオール (13.6 g)を次いでフラスコに加え、反応を更に2時間続けた。チヌピン292 (1.4 g)、チヌピン571 (2.0 g)、及びDMF (300 g)を次いでフラスコに加えた。20分後、フラスコを20 まで冷却して、DMF中に25%固体のポリジメチルシロキサン (PDMS)末端処理熱可塑性ポリウレタン (TPU)を得た。次いで、ポリウレタン組成物をSPF6基材上に注ぎ、従来の#12メイヤーバーにより手で線を引き、約30マイクロメートル (0.0012インチ)厚のコートを作製した。コートしたフィルムを対流式オーブンで、1時間80 でキュアした。得られたコートはSHARPIEマーカーインクの小さな小粒化を示さず、ドライレイズ性能を示さなかった。

【0091】

比較例C2

第1反応成分は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (12 g)、ブチルアセテート (14 g)、キシレン (25.3 g)、及びCAB 381-01 (1.83 g)と丸底フラスコ内で混合したFOMREZ 55-112 (8.4 g)、FOMREZ 55-225 (8.4 g)、CAPA 3031 (8.4 g)、チヌピン405 (1.8 g)、並びに、チヌピン292 (1.3 g)を含み、室温で1時間混合したことを除いて、実施例1の通りに2成分型ポリウレタン組成物を調製した。次いで、第2反応成分 (DESMODUR N3390 30.3 g)をフラスコに加え、室温で5分間混合した。混合物を十分に混合した後、ポリウレタン組成物を次いでSPF6基材上に注ぎ、従来の#12メイヤーバーにより手で線を引き、約30マイクロメートル (0.0012インチ)厚のコートを作製した。コートしたフィルムを、対流式オーブンで80 で2分間、及び110 で10分間硬化した。得られたコートはSHARPIEマーカーインクの小さな小粒化を示さず、ドライレイズ性能を示さなかった。

【0092】

(実施例3)

TEGO 5001 (1.0 g)を第1反応成分に加えたことを除いて、比較例C2の通りに2成分型ポリウレタン組成物を調製した。得られたコートは、SHARPIEマーカーインクの優れた小粒化と、優れたドライレイズ性能を示した。

【0093】

(実施例4)

TEGO 5001 (2.0 g)を第1反応成分に加えたことを除いて、実施例3の通りに2成分型ポリウレタン組成物を調製した。得られたコートは、SHARPIEマーカーインクの優れた小粒化と、優れたドライレイズ性能を示した。

【0094】

(実施例5)

TEGO 5001 (3.0 g)を第1反応成分に加えたことを除いて、実施例3の通

10

20

30

40

50

りに2成分型ポリウレタン組成物を調製した。得られたコートは、SHARPIEマーカークの優れた小粒化と、優れたドライレイズ性能を示した。

【0095】

(実施例6)

TEGO 5001 (5.0g)を第1反応成分に加えたことを除いて、実施例3の通りに2成分型ポリウレタン組成物を調製した。得られたコートは、SHARPIEマーカークの優れた小粒化と、優れたドライレイズ性能を示した。

【0096】

(実施例7)

TEGO 5001 (8.0g)を第1反応成分に加えたことを除いて、実施例3の通りに2成分型ポリウレタン組成物を調製した。得られたコートは、SHARPIEマーカークの優れた小粒化と、優れたドライレイズ性能を示した。

10

【0097】

(実施例8)

TEGO 5001 (14.0g)を第1反応成分に加えたことを除いて、実施例3の通りに2成分型ポリウレタン組成物を調製した。得られたコートは、SHARPIEマーカークの優れた小粒化と、優れたドライレイズ性能を示した。

【0098】

(実施例9)

第1反応成分は、丸底フラスコ内でTEGO-5001(0.85g)と混合した、表1に記載したポリウレタンの透明コート溶液(99.15g)で構成され、その後室温で10分間十分に混合したことを除いて、比較例C2の通りに2成分型ポリウレタン組成物を調製した。第2反応成分は、DESMODUR N3390(17.1g)からなった。第1及び第2反応成分を、重量比100/17.1で混合した。ポリウレタン組成物を次いでSPF6基材上に注ぎ、従来の#12メイヤーバーにより手で線を引き、約30マイクロメートル(0.0012インチ)厚のコートを作製した。コートしたフィルムを、対流式オーブンで80で2分間、及び110で10分間硬化した。得られたコートは、SHARPIEマーカークの優れた小粒化と、優れたドライレイズ性能を示した。

20

【0099】

(実施例10)

第1反応成分は、TEGO-5001(1.7g)と混合した、表1に記載したポリウレタンの透明コート溶液(98.3g)で構成されたことを除いて、実施例9の通りに2成分型ポリウレタン組成物を調製した。ポリウレタン組成物を次いでSPF6基材上に注ぎ、従来の#12メイヤーバーにより手で線を引き、約30マイクロメートル(0.0012インチ)厚のコートを作製した。得られたコートは、SHARPIEマーカークの優れた小粒化と、優れたドライレイズ性能を示した。

30

【0100】

(実施例11)

第1反応成分は、TEGO-5001(2.55g)と混合した、表1に記載したポリウレタンの透明コート溶液(97.45g)で構成されたことを除いて、実施例9の通りに2成分型ポリウレタン組成物を調製した。ポリウレタン組成物を次いでSPF6基材上に注ぎ、従来の#12メイヤーバーにより手で線を引き、約30マイクロメートル(0.0012インチ)厚のコートを作製した。得られたコートは、SHARPIEマーカークの優れた小粒化と、優れたドライレイズ性能を示した。

40

【0101】

比較例C3

第1反応成分は、TEGO-5001(0.85g)と混合した、表1に記載したポリウレタンの透明コート溶液(99.15g)で構成されたことを除いて、実施例9の通りに2成分型ポリウレタン組成物を調製した。第2反応成分はDESMODUR Z447

50

0 (二級脂肪族ポリイソシアネート) (27.95 g) で構成され、DESMODUR N3390の代わりに第1反応成分に加えた。第1及び第2反応構成成分を室温で5分間混合した。得られたコートはSHARPIEマーカーインクの小粒化を示さず、ドライレイズ性能を示さなかった。

## 【0102】

## 比較例C4

TEGO 5001 (1.7 g) を第1反応成分に加えたことを除いて、比較例C3の通りに2成分型ポリウレタン組成物を調製した。第2反応成分は、DESMODUR Z4470 (27.95 g) からなり、DESMODUR N3390の代わりに第1反応成分に加えた。第1及び第2反応成分を室温で5分間混合した。得られたコートはSHARPIEマーカーインクの小粒化を示さず、ドライレイズ性能を示さなかった。

10

## 【0103】

## 比較例C5

TEGO 5001 (2.55 g) を第1反応成分に加えたことを除いて、比較例C3の通りに2成分型ポリウレタン組成物を調製した。第2反応成分は、DESMODUR Z4470 (27.95 g) からなり、DESMODUR N3390の代わりに第1反応成分に加えた。第1及び第2反応成分を室温で5分間混合した。得られたコートはSHARPIEマーカーインクの小粒化を示さず、ドライレイズ性能を示さなかった。

## 【0104】

## 比較例C6

TEGO 5001 (0.30 g) を第1反応成分に加えたことを除いて、実施例3の通りに2成分ポリウレタンを調製した。得られたコートは外観が濁っており、手触りが粘着性であり、SHARPIEマーカーインクの小粒化を示さず、ドライレイズ性能を示さなかった。

20

## 【0105】

## 比較例C7

TEGO 5001 (0.60 g) を第1反応成分に加えたことを除いて、実施例3の通りに2成分型ポリウレタン組成物を調製した。得られたコートは外観が濁っており、手触りが粘着性であり、SHARPIEマーカーインクの小粒化を示さず、ドライレイズ性能を示さなかった。

30

## 【0106】

## 比較例C8

TEGO 5001 (0.91 g) を第1反応成分に加えたことを除いて、実施例3の通りに2成分ポリウレタンを調製した。得られたコートは外観が濁っており、手触りが粘着性であり、SHARPIEマーカーインクの小粒化を示さず、ドライレイズ性能を示さなかった。

## 【0107】

## 比較例C9

市販されているウレタン保護フィルム (XPEL Technologies, Corp, San Antonio, TX, USA製のXPEL Ultimateフィルム) を評価した。SHARPIEマーカーインクの小粒化を示さず、ドライレイズ性能を示さなかった。

40

## 【0108】

## 比較例C10

市販されているウレタン塗料保護フィルム (PPFC SunTek, Martinsville, VA USA) を評価した。SHARPIEマーカーインクの小粒化を示さず、ドライレイズ性能を示さなかった。

## 【0109】

## 比較例C11

市販されているウレタン塗料保護フィルム (DEFENZALL, Haartz Co

50

rp, Acton, MA, USA) を評価した。SHARPIE マーカーインクの小粒化を示さず、ドライレイズ性能を示さなかった。

【0110】

【表2】

表2: 防汚性(変色- $\Delta E$ 、 $\Delta L$ 、 $\Delta a$ 、 $\Delta b$ )

	瀝青	ATF1	舗装タール	ATF2
比較例C2	$\Delta E=0.90$ $\Delta L=-0.06$ $\Delta a=-0.21$ $\Delta b=0.88$	$\Delta E=0.27$ $\Delta L=-0.02$ $\Delta a=-0.22$ $\Delta b=0.16$	$\Delta E=0.75$ $\Delta L=-0.06$ $\Delta a=-0.18$ $\Delta b=0.73$	$\Delta E=0.24$ $\Delta L=-0.01$ $\Delta a=0.19$ $\Delta b=0.14$
実施例3	$\Delta E=1.39$ $\Delta L=-0.16$ $\Delta a=-0.42$ $\Delta b=1.32$	$\Delta E=0.41$ $\Delta L=-0.27$ $\Delta a=0.16$ $\Delta b=0.27$	$\Delta E=1.14$ $\Delta L=-0.25$ $\Delta a=-0.32$ $\Delta b=1.06$	$\Delta E=0.48$ $\Delta L=-0.35$ $\Delta a=0.25$ $\Delta b=0.22$
実施例4	$\Delta E=1.24$ $\Delta L=-0.20$ $\Delta a=-0.36$ $\Delta b=1.17$	$\Delta E=0.41$ $\Delta L=-0.24$ $\Delta a=0.14$ $\Delta b=0.30$	$\Delta E=0.95$ $\Delta L=-0.17$ $\Delta a=-0.33$ $\Delta b=0.87$	$\Delta E=0.42$ $\Delta L=-0.28$ $\Delta a=0.18$ $\Delta b=0.26$
実施例5	$\Delta E=0.50$ $\Delta L=-0.44$ $\Delta a=0.23$ $\Delta b=0.01$	$\Delta E=1.15$ $\Delta L=-0.21$ $\Delta a=-0.33$ $\Delta b=1.08$	$\Delta E=0.42$ $\Delta L=-0.34$ $\Delta a=-0.25$ $\Delta b=-0.01$	$\Delta E=0.96$ $\Delta L=-0.15$ $\Delta a=-0.28$ $\Delta b=0.90$
実施例6	$\Delta E=0.30$ $\Delta L=-0.19$ $\Delta a=0.23$ $\Delta b=0.07$	$\Delta E=1.32$ $\Delta L=-0.31$ $\Delta a=-0.37$ $\Delta b=1.23$	$\Delta E=0.47$ $\Delta L=-0.30$ $\Delta a=-0.35$ $\Delta b=0.03$	$\Delta E=1.08$ $\Delta L=-0.35$ $\Delta a=-0.34$ $\Delta b=0.97$
実施例7	$\Delta E=0.38$ $\Delta L=-0.23$ $\Delta a=0.30$ $\Delta b=0.04$	$\Delta E=1.58$ $\Delta L=-0.44$ $\Delta a=-0.52$ $\Delta b=1.42$	$\Delta E=0.47$ $\Delta L=-0.37$ $\Delta a=-0.30$ $\Delta b=-0.05$	$\Delta E=1.31$ $\Delta L=-0.61$ $\Delta a=-0.40$ $\Delta b=1.09$
実施例8	$\Delta E=0.54$ $\Delta L=-0.38$ $\Delta a=0.34$ $\Delta b=0.17$	$\Delta E=1.82$ $\Delta L=-0.51$ $\Delta a=-0.51$ $\Delta b=1.67$	$\Delta E=0.55$ $\Delta L=-0.42$ $\Delta a=-0.36$ $\Delta b=0.07$	$\Delta E=1.41$ $\Delta L=-0.46$ $\Delta a=-0.41$ $\Delta b=1.27$
比較例C9	$\Delta E=2.10$ $\Delta L=-0.54$ $\Delta a=-0.47$ $\Delta b=1.98$	$\Delta E=0.52$ $\Delta L=-0.41$ $\Delta a=0.16$ $\Delta b=0.29$	$\Delta E=1.74$ $\Delta L=-0.33$ $\Delta a=-0.36$ $\Delta b=-1.67$	$\Delta E=0.51$ $\Delta L=-0.27$ $\Delta a=0.33$ $\Delta b=0.27$
比較例C10	$\Delta E=1.25$ $\Delta L=-0.38$ $\Delta a=-0.15$ $\Delta b=1.18$	$\Delta E=0.24$ $\Delta L=0.04$ $\Delta a=-0.01$ $\Delta b=0.23$	$\Delta E=1.25$ $\Delta L=-0.43$ $\Delta a=-0.11$ $\Delta b=1.17$	$\Delta E=1.50$ $\Delta L=-0.86$ $\Delta a=0.91$ $\Delta b=0.82$
比較例C11	$\Delta E=2.93$ $\Delta L=-0.34$ $\Delta a=-0.84$ $\Delta b=2.79$	$\Delta E=1.05$ $\Delta L=-0.71$ $\Delta a=0.51$ $\Delta b=0.59$	$\Delta E=2.88$ $\Delta L=-0.36$ $\Delta a=-0.72$ $\Delta b=2.76$	$\Delta E=2.21$ $\Delta L=-1.11$ $\Delta a=1.81$ $\Delta b=0.58$

10

20

30

【0111】

【表 3】

表3:ヘイズ及び接触角の測定

	ヘイズ	水前進接触角	水後退接触角
比較例C2	1.55	93.1°	76.2°
実施例3	2.62	105.2°	83.8°
実施例4	2.06	105.9°	85.4°
実施例5	4.06	107.9°	85.9°
実施例6	7.02	108.2°	86.8°
実施例7	12.60	109.8°	85.1°
実施例8	9.65	109.4°	88.8°
比較例C9	2.90	82.5°	36.4°
比較例C10	1.94	81.2°	33.3°
比較例C4	1.87	79.1	29.3°

10

## 【0112】

上記特許及び特許出願の全ては、本明細書において参照により明示的に援用される。本明細書において、特定の実施形態に関して本発明を説明してきたが、これらの実施形態は、本発明の原理及び適用の単なる説明にすぎないことを理解されたい。本発明の趣旨及び範囲を逸脱することなく、本発明の方法及び装置に対して様々な修正や変更が可能であることは、当業者には明らかであろう。したがって、本発明は、以下の特許請求の範囲、並びにそれらの等価物内である修正及び変形を含むと意図される。

20

【図 1】

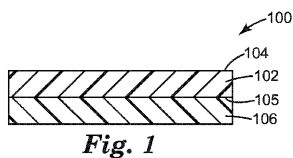


Fig. 1

【図 2】

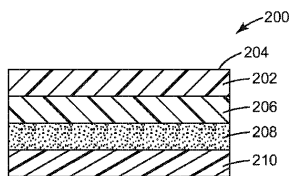


Fig. 2

【図 3】

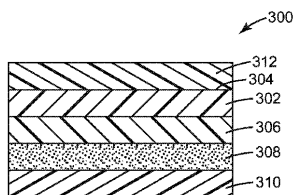


Fig. 3

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2015/021979
---

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C09D175/04 C08G18/44 C08G18/28 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G B32B C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/025924 A2 (NDSU RES FOUNDATION [US]; WEBSTER DEAN C [US]; EKIN ABDULLAH [US]; SOM) 26 February 2009 (2009-02-26) Schemes 3-5,8; paragraphs [0005], [0010], [0014], [0016], [0017], [0027], [0029], [0033], [0041]; table 15 -----	1-20
X	US 5 691 439 A (SLACK WILLIAM E [US] ET AL) 25 November 1997 (1997-11-25)	1-11
Y	column 12; examples 1-2; table 3 -----	1-20
Y	WO 2013/184424 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC [US]) 12 December 2013 (2013-12-12) claims 1-9; tables 1-2 -----	1-20
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  2 July 2015		Date of mailing of the international search report  10/07/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Scheuer, Sylvie

1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/US2015/021979

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2009/017288 A1 (WEBSTER DEAN C [US] ET AL) 15 January 2009 (2009-01-15) example 1; tables 1-2 -----	1-20
A	US 2002/146568 A1 (HO CHARLIE CHIA-TIE [US] ET AL) 10 October 2002 (2002-10-10) Composition C; table 2, -----	1-20

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2015/021979

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009025924	A2	26-02-2009	EP 2158241 A2 03-03-2010
			KR 20100055383 A 26-05-2010
			US 2010280148 A1 04-11-2010
			US 2013041099 A1 14-02-2013
			WO 2009025924 A2 26-02-2009
-----			
US 5691439	A	25-11-1997	CA 2221651 A1 16-06-1998
			EP 0848024 A1 17-06-1998
			JP H10176027 A 30-06-1998
			US 5691439 A 25-11-1997
-----			
WO 2013184424	A1	12-12-2013	NONE
-----			
US 2009017288	A1	15-01-2009	NONE
-----			
US 2002146568	A1	10-10-2002	AT 421422 T 15-02-2009
			CN 1484582 A 24-03-2004
			EP 1353801 A1 22-10-2003
			JP 3927122 B2 06-06-2007
			JP 2004516958 A 10-06-2004
			KR 20030067732 A 14-08-2003
			US 2002146568 A1 10-10-2002
			WO 02053379 A1 11-07-2002
-----			

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 ホー , チャーリー シー .  
 アメリカ合衆国 , ミネソタ州 , 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 ルー , ヨンシャン  
 アメリカ合衆国 , ミネソタ州 , 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 ラジャマニ , ヴィジェイ  
 アメリカ合衆国 , ミネソタ州 , 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

F ターム(参考) 4F100 AK15B AK51A AK51B AK52A AT00D BA02 BA03 BA04 BA07 CA02A  
 CB03C EH46A EJ05A JB06A JB12A JB16B JN01A YY00A  
 4J004 AA03 AB01 CA06 CB03 CC02 DB02 FA04  
 4J034 BA07 BA08 CA02 CA04 CC03 CC07 DA01 DB01 DB03 DF01  
 DF02 DF12 DG01 DM01 DP12 DP18 HA01 HA07 HC03 HC12  
 HC17 HC22 HC46 HC52 HC61 HC73 KA01 KB02 KC08 KC13  
 KC16 KC17 KC23 KD01 KD02 KD08 KD12 KD21 KE02 QA02  
 QA05 QB02 QB08 QB13 QB14 QB19 QC03 QC08 RA05 RA07  
 RA08 RA10 RA12