

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6920303号
(P6920303)

(45) 発行日 令和3年8月18日(2021.8.18)

(24) 登録日 令和3年7月28日(2021.7.28)

(51) Int. Cl.	F I
B 3 2 B 27/30 (2006.01)	B 3 2 B 27/30 A
C 0 8 J 5/18 (2006.01)	B 3 2 B 27/30 1 0 2
C 0 8 L 29/14 (2006.01)	C 0 8 J 5/18 C E X
C 0 8 L 33/06 (2006.01)	C 0 8 J 5/18 C E Y
	C 0 8 L 29/14

請求項の数 14 (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-532725 (P2018-532725)	(73) 特許権者 505005049
(86) (22) 出願日 平成28年12月14日 (2016.12.14)	スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号 特表2019-507029 (P2019-507029A)	ズ カンパニー
(43) 公表日 平成31年3月14日 (2019.3.14)	アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(86) 国際出願番号 PCT/US2016/066453	-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号 W02017/112468	フィス ボックス 33427, スリーエ
(87) 国際公開日 平成29年6月29日 (2017.6.29)	ム センター
審査請求日 令和1年12月12日 (2019.12.12)	(74) 代理人 100110803
(31) 優先権主張番号 62/270,746	弁理士 赤澤 太朗
(32) 優先日 平成27年12月22日 (2015.12.22)	(74) 代理人 100135909
(33) 優先権主張国・地域又は機関	弁理士 野村 和歌子
米国 (US)	(74) 代理人 100133042
(31) 優先権主張番号 62/346,760	弁理士 佃 誠玄
(32) 優先日 平成28年6月7日 (2016.6.7)	(74) 代理人 100171701
(33) 優先権主張国・地域又は機関	弁理士 浅村 敬一
米国 (US)	最終頁に続く

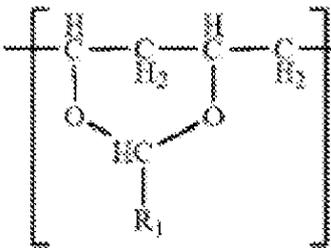
(54) 【発明の名称】 構造化層を備えたアクリルフィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式

【化 1】



【式中、R₁ は水素又は C 1 ~ C 7 アルキル基である】を有する重合単位を含む、(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物であって、示差走査熱量測定(DSC)によって計測したときに 20 ~ 60 の範囲の単一のガラス転移温度(Tg)を有する組成物を含み、構造化層を備えた、フィルム。

【請求項 2】

前記構造化層は、ベースフィルム層と、前記ベースフィルム層の主表面上に配置された構造体とを備え、前記ベースフィルム層及び前記構造体は、前記(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物を含む、請求項 1 に記載のフィルム。

【請求項 3】

前記構造化層は、ベースフィルム層と、前記ベースフィルム層の主表面上に配置された構造体とを備え、前記ベースフィルム層又は前記構造体が、前記(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物を含む、請求項1に記載のフィルム。

【請求項4】

前記構造化層は、ベースフィルム層と、前記ベースフィルム層の主表面上に配置された山及び谷を含む構造体と、前記谷を少なくとも部分的に充填する充填材料とを備え、前記ベースフィルム層、前記構造体又は前記充填材料が、前記(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物を含む、請求項1に記載のフィルム。

【請求項5】

前記フィルムは、前記ベースフィルム層に隣接したバックングを備えており、且つ、前記バックングは、前記(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物を含むか、又は前記バックングは、ポリマーフィルム、織布又は不織布、金属箔、発泡体、紙及びこれらの組み合わせから選択される基材を含む、請求項2～4のいずれか一項に記載のフィルム。

10

【請求項6】

前記構造体は装飾用パターンを形成するか、又はマット表面を提供する、請求項2～5のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項7】

前記ベースフィルム層、前記構造体又は前記充填材料のうちの少なくとも1つは、着色剤、不透明化剤、装飾用添加剤、充填剤又はこれらの組み合わせを含む、請求項2～6のいずれか一項に記載のフィルム。

20

【請求項8】

前記ベースフィルム層の反対側の面上又はバックング上に配置された構造化感圧接着剤層を更に備えた、請求項5に記載のフィルム。

【請求項9】

前記フィルムの外側の露出表面上に配置された剥離コーティングを更に含む、請求項1～8のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項10】

前記(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物は、(メタ)アクリルポリマーが熱可塑性にならないようなゲル含有量を有する、請求項1～9のいずれか一項に記載のフィルム。

30

【請求項11】

前記(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物は、0未満のTgを有する単官能性アルキル(メタ)アクリレートモノマーの重合単位を重合単位の総重量に基づいて少なくとも10重量%含む、請求項1～10のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項12】

前記(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物は、酸官能性、ヒドロキシル官能性モノマー、窒素含有モノマー、及びこれらの組み合わせから選択される極性モノマーの重合単位を、重合単位の総重量に基づいて、10重量%以上、かつ65重量%以下更に含む、請求項1～11のいずれか一項に記載のフィルム。

40

【請求項13】

前記(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物は、多官能性架橋剤の重合単位を更に含み、前記架橋剤が、(メタ)アクリレート、アルケニル、及びヒドロキシル反応性基から選択される官能基を含む、請求項1～12のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項14】

前記フィルムの前記(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物は単一の相を有する、請求項1～13のいずれか一項に記載のフィルム。

【発明の詳細な説明】

50

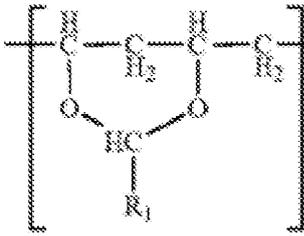
【発明の詳細な説明】

【0001】

[概要]

式

【化1】



10

【式中、 R_1 は水素又はC1～C7アルキル基である。】を有する重合単位を含む、(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物を含み、構造化層(structured layer)を備えた、フィルムが記載される。

【0002】

一部の実施形態では、構造化層は、ベースフィルム層と、ベースフィルム層の主表面上に配置された構造体とを備え、ベースフィルム層及び/又は構造体は、(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物を含む。

20

【0003】

他の実施形態では、構造化層は、ベースフィルム層と、ベースフィルム層の主表面上に配置された山及び谷を含む構造体と、谷を少なくとも部分的に充填する充填材料とを備える。本実施形態では、ベースフィルム層及び/又は構造体及び/又は充填材料は、(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物を含む。

【0004】

更に別の実施形態では、フィルムはベースフィルム層に隣接したバッキングを備える。本実施形態では、ベースフィルム層及び/又は構造体及び/又は充填材料及び/又はバッキングは、(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物を含む。

【図面の簡単な説明】

30

【0005】

【図1】山構造体を備えた、一実施形態の構造化フィルムの断面図を示す。

【図2】谷構造体を備えた、一実施形態の構造化フィルムの断面図を示す。

【図3】山構造体を備えた、別の実施形態の構造化フィルムの断面図を示す。

【図4】山及び谷を含む、一実施形態の構造化フィルムの断面図を示し、谷は充填材料を更に含む。

【図5】一実施形態の構造化フィルムの平面図を示す。

【図6】別の実施形態の構造化フィルムの平面図を示す。

【図7】別の実施形態の構造化フィルムの平面図を示す。

【図8】別の実施形態の構造化フィルムの平面図を示す。

40

【図9】別の実施形態の構造化フィルムの平面図を示す。

【図10】別の実施形態の構造化フィルムの平面図を示す。

【図11】別の実施形態の構造化フィルムの平面図を示す。

【0006】

[詳細な説明]

本明細書では、(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物を含むフィルムについて記載する。フィルムは、構造化層を備える。

【0007】

図1は、構造化層を備えた、一実施形態のフィルムの断面図を示す。構造化層は、ベースフィルム層12と、ベースフィルム層12上に配置された構造体14のレイとを備え

50

る。本実施形態では、構造体 14 は、ベースフィルム層 12 の表面 17 から突出し、遠ざかるように延びる。構造体 14 は更に、フィルムの主な反対側の（平面状の）表面 19 から突出し、遠ざかるように延びる。構造体 14 は、表面 17、又は $x y$ 平面 19 に対して正の z 軸座標により画定することができる。そのような構造体は、山、ポストなどとして特徴付けることができる。構造体 14 は、構造体の主表面 17 と反対側のトップ面 18 との間の距離によって画定される高さ（ h ）を有する。構造化表面は、典型的には、（例えば、山）構造体 14 の隣に谷 16 を含む。構造化層 10 が露出表面層である場合、谷は空気で満たされる。

【0008】

図 2 は、構造化層を備えた、別の実施形態のフィルム 20 の断面図を示す。構造化層は、ベースフィルム層 22 と、ベースフィルム層 22 上に配置された構造体 24 のアレイとを備える。本実施形態では、構造体 24 は、主（例えば、平面状の）表面 29 に対してフィルムに突出する。構造体 24 は、谷、キャビティなどとして特徴付けることができる。構造体 24 は、 $x y$ 平面 29 に対して負の z 軸座標により画定することができる。構造体 24 は、谷の主表面 29 と対向する底面 28 との間の距離によって画定される高さ（ h ）を有する。構造化層が露出表面層である場合、谷は空気で満たされる。

【0009】

一部の実施形態では、構造体は図 1 及び図 2 に示すように、ベースフィルム層と一体である。一部の実施形態では、構造体及びベースフィルム層は、本明細書に記載されるように、（メタ）アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物を含む。一部の

【0010】

実施形態では、ベースフィルム層と一体になっている構造体を備えたフィルムは、本明細書に記載されるような溶媒である（メタ）アクリレートモノマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物を含む組成物を、構造化剥離ライナーに適用することによって調製される。組成物は、材料が、剥離ライナーの（例えば、山）構造体の間のキャビティを充填し、充填されたキャビティが、これもまた溶媒である（メタ）アクリレートモノマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物を含むベースフィルム層によって互いに結合される。得られたフィルムは、構造化剥離ライナーの反転複製物（negative replication）である。Sappi Warren Release Papers, Westbrook

【0011】

他の実施形態では、構造体は、ベースフィルム層と一体ではない。

【0012】

例えば、図 3 は、構造化層を備えたフィルム 30 を示す。構造化層は、ベースフィルム層 32 と、ベースフィルム層 32 上に配置された（例えば、山）構造体 34 のアレイとを備える。境界面 33 は、典型的には、断面において、ベースフィルム層 32 と構造体 34 との間にはっきり見える。

【0013】

実施形態では、構造体は、構造体がベースフィルム層と並行してではなく、別個のステップで調製されるため、ベースフィルム層と一体ではない。

【0014】

代替的に、又はそれとの組み合わせで、構造体は、構造体及びベースフィルム層が異なる材料を含むため、ベースフィルム層と一体ではない。一部の実施形態では、ベースフィルム層は、（メタ）アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物を含み、構造体は異なる材料を含む。他の実施形態では、構造体は、（メタ）アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物を含み、ベースフィルム層は異なる材料を含む。一部の実施形態では、構造体及びベースフィルム層は両方とも（メタ）アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物を含むが、その組成が同一ではない。例えば、組成物は、異なる色、異なる不透明度、又は異なる濃度の特定のモノマーの重合単位を有

してもよい。

【 0 0 1 5 】

図 3 の構造化層は、構造化ライナーの使用によっても調製することができる。例えば、第 1 の（例えば、フリーラジカル）重合性材料を含む組成物は、第 1 の材料のみが剥離ライナーの構造体間のキャビティを充填するように、構造化剥離ライナーに適用することができる。次に、第 2 の（例えば、フリーラジカル）重合性材料は、充填済みキャビティに適用されて、ベースフィルム層を形成することができる。得られたフィルムは、構造化剥離ライナーの反転複製物である。

【 0 0 1 6 】

図 3 の構造化表面は、ベースフィルム層の表面上に不連続なパターンコーティング層を設けることによっても形成することができる。不連続とは、 x y 平面の x 方向及び y 方向において不連続であることを意味する。本実施形態では、ベースフィルム層及び y 方向において不連続なパターンコーティング層は、本明細書に記載の（メタ）アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物を含む。

【 0 0 1 7 】

図 3 を参照すると、不連続なパターン化層は、4 つの別個の山構造体 3 4 として示されている。本実施形態では、パターンコーティング層は、 x y 平面の x 方向及び y 方向の両方において不連続であり、島として特徴付けてもよい別個の特徴を提供する。パターンコーティング層が x 方向又は y 方向において不連続である場合、パターンは直線状又は非直線状のストライプとして特徴付けることができる。不連続なパターン化層の厚さ、したがって、構造体 3 4 の平均高さは、典型的には、少なくとも 1、2、3、4 又は 5 ミクロンである。一部の実施形態では、不連続なパターン化層の厚さは、10、15、20 又は 25 ミクロン以下の範囲である。

【 0 0 1 8 】

平面視で、構造体は様々なパターンで配置されていてもよい。パターンコーティング層が透明である場合、又は平面視で構造体の長さ及び幅が十分に小さい場合、構造体は顕微鏡なしでは容易に視認することができない。しかしながら、より大きな構造体、及びベースフィルム層に対して対比色を有する構造体は、容易に視認することができる。装飾的な 2 色効果を提供する目的で利用することができる。

【 0 0 1 9 】

一部の実施形態では、構造化層は、図 1 ~ 図 3 に示す構造化表面層である。構造化表面層は、「最外」又は「露出」表面層として特徴付けることができる。そのような実施形態では、構造化表面の谷は空気を含む。

【 0 0 2 0 】

別の実施形態では、構造化層は、フィルムの両主表面間にある。

【 0 0 2 1 】

図 4 は、構造化層を備えた、別の実施形態のフィルム 4 0 の断面図を示す。構造化層は、ベースフィルム層 4 2 と、ベースフィルム層 4 2 上に配置された（任意に、一体の）（例えば、山）構造体 4 4 のアレイとを備える。構造化表面は、典型的には、山構造体 1 4 の隣に谷 4 6 を備える。谷は、少なくとも部分的に充填され、充填材料 4 5 で完全に充填されてもよい。構造化表面層は、外部が構造化された表面ではなく、内部が構造化された表面 4 1 として特徴付けられてもよい。一実施形態では、表面 4 9 は、図示されているように構造化されていない。本実施形態では、充填材料は、谷構造体の高さ以上の厚さを有することができる。別の実施形態では、充填材料は、谷構造体の高さよりも小さい厚さを有することができる。この後者の実施形態では、充填材料は、表面 4 9 が構造化されるように、谷（図示せず）を部分的に充填する。

【 0 0 2 2 】

本実施形態では、ベースフィルム層、又は構造体、又は充填材料、又は組み合わせのうちの少なくとも 1 つは、本明細書に記載の（メタ）アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物を含む。一部の実施形態では、（メタ）アクリルポリマー及びポリ

10

20

30

40

50

ビニルアセタールポリマー組成物を含む透明な充填材料が、異なる色及び/又は異なる不透明度を有する構造化層の谷に供給される。

【0023】

一部の実施形態では、構造体及び/又はベースフィルム層及び/又は充填材料は、ポリビニルアセタールポリマーを含まずに、(メタ)アクリルポリマーを含む、(例えば、フリーラジカル)重合性組成物を含む。

【0024】

(メタ)アクリルポリマー組成物は、組成物がコーティングされると光硬化することができる1種又は複数の多官能性フリーラジカル重合性モノマー(複数可)及び/又はオリゴマー(複数可)を少なくとも50重量%、60重量%、70重量%、80重量%、又は90重量%含むことができる。有用なマルチ(メタ)アクリレートモノマー及びオリゴマーとしては、次のものが挙げられる。

(a)ジ(メタ)アクリレート、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レートジアクリレート、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、エトキシル化ビスフェノール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ジアクリレート、プロポキシル化ネオペンチル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アクリレート、

(b)トリ(メタ)アクリレート、例えば、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、エトキシル化トリアクリレート(例えば、エトキシル化トリメチロールプロパントリアクリレート)、プロポキシル化トリアクリレート(例えば、プロポキシル化グリセリルトリアクリレート、プロポキシル化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、

(c)より高官能性の(メタ)アクリレート、例えば、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、エトキシル化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、及びカプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート。

【0025】

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、及びエポキシアクリレートなどのオリゴマー(メタ)アクリレートもまた用いることができる。一部の実施形態では、(例えば、フリーラジカル)重合性組成物は、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、これらは「ウレタンアクリレート」と呼ばれ得る。

【0026】

様々な(メタ)アクリレートモノマー及びオリゴマーは、例えば、Sartomer Company (Exton, Pennsylvania)、UCB Chemicals Corporation (Smyrna, Georgia)、及びAldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin)などの供給元から広く入手可能である。

【0027】

一部の実施形態では、構造体及び/又はベースフィルム層及び/又は充填材料は、無機酸化物ナノ粒子を更に含む。無機酸化物ナノ粒子は、シリカを含むことができ、又はシリ

10

20

30

40

50

カ及び酸化アルミニウムなどの酸化物の組み合わせを含むことができ、又は1つのタイプの酸化物のコア（又は金属酸化物以外の材料のコア）に別のタイプの酸化物を沈着させたものであることができる。例えばジルコニア（「 ZrO_2 」）、チタニア（「 TiO_2 」）、酸化アンチモン、アルミナ、酸化スズなどの様々な高屈折率無機酸化物ナノ粒子を、単独で又は組み合わせて使用することができる。混合金属酸化物を用いてもよい。

【0028】

無機ナノ粒子は、好ましくは表面処理剤で処理される。ナノサイズの粒子を表面処理することにより、ポリマー樹脂中での安定した分散をもたらすことができる。好ましくは、表面処理がナノ粒子を安定化させ、その結果、粒子が重合性樹脂中に良好に分散され、実質的に均質な組成物を生じる。更に、安定化した粒子が硬化中に重合性樹脂と共重合又は反応できるように、ナノ粒子の表面の少なくとも一部分を表面処理剤により改質することができる。表面改質無機粒子の導入は、フリーラジカル重合性（例えば、モノマー及び/又はオリゴマー）有機構成成分への粒子の共有結合をしやすくすることから、より靱性でより均質なポリマー/粒子ネットワークを提供する。

【0029】

一般に、表面処理剤には、粒子表面に結合（共有結合、イオン結合、又は、強力な物理吸着による結合）することになる第1の末端部と、粒子に樹脂との相溶性をもたらすか、及び/又は、硬化中に樹脂と反応する、第2の末端部が備わっている。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、及びチタネートが挙げられる。好ましいタイプの処理剤は、部分的には、金属酸化物表面の化学的性質により決定される。シリカにはシランが好ましく、ケイ質フィラーには他のものが好ましい。ジルコニアなどの金属酸化物には、シラン及びカルボン酸が好ましい。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。シランの場合、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、粒径、粒子タイプ、改質剤の分子量、及び改質剤のタイプなどのいくつかの因子によって決まる。一般的には、概ね単層の改質剤を粒子の表面に結合させることが好ましい。必要とされる付着手順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の下、高温で約1～24時間表面処理することが好ましい。カルボン酸などの表面処理剤は、高温も長時間も必要としない場合がある。

【0030】

表面処理剤の代表的な実施形態としては、例えば、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、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、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-グリシドオ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(BCEA)、2-(2-メトキシエトキシ)酢酸、メ

10

20

30

40

50

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。

【0031】

一部の実施形態では、ベースフィルム層は、(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタール樹脂を含み、構造体及び/又は充填材料は、典型的には、ベースフィルム層より高いガラス転移温度、T_gを有する、硬化された(メタ)アクリルポリマー組成物を含む。一部の実施形態では、構造体及び/又は充填材料の硬化された組成物のT_gは40、45、50、55、又は60より高い。

【0032】

更に他の実施形態では、本明細書に記載の実施形態のいずれかのベースフィルム層は、バックング(例えば、図1の50)上に配置されてもよく、又はそれに(例えば接着剤を用いて)接着されてもよい。本実施形態では、ベースフィルム層及び/又は構造体及び/又は充填材料及び/又はバックングは、本明細書に記載の(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタール樹脂組成物を含む。

【0033】

ベースフィルム層32及び/又はバックング50は、ポリマーフィルム、織布又は不織布、金属箔、発泡体、紙、及びこれらの組み合わせ(例えば、金属化ポリマーフィルム)を含むがこれらに限定されない、様々な可撓性及び非可撓性(例えば予備成形されたウェブ)の基材を含むことができる。ポリマーフィルムとしては、例えば、ポリオレフィン、例えば、ポリプロピレン(例えば二軸配向)、ポリエチレン(例えば高密度又は低密度)、ポリビニルクロライド、ポリウレタン、ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート)、ポリカーボネート、ポリメチル(メタ)アクリレート(PMMA)、ポリビニルブチラール、ポリアミド、ポリアミド、フルオロポリマー、セルロースアセテート、セルローストリアセテート、エチルセルロース、及びポリ乳酸(PLA)などのバイオ系材料が挙げられる。織布又は不織布は、セルロース(例えば、ティッシュ)、綿、ナイロン、ポリエチレン、レーヨン、ガラス、セラミック材料などの、合成材料又は天然材料の、繊維又はフィラメントを含んでもよい。

【0034】

一部の実施形態では、バックングは、可視光透過率が少なくとも90%である透明フィルムである。他の実施形態では、バックングは、不透明(例えば、白色)又は反射性である。

【0035】

別の実施形態では、ベースフィルム層又は第2のバックングは、金属又は金属酸化物層を更に含むことができる。金属の例としては、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム、パラジウム、亜鉛、スズ、ニッケル、銀、銅、金、インジウム、ステンレス鋼、クロム、チタンなどが挙げられる。金属酸化物層に用いられる金属酸化物の例としては、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化カルシウム、酸化カドミウム、酸化銀、酸化金、酸化クロム、酸化ケイ素、酸化コバルト、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化チタン、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、酸化白金、酸化パラジウム、酸化ビスマス、酸化マグネシウム、酸化マンガン、酸化モリブデン、酸化バナジウム、酸化バリウムなどが挙げられる。これらの金属及び金属酸化物は、単独で、又は2つ以上の組み合わせで使用することができる。これらの金属及び/又は金属酸化物の層は、真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング、及びCVD(Chemical Vapor Deposition)などの公知の方法により形成することができる。金属及び/又は金属酸化物層の厚さは、典型的には、5nm以上、100又は250nm以下の範囲である。

【0036】

バックングの厚さは、典型的には、少なくとも10、15、20又は25ミクロン(1ミル)、かつ典型的には500ミクロン(20ミル)以下の厚さである。一部の実施形態では、バックングの厚さは、400、300、200又は100ミクロン以下である。ベースフィルム層は、バックングと同じ厚さを有することができる。しかしながら、ベースフィルム層は、特にバックングと組み合わせて使用する場合、10ミクロン未満であって

10

20

30

40

50

もよい。一部の実施形態では、ベースフィルム層は、典型的には、少なくとも250 nm、500 nm、750 nm又は1ミクロンである。バックング及びフィルム全体は、典型的には、ロール品(roll good)の形態であるが、枚葉の形態であってもよい。

【0037】

一部の実施形態では、ベースフィルム層、バックング及び/又はフィルム全体が追従性(conformable)である。「追従性」とは、フィルムを湾曲部若しくは突起の周りに引き延ばせるよう、又はフィルムを破損若しくは剥離することなく凹みに押し入れられるように、基材表面の湾曲部、凹み又は突起に適応可能であるように、フィルム、ベースフィルム層又はバックングが十分に柔軟かつ可撓性であることを意味する。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。

10

【0038】

好適な追従性ベースフィルム層及び/又はバックングとしては、例えば、ポリビニルクロライド(PVC)、可塑化ポリビニルクロライド、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、フルオロポリマーなどが挙げられる。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適している。

【0039】

一部の実施形態では、追従性ベースフィルム層、バックング及び/又はフィルム全体は、延伸された後に十分な非弾性変形を有するため、延伸されるとフィルムは元の長さに戻らない。一部の実施形態では、ベースフィルム層、バックング及び/又はフィルム全体は、それらの元の長さの115%まで一度延伸された後に少なくとも5%の非弾性変形を有する。他の実施形態では、(2015年12月7日に出版されたPCT出願PCT/US第2015/64215号に記載されている)%引張永久ひずみによって決定されるベースフィルム層、バックング及び/又はフィルム全体の追従性は、少なくとも20、25又は30%である。

20

【0040】

図1~図4を参照すると、ベースフィルム層は、構造体が接触しており、任意に、ベースフィルム層と構造体の間に配置されたプライマー又は接着促進処理剤を更に含む、フィルム層を指す。バックングは、ベースフィルム層に隣接する追加の層である。バックングは、ベースフィルム層と接触していてもよい。あるいは、ベースフィルム層とバックングとの間に、プライマー、接着促進処理剤又は接着剤を配置してもよい。

30

【0041】

好適なプライマーの例としては、米国特許第5,677,376号、同第5,623,010号に開示されている塩素化ポリオレフィン、並びに国際公開第98/15601号及び国際公開第99/03907号に開示されているもの、並びに他の変性アクリルポリマーが挙げられる。ベースフィルム層及び/又はバックングは更に、空気又は窒素コロナ処理、プラズマ、火炎又は化学線などの接着促進処理に供されてもよい。

【0042】

一部の実施形態では、構造化層の(例えば、山又は谷)構造体は、名目上同じ高さを有することができる。他の実施形態では、構造体は、2つ以上の高さを有してもよい。構造体が2つ以上の高さを有する場合、構造化フィルムの構造体は、平均高さによって特徴付けることができる。

40

【0043】

構造体の(例えば、平均)高さは、典型的には、25 nm~約1、1.5又は2 mmの範囲である。2 mmより高い構造体は、複数の層を連続的にコーティングして硬化させることによって調製することができる。構造体の(例えば、平均)高さが1ミクロン未満である場合、構造体はナノ構造体として特徴付けることができる。構造体が1ミクロン~1 mm未満の範囲の(例えば、平均)高さを有する場合、構造体は微細構造体として特徴付けることができる。一部の実施形態では、マクロ構造体の(例えば、平均)高さは、少なくとも25、50、100、150、200、250、300、350、400又は500ミクロンである。構造体が1 mmより(例えば平均で)高い場合、構造体はマクロ構造

50

体として特徴付けることができる。一部の実施形態では、構造体は接触によって検出されるのに十分な高さである。

【0044】

構造体の高さは、任意の好適な方法によって決定することができる。例えば、典型的には適切な顕微鏡を使用することにより、構造化フィルムの断面を評価することができる。微細構造体及びナノ構造体の場合、典型的にはWyko Surface Profilerと組み合わせて原子間力顕微鏡法(AFM)、共焦点走査レーザー顕微鏡法(CSLM)、又は位相シフト干渉分光法(PSI)を使用して、構造体の長さ、幅並びに山又は谷の高さを決定できる。適切な試料サイズ又は試料数は、構造化表面の複雑さに応じて見積もられる。

10

【0045】

構造体は、平面視で最も長い寸法で定義される長さ、平面視で最も短い寸法で定義される幅とを有するものとして特徴付けることができる。したがって、長さ及び幅は、x軸及びy軸の座標によって定義することができる。構造体の幅及び長さは変更することができる。構造体の長さ及び幅は、前述したように、構造体の高さと同じパラメータを満たすことができる。しかしながら、長さ及び幅は、制限されないか、又は構造化ライナーのサイズなどのフィルムを作製するために利用される投下材料のサイズによってのみ制限されるか、又は製造装置のサイズによって制限される。一部の実施形態では、構造体は、平面視で10、20、30、40又は50cm以下の範囲の長さを有する。一部の実施形態では、構造体は、平面視で、2、3、4又は5mm以下の範囲の幅を有する。

20

【0046】

図5～図9は、構造化層を含むいくつかの例示的な(例えば、装飾的な)フィルムの平面図の白黒写真コピーを示す。構造体は、実際のサイズで描かれており、構造体が約1mの距離で正常視力の人に容易に視認されるのに十分な長さ及び幅である。

【0047】

図5は、白色のベースフィルム層上に配置された、黒色で描かれた複数のダイヤモンド形状の山構造体を含むものとして特徴付けることができる。構造化表面は、異なるサイズのダイヤモンド形状の山構造体のアレイを含み、最小のダイヤモンド形状の山は約1mmの長さを有し、最大のダイヤモンド形状の山は約5mmの長さを有する。ダイヤモンド形状の山構造体は、断面分析から決定できるとき、名目上同じ高さを有する。高さは、約1ミクロン～約1mmの範囲であり得る。ダイヤモンド形状の山構造体は、図示された試料サイズよりも長い反復長さを有する反復パターンで配置される。

30

【0048】

図6は、パターンを成す、白色ベースフィルム層上に配置された、黒色で描かれた複数の重なり合う円形状の山構造体を含むものとして特徴付けることができる。円形状の山構造体は、同じサイズであり、約7mmの直径を有する。円形状の山構造体は、断面において決定できるとき、名目上同じ高さを有する。高さは、約1ミクロン～約1mmの範囲であり得る。円形状の山構造体は、反復パターンで配置される。

【0049】

図7は、パターンを成す、白色ベースフィルム層上に配置された、黒色で描かれた複数の直線形状の山構造体を含むものとして特徴付けることができる。構造化表面は、同じ幅、すなわち、約1mmを有する直線形状の山構造体のアレイを含む。直線形状の山構造体の長さは数ミリメートル(mm)～約9cmの範囲であってよい。直線形状の山構造体は、断面において決定できるとき、名目上約1mmの同じ高さを有する。直線形状の山構造体は、図示された試料サイズよりも長い反復長さを有する反復パターンで配置される。

40

【0050】

図8は、パターンを成す、白色ベースフィルム層上に配置された、黒色で描かれた複数の山構造体を含むものとして特徴付けることができる。山構造体は、約3mmの長さ及び幅を有し、断面において決定できるとき、名目上約250ミクロンの同じ高さを有する。山構造体は、反復パターンで配置される。

50

【 0 0 5 1 】

図9は、黒色で描かれた複数の矩形の山構造体を含むものとして特徴付けることができる。山の間の谷は、白色充填材料で充填されている。矩形の山構造体は、3mmの長さ及び約2mmの幅を有し、断面において決定できるとき、名目上約250ミクロンの同じ高さを有する。複数の山構造体は、反復パターンで配置された白色充填材料により分離された斜め方向のジグザグストライプを成す。

【 0 0 5 2 】

図10～図11は、構造化層を含むいくつかの例示的なフィルムの拡大平面図を示す。

【 0 0 5 3 】

図10は、パターンを成す、灰色ベースフィルム層上に配置された、白色で描かれた複数の山構造体を含むものとして特徴付けることができる。山構造体は、平面視で約0.75mmの平均長さ及び幅を有する五角形であり、反復パターンで配置されている。

【 0 0 5 4 】

図11は、約5～10ミクロンの範囲のサイズの山微細構造体のランダムパターンを含む例示的なマット表面である。

【 0 0 5 5 】

図5～図9に示すように、構造化フィルムの構造体は、様々な形状及びサイズを有することができる。構造体は、反復パターン又は非反復パターンであってもよい様々な規則的又はランダムなパターンで配置され得る。構造化フィルムは白黒で図示されているが、構造化フィルムは同じ色であっても、同じ色で暗さが異なっても、又は様々な対比色の組み合わせを含んでいてもよい。一部の実施形態では、構造体及び/又はベース層フィルムは、光沢剤などの装飾用添加剤を含む。

【 0 0 5 6 】

構造化層を含む別の実施形態のフィルムは、マットフィルムである。マットフィルムは、典型的には同等の光沢フィルムよりも低い透過率及び高いヘイズ値を有する。例えば、ASTM D1003に従って測定したとき、ヘイズは一般的に少なくとも5%、6%、7%、8%、9%又は10%である。更に、ASTM D2457-03によって60°で測定した場合、光沢表面の光沢が典型的には少なくとも130であるのに対して、マット表面の光沢は120未満である。マットフィルムの表面はまた、表面粗さによって特徴付けられ得る。平均表面粗さRaは、典型的には少なくとも50、75、100nm又はそれ以上である。

【 0 0 5 7 】

マットフィルムを得るためのいくつかの手法が存在する。例えば、米国特許第6,778,240号に記載されているように、マット粒子を加えることによりマットコーティングを調製することができる。本実施形態では、マットコーティングは、典型的には、本明細書に記載の(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物を含むフィルムバックングに適用される。構造体はマット粒子を含み、ベースフィルム層はコーティングの(例えば、硬化された)ポリマーバインダーを含む。(例えば、硬化された)ポリマーバインダーは、更に、本明細書に記載されるように、(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物を含んでも、又は前述したように他の(例えば、フリーラジカル)重合性組成物を含んでもよい。

【 0 0 5 8 】

更に別の手法では、フィルムの表面を粗面化又はテクスチャー化して、マット表面を提供することができる。米国特許第5,820,957号によれば、「反射防止フィルムのテクスチャー化表面は、多数のテクスチャリング材料、表面又は方法のいずれかにより付与することができる。テクスチャー化材料又は表面の非限定的な例としては、マット仕上げを有するフィルム若しくはライナー、マイクロエンボス加工フィルム、所望のテクスチャリングパターン若しくは型を含むマイクロ複製化工具(国際公開第2010/141345号など、本明細書に参照により組み込まれる)、スリーブ若しくはベルト、金属若しくはゴムロールなどのロール、又はゴムコーティングロールが挙げられる。」

10

20

30

40

50

【 0 0 5 9 】

－実施形態では、マット表面は、(メタ)アクリレート溶媒モノマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物を含む組成物を、マット構造化表面を有するライナーと接触させながら重合させることによって付与することができる。

【 0 0 6 0 】

構造化層を含む別の例示的なフィルムは、同日付にて出願された第77412US002号に更に記載されているステム-ウェル(stem-well)フィルムであり、本明細書に参照により組み込まれる。

【 0 0 6 1 】

図1を参照すると、ステムフィルムの構造体14は、断面が略円形の円錐形をそれぞれ有する「ポスト」として特徴付けることができる。ウェルフィルムは、ステムフィルムの反転複製物である。

10

【 0 0 6 2 】

構造体14は、例えば、円形、楕円形、正方形、六角形のような多角形などの様々な断面形状を有することができる。構造体14は、図1に示すようにテーパしていてもよい。抜け勾配は、側面146とポスト構造体14のz軸との間の夾角である。一部の実施形態では、抜け勾配は、30°、15°、10°、8°又は5°以下である。一部の実施形態では、抜け勾配は、少なくとも0.5°、1°、2°又は3°である。

【 0 0 6 3 】

ポスト14は、それぞれのポスト14の第1の端部17と第2の端部18との間の長手方向の距離である高さ「H」を有する。第1の端部17は第1の端部幅「W1」を有し、第2の端部18は第2の端部幅「W2」を有する。第1の幅「W1」及び第2の端部幅「W2」は、それぞれの水平面における(例えば、ポスト)構造体14の断面の代表的な横方向の寸法である。各構造体14は、W1が対応するW2よりも大きくなるようにテーパ形状を有する。構造体14の高さは、500ミクロン、800ミクロン、1mm又は2mm以下の範囲であり得る。一部の実施形態では、構造体は、10、20、30、40、50又は100ミクロン以下の範囲の高さを有する。平均端部幅 $(W1 + W2) / 2$ は、例えば、少なくとも5、10、20、30、40又は50ミクロンであり得る。平均端部幅 $(W1 + W2) / 2$ は、例えば、200、300、400又は500ミクロン以下の範囲、一部の実施形態では1mm以下の範囲であり得る。

20

30

【 0 0 6 4 】

構造体14のアスペクト比は、(例えば、フィルム10に略垂直な方向に沿った)平均長手方向寸法と(例えば、フィルム10に略平行な、水平な平面方向に沿った)平均横方向寸法との比として定義できる。構造体14は、 $H / ((W1 + W2) / 2)$ で定義することができるアスペクト比を有する。一部の実施形態では、アスペクト比 $H / ((W1 + W2) / 2)$ は、例えば、0.5以上、1以上、又は2以上であり得る。一部の実施形態では、アスペクト比 $H / ((W1 + W2) / 2)$ は、例えば、10以下、8以下、又は6以下であり得る。一部の実施形態では、アスペクト比 $H / ((W1 + W2) / 2)$ は0.5~6であり得る。

【 0 0 6 5 】

構造体14のアレイは、ベース12上に列及び行を有する2次元で配置されている。構造体14は、別個のものであり、それらの間の連続したキャピティ16によって互いに分離されている。ポスト構造体14のピン密度は、ベース12上の面積当たりの構造体の数として定義される。一部の実施形態では、ピン密度は、50ピン/インチ²(ppi)以上、100ppi以上、500ppi以上、又は1000ppi以上であり得る。ピン密度は、20,000ppi以下、10,000ppi以下、5000ppi以下、又は3000ppi以下であり得る。一部の実施形態では、ピン密度は100~10,000ppiであり得る。

40

【 0 0 6 6 】

フィルムは、(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物を含

50

む。一部の実施形態では、ベースフィルム層は、(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物を含む。他の実施形態では、構造体は、(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物を含む。別の実施形態では、構造体及びベースフィルム層は両方とも、(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物を含む。更に別の実施形態では、山及び谷を含む第1の構造化層は、谷に配置された充填材料を更に含む。本実施形態では、ベースフィルム層及び/又は第1の構造化層の構造体及び/又は充填材料は、(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマーを含む。第1の構造化層及び充填材料の両方が(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物を含む場合、組成物は、典型的には異なる。例えば、第1の構造化層は、十分な充填剤及び/又は顔料を含めることによって不透明であってもよいが、充填材料は透明であってもよい。更に他の実施形態では、ベースフィルム層はバックング上に配置される。本実施形態では、バックングは、(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物を含んでもよい。

10

【0067】

ここでの議論では、用語「フィルム」は、特定の1つ又は複数の層、すなわち、ベースフィルム層、構造体、充填材料又はバックングフィルム又は(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物を含む層を指す。

【0068】

フィルムは、1~14個の炭素原子、好ましくは平均4~12個の炭素原子を含有する(例えば非第三級)アルコールから誘導された、1つ又は複数の(メタ)アクリレートエステルモノマーの重合単位を含む。

20

【0069】

モノマーの例としては、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール、3-ヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、イソオクチルアルコール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-デカノール、2-プロピルヘプタノール、1-ドデカノール、1-トリデカノール、1-テトラデカノールなどの非第三級アルコールと、アクリル酸又はメタクリル酸のいずれかとのエステルが挙げられる。

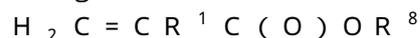
30

【0070】

フィルムは、1つ又は複数の低T_g(メタ)アクリレートモノマーの重合単位を含み、すなわち、反応してホモポリマーを形成したときの(メタ)アクリレートモノマーは0以下のT_gを有する。一部の実施形態では、低T_gモノマーは、-5以下、又は-10以下のT_gを有する。これらのホモポリマーのT_gは、多くの場合、-80以上、-70以上、-60以上又は-50以上である。

【0071】

低T_gモノマーは、次の式



40

[式中、R¹はH又はメチルであり、R⁸は、1~22個の炭素を有するアルキル、又は2~20個の炭素及び酸素若しくは硫黄から選択される1~6個のヘテロ原子を有するヘテロアルキルである。]を有し得る。アルキル基又はヘテロアルキル基は、直鎖状、分枝状、環状、又はこれらの組み合わせであり得る。

【0072】

例示的な低T_gモノマーとしては、例えば、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、n-ペンチルアクリレート、イソアミルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-メチルブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、4-メチル-2-ペンチルアクリレート、n-オクチルアクリレート、2-オクチルアクリレート、イソオクチル

50

アクリレート、イソノニルアクリレート、デシルアクリレート、イソデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、イソトリデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、及びドデシルアクリレートが挙げられる。

【0073】

低Tgヘテロアルキルアクリレートモノマーとしては、2-メトキシエチルアクリレート及び2-エトキシエチルアクリレートが挙げられるが、これらに限定されない。

【0074】

一部の実施形態では、フィルムは、6~20個の炭素原子を含む、アルキル基を有する、少なくとも1つの低Tgモノマー（複数可）の重合単位を含む。一部の実施形態では、低Tgモノマーは、7個又は8個の炭素原子を含む、アルキル基を有する。例示的なモノマーとしては、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、2-オクチル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、及びラウリル（メタ）アクリレートが挙げられるが、これらに限定されない。一部の実施形態では、モノマーは、（メタ）アクリル酸と、2-オクチル（メタ）アクリレートなどの再生可能資源から誘導されたアルコールとの、エステルである。

【0075】

フィルムは、典型的には、重合単位の総重量に基づいて（すなわち無機充填剤又は他の添加剤は除く）、（例えば0未満のTgを有する）単官能性アルキル（メタ）アクリレート低Tgモノマーの重合単位を少なくとも10、15、20、又は25重量%含む。本明細書で使用されるとき、重合単位の重量%とは、（メタ）アクリルポリマーとポリビニルアセタール（例えばブチラール）ポリマーと存在する場合に架橋剤との総重量に基づく重量%を指す。フィルムは、典型的には、重合単位の総重量に基づいて、0未満のTgを有する単官能性アルキル（メタ）アクリレートモノマーの重合単位を60、55、50、45、又は40重量%以下含む。

【0076】

他の実施形態では、フィルム（例えば、構造体及び/又は充填材料）は、（メタ）アクリルポリマーとポリビニルアセタール（例えば、ブチラール）ポリマーと存在する場合に架橋剤との重合単位の総重量に基づいて、0未満のTgを有する単官能性アルキル（メタ）アクリレートモノマーの重合単位を10重量%未満含む。例えば、0未満のTgを有する単官能性アルキル（メタ）アクリレートモノマーの重合単位の最小濃度は、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8又は9重量%であり得る。

【0077】

フィルムが無機充填剤及び添加剤などの非重合構成成分を含まない場合、特定の重合単位の重量%は、全組成物中に存在するそのような重合単位の重量%とほぼ同じである。しかしながら、組成物が無機充填剤又は他の非重合性添加剤などの非重合構成成分を含む場合、全組成物は実質的に少ない重合単位を含み得る。概ね、非重合性添加剤の総量は25重量%以下の範囲であり得る。したがって、そのような非重合性添加剤を含むフィルムの場合、特定の重合単位の濃度は、そのような添加剤の総濃度に応じての分として、5、10、15、20、25重量%少なくなり得る。例えば、フィルムが20重量%の無機充填剤を含む場合、低Tg単官能性アルキル（メタ）アクリレートモノマーの濃度は20%低く、すなわち、少なくとも8重量%、12重量%などであり得る。

【0078】

フィルムは、概ね、少なくとも1つの（例えば非極性）高Tgモノマーを含み、すなわち、反応してホモポリマーを形成したときの（メタ）アクリレートモノマーは0より高いTgを有する。高Tgモノマーは、より典型的には、5、10、15、20、25、30、35、又は40より高いTgを有する。

【0079】

典型的な実施形態では、フィルムは、例えば、t-ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレ

10

20

30

40

50

ート、イソブチルメタクリレート、s-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、ノルボルニル(メタ)アクリレート、ベンジルメタクリレート、3,3,5トリメチルシクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、及びプロピルメタクリレート又は組み合わせを含め、少なくとも1つの高Tg単官能性アルキル(メタ)アクリレートモノマーを含む。

【0080】

一部の実施形態では、フィルムは、重合単位の総重量に基づいて(すなわち無機充填剤又は他の添加剤は除く)、40、50、60、70、又は80より高いTgを有する、単官能性アルキル(メタ)アクリレートモノマーの重合単位を1、2、又は3重量%以上、35又は40重量%以下含む。一部の実施形態では、フィルムは、高Tg単官能性アルキル(メタ)アクリレートモノマーの重合単位を30、25、20、又は10重量%以下含む。更に、一部の実施形態では、フィルムは、高Tg単官能性アルキル(メタ)アクリレートモノマーの重合単位を1.0、0.5、0.1重量%未満含むか、又はそれを含まない。

10

【0081】

他の実施形態では、フィルム(例えば、構造体及び/又は充填材料)は、(メタ)アクリルポリマーとポリビニルアセタール(例えば、ブチラール)ポリマーと存在する場合に架橋剤の重合単位の総重量に基づいて、40より高いTgを有する単官能性アルキル(メタ)アクリレートモノマーの重合単位を40重量%より多く含む。例えば、40より高いTgを有する単官能性アルキル(メタ)アクリレートモノマーの重合単位の最大濃度は、50、60、70、80又は90重量%であり得る。

20

【0082】

様々なモノマーのホモポリマーのTgは公知であり、様々なハンドブックに報告されている。いくつかの例示モノマーのTgは、2015年12月7日に出願されたPCT出願PCT/US第2015/64215号にも報告されており、本明細書に参照により組み込まれる。

【0083】

典型的な実施形態では、フィルムは、極性モノマーの重合単位を10、15又は20重量%以上、かつ65重量%以下更に含む。そのような極性モノマーは、概ね、ポリビニルアセタール(例えばブチラール)ポリマーと高Tg及び低Tgアルキル(メタ)アクリレート溶媒モノマーとの相溶化に役立つ。極性モノマーは、典型的には0より高いTgを有するが、Tgは高Tg単官能性アルキル(メタ)アクリレートモノマーより低くてもよい。

30

【0084】

代表的な極性モノマーとしては、例えば、酸官能性モノマー、ヒドロキシル官能性モノマー、窒素含有モノマー、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0085】

一部の実施形態では、フィルムは酸官能性モノマー(高Tgモノマーの一部)の重合単位を含み、ここで酸官能基は、カルボン酸など、酸それ自体であってもよく、又は一部分が、カルボン酸アルカリ金属など、その塩であってもよい。有用な酸官能性モノマーとしては、エチレン性不飽和カルボン酸、エチレン性不飽和スルホン酸、エチレン性不飽和ホスホン酸、及びこれらの混合物から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。そのような化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸、シトラコン酸、マレイン酸、オレイン酸、 α -カルボキシエチル(メタ)アクリレート、2-スルホエチルメタクリレート、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルホスホン酸及びこれらの混合物から選択されるものが挙げられる。

40

【0086】

一部の実施形態では、フィルムは、アクリル酸などの酸官能性モノマーの重合単位を0

50

． 5 ~ 20 又は 25 重量% 含む。一部の実施形態では、フィルム組成物は、酸官能性モノマーの重合単位を少なくとも 1、2、3、4、又は 5 重量% 含む。他の実施形態では、フィルム組成物は、酸官能性モノマーの重合単位を 1.0、0.5、0.1 重量% 未満含むか、又はそれを含まない。

【0087】

一部の実施形態では、フィルムは非酸官能性極性モノマーを含む。

【0088】

非酸官能性極性モノマーの 1 つの分類としては、窒素含有モノマーが挙げられる。代表的な例としては、N - ビニルピロリドン、N - ビニルカプロラクタム、アクリルアミド、モノ - 又はジ - N - アルキル置換アクリルアミド、 ϵ - ブチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリルアミド、及び N - オクチルアクリルアミドが挙げられる。一部の実施形態では、フィルムは窒素含有モノマーの重合単位を 0.5、1、2、3、4 又は 5 重量% 以上、かつ典型的には 25 又は 30 重量% 以下含む。他の実施形態では、フィルムは、窒素含有モノマーの重合単位を 1.0、0.5、0.1 重量% 未満含むか、又はそれを含まない。

10

【0089】

非酸官能性極性モノマーの別の分類としては、アルコキシ官能性(メタ)アクリレートモノマーが挙げられる。代表的な例、2 - (2 - エトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、2 - エトキシエチル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2 - (メトキシエトキシ)エチル、2 - メトキシエチルメタクリレート、及びポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート。

20

【0090】

一部の実施形態では、フィルムはアルコキシ官能性(メタ)アクリレートモノマーの重合単位を 0.5、1、2、3、4 又は 5 重量% 以上、かつ典型的には 30 又は 35 重量% 以下含む。他の実施形態では、フィルムは、アルコキシ官能性(メタ)アクリレートモノマーの重合単位を 1.0、0.5、0.1 重量% 未満含むか、又はそれを含まない。

【0091】

好ましい極性モノマーとしては、アクリル酸、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N, N - ジメチルアクリルアミド及び N - ビニルピロリジノンが挙げられる。フィルムは、概ね、極性モノマーの重合単位を 10、15 又は 20 重量% 以上、かつ典型的には 65、60、55、50 又は 45 重量% 以下の量で含む。

30

【0092】

フィルムは、任意に、ビニルエステル(例えば、ビニルアセテート及びビニルプロピオネート)、スチレン、置換スチレン(例えば、 α - メチルスチレン)、ビニルハライド、及びこれらの混合物を含め、ビニルモノマーを含み得る。本明細書で使用されるとき、ビニルモノマーに極性モノマーは含まれない。一部の実施形態では、フィルムは、ビニルモノマーの重合単位を 0.5、1、2、3、4 又は 5 重量% 以上、かつ典型的には 10 重量% 以下含む。他の実施形態では、フィルムは、ビニルモノマーの重合単位を 1.0、0.5、0.1 重量% 未満含むか、又はそれを含まない。

【0093】

一部の有利な実施形態では、(メタ)アクリルポリマーの重合単位は脂肪族基を含有し、かつ芳香族部分を欠いている。

40

【0094】

典型的な実施形態では、溶媒モノマー(複数可)が重合してランダム(メタ)アクリルポリマーコポリマーを形成する。

【0095】

本発明において利用されるポリビニルアセタールポリマーは、当該技術分野において公知のとおり、2015年12月7日に出願された先に引用した PCT/US 第 2015/64215 号に更に詳細に記載されているように、例えばポリビニルアルコールをアルデヒドと反応させることによって得られる。ポリアセタールビニルポリマーは、典型的には

50

ランダムコポリマーである。しかしながら、ブロックコポリマー及びテーパーブロックコポリマーもランダムコポリマーと同様の利点をもたらし得る。

【0096】

ポリビニルアセタール（例えばブチラール）の含有量は、典型的にはポリビニルアセタール（例えばブチラール）ポリマーの65重量%～90重量%の範囲である。一部の実施形態では、ポリビニルアセタール（例えばブチラール）の含有量は、約70又は75～80又は85重量%の範囲である。ポリビニルアルコールの含有量は、典型的にはポリビニルアセタール（例えばブチラール）ポリマーの約10～30重量%の範囲である。一部の実施形態では、ポリビニルアセタール（例えばブチラール）ポリマーのポリビニルアルコールの含有量は、約15～25重量%の範囲である。ポリビニルアセタール（例えばブチラール）ポリマーのポリビニルアセテートの含有量は、0であるか、又はポリビニルアセタール（例えばブチラール）ポリマーの1～8重量%の範囲であってもよい。一部の実施形態では、ポリビニルアセテートの含有量は、約1～5重量%の範囲である。

10

【0097】

一部の実施形態では、アルデヒドのアルキル残基は1～7個の炭素原子を含む。他の実施形態では、アルデヒドのアルキル残基は、ブチルアルデヒド（ $R_1 = 3$ ）、ヘキシルアルデヒド（ $R_1 = 5$ ）、*n*-オクチルアルデヒド（ $R_1 = 7$ ）の場合など、に3～7個の炭素原子を含む。これらのうち、ブタナールとしても知られるブチルアルデヒドが、最も一般的に利用される。ポリビニルブチラール（「PVB」）は、Kurarayから商品名「Mowital（登録商標）」で、また、Solutiaから商品名「Butvar（登録商標）」で市販されている。

20

【0098】

一部の実施形態では、ポリビニルアセタール（例えばブチラール）ポリマーは、約60～約75又は80の範囲のTgを有する。一部の実施形態では、ポリビニルアセタール（例えば、ブチラール）ポリマーのTgは少なくとも65又は70である。*n*-オクチルアルデヒドなど、他のアルデヒドがポリビニルアセタールポリマーの調製に使用される場合、Tgは65又は60未満であり得る。ポリビニルアセタールポリマーのTgは、典型的には少なくとも35、40又は45である。ポリビニルアセタールポリマーが60未満のTgを有する場合、ポリビニルブチラールポリマーを用いるものと比較して、より高濃度の高Tgモノマーをフィルムに使用することができる。アセトアルデヒドのような他のアルデヒドがポリビニルアセタールポリマーの調製に使用される場合、Tgは75又は80より高くなり得る。ポリビニルアセタールポリマーが70より高いTgを有する場合、ポリビニルブチラールポリマーを用いるものと比較して、より高濃度の低Tgモノマーをフィルムに使用することができる。

30

【0099】

一部の実施形態では、ポリビニルアセタール（例えば、PVB）ポリマーは、典型的には、10,000g/モル又は15,000g/モル以上、かつ150,000g/モル又は100,000g/モル以下の平均分子量（Mw）を有する。一部の有利な実施形態では、ポリアセタール（例えばPVB）ポリマーは、20,000g/モル、25,000、30,000、35,000g/モル以上、かつ典型的には75,000g/モル以下の平均分子量（Mw）を有する。

40

【0100】

一部の実施形態では、フィルムは、（メタ）アクリレートポリマーとポリビニルアセタール（例えばブチラール）ポリマーと存在する場合に架橋剤との重合単位の総重量に基づいて、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアセタールポリマーを5～30重量%含む。一部の実施形態では、フィルムは、ポリビニルアセタール（例えばPVB）ポリマーを少なくとも10、11、12、13、14又は15重量%含む。一部の実施形態では、フィルムは、ポリビニルアセタール（例えばPVB）ポリマーを25又は20重量%以下含む。フィルムが、50,000g/モル未満の平均分子量（Mw）を有するポリビニルアセタール（例えばPVB）ポリマーを含む場合、フィルムは、35又は40重量%など、

50

より高濃度のポリビニルアセタール（例えばPVB）ポリマーを含み得る。したがって、フィルム及び組成物は、典型的には、多量の（メタ）アクリルポリマーと組み合わせて少量のポリビニルアセタール（例えばPVB）樹脂を含む。（メタ）アクリルポリマーの量は、典型的には、フィルムの少なくとも50、55、60、65、70、75、80、85、90又は95重量%である。

【0101】

他の実施形態では、フィルム（例えば、構造体及び/又は充填材料）は、（メタ）アクリルポリマーとポリビニルアセタール（例えば、ブチラール）ポリマーと存在する場合に架橋剤との重合単位の総重量に基づいて、ポリビニルアセタール（例えば、ブチラール）ポリマーを5重量%未満含む。例えば、ポリビニルアセタール（例えば、ブチラール）ポリマーの最小濃度は、0.5、1、1.5、2、1.5、3、3.5、4又は4.5重量%であってもよい。

10

【0102】

一部の実施形態では、フィルムは重合架橋剤単位を含む。一部の実施形態では、架橋剤は、（メタ）アクリレート、ビニル、及びアルケニル（例えばC₃~C₂₀オレフィン基）から選択される官能基を含む架橋剤、並びに塩素化トリアジン系架橋性化合物の場合など、（メタ）アクリルポリマーの重合単位の架橋能を有する多官能性架橋剤である。

【0103】

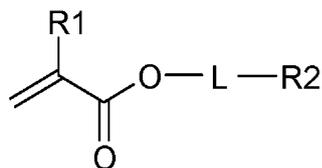
有用な（例えば脂肪族）多官能性（メタ）アクリレートの例としては、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール）ジ（メタ）アクリレート、ポリブタジエンジ（メタ）アクリレート、ポリウレタンジ（メタ）アクリレート、及びプロポキシ化グリセリントリ（メタ）アクリレート、及びこれらの混合物など、ジ（メタ）アクリレート、トリ（メタ）アクリレート、及びテトラ（メタ）アクリレートが挙げられるが、これらに限定されない。

20

【0104】

一実施形態では、架橋性モノマーは（メタ）アクリレート基及びオレフィン基を含む。オレフィン基は少なくとも1個の炭化水素不飽和を含む。架橋性モノマーは、以下の式

【化2】



30

[式中、R1はH又はCH₃であり、

Lは任意による結合基であり、かつ、

R2はオレフィン基であって、任意に置換されている。]を有し得る。

【0105】

ジハイドロシクロペンタジエニルアクリレートは、この分類の架橋性モノマーの一例である。C₆~C₂₀オレフィンを含むこのタイプの他の架橋性モノマーが、国際公開第2014/172185号に記載されている。

40

【0106】

他の実施形態では、架橋性モノマーは、アリル、メタリル、又はこれらの組み合わせから選択される少なくとも2つの末端基を含む。アリル基は構造式H₂C=CH-CH₂-を有する。これは、ビニル基(-CH=CH₂)に結合したメチレン架橋(-CH₂-)からなる。同様に、メタリル基は、構造式H₂C=C(CH₃)-CH₂-を有する置換基である。用語の（メタ）アリルには、アリル基及びメタリル基の両方が含まれる。このタイプの架橋性モノマーは、国際公開第2015/157350号に記載されている。

【0107】

一部の実施形態では、フィルムは、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンの場合

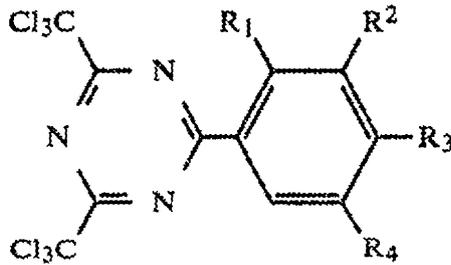
50

など、ビニル基を含む多官能性架橋剤を更に含み得る。

【0108】

トリアジン架橋性化合物は、以下の式。

【化3】



10

【式中、このトリアジン架橋剤の R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は独立して、水素又はアルコキシ基であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 のうちの1～3個は水素である。】を有し得る。アルコキシ基は、典型的には、12個以下の炭素原子を有する。有利な実施形態では、アルコキシ基は独立してメトキシ又はエトキシである。1つの代表的な種は、2,4,6-ビス(トリクロロメチル)-6-(3,4-ビス(メトキシ)フェニル)-トリアジンである。そのようなトリアジン架橋性化合物は、米国特許第4,330,590号に更に記載されている。

20

【0109】

他の実施形態では、架橋剤は、(メタ)アクリルポリマー(例えばHEA)のアルコキシ基又はポリビニルアセタール(PVB)のポリビニルアルコール基の架橋能を有する、イソシアネート基などのヒドロキシル反応性基を含む。有用な(例えば脂肪族)多官能性イソシアネート架橋剤の例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、並びにこれらの誘導体及びプレポリマーが挙げられる。

【0110】

架橋剤の2つ以上の様々な組み合わせが用いられてもよい。

【0111】

存在する場合、架橋剤は、典型的には、(メタ)アクリレートポリマーとポリビニルアセタール(例えばブチラール)ポリマーと架橋剤との重合単位の総重量に基づいて、0.5、1.0、1.5、又は2重量%以上、5又は10重量%以下の量で存在する。したがって、フィルムはそのような量の重合架橋剤単位を含む。

30

【0112】

他の実施形態では、フィルム(例えば、構造体及び/又は充填材料)は、(メタ)アクリルポリマーとポリビニルアセタール(例えば、ブチラール)ポリマーと存在する場合に架橋剤の重合単位の総重量に基づいて、重合架橋剤単位を10重量%より多く含む。例えば、重合架橋剤単位の最大濃度は、50、55、60、65、70、75又は80重量%以下の範囲であり得る。

【0113】

フィルムは、様々な技法によって重合させることができるが、好ましくは、電子線、ガンマ線、特に紫外線照射を使用したプロセスを含め、無溶媒放射線重合によって重合させることができる。この(例えば紫外線照射の)実施形態では、概ねメタクリレートモノマーはほとんど又は全く用いられない。したがって、フィルムは、メタクリレート基を有するモノマーの重合単位を含まないか、又は10、9、8、7、6、5、4、3、2若しくは1重量%以下含む。本明細書に記載されるフィルムの1つの調製方法は、ポリビニルアセタール(例えばPVB)ポリマーを(メタ)アクリルポリマーの未重合溶媒モノマー(複数可)に溶解させて、十分な粘度のコーティング可能組成物を形成すること、を含む。

40

【0114】

別の方法は、溶媒モノマー(複数可)を部分的に重合させて、未重合の溶媒モノマー(

50

複数可)に溶解した溶質(メタ)アクリルポリマーを含むシロップ組成物を作製すること、を含む。

【0115】

ポリビニルアセタール(例えばPVB)ポリマーは、(メタ)アクリルポリマーのモノマー(複数可)の部分重合の前及び/又はその後に加えることができる。本実施形態では、コーティング可能組成物は、部分的に重合した(例えばアルキル(メタ)アクリレート)溶媒モノマーとポリビニルアセタール(例えばPVB)ポリマーとを含む。次にこのコーティング可能組成物を好適な基材上にコーティングし、更に重合させる。

【0116】

コーティング可能組成物の粘度は、典型的には25で1,000又は2,000cps以上、100,000cps以下の範囲である。一部の実施形態では、粘度は75,000、50,000又は25,000cps以下である。コーティング可能組成物は剥離ライナーなどの好適な基材上にコーティングされ、放射線曝露によって重合させる。

10

【0117】

本方法は、予重合した(メタ)アクリルポリマーとポリビニルアセタール(例えばPVB)ポリマーとの溶媒ブレンドによって用いられ得るものと比べて、より高い分子量の(メタ)アクリルポリマーを形成することができる。より高い分子量の(メタ)アクリルポリマーによって鎖の絡み合い量が増加し、ひいては凝集力が増加し得る。また、架橋間の距離も高分子(メタ)アクリルポリマーでは大きくなり得るため、これが隣接する(例えばフィルム)層の表面上のウェットアウトを増加させる。

20

【0118】

組成物の分子量は、架橋剤を含めることによって更になお増加させることができる。

【0119】

本高分子量(メタ)アクリルポリマー並びにフィルムは、典型的には少なくとも20、25、30、35、又は40%のゲル含有量(テトラヒドロフラン(THF)を利用する実施例に記載されるゲル含有量試験方法に従い計測したとき)を有する。一部の実施形態では、ゲル含有量は少なくとも45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、又は95%である。ゲル含有量は、典型的には100%、99%、又は98%未満である。(メタ)アクリルポリマーが高いゲル含有量を有するとき、これは、典型的には熱可塑性ではない。

30

【0120】

重合は、好ましくは、溶媒モノマー及びポリビニル(例えばPVB)アセタールの官能基と非反応性の、エチルアセテート、トルエン及びテトラヒドロフランなどの非重合性有機溶媒の非存在下で実施される。溶媒は、ポリマー鎖への様々なモノマーの組み込み速度に影響を及ぼし、ポリマーが溶液からゲル化又は沈殿するため、一般に低分子量をもたらす。したがって、フィルム及びコーティング可能組成物は非重合性有機溶媒を含まないものであり得る。

【0121】

有用な光開始剤としては、ベンゾインメチルエーテル及びベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾインエーテル、商品名IRGACURE 651又はESACURE KB-1光開始剤(Sartomer Co.(West Chester, PA))で入手可能な2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン光開始剤及びジメチルヒドロキシアセトフェノンなどの置換アセトフェノン、2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノンなどの置換-ケトール、2-ナフタレン-スルホニルクロライドなどの芳香族スルホニルクロライド、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(O-エトキシ-カルボニル)オキシムなどの光活性オキシム、並びにIRGANOX 819又はLUCIRIN TPOのようなモノ-又はビス-アクリルホスフィンオキサイドが挙げられる。

40

【0122】

好ましい光開始剤は、ノリッシュI開裂を起こして、アクリル二重結合への付加により開始可能なフリーラジカルを生成する、光活性化化合物である。光開始剤は、コーティング

50

用の混合物にポリマー（例えばシロップ）の形成後に添加することができ、すなわち、光開始剤を添加することができる。そのような重合性光開始剤は、例えば米国特許第5,902,836号及び同第5,506,279号（Gaddamら）に記載されている。

【0123】

そのような光開始剤は、典型的には0.1～1.0重量%の量で存在する。光開始剤の吸光係数が低いとき、比較的厚いコーティングが実現し得る。

【0124】

ベースフィルム層、構造体及び/又はバックングの組成物は、従来のコーティング技術を使用して、構造化又は非構造化剥離ライナー上にコーティングすることができる。例えば、これらの組成物は、ローラーコーティング、フローコーティング、ディップコーティング、スピコーティング、スプレーコーティング、ナイフコーティング、及びダイコーティングなどの方法により適用できる。コーティングの厚さは、変更することができる。本組成物は、続くコーティングに望ましい任意の濃度であってよいが、典型的には、（メタ）アクリル溶媒モノマー中、固形分として5～30、35又は40重量%のポリビニルアセタールポリマーである。所望の濃度を、コーティング可能組成物の更なる希釈によって達成してもよい。コーティング厚さは、（例えば放射線）硬化されたフィルムの所望の厚さに応じて変更することができる。

【0125】

コーティング（例えば、構造化）剥離ライナーは、硬化の前に、前述のように、ベースフィルム層又はバックングと接触させることができる。

【0126】

フィルム組成物及び光開始剤には、モノマー構成成分（複数可）を重合させるために、280～425nmの波長範囲にUVA最大値を有する活性化紫外線を照射することができる。紫外線源は、様々な種類であり得る。ブラックライトなどの低光度光源は、概ね、0.1又は0.5mW/cm²（ミリワット/平方センチメートル）～10mW/cm²（例えばElectronic Instrumentation & Technology, Inc. (Sterling, VA)によって製造されたUVIMAP UM365L-S放射計を用いて、United States National Institute of Standards and Technologyによって承認された手順に従って測定されるとき）の範囲の強度をもたらす。高光度光源は、概ね、10、15又は20mW/cm²より高く、最高450mW/cm²又はそれ以上の範囲の強度をもたらす。一部の実施形態では、高強度光源は、最高500、600、700、800、900又は1000mW/cm²の強度をもたらす。モノマー構成成分（複数可）を重合させる紫外線は、発光ダイオード（LED）、ブラックライト、中圧水銀ランプなど又はこれらの組み合わせなどの様々な光源によってもたらされ得る。モノマー構成成分（複数可）はまた、Fusion UV System Inc.から入手可能なより高強度光源を用いて重合することもできる。重合及び硬化のためのUV曝露時間は、使用される光源（複数可）の強度に応じて変更することができる。例えば、低強度光源を用いた完全硬化は、約30～300秒の範囲の曝露時間で達成することができるが、高強度光源による完全硬化は、約5～20秒の範囲のより短い曝露時間で達成することができる。高強度光源による部分硬化は、典型的には、約2秒～約5又は10秒の範囲の曝露時間で達成することができる。

【0127】

一部の実施形態では、ベースフィルム層は、透明であり、少なくとも90%の可視光透過率を有する。一部の実施形態では、ベースフィルム層並びに（メタ）アクリルポリマー、ポリビニルアセタール（例えばブチラール）及び存在する場合架橋剤の組成物は透明であり、実施例にて記載した試験方法に従って測定したとき、少なくとも90、91、92、93、94又は95%の可視光透過率を有する。一部の実施形態では、透明度は少なくとも90、91、92、93、94又は95%である。透過率及び透明度は、典型的には100%未満である。一部の実施形態では、ヘイズは15%又は10%未満である。一部

10

20

30

40

50

の実施形態では、ヘイズは9、8、7、6、5、4、3又は2%未満である。ヘイズは少なくとも0.5%であり得る。

【0128】

他の実施形態では、ベースフィルム層は不透明（例えば、白色）又は反射性であってもよい。

【0129】

フィルムは、1種又は複数の従来の添加剤を任意に含有してもよい。添加剤としては、例えば、抗酸化剤、安定剤、紫外線吸収剤、潤滑剤、加工助剤、静電気防止剤、着色剤、耐衝撃助剤、充填剤、艶消剤、難燃剤（例えばホウ酸亜鉛）などが挙げられる。充填剤又は顔料のいくつかの例としては、酸化亜鉛、二酸化チタンのような無機酸化物、シリカ、カーボンブラック、炭酸カルシウム、三酸化アンチモン、金属粉末、雲母、黒鉛、タルク、セラミック微小球、ガラス又はポリマービーズ又は気泡、繊維、デンプンなどが挙げられる。

10

【0130】

存在する場合、添加剤の量は、少なくとも0.1、0.2、0.3、0.4又は0.5重量%であり得る。一部の実施形態では、添加剤の量は、全フィルム組成物の25、20、15、10又は5重量%以下である。他の実施形態では、添加剤の濃度は、全フィルム組成物の40、45、50、55又は約65重量%以下の範囲であり得る。

【0131】

一部の実施形態では、フィルムは、可塑剤、粘着付与剤及びこれらの組み合わせを含まない。他の実施形態では、フィルムは、可塑剤、粘着付与剤及びこれらの組み合わせを、全組成物の5、4、3、2又は1重量%以下の量で含む。引張強さの観点から、粘着付与剤又は可塑剤を多量に添加しないことが好ましい。

20

【0132】

一部の実施形態では、フィルム組成物は、ヒュームドシリカを含む。（例えばヒュームド）シリカの濃度は変更することができる。一部の実施形態では、フィルム組成物は（例えばヒュームド）シリカを少なくとも0.5又は1.0重量%含む。

【0133】

フィルムは、様々な技術を用いて特徴付けることができる。コポリマーのT_gは、構成モノマーのT_g及びそれらの重量パーセントに基づきフォックス方程式を使用して推定し得るが、フォックス方程式は、非相溶性などの効果の相互作用を考慮に入れないため、T_gがT_g計算値から外れ得る。記載されるフィルム及び組成物のT_gは、先に引用した2015年12月7日出願のPCT出願PCT/US第2015/64215号に記載の試験方法に従い示差走査熱量測定（DSC）によって計測したときのT_g中点値を指す。フィルム及び（例えば放射線）硬化された組成物が、150より高いT_gを有するモノマーを含む場合、DSC試験温度の上限は、最も高いT_gモノマーのT_gよりも高くなるように選択される。DSCによって計測したときのT_g中点値は、動的機械分析（DMA）によって10Hzの周波数及び3 /分の速度で計測したときのピーク温度T_gよりも10~12 低い。したがって、DSCにより計測したときの60 のT_gは、この直前に記載したとおりDMAにより計測したときの70~72 と等価である。

30

40

【0134】

フィルム及び（例えば放射線）硬化された組成物のT_gは、概ね、20、25又は30以上、55、56、57、58、59又は60 以下の範囲である。一部の実施形態では、フィルムのT_gは少なくとも31、32、33、34又は35 である。他の実施形態では、フィルムのT_gは、少なくとも36、37、38、39又は40 である。更に他の実施形態では、フィルムのT_gは、少なくとも41、42、43、44又は45 である。一部の実施形態では、フィルムは、DSCによって計測したときに単一のT_gを示す。したがって、重合した（メタ）アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物は、単独で、又は架橋剤と組み合わせて、単一のT_gを示すことができる。

【0135】

50

単一の Tg は、単一の（例えば連続）相形態の指標の 1 つである。したがって、フィルム、並びに重合した（メタ）アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物は、単独で、又は架橋剤と組み合わせて、単一の（例えば、連続）相として特徴付けられ得る。あるいは、フィルム又は（例えば放射線）硬化された組成物は、同時出願された米国特許出願第 15 / 175458 号に記載されている試験方法に従って透過型電子顕微鏡（TEM）によって試験することができる。低ヘイズ及び高透過率を有するフィルムには、単一の（例えば、連続）相形態が好ましい。

【0136】

他の実施形態では、フィルム、並びに重合した（メタ）アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物は、単独で、又は架橋剤と組み合わせて、（メタ）アクリルポリマーの連続相中にポリビニルアセタール（例えば、ブチラール）の分散した相を有するものとして特徴付けられ得る。平均分散体サイズは、TEM を利用して分散相のランダムに選択された粒子（例えば 100 個の粒子）の直径を平均することによって計算することができる。平均分散体サイズは、0.1 ~ 10 ミクロンの範囲であり得る。一部の実施形態では、平均分散体サイズは、0.5、0.3、0.4、0.3、0.1 ミクロン未満である。0.1 ミクロン未満の平均分散体サイズによりまた、低ヘイズ及び高透過率を有するフィルムを提供することができる。

10

【0137】

フィルムは、2015 年 12 月 7 日に出願された PCT / US 第 2015 / 64215 号に記載されている試験方法に従って、引張及び伸びによって特徴付けられ得る。引張及び伸び特性は、典型的には、ベースフィルム層、バックング又はフィルム全体に関連する。一部の実施形態では、引張強さは 10、11、12、13、14 又は 15 MPa 以上、かつ典型的には 50、45、40、又は 35 MPa 以下である。破断伸度は、2、3、4 又は 5% ~ 約 150%、200%、又は 300% 及びそれ以上の範囲であり得る。一部の実施形態では、伸びは 50、100、150、又は 175% 以上であり、かつ 225、250、275、又は 300% 以下の範囲であり得る。

20

【0138】

フィルムは、室温（25）で、好ましくは（120 °F）50 以下の（例えば、保存又は配送）温度では、触れても非粘着性であることが好ましい。一部の実施形態では、本フィルムはガラスに対して低レベルの接着を呈し得る。例えば、180 ° 剥離値は、1 2 インチ / 分の剥離速度で約 2 オンス / インチ以下であり得る。

30

【0139】

「ダルキストの粘着性基準（Dahlquist Criterion for Tack）」は、感圧接着剤（PSA）の必要条件として広く認識されている。これは、PSA がほぼ室温（25）及び 1 Hz の周波数で 3×10^6 ダイン / cm^2 （0.3 MPa）未満の剪断貯蔵弾性率（ G' ）を有するとしている（Pocius, 「Adhesion and Adhesive Technology」3rd Ed., 2012, p. 288）。

【0140】

剪断貯蔵弾性率は、以下の式を使用して引張貯蔵弾性率に変換することができる。 $E' = 2G'(r + 1)$ [式中、 r は、関連する材料のポアソン比である。]。この式を使用し、かつエラストマー及び PSA のポアソン比が 0.5 に近いことを所与とすれば、引張貯蔵弾性率（ E' ）として表されるダルキスト基準は 0.9 MPa（ 9×10^6 ダイン / cm^2 ）未満である。

40

【0141】

本明細書に記載されるフィルム及びベースフィルム層は、概ね、動的機械分析によって計測し得るとおり（実施例に記載する試験方法によって決定するとき）、1 Hz で 9×10^6 ダイン / cm^2 より大きい 25 における引張貯蔵弾性率（ E' ）を有する。25 における引張貯蔵弾性率（ E' ）は、通常、1 Hz で 1×10^7 ダイン / cm^2 （1 MPa）、 5×10^7 ダイン / cm^2 、 1×10^8 ダイン / cm^2 、 5×10^8 ダイン / cm^2 、 1×10^9 ダイン / cm^2 、 5×10^9 ダイン / cm^2 、又は 1×10^{10} ダイン /

50

cm^2 (すなわち 1000MPa) より大きい。したがって、フィルム及び組成物は、ダルキスト基準によるところの感圧接着剤ではない。

【0142】

図3に示すように、一部の実施形態では、構造化フィルムは、ベースフィルム層50の反対側の表面51又は存在する場合にはバックング上に配置された(例えば感圧)接着剤層60を更に含む。

【0143】

接着剤層は、任意の好適な接着剤であってよい。接着剤の非限定的な例としては、感圧接着剤、感熱接着剤、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、溶媒系溶液、水系ラテックス、マイクロスフェア、ホットメルトコータブル、及びこれら

10

【0144】

の好適な組み合わせが挙げられる。接着剤層は、接着剤層とフィルム層との間の結合を強化するためのプライマー層などの、更なる層を含むことができる。プライマーのタイプは、使用されるフィルム及び接着剤のタイプによって変化し、当業者は適切なプライマーを選択することができる。好適なプライマーの例としては、塩素化ポリオレフィン、米国特許第5,677,376号、同第5,623,010号に開示されている変性ポリマー、並びに国際公開第98/15601号及び国際公開第99/03907号に開示されているもの、並びに他の変性アクリルポリマーが挙げられる。典型的には、プライマーは、非常に低い濃度、例えば、約5%未満 (less than) の固形で溶媒中に分散され、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、エチルアセテート、イソプロパノールなどを挙げる

20

【0145】

ことができ、単独、又はそれらのブレンドとして使用され得る。感圧接着剤 (PSA) は、Handbook of Pressure-Sensitive Adhesives, Ed. D. Satas, 2nd Edition, Von Nostrand Reinhold, New York, 1989に記載されているものなどの任意のタイプのPSAであってよい。有用な感圧接着剤の分類としては、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、アクリル(アクリレート及びメタクリレートの両方を含む)、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もできる。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。

30

【0146】

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、抗酸化剤、紫外線(「UV」)安定剤、水素添加ブチルゴム、顔料、充填剤、硬化剤、及び架橋剤を含め、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。

40

【0147】

接着剤層は、当業者に公知の任意の従来的方法を用いて適用することができる。例えば接着剤層は、例えば回転ロッドダイ、スリットダイ若しくはグラビアロールを用いたコーティングによって、又は従来

50

上にコーティングしてフィルムに積層するか、又は、フィルム上にコーティングしてその後、接着剤層に剥離ライナーが適用される。

【0148】

接着剤層は、連続層として、又はパターン化不連続層として、適用することができる。接着剤層は、典型的には、約5～50µmの厚さを有する。

【0149】

接着剤の例としては、適用時に感圧性であるPSA、ホットメルト、又は感熱接着剤が挙げられ、これには例えば、米国特許第4,994,322号(Delgadoら)、同第4,968,562号(Delgado)、欧州特許第0570515号及び欧州特許第0617708号に開示されている感圧接着剤、並びに、米国特許第5,296,277号及び同第5,362,516号(両方ともWilsonら)並びに同第5,141,790号(Calhounら)及び国際公開第96/1687号(Kellerら)に開示されている感圧接着剤が挙げられる。PSAの他の例は、米国再発行特許第24,906号(Ulrich)、米国特許第4,833,179号(Youngら)、同第5,209,971号(Baburら)、同第2,736,721号(Dester)及び同第5,461,134号(Leirら)に記載されている。アクリレート系PSAとしては、米国特許第4,181,752号(Clemensら)及び同第4,418,120号(Kealyら)、国際公開第95/13331号に記載されているものが挙げられる。一実施形態では、感熱接着剤は、国際公開第16/094280号に記載されているように、(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタール樹脂を更に含む。

【0150】

いくつかの実施形態では、この接着剤層は、再配置可能な接着剤層である。用語「再配置可能」とは、少なくとも初期において、接着能を実質的に損なわずに、基材に繰り返し接着し、取り外すことが可能であることを指す。再配置可能な接着剤は通常、少なくとも初期において、従来の強力な粘着性のPSAよりも低い、基材表面に対する剥離強度を有する。好適な再配置可能接着剤としては、CONTROLTAC Plus Filmブランド及びSCOTCHLITE Plus Sheetingブランドで使用されている接着剤タイプが挙げられ、これらは両方とも、Minnesota Mining and Manufacturing Company(St. Paul, Minnesota, USA)で製造されている。

【0151】

接着剤層はまた、構造化接着剤層、又は少なくとも1つの微細構造化表面を有する接着剤層を有し得る。そのような構造化接着剤層を含むフィルム物品を基材表面に適用すると、チャンネル又は同様構造のネットワークがフィルム物品と基材表面との間に存在する。そのようなチャンネルなどの存在により、接着剤層を通して横方向に空気が通り抜けることができ、これにより、適用中のフィルム物品及び表面基材の下から空気が逃げることができる。

【0152】

トポロジー的構造化接着剤はまた、再配置可能な接着剤を提供するのにも使用され得る。例えば、比較的大規模な接着剤エンボス加工が、感圧接着剤/基材接触面積を永続的に低減させ、これにより感圧接着剤の接着強度も低減することが記載されている。様々なトポロジーには、凹面及び凸面のV字溝、ダイヤモンド、カップ、半球、コーン、噴火口形、及びその他の3次元形状で、すべて接着剤層の底表面よりも有意に小さな上表面を有するものが挙げられる。一般に、これらのトポロジーは、平滑な表面の接着剤層に比べ、より低い剥離接着値を有する、接着シート、フィルム及びテープを提供する。多くの場合において、このトポロジー的構造化表面の接着剤はまた、接触時間の増加に伴う接着の構築が遅いことも示されている。

【0153】

微細構造化接着表面を有する接着剤層には、接着表面の機能部分全体にわたって均一に分布し、かつ接着表面から外向きに突出した、接着剤又は複合接着剤「ペグ」が含まれ得

10

20

30

40

50

る。そのような接着剤層を備えたフィルム物品は、基材表面上に配置したときに、再配置可能なシート材料を提供する（米国特許第5,296,277号を参照）。そのような接着剤層は、保管及び加工中に接着剤ペグを保護するため、一致した微細構造化剥離ライナーも必要とする。微細構造化接着表面の形成は、例えば、対応する微細エンボスパターンを有する剥離ライナー上に接着剤をコーティングすることによって、又は、国際公開第98/29516号に記載されているように、対応する微細エンボスパターンを有する剥離ライナーに対して接着剤（例えばPSA）を圧迫することによって、達成することもできる。

【0154】

所望の場合は、接着剤層は、複数の接着剤サブ層を含み、組み合わせた接着剤層アセンブリを提供することができる。例えば、接着剤層には、PSA又は再配置可能な接着剤の連続的又は不連続な被覆層とともに、ホットメルト接着剤のサブ層を含み得る。

10

【0155】

この接着剤層は任意に、剥離ライナーで保護することができる。剥離ライナーは、好ましくは接着剤をはじく性質があり、より具体的には、適用される接着剤よりも低い表面エネルギーの化合物でコーティング又は変性された、紙又はフィルムを含む。オルガノシリコン化合物、フルオロポリマー、ポリウレタン及びポリオレフィンが、この目的にかない得る。この剥離ライナーはまた、接着剤をはじく化合物を添加したか、又は添加していない、ポリエチレン、ポリプロピレン、PVC、ポリエステルから製造されたポリマーシートであり得る。上述のように、剥離ライナーは、接着剤層に対して構造を付与するための、微細構造化又は微細エンボス加工パターンを有し得る。

20

【0156】

あるいは、フィルムの露出表面（例えば、構造化層又は硬化された充填材料）は、当該技術分野において低接着性バックサイズ（LAB）とも呼ばれる好適な剥離材料がコーティングされてもよい。剥離材料は知られており、例えば、シリコン、ポリエチレン、ポリカルバメート、ポリアクリルなどの材料が挙げられる。

【0157】

一部の実施形態では、接着剤はアクリル感熱接着剤又はアクリル感圧接着剤である。そのような接着剤は、フィルムの（メタ）アクリルポリマーと同じ一般的構成成分を含むことができる。しかし、接着剤は、概ね、そのような構成成分を様々な濃度で含む。例えば、接着剤は、多くの場合、T_g及び引張弾性率を低下させるために、低T_gアルキル単官能性（メタ）アクリレートモノマーのより高い濃度の重合単位及び/又は十分な濃度の粘着付与剤を含む。一実施形態では、アクリル接着剤は、前述のように、低T_gアルキル単官能性（メタ）アクリレートモノマーの重合単位を少なくとも65、70、75、80、85又は90重量%含む。一部の実施形態では、アクリル接着剤は、極性モノマー、例えば酸官能性モノマーを少なくとも0.1、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10重量%含む。極性モノマーの最大濃度は、フィルムについて前述したものと同一である。一部の実施形態では、アクリル接着剤は、重合架橋剤単位を少なくとも0.4、1、1.5又は2重量%～約10又は15重量%含む。架橋剤は、前述のように、（メタ）アクリレート基及びオレフィン基を含んでいてもよい。あるいは、アクリル接着剤は、低濃度、例えば、1重量%未満のトリアジン架橋剤を含んでいてもよい。一部の実施形態では、アクリル接着剤は、粘着付与剤を5、10又は15重量%より多く、かつ典型的には20、30、40又は50重量%以下含む。典型的な実施形態では、接着剤はポリビニルアセタール（例えばブチラール）樹脂を含まない。

30

40

【0158】

一部の実施形態では、フィルムは、例えば画像、グラフィック、文章及び/若しくは情報を、窓、建物、舗道、又は自動車、パン、バス、トラック、路面電車などの車両の上に、例えば広告又は装飾を目的とするデザインに適用するために使用されるグラフィックフィルムである。この表面（例えば自動車）の多くは不規則形状及び/又は非平坦である。

【0159】

50

他の実施形態では、フィルムは装飾用のテープである。

【0160】

更に他の実施形態では、フィルムは合成皮革などの合成布帛である。

【表1】

材料

表記	説明
EHA	BASF, Florham Park, NJから入手可能な2-エチルヘキシルアクリレート
IBOA	San Esters, New York, NYから入手可能なイソボルニルアクリレート
AA	BASF, Florham Park, NJから入手可能なアクリル酸
HDDA	Sartomer Americas, Exton, PAから入手可能なヘキサジオールジアクリレート
HEA	BASF, Florham Park, NJから入手可能な2-ヒドロキシエチルアクリレート
IOA	3M Company, St. Paul, MNから入手したイソオクチルアクリレート
CN965	Sartomer Americas, Exton, PAから商品名CN965で入手可能な脂肪族ポリエステル系ウレタンジアクリレートオリゴマー
Irg 651	BASF Corporation, Vandalia, ILから商品名IRGACURE 651で入手可能な2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン
Irg 819	BASF Corporation, Vandalia, ILから商品名IRGACURE 819で入手可能なビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド
Tin 479	BASF Corporation, Vandalia, ILから商品名TINUVIN 479で入手可能なヒドロキシフェニルトリアジン(HPT)UV吸収剤
Tin 928	BASF Corporation, Vandalia, ILから商品名TINUVIN 928で入手可能なヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールの分類のUV吸収剤
B60H	Kuraray, Houston, TXから商品名MOWITAL B60Hで入手可能な、70℃のガラス転移温度(Tg)を有するポリ(ビニルブチラール)
白色顔料	Penn Color, Doylestown, PAから9W1817として入手したフェノキシエチルアクリレート中の白色顔料分散体
黒色顔料1	Penn Color, Doylestown, PAから9B117として入手したフェノキシエチルアクリレート中の黒色顔料分散体
黒色顔料2	Penn Color, Doylestown, PAからPMX 4178として入手したフェノキシエチルアクリレート中の黒色顔料分散体
青色顔料1	Shepherd Color, Cincinnati, OHから商品名SHEPHERD 30C527で入手可能な容易に分散可能な青色顔料
青色顔料2	Penn Color, Doylestown, PAから9S1494として入手したフェノキシエチルアクリレート中の青色顔料分散体
赤色顔料1	CIBA-GEIGY Corporation, Ardsley, NYから商品名NEOPOLAR BRILLIANT RED Bで入手した赤色顔料
赤色光沢剤	Meadowbrook Inventions, Newton, NJから商品名HEX FIRE REDで入手可能な、0.006インチ(0.152μm)の直径を有する赤色ポリエステル製宝石(polyester jewel)
PET 1	51μm(0.002インチ)の名目上の厚さを有する未処理の透明な非晶質コポリエステルフィルム
PET 2	Eastman Chemical Company, Kingsport, TNから入手した、13μm(0.0005インチ)の名目上の厚さを有する透明な非晶質コポリエステルフィルム。使用に先立って、これを窒素雰囲気下にて500ミリジュール/平方センチメートルでコロナ処理した。
PET 3	Dupont Teijin, Dupont Chemical Company, Wilmington DEから入手した、51μm(0.002インチ)の名目上の厚さを有するシリコーン剥離ライナー
テクスチャー化紙1	Sappi Warren Release Papers, Westbrook, MEから商品名CARBON FIBER ULTRACASTで市販されているテクスチャー化剥離ライナー
テクスチャー化紙2	Sappi Warren Release Papers, Westbrook, MEから商品名BALLISTIC ULTRACASTで市販されているテクスチャー化剥離ライナー
テクスチャー化紙3	Sappi Warren Release Papers, Westbrook, MEから商品名HONEYCOMB ULTRACASTで市販されているテクスチャー化剥離ライナー
テクスチャー化紙4	Sappi Warren Release Papers, Westbrook, MEから商品名SPIRO ULTRACASTで市販されているテクスチャー化剥離ライナー
テクスチャー化紙5	Sappi Warren Release Papers, Westbrook, MEからのULTRAMATTE ULTRACAST
1080 CF 1	3M Company, St. Paul, MNから商品名3M WRAP FILM 1080-CF201 ANTHRACITEで入手可能な、炭素繊維テクスチャー及び金属様の無煙炭色を有し、紙剥離ライナーで被覆された再配置可能なアクリル感圧接着剤を有する、キャストされた0.004インチ(90μm)厚のポリ(ビニルクロライド)グラフィックスフィルム
1080 CF 2	3M Company, St. Paul, MNから商品名3M WRAP FILM 1080-CF201 CARBON FIBER WHITEで入手可能な、炭素繊維テクスチャー及び白色を有し、紙剥離ライナーで被覆された再配置可能なアクリル感圧接着剤を有する、キャストされた0.004インチ(90μm)厚のポリ(ビニルクロライド)グラフィックスフィルム
BOPP 1	窒素雰囲気下にて500ミリジュール/平方センチメートルでコロナ処理された、0.0016インチ(41μm)2軸配向ポリプロピレンフィルム
XP 2617	Bayer Material Science, Leverkusen, Germanyから商品名DESMODUR XP 2617で入手可能な、12.5重量%のNCO含有量を有する、ヘキサメチレンジイソシアネート及びエーテルジオールをベースとする大部分が直鎖状のジイソシアネートプレポリマー
PS90	Dow Chemical Company, Midland, MIから商品名ROBOND PS90で入手可能な水系アクリル感圧接着剤
PETA	「PETA 408263」としてSigma-Aldrich, St. Louis, MOから市販されている、アクリレートモノマーであるペンタエリスリトールテトラアクリレート
Ebec 8301-R	「EBECRYL 8301-R」としてAllnex, Smyrna, GAから市販されている、アクリレートモノマーである脂肪族ウレタンヘキサアクリレート
PL 100	「PL100」としてEsstech, Inc., Essington, PAから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-メチルビニル)フェニル]プロパノン]及び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

10

20

30

40

【0161】

50

組成物の硬化

UVA硬化フィルム及び接着剤組成物はすべて、350～400nmの範囲のUVA最大値を有するUVA光源への曝露により硬化した。低出力検出ヘッド(EIT Incorporated (Sterling, VA) から入手可能)を備えたPOWERMAP放射計を使用して、総UVAエネルギーを決定した。その後、放射計のウェブ速度及びエネルギーを使用して、総UVAエネルギーを計算した。更に、放射計のウェブ速度を使用して、総曝露時間を計算した。

【0162】

ベースシロップ1～2の調製

ベースシロップ1は、以下のとおり、諸構成成分を下表1に示す量で混合することにより調製した。アクリルモノマー、架橋剤、紫外線吸収剤(UVA)及び光開始剤を1ガロン(3.79リットル)ガラスジャー内で混合し、高剪断電気モーターを用いて混合して均一な混合物を得た。次に、混合しながらB60Hを約3分間かけて添加した。これに続いて、均一な粘稠溶液が得られるまで更に高速混合を行った。次いで、これを9.9インチ(252mm)水銀柱の真空下で10分間脱気した。コーティングの直前にXP2617をシロップに添加した。

【0163】

ベースシロップ2は、表1に示す量を用いてベースシロップ1と同じ要領で調製した。

【表2】

表1 ベースシロップ配合(重量部)

ベースシロップ	EHA	IBOA	AA	HEA	CN965	XP2617	Irg 651	Irg 819	B60H	Tin 479	Tin 928
1	29.46	8.19	20.18	20.18	2.58	2.58	0.32		16.37	0.05	0.10
2	29.77	8.27	20.39	20.39	2.60	0	0	2.02	16.55	0	0

【0164】

着色シロップ1～3の調製

着色シロップは、所望の量のベースシロップ2を1クオート(0.95リットル)ガラスジャーに添加し、その後、表2に示すようなベースシロップの百分率(pph)で顔料を添加することによって調製した。着色シロップを、1.5インチのカウルズ(Cowles)ブレードを用いて5分間、毎分3,000回転(rpm)で混合した。

【表3】

表2 着色シロップの配合

シロップID	顔料	顔料添加量(pph)
黒色顔料シロップ1	黒色顔料1	6
赤色顔料シロップ1	赤色顔料1	5
青色顔料シロップ1	青色顔料1	10

【0165】

構造化PVCフィルム及びアクリル/PVB充填材料を含むフィルム

実施例1

黒色顔料シロップ1を、1080CF2の構造化表面(感圧接着剤層を有する面の反対側)にスキージコーティングし、PET1と密接に接触させた。総UVAエネルギーが1800ミリジュール/平方センチメートルとなるように、PET表面をUVAエネルギーに300秒間曝露することによって、シロップを硬化させた。PET1を除去して、一方の外面に感圧接着剤、中間に構造化PVC、構造化PVC上にアクリル/PVBフィルム層を配置した、可撓性フィルムを得た。アクリル/PVB層の外側の露出表面が平滑で光沢のある表面を有するように、アクリル/PVBによって構造化PVCフィルムの谷を充填した。同じ表面の白黒写真コピーを図9に示す。本実施例では、黒色構造体は灰色であった。

【0166】

実施例 2

赤色顔料シロップ 1 を、1080CF1 の構造化表面（感圧接着剤層を有する面の反対側）にスキージコーティングした。次いで、このコーティング物品に、ノッチバーコーターを用いて、0.002 インチ（51 μm）の厚さでベースシロップ 1 を更にオーバーコーティングし、PET1 と密接に接触させた。シロップを、実施例 1 に記載のように PET1 表面を UVA に曝露することによって硬化させた。PET1 を除去して、一方の外面に感圧接着剤、中間に構造化 PVC、構造化 PVC 上にアクリル/PVB フィルム層を配置した、可撓性フィルムを得た。アクリル/PVB 層の外側の露出表面が平滑で光沢のある表面を有するように、アクリル/PVB によって構造化 PVC フィルムの谷を充填した。同じ表面の白黒写真コピーを図 9 に示す。本実施例では、フィルムは 2 色の金属様の紫色であった。

10

【0167】

アクリル/PVB ベースフィルム層及び構造体を含むフィルム

実施例 3

黒色顔料シロップ 1 を、テクスチャー化紙 1 の表面上にスキージコーティングした。次いで、このコーティング物品に、ノッチバーコーターを用いて、0.004 インチ（102 μm）の厚さで青色顔料シロップ 1 を更にオーバーコーティングし、PET1 と密接に接触させた。シロップを、実施例 1 に記載のように PET1 表面を UVA エネルギーに曝露することによって硬化させた。PET1 ライナーを除去して、一方の面上に構造化表面、他方の面上に平滑な表面を有する、青色の可撓性アクリル/PVB フィルム物品を得た。

20

【0168】

ポリプロピレンバックング、アクリル/PVB ベースフィルム層及び構造体を含む、フィルム

ベースシロップ 3 ~ 4 の調製

ベースシロップ 3 ~ 5 は、表 3 に示す量を用いてベースシロップ 1 と同じ要領で調製した。

【表 4】

表 3 ベースシロップ配合 (重量部)

ベースシロップ	EHA	IBOA	AA	HEA	CN965:IBOA/1:1	Irg 819	B60H
3	29.4	13.4	12.2	12.2	17.1	1.00	14.7
4	30.8	14.1	12.9	12.9	18.0	0.99	10.4

30

【0169】

着色シロップの調製

着色シロップは、ベースシロップを 1 クォート（0.95 リットル）ガラスジャーに添加し、その後、表 4 に示すようなベースシロップの百分率（pph）で顔料を添加することによって調製した。着色シロップを、1.5 インチのカウルズブレードを用いて 5 分間、毎分 3,000 回転（rpm）で混合した。

【表 5】

表 4 着色シロップの配合

シロップID	ベースシロップ	顔料	顔料添加量 (pph)
黒色顔料シロップ2	3	黒色顔料2	3.0
白色顔料シロップ1	3	白色顔料	15
青色顔料シロップ2	3	青色顔料2	10
白色顔料シロップ2	5	白色顔料	10

40

【0170】

光沢剤シロップの調製

光沢剤シロップは、ベースシロップを 1 クォート（0.95 リットル）ガラスジャーに

50

添加し、その後、表5に示すようなベースシロップの百分率（pph）で顔料を添加することによって調製した。光沢剤シロップを、1.5インチのカウルズブレードを用いて5分間、毎分3,000回転（rpm）で混合した。

【表6】

表5 光沢剤シロップの配合

シロップID	ベースシロップ	光沢剤ID	光沢剤添加量(pph)
赤色光沢剤シロップ	4	赤色光沢剤	15

【0171】

実施例4

黒色顔料シロップ2を、2つのライナーを合わせた厚さよりも大きい、0.002インチ（51 μ m）のギャップ設定を有する、2ロールコーターを用いてテクスチャー化紙2とBOPP1との間にコーティングした。総UVAエネルギーが912ミリジュール/平方センチメートルとなるように、BOPP1表面をUVAエネルギーに228秒間曝露することによって、シロップを硬化させた。テクスチャー化紙2を除去し、硬化されたアクリル/PVBフィルムの構造化露出表面を有する、2層の着色物品を得た。次いで、PS90を、ノッチバーコーターを用いて、0.002インチ（51 μ m）の厚さで露出BOPP1表面上にコーティングし、70で15分間乾燥させた。一方の外面上に感圧接着剤、中間にBOPP1パッキング、他方の外面上に構造化アクリル/PVBフィルム層を有する、黒色の可撓性フィルムを得た。

【0172】

アクリル/PVBベースフィルム層及び構造体を含むフィルム

実施例5

白色顔料シロップ1を、ノッチバーコーターを用いて、0.002インチ（51 μ m）の厚さでPET2上にコーティングし、青色顔料シロップ2をテクスチャー化紙3にスキージコーティングした。2つのコーティングライナーを、未コーティングライナーを合わせた厚さよりも大きい、0.002インチ（51 μ m）のギャップ設定を用いて、2ロールコーティングステーションを用いて密接に接触させた。総UVAエネルギーが1368ミリジュール/平方センチメートルとなるように、PET2表面をUVAエネルギーに288秒間曝露することによって、シロップを硬化させた。テクスチャー化紙3を除去して、PET2ライナー上に配置された白色ベースフィルム層を有する、2色（白色及び青色）の可撓性構造化アクリル/PVBフィルム物品を得た。同じ表面の白黒写真コピーを図8に示す。

【0173】

ポリプロピレンパッキング、アクリル/PVBベースフィルム層及び構造体を含む、フィルム

実施例6

白色顔料シロップ2を、テクスチャー化紙4の表面にスキージコーティングした。コーティング組成物を、窒素不活性化環境において、合計60ミリジュール/平方センチメートルのUVAエネルギーに曝露することによって部分的に硬化させた。照射後、部分的に硬化されたシロップ表面に、BOPP1及びコーティングテクスチャー化紙4を合わせた厚さよりも大きい、0.002インチ（51 μ m）のギャップ設定を有する、2ロールコーティングステーションを用いて、赤色光沢剤シロップをコーティングし、BOPP1で被覆した。次に、BOPP1表面を合計1368ミリジュール/平方センチメートルのUVAエネルギーに曝露することによって、シロップを硬化させた。次いで、PS90を、0.002インチ（51 μ m）の厚さで、ノッチバーコーターを用いて露出BOPP1表面にコーティングし、70で15分間乾燥させた。BOPP1パッキング上に配置された構造化アクリル/PVB2色（赤色及び白色）表面を含み、パッキングの反対側の面が接着剤層を有する、可撓性フィルムを製造した。同じ表面の白黒写真コピーを図6に示す。

。

10

20

30

40

50

【0174】

実施例7 - マットフィルム

接着剤シロップ1

接着剤シロップ1は、325.5gのEHA、24.5gのAA、14.0gのDPA及び0.14gのIrg651を1クォート(0.95リットル)のジャーに充填し、光開始剤が溶解して均一な混合物が得られるまで攪拌することによって調製した。ジャーの蓋にある開口部から挿入した管を通して、窒素ガスを導入することによって、混合物を脱気し、少なくとも5分間激しくバブリングした。攪拌しながら、混合物を、コーティングに適していると思われる粘度を有するプレ接着剤シロップが形成されるまで、UVA光に曝露した。UV曝露後、空気をジャー内に導入した。予備重合の後、0.16pphのIrgacure651及び2.5pphのWacker H15 FSを3000rpmで3分間剪断混合し、一晚ロールで転がすことによってシロップに混合した。

10

【0175】

ベースシロップ7を、テクスチャー化紙5(Sappi Warren Release Papers(Westbrook, ME)から商品名ULTRAMATTE ULTRACASTで市販されているテクスチャー化剥離ライナー)上にノッチバーコーターを用いて0.003インチ(76µm)の厚さでコーティングした。シロップを、窒素不活性化環境において、合計90ミリジュール/平方センチメートルのUVAエネルギーに曝露することによって部分的に硬化させた。照射後、非構造化アクリル/PVBフィルム表面に、ノッチバーコーターを用いて0.002インチ(51µm)の厚さで、接着剤シロップ1をコーティングし、窒素不活性化環境において合計958ミリジュール/平方センチメートルのUVAエネルギーに曝露した。一方の面上にPSA、反対側の面上にマット構造化アクリル/PVBフィルムを有する、マット構造化フィルムを得た。

20

【0176】

(LAB)実施例6の構造化表面に、Escocat P-20液体(Mayzo Inc(Suwanee, GA))を、布地アプリケータを用いて薄い層で適用した。試料を、乾燥を完了するために70のオープンに2分間入れた。

実施例8 - 構造化アクリル層を有するアクリル/PVBバックング

【表7】

組成物A

EHA	IBOA	CN965	HDDA	Irg 819
20.65%	23.60%	14.75%	40.00%	1.00%

30

【表8】

組成物B

EHA	IBOA	CN965	HDDA	Irg 819
34.65%	39.60%	24.75%	0.00%	1.00%

【0177】

組成物A及びBを、テクスチャー化紙2上にノッチバーコーターを用いて0.0005インチ(12.7µm)の厚さでコーティングした。コーティング組成物は前述のようにUV-Aに曝露したが、ただし、総エネルギーは1028ミリジュール/平方センチメートルであり、組成物の露出表面は窒素不活性化環境にあった。照射後、非構造化アクリル/PVBフィルム表面を、ノッチバーコーターを用いて0.002インチ(51µm)の厚さで、ベースシロップ2でコーティングし、前述のようにUV-Aエネルギーに曝露したが、ただし、総エネルギーは1542ミリジュール/平方センチメートルであった。一方の面上にアクリル/PVBフィルム、反対側の面上にPVBを含まない構造化アクリルフィルムを有する、構造化フィルムを得た。

40

【0178】

50

実施例 9 アクリル/PVBベースフィルム層及び構造体を含むステム (stem) フィルム

全厚約 381 μm のポリプロピレンステムフィルムは成形プロセスにより製造された。ステムフィルムは、270 μm の高さ、100 μm の底面半径、及び 85 μm の頂面半径を有し、略平坦な頂部を有する、円錐ポストのアレイを含んでいた。

【0179】

ベースシロップ 6 を、0.020 インチ (508 μm) の全ギャップ設定のノッチバークォーターを用いてステムフィルム 1 と PET 1 との間にコーティングした。総エネルギーが 675 ミリジュール/平方センチメートルとなるように、窒素不活性化環境において UVA エネルギーに 30 秒間曝露することによってシロップを硬化させた。ステムフィルム 1 及び PET 1 を除去すると、内部にウェルを有するアクリル/PVB フィルムが得られた。各ウェルは、約 270 μm の深さ及び約 7.27 ナノリットルの容積を有していた。

10

【0180】

実施例 10 アクリル構造体を含むアクリル/PVB フィルム

アクリル/PVB フィルムを以下の組成から調製した。

【表 9】

EHA	IBOA	AA	HEA	CN965	B60H	Irg 651
23.39	20.44	11.41	11.41	7.96	19.25	0.5

【0181】

ハードコート組成物はまた、以下の構成成分から、以下の表に示す量で調製した。

20

【表 10】

Ebec 8301-R	HDDA	PETA	PL 100
49.5	24.75	24.75	1

【0182】

アクリル/PVB フィルムを調製するために、構成成分を MAX 20 WHITE SPEED MIXER (Fleck Tek, Inc. (Landrum, SC) から入手可能) を利用して組み合わせ、3500 RPM で 2 分間混合した。この混合物を -20 インチの水銀柱 (-6.8 kPa) で 5 分間脱気した。

30

【0183】

この混合物を、未処理の PET ライナー間に 2.0 ミルの厚さでコーティングし、UVA 光に曝露した。低強度検出ヘッド (EIT Inc. (Sterling, VA) から入手可能) を備えた Powermap (登録商標) 放射計を使用して、総エネルギーを計測すると、本実施例については 1824 mJ/cm^2 であった。

【0184】

ハードコート構造体は、FLEXI-PROOFER フレキシ印刷ユニット (Weller Patents Development (Putney, London England)) を使用して、ハードコート組成物を上述のアクリル/PVB 硬化フィルム上に印刷することによって、調製した。SGS International からの Cyrel (登録商標) DPR フォトポリマー印刷板を用いて、ハードコート組成物を適用した。スタンプ上の特徴は、別個のパターン化材料の領域を提供するように設計された。スタンプは、120 ミクロンのピッチ及び 1~2 ミクロンの高さで、(60 ミクロン x 60 ミクロンの) 正方形の特徴を有していた。印刷した後、試料を、Dパルプを備えた LIGHTHAMMER 6 UV 硬化システム (Heraeus Noblelight Fusion UV Inc. (Gaithersburg, Maryland)) において硬化させた。硬化は、出力 100% 及び 25 ft/分 (7.6 m/分)、1 パスで行われた。

40

【0185】

代表的なフィルムである、ハードコート構造のない実施例 10 のアクリル/PVB フィルムの、形態、透過率、ヘイズ及び透明度を、以下に記載の試験方法を用いて評価した。

50

試験結果は以下のとおりである。

【表 1 1】

実施例	透過率	ヘイズ	透明度	TEM分析による形態
10	94.6	8.2	90.4	単一の相

【 0 1 8 6 】

透過率、ヘイズ及び透明度は、BYK Haze-guard plus、CAT # 4725を用いて測定した。

【 0 1 8 7 】

透過型電子顕微鏡 (TEM) による形態特性評価

10

試料形態の分析的特徴評価を透過型電子顕微鏡 (TEM) によって実施した。すべてのフィルム試料の断面を画像化した。

【 0 1 8 8 】

試料の調製

フィルム試料は、以下のように室温での極薄切片法を用いて調製した。1) メス刃を用いて、フィルム試料からおよそ 1/4 インチ × 1/2 インチの切片を切り出した。これらの切片を Scotchcast # 5 電気用樹脂に埋め込んだ。埋め込まれた試料を室温で一晩硬化させた。2) ダイヤモンドナイフを用いて、極薄切片法 (Leica FC7) により、埋め込まれたフィルムの薄い切片 (断面) を切り出した。切片の厚さは、試料に応じて 110 nm から 150 nm まで変更した。切断速度は 0.15 mm/秒であった。3) 薄い切片を蒸留/脱イオン水の上に浮かべ、次いで標準的な TEM 試料グリッド (直径 3 mm、150 メッシュの銅グリッド上に支持されたカーボン/フォルムパールフィルム) 上に集めた。

20

【 0 1 8 9 】

画像化

準備した薄い切片を TEM (FEI Osiris、200 kV 電界放射 TEM) により画像化した。倍率範囲は 450 × ~ 20,000 × (装置倍率) であった。様々な画像化様式を用いて、形態を特徴評価した。それらを以下で簡単に記載する。

【 0 1 9 0 】

TEM: 従来の透過型電子顕微鏡法は、電子線が極薄の試料 (この場合は 110 ~ 150 nm) を透過し、透過するとき試料と相互作用する顕微鏡技術である。画像は、電子/試料の相互作用の結果として形成される。ここで使用される低倍率では、TEM 画像コントラストは、主に、材料の厚さ、構造及び組成の変化に起因する。

30

【 0 1 9 1 】

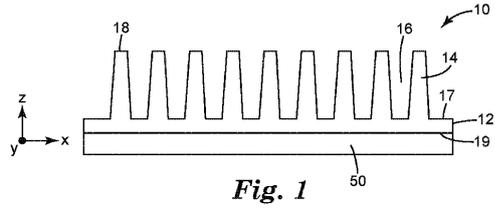
STEM: 走査透過型電子顕微鏡法。TEMでのイメージングの代替様式。この場合、電子線は、SEM画像とほぼ同じ方法でラスタ化されるが、プローブサイズはかなり小さい。この画像化様式のプローブサイズは 0.5 nm ~ 5 nm の範囲である。

【 0 1 9 2 】

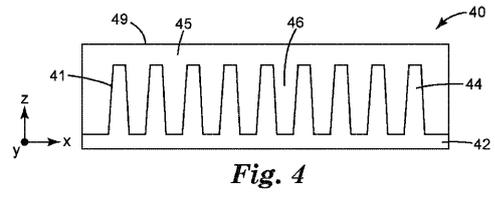
HADF: 高角度散乱暗視野イメージング様式。HADF画像は、円環状暗視野検出器を用いて、散乱 (透過に対する) 電子を収集することによって形成される。画像を形成する、高角度のコヒーレントな散乱電子は、平均原子数の変化に対して非常に敏感であるため、これらの画像のコントラストは組成に敏感である。HADF画像化様式は Z コントラスト画像化としても知られている。

40

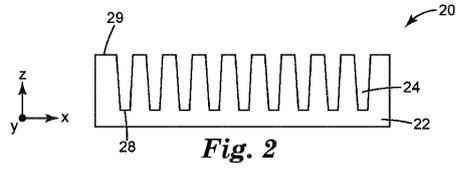
【 図 1 】



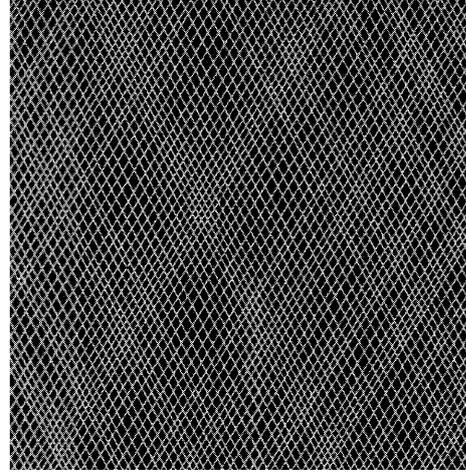
【 図 4 】



【 図 2 】



【 図 5 】



【 図 3 】

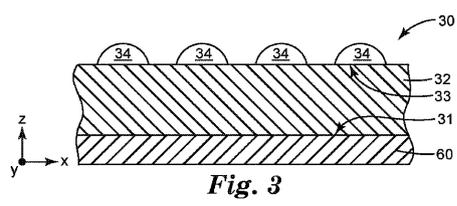


Fig. 5

【 図 6 】

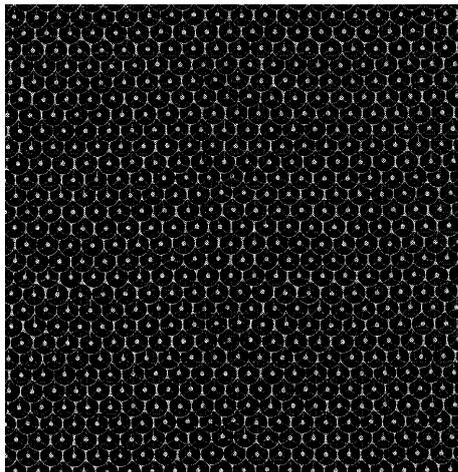


Fig. 6

【 図 7 】

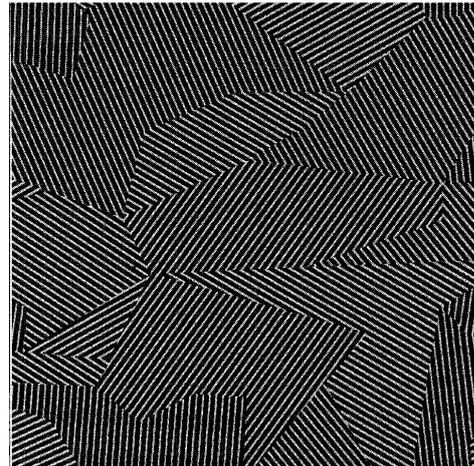


Fig. 7

【 8 】

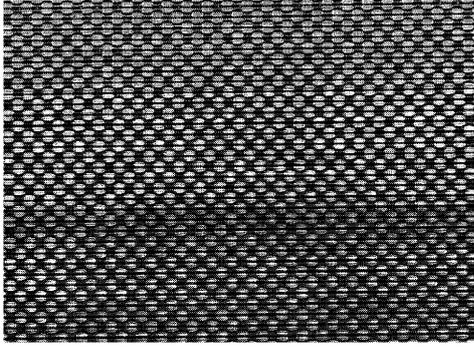


Fig. 8

【 9 】

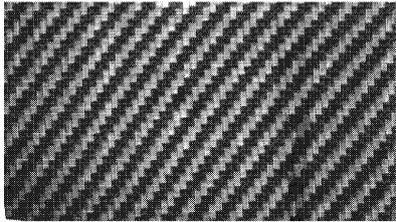


Fig. 9

【 1 0 】

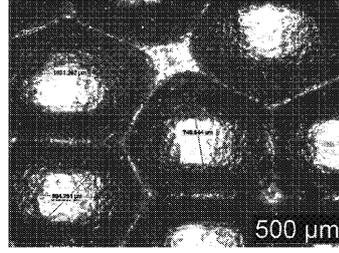


Fig. 10

【 1 1 】

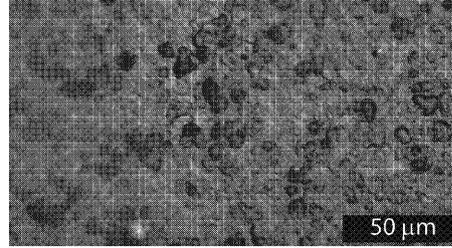


Fig. 11

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
C O 8 L 33/06
- (72)発明者 ジャノスキ, ジョナサン, イー.
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 トーマス, カーラ, エス.
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 シュルツ, アンソニー, エフ.
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 ホワイティング, ティエン, ワイ., エイチ.
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 レヴァンドフスキ, ケヴィン, エム.
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 ファンスラー, ドウエイン, ディー.
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 リヨン, キース, アール.
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 ウィーケル, アーリーン, エル.
アメリカ合衆国, ペンシルベニア州, マンスフィールド, スカイライン ドライブ 5 1
- (72)発明者 ブルーティネル, エバン, ディー.
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 コービー, マイケル, ダブリュー.
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 コービー, テイラー, 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
- (72)発明者 スティールマン, ロナルド, エス.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, ウッドベリー, カレン ドライブ 6 0 4 0
- (72)発明者 ショッキー, エリック, ディー.
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 フランク, ジョン, ダブリュー.
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

審査官 増田 亮子

- (56)参考文献 特開平03-258544(JP,A)
特開2006-150965(JP,A)

国際公開第2013/035839(WO, A1)
特開2016-94534(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B	1/00 - 43/00
C08J	5/18
C08L	29/14
C08L	33/06