

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6725425号
(P6725425)

(45) 発行日 令和2年7月15日(2020.7.15)

(24) 登録日 令和2年6月29日(2020.6.29)

(51) Int.Cl.

F 1

B32B 5/16 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)B32B 5/16
B32B 27/30

D

請求項の数 2 (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願2016-559537 (P2016-559537)
 (86) (22) 出願日 平成27年4月1日 (2015.4.1)
 (65) 公表番号 特表2017-512683 (P2017-512683A)
 (43) 公表日 平成29年5月25日 (2017.5.25)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2015/023758
 (87) 國際公開番号 WO2015/153701
 (87) 國際公開日 平成27年10月8日 (2015.10.8)
 審査請求日 平成30年3月6日 (2018.3.6)
 (31) 優先権主張番号 61/974, 214
 (32) 優先日 平成26年4月2日 (2014.4.2)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 62/095, 333
 (32) 優先日 平成26年12月22日 (2014.12.22)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
米国 (US)

(73) 特許権者 505005049
スリーエム イノベイティブ プロパティ
ズ カンパニー
アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
-3427, セントポール, ポストオ
フィス ボックス 33427, スリーエ
ム センター
(74) 代理人 100099759
弁理士 青木 篤
(74) 代理人 100077517
弁理士 石田 敏
(74) 代理人 100087413
弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人 100146466
弁理士 高橋 正俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐摩耗性ミクロスフィア物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) ポリマー層及び前記ポリマー層の第1の主表面に沿って設けられる第1の層を含む積層体と、

(b) 前記ポリマー層の前記第1の主表面に沿って設けられる表面とは反対側にある前記第1の層の主表面に部分的に埋め込まれ、かつ付着している複数のミクロスフィアと、
を含む、ミクロスフィア物品であって、

前記第1の層が熱可塑性フルオロオレフィンポリマーである、物品。

【請求項 2】

前記積層体の厚さが、50マイクロメートル超である、請求項1に記載の物品。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、改善された耐摩耗性を有するミクロスフィア物品に関する。

【背景技術】

【0002】

装飾的保護表面には多数の消費者用途がある。家電製品、自動車の内装及び塗料、ノートパソコン及び携帯用デバイス等の消費者用電子デバイス、並びに衣服及び履物等の衣料は、全て、材料のライフサイクル全体を通して良好な審美的外観及び美観を保持しつつ、引っ搔き傷、摩滅、及び摩耗に対して顕著な保護をもたらす、消費者が好む材料の例であ

る。広い温度範囲で用いたときに亀裂及び／又は他の欠陥のない高品質形状適合表面は、その審美的魅力のため、多くの消費者の関心の的である。

【0003】

ガラスピースで構成される耐久性のある装飾的積層体及びフィルムは、広く知られている。これら低光沢構造体は、典型的に、構造体に高い耐久性及び装飾的特性を付与する露出したガラスピース表面からなる。このような構造体の低摩擦特性についても開示されている。例えば、米国特許第4849265号(Ueda)には、露出しているか又は薄いポリマーコーティングで表面コーティングされている硬いミクロスフィア(ガラス又はプラスチック)を含有する装飾的耐摩耗性積層体が開示されている。別の例は、米国特許第5620775号(Laperre)であり、これには、ガラスを用いて露出しているガラスピース表面を有することによって作製される、耐久性の低摩擦係数ポリマーフィルムが開示されている。別の例は、米国特許第8420217号(Johnson)であり、これには、コア層の各側に弹性熱硬化性コア層及び熱可塑性接着層を含む弹性接着フィルムであって、熱硬化性コア層が、(i)多官能性イソシアネートと(ii)(a)ポリエステルジオール、(b)架橋剤、及び(c)ハードセグメントを含むポリオールの組み合わせとの反応生成物として形成されるポリウレタンである弹性接着フィルムが開示されている。10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

低い摩擦係数を有し、また、目に見える欠陥を有しない耐摩耗性ミクロスフィア物品が必要とされている。具体的には、硬質材料(例えば、3M WETORDRY P320 GRI T紙やすり、3M Company (St. Paul, MN) から入手可能)からの損傷でさえも最小化する耐摩耗性ミクロスフィア物品、ひいては、それに由来する物品の寿命及び美観の延長が必要とされている。20

【課題を解決するための手段】

【0005】

本開示は、低い摩擦係数を有し、また、目に見える欠陥を有しない耐摩耗性ミクロスフィア物品を提供する。また、本開示は、硬質材料(例えば、3M WETORDRY P320 GRI T紙やすり)からの損傷でさえも最小化する耐摩耗性ミクロスフィア物品を提供し、ひいては、それに由来する物品の寿命及び美観を延長する。1つの態様では、本開示は、以下の実施形態を提供する：30

1つの態様では、本開示は、ポリマー層及びポリマー層の第1の主表面に沿って設けられる第1の層を含む柔軟物品と、ポリマー層の第1の主表面に沿って設けられる表面とは反対側にある第1の層の主表面に部分的に埋め込まれ、かつ付着している複数のミクロスフィアとを含み、0.5 MPa以下の圧縮弾性率を有する物品を提供する。幾つかの実施形態では、第1の層は、物品のb^{*}の変化によって測定される高温及び高湿度におけるイエローマスターに対する耐汚染性が70未満になるように選択される。幾つかの実施形態では、柔軟物品の厚さは、50マイクロメートル超である。

【0006】

幾つかの実施形態では、第1の層は、直鎖状樹脂及び低い架橋密度を有する樹脂のうちの少なくとも1つから選択される。幾つかの実施形態では、直鎖状樹脂は、以下の直鎖状材料のうちの少なくとも1つから選択される：ポリウレタン、ポリウレア、ポリウレタンウレア、ポリポリエステル、ポリカーボネート、ABS、ポリオレフィン、アクリル及びメタクリル酸エステルポリマー及びコポリマー、ポリ塩化ビニルポリマー及びコポリマー、ポリ酢酸ビニルポリマー及びコポリマー、ポリアミドポリマー及びコポリマー、フッ素含有ポリマー及びコポリマー、シリコーン、シリコーン含有コポリマー、熱可塑性エラストマー、例えば、ネオプレン、アクリロニトリルブタジエンコポリマー、並びにこれらの組み合わせ。幾つかの実施形態では、物品は、26%超の破損点伸び率を有する。

【0007】

10

20

30

40

50

幾つかの実施形態では、複数のミクロスフィアは、ガラス、ポリマー、ガラスセラミックス、セラミックス、金属、及びこれらの組み合わせのうちの少なくとも1つから選択される。

【0008】

幾つかの実施形態では、物品は、柔軟物品の第2の主表面に沿って設けられる第2の層を更に含む。幾つかの実施形態では、第2の層は、可撓性材料を含む。幾つかの実施形態では、物品は、有機溶媒に対する耐性を有する。幾つかの実施形態では、物品は、0.3以下の摩擦係数を示す。幾つかの実施形態では、物品は、高温で基材に熱接着される。

【0009】

幾つかの実施形態では、ポリマー層は、複数のソフトセグメント及び複数のハードセグメントを含む脂肪族ポリウレタンポリマーを含み、ソフトセグメントは、ポリ(アルコキシ)ポリオール、ポリカーボネートポリオール、又はこれらの組み合わせを含み、ソフトセグメントは、架橋剤を本質的に含まない。幾つかの実施形態では、ソフトセグメントは、10,000g/mol未満の数平均分子量を有し、ハードセグメントは、600g/mol未満の分子量を有するジオールに由来する。幾つかの実施形態では、ソフトセグメントは、少なくとも500g/molの数平均分子量を有する。幾つかの実施形態では、ソフトセグメントは、500g/mol~6,000g/molの数平均分子量を有する。幾つかの実施形態では、ソフトセグメントは、500g/mol~3,000g/molの数平均分子量を有する。幾つかの実施形態では、柔軟物品は、50~600マイクロメートルの厚さを有し、約30~200マイクロメートルの平均直径を有するミクロスフィアを含む。幾つかの実施形態では、脂肪族ポリウレタンポリマーは、50重量パーセント未満のハードセグメントと、15~90重量パーセントのソフトセグメントとを含有する。幾つかの実施形態では、脂肪族ポリウレタンポリマー中のハード及びソフトセグメントの合計量は、ポリマーの少なくとも90重量パーセントである。

【0010】

幾つかの実施形態では、物品は、第1の層とポリマー層との間に設けられる少なくとも1層の更なる層を更に含む。幾つかの実施形態では、物品は、ポリウレタン層とポリマー層との間に設けられる第2の更なる層を更に含む。幾つかの実施形態では、物品は、耐摩耗性試験に従って、85°の角度における光沢変化が1.0以下である。

【0011】

別の態様では、本開示は、ポリマー層を含む柔軟物品と、柔軟物品の主表面に部分的に埋め込まれ、かつ付着している複数のミクロスフィアとを含む物品であって、0.5MPa以下の圧縮弾性率を有し、更に、装飾物品である物品を提供する。幾つかの実施形態では、柔軟物品は、ポリマー層と複数のミクロスフィアとの間に設けられる第1の層を更に含む。幾つかの実施形態では、第1の層は、物品のb*の変化によって測定される高温及び高湿度におけるイエローマスターに対する耐汚染性が70未満になるように選択される。幾つかの実施形態では、柔軟物品の厚さは、50マイクロメートル超である。

【0012】

幾つかの実施形態では、第1の層は、直鎖状樹脂及び低い架橋密度を有する樹脂のうちの少なくとも1つから選択される。幾つかの実施形態では、直鎖状樹脂は、以下の直鎖状材料のうちの少なくとも1つから選択される：ポリウレタン、ポリウレア、ポリウレタンウレア、ポリポリエステル、ポリカーボネート、ABS、ポリオレフィン、アクリル及びメタクリル酸エステルポリマー及びコポリマー、ポリ塩化ビニルポリマー及びコポリマー、ポリ酢酸ビニルポリマー及びコポリマー、ポリアミドポリマー及びコポリマー、フッ素含有ポリマー及びコポリマー、シリコーン、シリコーン含有コポリマー、熱可塑性エラストマー、例えば、ネオプレン、アクリロニトリルブタジエンコポリマー、並びにこれらの組み合わせ。幾つかの実施形態では、物品は、26%超の破損点伸び率を有する。幾つかの実施形態では、複数のミクロスフィアは、ガラス、ポリマー、ガラスセラミックス、セラミックス、金属、及びこれらの組み合わせのうちの少なくとも1つから選択される。

【0013】

10

20

30

40

50

幾つかの実施形態では、物品は、柔軟物品の第2の主表面に沿って設けられる第2の層を更に含む。幾つかの実施形態では、第2の層は、可撓性材料を含む。幾つかの実施形態では、物品は、有機溶媒に対する耐性を有する。幾つかの実施形態では、物品は、0.3以下の摩擦係数を示す。幾つかの実施形態では、物品は、高温で基材に熱接着される。

【0014】

幾つかの実施形態では、ポリマー層は、複数のソフトセグメント及び複数のハードセグメントを含む脂肪族ポリウレタンポリマーを含み、ソフトセグメントは、ポリ(アルコキシ)ポリオール、ポリカーボネートポリオール、又はこれらの組み合わせを含み、ソフトセグメントは、架橋剤を本質的に含まない。幾つかの実施形態では、ソフトセグメントは、10,000g/mol未満の数平均分子量を有し、ハードセグメントは、600g/mol未満の分子量を有するジオールに由来する。幾つかの実施形態では、ソフトセグメントは、少なくとも500g/molの数平均分子量を有する。幾つかの実施形態では、ソフトセグメントは、500g/mol~6,000g/molの数平均分子量を有する。幾つかの実施形態では、ソフトセグメントは、500g/mol~3,000g/molの数平均分子量を有する。幾つかの実施形態では、ポリマー層は、50~600マイクロメートルの厚さを有し、約30~200マイクロメートルの平均直径を有するミクロスフィアを含む。幾つかの実施形態では、ポリウレタンポリマーは、50重量パーセント未満のハードセグメントと、15~90重量パーセントのソフトセグメントとを含有する。幾つかの実施形態では、ポリウレタンポリマー中のハード及びソフトセグメントの合計量は、ポリマーの少なくとも90重量パーセントである。幾つかの実施形態では、物品は、耐摩耗性試験に従って、85°の角度における光沢変化が1.00以下である。10
20

【0015】

本開示の上記概要は、本発明の各実施形態を説明することを意図しない。本発明の1つ以上の実施形態の詳細については、以下の明細書にも記載する。本発明の他の特徴、目的、及び利点は、明細書及び特許請求の範囲から明らかになる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

以下の本開示の様々な実施形態の詳細な説明を添付図面と併せて考慮することで、本開示をより完全に理解することができる。

【図1】本明細書に開示する物品の実施形態の正面断面図である。30

【図2】本明細書に開示する物品の実施形態の正面断面図である。

【図3】先行技術の物品のSEM顕微鏡写真である。

【図4】本開示に係る物品のSEM顕微鏡写真である。

【0017】

縮尺通り描写されない場合がある、上で識別された図面は、本開示の様々な実施形態を説明するが、詳細な説明で言及されるように、他の実施形態も検討される。いかなる場合でも、本開示は、例示的実施形態の表示によって、ここに開示される発明を説明するものであって、限定を表すものではない。当然のことながら、当業者であれば、本開示の範囲及び趣旨に含まれる他の多くの変更及び実施形態を考案することができるということが理解されるべきである。40

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明のいづれかの実施形態が詳細に説明される前に、本発明は、以下の記述で説明される構成の詳細及び構成要素の配置の用途に限定されないことが理解されるべきである。本発明は、他の実施形態が可能であり、様々な方法で実施又は実行することができる。また、本明細書で使用される専門語句及び専門用語は説明を目的としたものであり、発明を限定するものとして見なされるべきではない点が理解されるべきである。「含む(including)」、「含む(comprising)」、又は「有する(having)」、及びこれらの変形は、その後に列記される要素及びそれらの等価物、並びに更なる要素を包含することを意図する。本明細書に引用される任意の数値範囲には、低位の値から高位の値までの全ての値を50

含む。例えば、濃度範囲が 1 % ~ 5 0 % と記載されている場合、 2 % ~ 4 0 % 、 1 0 % ~ 3 0 % 又は 1 % ~ 3 % 等の値が明示的に列挙されることが意図される。これらは、具体的に意図されているものの例に過ぎず、列挙された最も低位の値と最も高位の値との間並びにこれらを含む、全ての可能性のある数値の組み合わせが、本明細書において明確に記載されていると考えられる。

【 0 0 1 9 】

本明細書で使用するとき、用語「装飾物品」は、再帰反射係数が 1 . 0 キャンデラ / ルクス / 平方メートル以下である物品を意味する。幾つかの好ましい実施形態では、本明細書に開示する物品は、再帰反射係数が 0 . 5 キャンデラ / ルクス / 平方メートル以下である。幾つかのより好ましい実施形態では、本明細書に開示する物品は、再帰反射係数が 0 . 1 キャンデラ / ルクス / 平方メートル以下である。10

【 0 0 2 0 】

幾つかの実施形態では、本開示は、ポリマー層及びポリマー層の第 1 の主表面に沿って設けられる第 1 の層を含む柔軟物品と、ポリマー層の第 1 の主表面に沿って設けられる表面とは反対側の第 1 の層の主表面に部分的に埋め込まれ、かつ付着している複数のミクロスフィアとを含む物品であって、 0 . 5 M P a 以下の圧縮弾性率を有する物品を提供する。幾つかの実施形態では、本開示は、ポリマー層を含む柔軟物品と、柔軟物品の主表面に部分的に埋め込まれ、かつ付着している複数のミクロスフィアとを含む物品であって、 0 . 5 M P a 以下の圧縮弾性率を有し、更に、装飾物品である物品を提供する。幾つかの実施形態では、柔軟物品の厚さは、 5 0 マイクロメートル超である。20

【 0 0 2 1 】

幾つかの実施形態では、物品は、熱成形可能であるか又は伸縮可能であることが好ましい。物品が熱成形可能であるか又は伸縮可能であるためには、例えば、柔軟物品等の物品中の材料が、特定の特性を有していないなければならない。伸縮性を求めるための例示的な試験方法は、 A S T M D 8 8 2 - 1 0 に従って実施される引張試験に含まれる。幾つかの実施形態では、物品は、例えば、不均一性（気泡、ダークスポット、ライトスポット等）等の目に見える欠陥を有しないことが好ましい。

【 0 0 2 2 】

物品が成形可能であるための他の基準は、物品が、破損、亀裂、又は他の欠陥を生じることなく、成形又は延伸中に生じる伸長に耐え得ることである。これは、溶融流動する温度を有する材料を使用し、その温度近傍で成形することによって実現することができる。場合によっては、流動しない架橋材料を用いてもよいが、このような材料は伸長中に亀裂が生じやすい。この亀裂を避けるためには、ゴム状プラトー領域における低い貯蔵弾性率によって示すことができるよう、架橋密度を低く保たなければならない。予測される架橋度は、材料の成分に基づいて計算することができる架橋 1 つ当たりの平均分子量の逆数として近似することもできる。更に、幾つかの実施形態では、温度が架橋材料のガラス転移温度よりも高い温度に上昇するにつれて、架橋材料の伸長能力が低下しはじめることから、比較的低い温度で成形を行うことができる。例えば、幾つかの実施形態では、物品は、 2 6 % 超の破損点伸び率を有する。30

【 0 0 2 3 】

転写キャリア

本開示の転写コーティング法を用いて、それから本明細書に開示する物品を形成することができるミクロスフィア転写物品を形成することができる。物品は、驚くほど改善された美観を有する。

【 0 0 2 4 】

本明細書に開示する転写キャリアは、支持層とそれに接着される熱可塑性剥離層とを含む。転写キャリアの熱可塑性剥離層は、複数の透明ミクロスフィアを一時的に部分的に埋め込む。転写キャリアは、複数の透明ミクロスフィアに対する及び複数の透明ミクロスフィアの反対側が少なくとも部分的に埋め込まれている柔軟物品に対する接着力が低いので、転写キャリアを取り外して複数の透明ミクロスフィアの表面を露出させることができる50

。

【0025】

支持層

支持層は、「寸法安定性」でなければならない。言い換えれば、転写物品の調製中に収縮したり、膨張したり、相変化したりしてはならない。有用な支持層は、例えば、熱可塑性、非熱可塑性、又は熱硬化性であってよい。当業者は、本明細書に開示する転写物品に有用な支持層を選択することができる。支持層が熱可塑性層である場合、転写キャリアの熱可塑性剥離層の融点よりも高い融点を有することが好ましい。転写キャリアを形成するのに有用な支持層としては、例えば、ビーズコーティング、接着剤コーティング、乾燥、印刷等の加工作業を受けることができるように良好な温度安定性及び引張強度を示す、紙及びポリマーフィルム（例えば、二軸延伸ポリエチレンテレフタレート（P E T）、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン等）のうちの少なくとも1つ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。10

【0026】

熱可塑性剥離層

転写キャリアを形成するのに有用な熱可塑性剥離層としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、有機ワックス、これらのブレンドのうちの少なくとも1つ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。低～中密度（約0.910～0.940 g / c c の密度）のポリエチレンが好ましいが、その理由は、転写物品の調製に含まれ得る後続のコーティング及び乾燥作業に適応するのに十分に高い融点を有し、また、複数の透明ミクロスフィアに加えて柔軟物品で使用することができる様々な材料から剥離するためである。20

【0027】

熱可塑性剥離層の厚さは、コーティングされるミクロスフィアの直径分布に従って選択される。柔軟物品の埋め込みは、転写キャリアの埋め込みのほぼ鏡像になる。例えば、直径の約30%まで転写キャリアの剥離に埋め込まれているミクロスフィアは、典型的に、直径の約70%まで柔軟物品に埋め込まれている。複数のミクロスフィアの滑りやすさ及び充填密度を最大にするには、所与の集団中のより小さなミクロスフィア及びより大きなミクロスフィアの上面が、転写キャリアを除去した後に概ね同一の高さとなるように埋め込みプロセスを制御することが望ましい。30

【0028】

複数のミクロスフィアを剥離層に部分的に埋め込むために、剥離層は、好ましくは、粘着状態でなければならない（本質的に粘着性であるか又は加熱による）。複数のミクロスフィアは、例えば、工程（1）～（3）のうちの1つによって転写キャリアの熱可塑性剥離層に複数のミクロスフィアをコーティングすることによって部分的に埋め込まれ得る：（1）ミクロスフィアでコーティングされた転写キャリアを加熱する、（2）ミクロスフィアでコーティングされた転写キャリアに（例えば、ローラを用いて）圧力を印加する、又は（3）ミクロスフィアでコーティングされた転写キャリアを加熱し、圧力を印加する。40

【0029】

所与の熱可塑性剥離層について、ミクロスフィアの埋め込みプロセスは、主として温度、加熱時間、及び熱可塑性剥離層の厚さによって制御される。熱可塑性剥離層が融解すると、任意の所与の集団内のより小さなミクロスフィアは、表面湿潤力に起因して、より大きなミクロスフィアよりも速い速度で、より深く埋め込まれる。ミクロスフィアは寸法安定性の支持層で止まるまで沈むので、熱可塑性剥離層と支持層との界面が埋め込み接着面になる。この理由から、この界面が比較的平坦であることが好ましい。

【0030】

転写キャリアを除去するときにより小さな直径のミクロスフィアが柔軟物品から引き離されないように、ミクロスフィアの大部分が封入されないように熱可塑性剥離層の厚さを選択しなければならない。他方、後続の加工作業（例えば、柔軟物品によるコーティング50

等)中に複数のミクロスフィア中のより大きなミクロスフィアが失われないようにするために、熱可塑性剥離層は、ミクロスフィアが十分に埋め込まれるのに十分に厚くなければならない。

【0031】

ミクロスフィア

本開示において有用なミクロスフィアは、ガラス、ポリマー、ガラスセラミックス、セラミックス、金属、及びこれらの組み合わせ等の様々な材料で作製することができる。幾つかの実施形態では、ミクロスフィアは、ガラスピーブである。ガラスピーブは、概して球形状である。ガラスピーブは、典型的には、典型的に板ガラス及び/又はガラス製品等のリサイクル源由来の通常のソーダ石灰ガラス又はホウケイ酸ガラスを粉碎することによって作製される。一般的な工業用ガラスは、その組成に応じて屈折率が変動し得る。ソーダ石灰ケイ酸塩及びホウケイ酸塩は、一般的な種類のガラスの一部である。ホウケイ酸ガラスは、典型的には、ボリア及びシリカを、アルカリ金属酸化物、アルミナ等の他の元素の酸化物と共に含有する。他の酸化物の中でも、ボリア及びシリカを含有する当業界で使用される幾つかのガラスとしては、Eガラス、及びSchott Industries (Kansas City, Missouri)から商品名「NEXTERION GLASS D」として入手可能なガラス、及びCorning Incorporated (New York, New York)から商品名「PYREX」として入手可能なガラスが挙げられる。

【0032】

粉碎プロセスによって、広い分布のガラス粒度が得られる。ガラス粒子は、加熱したカラム内で処理してガラスを融解させて球形の液滴にすることによって球状化され、続いて冷却される。全てのビーズが、完全な球形である訳ではない。一部は扁球状であり、一部は、一緒に融解し、また、一部は、小さな気泡を含む。

【0033】

ミクロスフィアは、欠陥がないのが好ましい。本明細書で使用するとき、語句「欠陥がない」とは、ミクロスフィアが有する気泡の量が少ない、不規則な形状の粒子の量が少ない、表面粗度が低い、不均一の量が少ない、望ましくない色若しくは色合いの量が少ない、又は他の散乱中心の量が少ないことを意味する。

【0034】

成形プロセス中に物品を延伸すると、柔軟物品の表面上のミクロスフィアの相対位置が変化する。ミクロスフィアの位置の変化によって、間隔が実質的に均一になることが好ましい。物品が変形するにつれて個々のミクロスフィア間の距離が増大する傾向があるとき、実質的に均一な間隔が生じる。これは、ミクロスフィアのクラスタ間の距離は増大するが、個々のミクロスフィアは互いに近接したままである傾向があるときの好ましくない状況とは対照的である。また、物品の柔軟物品において亀裂が生じた場合、ミクロスフィアのクラスタ間の間隙が大きくなり、実質的に均一な間隔は生じない。幾つかの実施形態では、物品は、ある方向には伸長することができるが、別の方向には伸長することができず、その結果、ミクロスフィアは、伸長方向における離隔距離 (separation) は増大するが、直交方向における離隔距離は増大しない傾向がある。この場合、ミクロスフィアが延伸方向においては比較的大きな離隔距離を有するが、直交方向においては小さな離隔距離しか有しないとしても、得られたミクロスフィアは、実質的に均一な間隔を有する。実質的に均一な間隔は、ミクロスフィア間の距離が均一なフィルムの表面上の任意の直線に沿ったミクロスフィア間の平均距離が均一な間隔を示すことを観察することによって、確認される。フィルムの表面上の異なる方向における2本の異なる線を比較したときのミクロスフィア間の平均距離は、同様に実質的に均一な間隔を有する必要はない。

【0035】

理論に縛られるものではないが、ミクロスフィアが表面上に完全な単層でランダムに適用されたとき、合理的に最密であるので、自然に実質的に均一な間隔を有すると考えられる。しかし、ミクロスフィアが、被覆率30%~50%等の低い被覆面積率でランダムに

10

20

30

40

50

適用された場合、必ずしも均一な間隔になる訳ではない。例えば、場合によっては、ランダムに又は静電気引力によって、幾つかのミクロスフィアのクラスタを形成して、表面上の他の領域をミクロスフィアを有しないまま残すこともできる。まず、ミクロスフィアのより高密度で充填された層を形成し、次いで、物品の表面を延伸することによって、ミクロスフィアのランダムな配置と比べて、ミクロスフィアの間隔がより均一になり得る。

【0036】

成形物品におけるミクロスフィアの実質的に均一な間隔は、物品で用いられる材料において特性の適切なバランスが得られたときに達成される。

【0037】

粒子のサイジング

10

ミクロスフィアは、典型的に、有用な粒度分布を得るために、スクリーン篩によって分粒される。また、篩分けは、ミクロスフィアのサイズを特徴づけるためにも使用される。篩分けには、制御されたサイズの開口を備えた一連のスクリーンを使用し、その開口を通過するミクロスフィアは、開口のサイズ以下であると見なされる。ミクロスフィアについては、スクリーンの開口に対してどのように向きであろうと、ミクロスフィアの断面直径はほとんど常に同一であるので、これが当てはまる。経済性を制御し、かつ柔軟物品の表面上のミクロスフィアの充填を最大化するためには、可能な限り広いサイズ範囲を用いることが望ましい。しかし、一部の用途では、より均一なミクロスフィアでコーティングされた表面を提供するために、ミクロスフィアのサイズ範囲を限定する必要があることもある。幾つかの実施形態では、平均ミクロスフィア直径の有用な範囲は、約 5 μm ~ 約 200 μm (典型的には、約 35 ~ 約 140 μm 、好ましくは、約 35 ~ 90 μm 、最も好ましくは、約 38 ~ 約 75 μm) である。少数であれば(ミクロスフィアの総数に基づいて 0 ~ 5 重量 %)、20 ~ 180 マイクロメートルの範囲外であるより小さな及びより大きなミクロスフィアを許容することができる。幾つかの実施形態では、多峰性サイズ分布のミクロスフィアが有用である。

20

【0038】

幾つかの実施形態では、ミクロスフィアの混合物の「平均直径」を計算するために、標準篩のスタックを通して、所与の重量の粒子、例えば、100 グラムの試料を篩分けする。最上位の篩は、最大の定格開口 (rated opening) を有し、最下位の篩は、最小の定格開口を有する。本願の目的のために、平均断面直径は、以下の篩のスタックを使用することによって有効に測定することができる。

30

【0039】

【表1】

米国篩表示番号	
公称開口（マイクロメートル）。	
80	180
100	150
120	125
140	106
170	90
200	75
230	63
270	53
325	45
400	38
500	25
635	20

【0040】

あるいは、粒子を分粒するための任意の一般に知られている顕微鏡的方法を用いて平均直径を求めることもできる。例えば、光学顕微鏡法又は走査型電子顕微鏡法等を、任意の画像解析ソフトウェアと併用することができる。例えば、NIH (Bethesda, Maryland) から商品名「IMAGE-J」のフリー・ウェアとして市販されているソフトウェア。

【0041】

接着促進剤

幾つかの実施形態では、シランカップリング剤、チタン酸塩、有機クロム錯体等のうちの少なくとも1つから選択されるもの等の接着促進剤でミクロスフィアを処理して、特に耐湿性に関して、ミクロスフィアの柔軟物品への接着力を最大化する。

【0042】

このような接着促進剤の処理濃度は、ミクロスフィア100万重量部当たり接着促進剤50～1200重量部程度である。より小さな直径を有するミクロスフィアは、典型的に、表面積が大きいため、より高濃度で処理される。処理は、典型的に、噴霧乾燥するか、又は接着促進剤の希釀溶液（例えば、エチル又はイソプロピルアルコール等のアルコール溶液）をミクロスフィアと湿式混合し、次いで、ミクロスフィアが互いにくっつくのを防ぐために、タンブラー又はオーガ・供給ドライヤー（auger-fed dryer）で乾燥させることによって行われる。当業者であれば、ミクロスフィアを接着促進剤で処理する最良の方法を決定することができるであろう。

【0043】

柔軟物品

ここで図1を参照すると、幾つかの実施形態では、本開示は、柔軟物品20を有する物品10を提供する。幾つかの実施形態では、柔軟物品20は、ポリマー層40を含む。幾つかの実施形態では、柔軟物品20は、ポリマー層40の主表面のうちの1つに沿って設けられる第1の層30を含む。

10

20

30

40

50

【0044】

幾つかの実施形態では、第1の層30は、ポリマー層40と複数のミクロスフィア60との間に設けられる。例えば、幾つかの実施形態では、複数のミクロスフィア60は、第1の層30の第1の主表面に部分的に埋め込まれてよく、かつ付着してよい。ここで図2を参照すると、幾つかの実施形態では、複数のミクロスフィア120がポリマー層110の第1の主表面に部分的に埋め込まれ、かつ付着している物品100を提供する。

【0045】

幾つかの実施形態では、第1の層30とポリマー層40との間に設けられる少なくとも1層の任意の更なる層が存在してもよい。例えば、幾つかの実施形態では、少なくとも1つの更なる任意の層は、ポリマーの層、接着剤の層、又は両方であってよい。この更なる層は、例えば、複数のミクロスフィアが部分的に埋め込まれ、かつ付着している第1の主表面とは反対側の第1の層の主表面に沿って設けられ得る。1層超の更なる任意の層を用いる場合、様々な構造で配置してよく、例えば、ポリマー層とポリマー層との間に設けられる接着剤の層と共に、複数のミクロスフィアが部分的に埋め込まれ、かつ付着している第1の主表面とは反対側の第1の層の主表面に沿って設けられるポリマー層を配置してよい。

10

【0046】

ポリマー層

ポリマー層は、典型的に、有機ポリマー材料である。ポリマー層は、透明ミクロスフィア自体に対して、又は処理済みミクロスフィアに対して、良好な接着を示さなければならない。ミクロスフィア用の接着促進剤は、ミクロスフィアの表面上にポリマー層を設けるためのプロセスウインドウ内に適合可能である限り、ポリマー層自体に直接添加することも可能である。ポリマー層が転写キャリアの熱可塑性剥離層から十分に剥離して、一方の側が熱可塑性剥離層に、他方の側がポリマー層に埋め込まれているミクロスフィアから転写キャリアを除去できることが重要である。

20

【0047】

ポリマー層において有用な材料としては、限定するものではないが、以下の直鎖状材料のうちの少なくとも1つから選択されるものが挙げられる：ポリウレタン、ポリウレア、ポリウレタンウレア、ポリエステル、ポリカーボネート、ABS、ポリオレフィン、アクリル及びメタクリル酸エステルポリマー及びコポリマー、ポリ塩化ビニルポリマー及びコポリマー、ポリ酢酸ビニルポリマー及びコポリマー、ポリアミドポリマー及びコポリマー、フッ素含有ポリマー及びコポリマー、シリコーン、シリコーン含有コポリマー、熱可塑性エラストマー、例えば、ネオプレン、アクリロニトリルブタジエンコポリマー、並びにこれらの組み合わせ。幾つかの実施形態では、ポリマーマトリックスをポリマー層で用いてよい。例えば、ポリマーマトリックス複合材は、樹脂中のナノ粒子、樹脂中の纖維等を含む。組み合わせは、相互侵入網目、二重硬化系等の材料の任意の組み合わせを含むことができる。

30

【0048】

幾つかの実施形態では、本明細書に開示する物品は、架橋されていないか又は非常に軽度に架橋されているポリマー層を有する。軽度に架橋されている材料は、熱成形等の成形プロセスにおいて変形した後の弹性回復エネルギーの少ない物品を作製することが望ましい場合、高度に架橋されている材料よりも有用であり得る。また、軽度に架橋されている材料は、高度に架橋されている材料と比較して破損する前により大きな伸長に適応する傾向がある。幾つかの実施形態では、架橋されていない材料は、破損することなく非常に大きく伸長することが好ましい。幾つかの実施形態では、軽度に架橋されている材料は、化学物質に対するより優れた耐性、並びにクリープ及び他の経時的な寸法不安定性に対する耐性を与える上で架橋されていない材料よりも有用である。

40

【0049】

架橋密度は、逆に、架橋点当たりの平均分子量に関連する。架橋点当たりの平均分子量は、米国特許第6,040,044号に開示されているのと同じ一般概念を用いて計算す

50

ることができる。式は、以下の通りである：

架橋点当たりの平均分子量 = 総重量 / 架橋点の数

【0050】

まず各成分について（モル数）×（分子量）の積を計算し、次いで、処方中の各成分についての積を合計することによって、総重量を計算した。これは、以下のように書くこともできる：

S I G M A (組み込まれる各成分のモル数 × 各成分の分子量)

【0051】

架橋点の数は、架橋点の密度に材料の体積を乗じたものとして計算することができる。
架橋点の密度は、Macromolecules, Vol. 9, No. 2, pages 10
206 ~ 211 (1976) に記載の方法を用いて計算することができる。1つの事例は
、A型の任意の官能基と1分子当たり2つ超の官能基を有する幾つかの分子、及びB型の
官能基と全て1分子当たり2つの官能基を有する分子の逐次共重合を含む。この場合、m
本の鎖と接合する架橋点の密度 ([X_m] と表される) は、以下の式を用いて計算するこ
とができる：

【0052】

【数1】

$$[X_m] = \sum_{f_i=m}^{f_k} [A_{f_i}]_0 P(X_{m,f_i})$$

これは、参照文献 Macromolecules における式 49 である。この式中、f_i は、コモノマーの官能度であり、f_k は、系における最高官能基であり、m は、3 ~ f_k の範囲であり、[A_{f_i}]₀ は、官能性 f_i を有するコモノマーの初期濃度であり、P(X_{m, f_i}) は、官能性 f_i のモノマーが正確に m 本の鎖について架橋点として作用する確率である。合計架橋密度 [X] は、m = 3 ~ f_k の全ての [X_m] の合計である。確率 P(X_{m, f_i}) は、以下の式によって計算することができる：

【0053】

【数2】

$$P(X_{m,f_i}) = \binom{f_i}{m} P(F_{A^{out}})^{f_i-m} [1 - P(F_{A^{out}})]^m$$

これは、参照文献 Macromolecules における式 45 であり、式中、P(F_{A_{out}}) は、任意の官能基が無限ポリマーネットワークに結合している補完的化学基に
化学的に結合しない確率である。この確率は、以下の式を数値的に解くことによって求め
ることができる：

【0054】

【数3】

$$rp^2 \sum_i a_{f_i} P(F_{A^{out}})^{f_i-1} - P(F_{A^{out}}) - rp^2 + 1 = 0$$

これは、参照文献 Macromolecules における式 22 である。この式中、p は、A 型の化学官能基の反応変換であり、r は、官能基 A の官能基 B に対するモル比であ
り、a_f は、官能性 f を有する分子における官能基のモル分率である。

【0055】

10

20

30

40

50

同様の式が、他の種類の化学系における架橋点の数を計算するために用いることができる、参照文献 Macromolecules に教示されている。これら他の種類の化学系としては、2つの異なる種類の官能基について2超の官能性を有する成分が関与する、鎖付加重合又は逐次共重合が挙げられる。

【0056】

これら計算は、夾雑物として反応に導入される水分を計上していないので、計算された予測架橋密度に比べて実際の架橋密度が低くなる場合があることに留意すべきである。夾雑物である水分を計上するために、ヒドロキシル又はアミン官能基のモル数に対してわずかに過剰のモル数のイソシアネート官能基を添加してもよい。また、これら式は、ヒドロキシル又はアミン官能基のモル数に対して過剰のモル数のイソシアネート官能基を添加したときに生じ得る水分硬化を計上しておらず、この水分硬化によって、予測架橋密度に比べて実際の架橋密度が高くなる場合がある。10

【0057】

幾つかの実施形態では、ポリマー層は、架橋密度の低い樹脂を含む。例えば、幾つかの実施形態では、架橋点当たりの分子量が約2,800g/mol超である軽度に架橋されている材料を含む樹脂が、本開示において有用である。

【0058】

幾つかの実施形態では、本開示は、ポリウレタン分散物、溶媒からコーティングされた2Kウレタン、固体分100%の2Kウレタン、及び2層ウレタンを含むポリマー系を提供する。ポリマー層は、例えば、溶液、水性分散液、又は例えば、ホットメルト若しくは押出成形を介する固体分100%のコーティングから形成することができる。ポリマー層は、透明、半透明、又は不透明であってよい。ポリマー層は、着色されていても無色でもよい。ポリマー層は、例えば、無色透明であってもよく、不透明、透明、又は半透明の染料及び/又は顔料で着色されていてもよい。幾つかの実施形態では、例えば、金属フレーク顔料等の特殊顔料を含むことが有用であり得る。20

【0059】

ポリマー層は、典型的に、透明ミクロスフィアが転写キャリアの剥離層に部分的に埋め込まれた後に、転写キャリア上に形成される。ポリマー層は、典型的に、部分的に埋め込まれた透明ミクロスフィアに直接コーティングプロセスによってコーティングされるが、別のキャリアから又は、まず別の基材上に柔軟物品を形成し、次いで、基材から柔軟物品を転写して透明ミクロスフィアを覆うことによって、熱積層を介して透明ミクロスフィア上に設けることもできる。30

【0060】

幾つかの実施形態では、ポリマー層は、複数のソフトセグメント及び複数のハードセグメントを有する脂肪族ポリウレタンポリマーを含む。ソフトセグメントは、ポリ(アルコキシ)ポリオール、ポリカーボネートポリオール、又はこれらの組み合わせを含んでよい。幾つかの実施形態では、ポリ(アルコキシ)ポリオールは、架橋剤を含まない。幾つかの実施形態では、ポリカーボネートポリオールは、カーボネート基「-O-C(=O)-O-」及びヒドロキシル官能基を含有する。本開示に好適なポリカーボネートポリオールは、カーボネート基、1,6ヘキサンジオール、及び3-メチル、1,5-ペンタンジオールがポリカーボネートジオールを構成する、Kurarayから市販されているものが挙げられる。3-メチル1,5ペンタンジオールは、ポリカーボネートポリウレタンを作製するためのポリカーボネートジオールとイソシアネートとの重合における鎖延長剤としても有用である。ポリカーボネートジオールが3-メチル1,5ペンタンジオールを含む場合、3-メチル1,5ペンタンジオールの使用によって混和性処方を得ることができる。40

【0061】

幾つかの実施形態では、ソフトセグメントは、10,000g/mol未満の数平均分子量を有する。幾つかの実施形態では、ハードセグメントは、600g/mol未満の分子量を有するジオールに由来する。幾つかの実施形態では、ソフトセグメントは、少なくとも50

500 g / モルの数平均分子量を有する。幾つかの実施形態では、ソフトセグメントは、500 g / モル ~ 6,000 g / モルの数平均分子量を有する。幾つかの実施形態では、ソフトセグメントは、500 g / モル ~ 3,000 g / モルの数平均分子量を有する。幾つかの実施形態では、柔軟物品は、50 ~ 600 マイクロメートルの厚さを有し、約 30 ~ 200 マイクロメートルの平均直径を有するミクロスフィアを含む。

【0062】

幾つかの実施形態では、脂肪族ポリウレタンポリマーは、50 重量パーセント未満のハードセグメントと、15 ~ 90 重量パーセントのソフトセグメントとを含有する。幾つかの実施形態では、脂肪族ポリウレタンポリマー中のハード及びソフトセグメントの合計量は、ポリマーの少なくとも 90 重量パーセントである。

10

【0063】

幾つかの実施形態では、第 2 の更なる層は、ポリウレタン層とポリマー層との間に設けられる。

【0064】

第 1 の層

第 1 の層は、所望の用途に応じて様々な材料から選択することができる。例えば、幾つかの実施形態では、第 1 の層は、本明細書に開示する耐摩耗性物品が、熱成形可能であるか、耐汚染性であるか、耐溶媒性であるか、又はこれらの組み合わせであるように選択してよい。

【0065】

20

第 1 の層は、典型的には、フッ素含有有機ポリマー材料である。幾つかの実施形態では、透明ミクロスフィアは、第 1 の層の第 1 の主面に部分的に埋め込まれ、かつ付着している。第 1 の層は、透明ミクロスフィア自体に対して、又は処理済みミクロスフィアに対して、良好な接着を示さなければならない。ミクロスフィア用の接着促進剤は、ミクロスフィアの表面上に第 1 の層を設けるためのプロセスウインドウ内に適合可能である限り、第 1 の層自体に直接添加することも可能である。第 1 の層が転写キャリアの熱可塑性剥離層から十分に剥離して、一方の側が熱可塑性剥離層に、他方の側が第 1 の層に埋め込まれているミクロスフィアから転写キャリアを除去できることが重要である。本開示の耐汚染性物品では、露出しているビーズ表面は第 1 の層によって覆われない。

【0066】

30

本開示の第 1 の層は、得られる物品が高温及び高湿度においてイエローマスター D に対する耐汚染性を示すように選択される。例えば、幾つかの実施形態では、このような第 1 の層を用いて作製される物品は、 b^* の変化によって測定したときの高温及び高湿度におけるイエローマスター D に対する耐汚染性が、70 未満、好ましくは 50 未満、最も好ましくは 20 未満である。

【0067】

驚くべきことに、所望の耐汚染特性を示すためには、第 1 の層のフッ素含有ポリマーが少なくとも 1 つの部分的にフッ素化されているか又はフッ素化されていないモノマーに部分的に由来することが見出された。部分的にフッ素化されている成分の例は、フッ化ビニリデンである。意外なことに、所望の耐汚染特性は、最小の表面エネルギーを有する材料と必ずしも対応している訳ではないことが見出された。

40

【0068】

また、意外なことに、このような耐汚染特性は、第 1 の層のフッ素含有ポリマー中のフッ素原子の量及び位置に関係していることも見出された。これは、含まれるモノマーの重量比に加えて、重合性鎖から一旦除去された原子上に存在するフッ素原子を含む、重合性鎖長に沿った各モノマーのフッ素含量（重量）を考慮することによって計算することができる。一例として、重量比 10 : 40 : 50 のテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、及びフッ化ビニリデンのコポリマーは、67.7 % の主鎖フッ素含量を有する。これは、以下の通り計算した。

【0069】

50

テトラフルオロエチレン：C₂F₂、分子量100.01、モノマーフッ素含量76.0%、重量比10%；

ヘキサフルオロプロピレン：C₃F₆、分子量150.02、モノマーフッ素含量76.0%、重量比40%；

フッ化ビニリデン：C₂H₂F₂、分子量64.03、モノマーフッ素含量59.3%、重量比50%；

(0.1×0.76)+(0.4×0.76)+(0.5×0.593)]×100=67.7%。

【0070】

なお、この計算は、ヘキサフルオロプロピレンのトリフルオロメチル基上のフッ素原子を含むが、その理由は、ヘキサフルオロプロピレンモノマーの重合性鎖から除去される唯一の原子であるからである。 10

【0071】

本開示の幾つかの実施形態では、フッ素含有ポリマーのポリマー主鎖に沿ったフッ素含量は、約27重量%～約72重量%である。

【0072】

所望のフッ素含量を有するフッ素含有材料が存在する可能性もあるが、そのような材料は、高温及び高湿度においてイエローマスター等の汚染性の高い材料に対して所望のレベルの耐汚染性を示さない場合がある。理論によって束縛されることを望むものではないが、フッ素原子がペンドント側鎖又は末端基にのみ又は主に存在する材料は、本開示の物品の所望の耐汚染性特性を示さないと考えられる。フッ素原子がペンドント側鎖又は末端基にのみ又は主に存在する材料は、室温及び室内湿度においてイエローマスター等に對して適当な耐汚染性を与えることができるが、高温及び高湿度ではそうならないことが分かっている。 20

【0073】

第1の層のフッ素含有ポリマーは、溶媒から又は水性分散液からコーティング可能であることが望ましい。溶媒コーティング又は水性分散液の使用は、プロセス温度がより低くなる等の利点をもたらし、これによって、転写キャリア中でポリエチレン等の材料を使用することが可能になる。一般的に、プロセス温度が低いと、最終物品中の熱応力が低下する。更に、特定の高沸点溶媒を使用すると、有利なことに、乾燥及び硬化した第1の層中に閉じ込められる空気の量が少ない物品を得ることができる。 30

【0074】

溶媒又は水性分散液からコーティング可能であることに加えて、第1の層のフッ素含有材料は、乾燥時に連續フィルムを形成することが望ましい。理論に縛られるものではないが、フィルムの連續性、すなわち、ピンホール及び他の不連続のないことは、イエローマスター等の汚染性の高い材料に対する本発明の物品の耐性に寄与すると考えられる。また、このようなフィルムの連續性は、機械的特性の強化、及び転写キャリアから第1の層へのビーズ転写の改善に寄与すると考えられる。

【0075】

また、驚くべきことに、本開示の幾つかの実施形態では、任意の強化層を設ける前に、表面処理を用いる必要がないことが見出された。典型的に、フルオロポリマーは、他の材料に接着する前に表面処理される。このような処理としては、プラズマ、コロナ、及び例えばナトリウムエッティング等の化学エッティングが挙げられる。 40

【0076】

第1の層において有用な材料としては、フルオロオレフィン及びフルオロウレタンのうちの少なくとも1つから選択されるものを含むが、これらに限定されないフッ素含有ポリマーが挙げられる。フルオロオレフィンとしては、エラストマー性フルオロオレフィンポリマー、熱可塑性フルオロオレフィンポリマー、多官能性アクリレート又は多官能性アミンによって架橋されたエラストマー性フルオロオレフィンポリマー、及び多官能性アミンによって架橋された熱可塑性フルオロオレフィンポリマーが挙げられる。フルオロウレタ 50

ンとしては、架橋されたフッ素化ポリウレタンが挙げられる。互いに混和性である限り、これら材料の任意の組み合わせを用いてもよい。

【0077】

有用なエラストマー性フルオロオレフィンポリマーの例としては、これらに限定されるものではないが、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、及びフッ化ビニリデンの臭素含有コポリマー（例えば、3M Company (St. Paul, MN) から商品名「3M DYNEON PEROXIDE CURER FLUOROELASTOMER FPO 3740」として入手可能）；並びに3M Company (St. Paul, MN) から商品名「3M DYNEON FLUOROELASTOMER E-20575」で実験又は開発中の製品として得られるもの等の超低粘度フルオロポリマーが挙げられる。¹⁰ 有用な熱可塑性フルオロオレフィンポリマーの例としては、3M Company (St. Paul, MN) から商品名「3M DYNAMAR POLYMER PROCESSING ADDITIVE FX 5912」として入手可能なものの等のテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、及びフッ化ビニリデンのコポリマーが挙げられるが、これに限定されない。有用な共架橋されたフルオロポリマーの例としては、これに限定されるものではないが、Sartomer USA, LLC (Exton, PA) から商品名 SARTOMER SR 344 として入手可能な、ペンタエリスリトールトリアクリレート等の多官能性アクリレートと共に反応したエラストマー性フルオロオレフィンが挙げられ、また、Sartomer USA, LLC (Exton, PA) から商品名 SARTOMER SR 351H として入手可能なトリメチロールプロパントリアクリレートを使用してもよい。アミンによって架橋された有用なフルオロポリマーの例としては、これらに限定されるものではないが、Huntsman Corporation (The Woodlands, TX) から商品名 JEFFAMINE T 403 として入手可能なものの等の多官能性一級アミンと反応した熱可塑性フルオロオレフィン、及び Thermo Fisher Scientific (Minneapolis, MN) の子会社である ACROS Organics からコード番号 32034100 で入手されるもの等のポリエーテルイミンが挙げられる。フルオレウレタンの有用かつ非限定的な例は、Bayer Materials Science LLC (Pittsburgh, PA) から商品名 DESMODUR N 3300A とし入手可能なものの等の多官能性脂肪族イソシアネート樹脂系ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)²⁰ の反応に由来するもの、及び Daikin America (Orangeburg, NY) が商品名 ZEFFLE GK 570 とし入手可能なものの等のフッ素化ポリヒドロキシ含有ポリマーである。

【0078】

例えば、中国特許第101314684号及び同第101319113号には、35～40%のフッ素含量を有するものとして ZEFFLE GK 570 が開示されている。例えば、特開2010-182862号には、35%のフッ素含量を有するものとして ZEFFLE GK 570 が開示されている。上記文献は、全文が参照することによって本明細書に組み込まれる。³⁰

【0079】

本明細書に開示する物品が耐汚染性であり、かつ熱成形可能であるためには、第1の層が架橋されていないか、又はごく軽度にしか架橋されていないことが好ましい。軽度に架橋されている材料は、成形プロセスにおいて変形した後に生じる弾性回復エネルギーが少ないので、高度に架橋されている材料よりも好ましい。また、軽度に架橋されている材料は、高度に架橋されている材料と比較して破損する前により大きな伸長に適応する傾向がある。幾つかの実施形態では、架橋されていない材料は、破損することなく非常に大きく伸長することが好ましい。幾つかの実施形態では、軽度に架橋されている材料は、化学物質に対するより優れた耐性、並びにクリープ及び他の経時的な寸法不安定性に対する耐性を与える上で架橋されていない材料よりも好ましい。

【0080】

10

20

30

40

50

第1の層は、透明、半透明、又は不透明であってよい。第1の層は、例えば、無色透明であってもよく、不透明、透明、又は半透明の染料及び／又は顔料で着色されていてよい。幾つかの実施形態では、例えば、金属フレーク顔料等の特殊顔料を含むことが有用であり得る。

【0081】

第1の層は、典型的に、透明ミクロスフィアが転写キャリアの剥離層に部分的に埋め込まれた後に、転写キャリア上に形成される。第1の層は、典型的に、部分的に埋め込まれた透明ミクロスフィアに直接コーティングプロセスによってコーティングされるが、別のキャリアから又は、まず別の基材上に第1の層を形成し、次いで、基材から第1の層を転写して透明ミクロスフィアを覆うことによって、熱積層を介して透明ミクロスフィア上に設けることもできる。10

【0082】

本明細書に開示する転写物品及びミクロスフィアでコーティングされた物品では、典型的に、複数の透明ミクロスフィアを第1の層の第1の主面上に配置して、十分な鉛筆硬度及び摩耗特性を与える。

【0083】

幾つかの実施形態では、本開示の耐汚染性物品におけるミクロスフィアの間又はミクロスフィアの下の領域において破断が存在しないように、第1の層は連続的である。別の実施形態では、第1の層は、ミクロスフィアの間の領域では連続的であるが、本開示の耐汚染性物品におけるミクロスフィアの下には存在しなくてもよい。後者の実施形態では、第1の層が存在しない場合、ミクロスフィア自体が所望の耐汚染特性を与えている。20

【0084】

幾つかの実施形態では、第1の層において有用な材料としては、限定するものではないが、以下の直鎖状材料のうちの少なくとも1つから選択されるものが挙げられる：ポリウレタン、ポリウレア、ポリウレタンウレア、ポリエステル、ポリカーボネート、ABS、ポリオレフィン、アクリル及びメタクリル酸エステルポリマー及びコポリマー、ポリ塩化ビニルポリマー及びコポリマー、ポリ酢酸ビニルポリマー及びコポリマー、ポリアミドポリマー及びコポリマー、フッ素含有ポリマー及びコポリマー、シリコーン、シリコーン含有コポリマー、熱可塑性エラストマー、例えば、ネオプレン、アクリロニトリルブタジエンコポリマー、並びにこれらの組み合わせ。幾つかの実施形態では、ポリマーマトリックス複合材をポリマー層で用いてよい。例えば、ポリマーマトリックス複合材は、樹脂中のナノ粒子、樹脂中の纖維等を含んでよい。組み合わせは、相互侵入網目、二重硬化系等の材料の任意の組み合わせを含むことができる。30

【0085】

基材層

本明細書に開示するミクロスフィアでコーティングされた物品及び転写物品は、任意で、1層以上の基材層を含んでよい。好適な基材層の例としては、以下のうちの少なくとも1つ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：布（合成、非合成の織布及び不織布、例えば、ナイロン、ポリエステル等を含む）、ポリマーでコーティングされた布、例えば、ビニルでコーティングされた布、ポリウレタンでコーティングされた布等；皮革；金属；塗料でコーティングされた金属；紙；ポリマーフィルム又はシート、例えば、ポリエチレンテレフタレート、アクリル、ポリカーボネート、ポリウレタン、エラストマー、例えば、天然及び合成ゴム等；並びに、例えば、ポリウレタン発泡体、ポリエチレン発泡体、発泡ゴム等を含む連続気泡発泡体及び独立気泡発泡体。基材は、例えば、以下の形態であってよい：衣料品又は履物；自動車、船舶、又は他の乗り物の座席張り；自動車、船舶、又は他の乗り物の車体；矯正装置；電子デバイス（例えば、フレキシブルエレクトロニクス及びフレキシブルディスプレイを含む）、携帯端末、家電製品；スポーツ用品；等。40

【0086】

本明細書に開示する転写物品及びミクロスフィアでコーティングされた物品において、

複数の透明ミクロスフィアは、典型的には、幾つかの実施形態では連続層として、又は幾つかの実施形態では不連続層として提供される。柔軟物品は、幾つかの実施形態では連続であり、又は幾つかの実施形態では不連続である。基材接着剤は、存在するときには、幾つかの実施形態では連続であってもよく、幾つかの実施形態では不連続であってもよい。典型的には、基材層は、存在するときには、連続であるが、不連続であってもよい。本明細書に開示するミクロスフィアでコーティングされた物品では、全ての層は、任意で、連続又は不連続であってよい。

【0087】

幾つかの実施形態では、物品が基材層に接着されている場合、本明細書に開示する物品は、物品に歪み又は他の欠陥が生じることなく様々な基材に熱接着することができる。

10

【0088】

グラフィック層オプション

本明細書に開示する柔軟物品は、任意で、所望の基材用の接着剤として作用する機能を果たしてもよく、及び／又はグラフィック機能も有するように顔料を更に含んでいてもよい。

【0089】

柔軟物品は、基材接着剤としても機能するように選択されたとき、例えば、別の基材に転写するためにグラフィックの形態で接着剤をスクリーン印刷することによって、着色され、画像の形態で提供され得る。しかし、柔軟物品は、その下に置かれる基材の別のグラフィック層（不連続な有色ポリマー層）から、又は任意で着色され、任意でグラフィック画像（不連続層）の形態で印刷される別の基材接着剤から色を透過することができるように、場合によっては、無色透明が好ましい。

20

【0090】

典型的に、グラフィック像が望ましい場合、少なくとも1層の有色ポリマー層によって、複数の透明ミクロスフィアとは反対側の柔軟物品の表面上に別個に設けられる。任意の有色ポリマー層は、例えば、インクを含んでよい。本開示において使用するのに好適なインクの例としては、着色ビニルポリマー及びビニルコポリマー、アクリル及びメタクリルコポリマー、ウレタンポリマー及びコポリマー、エチレンとアクリル酸、メタクリル酸及びこれらの金属塩とのコポリマー、並びにこれらのブレンドのうちの少なくとも1つ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。インクであってよい有色ポリマー層は、スクリーン印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷、石版印刷、転写電子写真法、転写箔、及び直接又は転写ゼログラフィーを含むがこれらに限定されない様々な方法を介して、印刷することができる。有色ポリマー層は、透明、不透明、又は半透明であってよい。

30

【0091】

有色ポリマー層は、多くの手順によって、本開示の物品に含めることができる。例えば、転写キャリアは、その剥離層に埋め込まれている透明ミクロスフィアの層を有してよく、その後、剥離層のミクロスフィアが埋め込まれている表面を柔軟物品の透明な層でコーティングする。このミクロスフィア及び接着剤でコーティングされた転写キャリアは、例えば、柔軟物品を連続有色可塑化ビニル層でコーティングし、その上に織布又は不織布を湿式積層することによって、流延ライナーとして機能することができる。

40

【0092】

別の方法は、例えば皮革のイメージに近づけるために連続有色可塑化ビニル層を流延する前に、グラフィック層（例えば、不連続有色ポリマー層）を柔軟物品の上に設けることを含む。

【0093】

任意の接着剤層

本明細書に開示する物品及び転写物品は、それぞれ、任意で1層以上の接着層を更に含んでよい。柔軟物品又は柔軟物品に任意で接着される材料の層を基材に接着するための手段を提供するために、例えば、基材接着剤層が任意で物品に含まれてもよい。これら任意

50

の接着剤層は、例えば、柔軟物品が所望の基材用の接着剤としても機能することができない場合、任意で存在してもよい。基材接着剤層は（いずれかの他の任意の接着剤層と共に）、柔軟物品に使用されるポリマー材料と同じ一般型を含んでよく、同じ一般手順に従つて塗布されてよい。しかし、使用される各接着剤層は、所望の層を互いに接着するように選択しなければならない。例えば、基材接着剤層は、意図される基材に加えて、基材が接着される他の層にも接着できるように選択しなければならない。

【0094】

強化層

例えば、転写キャリアを複数の透明ミクロスフィアの層から分離する能力を向上させるために、任意の層が、本明細書に開示する物品及び転写物品に含まれてもよい。このような物品において強化層として機能することができるこののような任意の層は、典型的には、複数のミクロスフィアと基材接着剤層との間に位置する。有用な強化層の例は、例えば、追加の基材層を含む。

【0095】

ミクロスフィアでコーティングされ、かつ接着剤でコーティングされた転写キャリアは、ポリエステル又はポリアミド等の布地用接着剤でコーティングされ、次いで、織布又は透湿性膜に積層されて、例えば、衣類用の滑りライナーとして機能することができる。

【0096】

エンボス加工

本開示の物品は、任意で、エンボス加工されてよい。エンボス加工の手順は、典型的に、エンボス可能な基材に接着され、かつ転写キャリアが除去された物品を、例えば、加熱した型押ローラーアセンブリ又は加熱した型押プラテンプレスによって熱及び圧力に供することを含む。エンボス加工された物品については、柔軟物品がエンボス加工作業中に融解せず、ミクロスフィアの埋め込みレベルを保持すると同時に、亀裂が生じることなく変形するのに十分に可撓性であることが好ましい。エンボス加工する別の方法は、転写キャリアを除去した後に、表面がその下にある不規則な層に形状適合するように、転写物品を不規則な基材、例えば、粗い織物等に熱積層することである。幾つかの実施形態では、本明細書に開示する物品及び転写物品を加工するときに、熱成形を用いることができる。

【0097】

幾つかの用途では、特定のビーズ被覆表面積率を得ることが望ましい場合がある。幾つかの実施形態では、物品の外面の少なくとも約40%が、複数のミクロスフィアで覆われる。幾つかの実施形態では、物品の外面の少なくとも約60%が、複数のミクロスフィアで覆われる。幾つかの実施形態では、物品の第1の主表面の少なくとも一部は、第1の主表面のその部分の30%以上の被覆率で複数のミクロスフィアによって覆われる。幾つかの実施形態では、フィルムのある領域におけるミクロスフィアによって覆われている面積の割合(%)は、約71%等、1つの被覆密度であってよい。幾つかの実施形態では、フィルムの別の領域におけるミクロスフィアによって覆われている面積の割合(%)は、同じであってもよく、又は47%等の異なる被覆密度であってもよい。幾つかの実施形態では、フィルムの更に別の領域におけるミクロスフィアによって覆われている面積の割合(%)は、同じであってもよく、又は44%等の異なる被覆密度であってもよい。幾つかの実施形態では、本明細書に開示する物品は、実質的に均一に離間している複数のミクロスフィアを含む。

【0098】

幾つかの実施形態では、本明細書に開示する物品は、例えば、第2の層等の更なる層を有してよい。幾つかの実施形態では、第2の層は、可撓性材料であるか又は可撓性材料を含む。

【0099】

幾つかの実施形態では、物品は、以下の実施例の項に含まれる耐溶媒性試験法において用いられるもの等の有機溶媒に対して耐性である。幾つかの実施形態では、物品は、0.

10

20

30

40

50

3.5以下、好ましくは、0.3以下、より好ましくは、0.25以下の摩擦係数を示す。幾つかの実施形態では、物品は、高温で基材に熱接着される。幾つかの実施形態では、既に開示した物品はいずれも、耐摩耗性試験に従って85°の角度における光沢変化が1.00以下、好ましくは、耐摩耗性試験に従って85°の角度における光沢変化が0.40以下、より好ましくは、耐摩耗性試験に従って85°の角度における光沢変化が0.15以下である。

【0100】

本開示の例示的な実施形態及び例示的な実施形態の組み合わせの非限定的なリストを以下に開示する。

実施形態1. (a) ポリマー層及びポリマー層の第1の主表面に沿って設けられる第1の層を含む柔軟物品と、(b) ポリマー層の第1の主表面に沿って設けられる表面とは反対側の第1の層の主表面に部分的に埋め込まれ、かつ付着している複数のミクロスフィアとを含む物品であって、0.5 MPa以下の圧縮弾性率を有する物品。 10

【0101】

実施形態2. 物品のb^{*}の変化によって測定される、高温及び高湿度におけるイエローマスターに対する耐汚染性が70未満になるように、第1の層が選択される、実施形態1に記載の物品。

【0102】

実施形態3. 柔軟物品の厚さが、50マイクロメートル超である、実施形態1又は2に記載の物品。 20

【0103】

実施形態4. 第1の層が、直鎖状樹脂及び低架橋密度を有する樹脂の少なくとも1つから選択される、実施形態1～3のいずれかに記載の物品。

【0104】

実施形態5. 直鎖状樹脂が、以下の直鎖状材料：ポリウレタン、ポリウレア、ポリウレタンウレア、ポリポリエステル、ポリカーボネート、ABS、ポリオレフィン、アクリル及びメタクリル酸エステルポリマー及びコポリマー、ポリ塩化ビニルポリマー及びコポリマー、ポリ酢酸ビニルポリマー及びコポリマー、ポリアミドポリマー及びコポリマー、フッ素含有ポリマー及びコポリマー、シリコーン、シリコーン含有コポリマー、熱可塑性エラストマー、例えば、ネオブレン、アクリロニトリルブタジエンコポリマー、並びにこれらの組み合わせのうちの少なくとも1つから選択される、請求項4に記載の物品。 30

【0105】

実施形態6. 26%超の破損点伸び率を有する、実施形態4又は5に記載の物品。

【0106】

実施形態7. 複数のミクロスフィアが、ガラス、ポリマー、ガラスセラミックス、セラミックス、金属、及びこれらの組み合わせの少なくとも1つから選択される、実施形態1～6のいずれかに記載の物品。

【0107】

実施形態8. 柔軟物品の第2の主表面に沿って設けられる第2の層を更に含む、実施形態1～7のいずれかに記載の物品。 40

【0108】

実施形態9. 第2の層が、可撓性材料を含む、実施形態8に記載の物品。

【0109】

実施形態10. 有機溶媒に対する耐性を有する、実施形態1～9のいずれかに記載の物品。

【0110】

実施形態11. 0.3以下の摩擦係数を示す、実施形態1～10のいずれかに記載の物品。

【0111】

実施形態12. 高温で基材に熱接着される、実施形態1～11のいずれかに記載の物品 50

。

【0112】

実施形態13.ポリマー層が、複数のソフトセグメント及び複数のハードセグメントを含む脂肪族ポリウレタンポリマーを含み、ソフトセグメントが、ポリ(アルコキシ)ポリオール、ポリカーボネートポリオール、又はこれらの組み合わせを含み、ソフトセグメントが、架橋剤を本質的に含まない、実施形態1~12のいずれかに記載の物品。

【0113】

実施形態14.ソフトセグメントが、10,000g/モル未満の数平均分子量を有し、ハードセグメントが、600g/モル未満の分子量を有するジオールに由来する、実施形態13に記載の物品。

10

【0114】

実施形態15.ソフトセグメントが、少なくとも500g/モルの数平均分子量を有する、実施形態13又は14に記載の物品。

【0115】

実施形態16.ソフトセグメントが、500g/モル~6,000g/モルの数平均分子量を有する、実施形態13~15のいずれかに記載の物品。

【0116】

実施形態17.ソフトセグメントが、500g/モル~3,000g/モルの数平均分子量を有する、実施形態13~16のいずれかに記載の物品。

【0117】

実施形態18.柔軟物品が、50~600マイクロメートルの厚さを有し、約30~200マイクロメートルの平均直径を有するミクロスフィアを含む、実施形態13~17のいずれかに記載の物品。

20

【0118】

実施形態19.脂肪族ポリウレタンポリマーが、50重量パーセント未満のハードセグメントと、15~90重量パーセントのソフトセグメントとを含有する、実施形態13~18のいずれかに記載の物品。

【0119】

実施形態20.脂肪族ポリウレタンポリマー中のハード及びソフトセグメントの合計量が、ポリマーの少なくとも90重量パーセントである、実施形態13~19のいずれかに記載の物品。

30

【0120】

実施形態21.第1の層とポリマー層との間に設けられる少なくとも1層の更なる層を更に含む、実施形態1~20のいずれかに記載の物品。

【0121】

実施形態22.ポリウレタン層とポリマー層との間に設けられる第2の更なる層を更に含む、実施形態21に記載の物品。

【0122】

実施形態23.ポリマー層を含む柔軟物品と、柔軟物品の主表面に部分的に埋め込まれ、かつ付着している複数のミクロスフィアとを含む物品であって、0.5MPa以下の圧縮弾性率を有し、更に、装飾物品である物品。

40

【0123】

実施形態24.柔軟物品が、ポリマー層と複数のミクロスフィアとの間に設けられる第1の層を更に含む、実施形態23に記載の物品。

【0124】

実施形態25.物品のb^{*}の変化によって測定される高温及び高湿度におけるイエローマスターに対する耐汚染性が70未満になるように、第1の層が選択される、実施形態24に記載の物品。

【0125】

実施形態26.柔軟物品の厚さが、50マイクロメートル超である、実施形態23~2

50

5のいずれかに記載の物品。

【0126】

実施形態27. 第1の層が、直鎖状樹脂及び低架橋密度を有する樹脂のうちの少なくとも1つから選択される、実施形態24に記載の物品。

【0127】

実施形態28. 直鎖状樹脂が、以下の直鎖状材料：ポリウレタン、ポリウレア、ポリウレタンウレア、ポリポリエステル、ポリカーボネート、ABS、ポリオレフィン、アクリル及びメタクリル酸エステルポリマー及びコポリマー、ポリ塩化ビニルポリマー及びコポリマー、ポリ酢酸ビニルポリマー及びコポリマー、ポリアミドポリマー及びコポリマー、フッ素含有ポリマー及びコポリマー、シリコーン、シリコーン含有コポリマー、熱可塑性エラストマー、例えば、ネオプレン、アクリロニトリルブタジエンコポリマー、並びにこれらの組み合わせのうちの少なくとも1つから選択される、実施形態27に記載の物品。
10

【0128】

実施形態29. 26%超の破損点伸び率を有する、実施形態27又は28に記載の物品。
。

【0129】

実施形態30. 複数のミクロスフィアが、ガラス、ポリマー、ガラスセラミックス、セラミックス、金属、及びこれらの組み合わせのうちの少なくとも1つから選択される、実施形態23～29のいずれかに記載の物品。

【0130】

実施形態31. 柔軟物品の第2の主表面に沿って設けられる第2の層を更に含む、実施形態23～30のいずれかに記載の物品。
20

【0131】

実施形態32. 第2の層が、可撓性材料を含む、実施形態23～31のいずれかに記載の物品。

【0132】

実施形態33. 有機溶媒に対する耐性を有する、実施形態23～32のいずれかに記載の物品。

【0133】

実施形態34. 0.3以下の摩擦係数を示す、実施形態23～33のいずれかに記載の物品。
30

【0134】

実施形態35. 高温で基材に熱接着される、実施形態23～34のいずれかに記載の物品。

【0135】

実施形態36. ポリマー層が、複数のソフトセグメント及び複数のハードセグメントを含む脂肪族ポリウレタンポリマーを含み、ソフトセグメントが、ポリ(アルコキシ)ポリオール、ポリカーボネートポリオール、又はこれらの組み合わせを含み、ソフトセグメントが、架橋剤を本質的に含まない、実施形態23～35のいずれかに記載の物品。
40

【0136】

実施形態37. ソフトセグメントが、10,000g/mol未満の数平均分子量を有し、ハードセグメントが、600g/mol未満の分子量を有するジオールに由来する、実施形態36に記載の物品。

【0137】

実施形態38. ソフトセグメントが、少なくとも500g/molの数平均分子量を有する、実施形態36又は37に記載の物品。

【0138】

実施形態39. ソフトセグメントが、500g/mol～6,000g/molの数平均分子量を有する、実施形態36～38のいずれかに記載の物品。

【0139】

実施形態 4 0 . ソフトセグメントが、 5 0 0 g / モル ~ 3 , 0 0 0 g / モルの数平均分子量を有する、実施形態 3 6 ~ 3 9 のいずれかに記載の物品。

【 0 1 4 0 】

実施形態 4 1 . ポリマー層が、 5 0 ~ 6 0 0 マイクロメートルの厚さを有し、約 3 0 ~ 2 0 0 マイクロメートルの平均直径を有するミクロスフィアを含む、実施形態 3 6 ~ 4 0 のいずれかに記載の物品。

【 0 1 4 1 】

実施形態 4 2 . ポリウレタンポリマーが、 5 0 重量パーセント未満のハードセグメントと、 1 5 ~ 9 0 重量パーセントのソフトセグメントとを含有する、実施形態 3 6 ~ 4 1 のいずれかに記載の物品。 10

【 0 1 4 2 】

実施形態 4 3 . ポリウレタンポリマー中のハード及びソフトセグメントの合計量が、ポリマーの少なくとも 9 0 重量パーセントである、実施形態 3 6 ~ 4 2 のいずれかに記載の物品。

【 0 1 4 3 】

実施形態 4 4 . 耐摩耗性試験に従って、 8 5 ° の角度における光沢変化が 1 . 0 0 以下である、実施形態 1 ~ 2 2 のいずれかに記載の物品。

【 0 1 4 4 】

実施形態 4 5 . 耐摩耗性試験に従って、 8 5 ° の角度における光沢変化が 1 . 0 0 以下である、実施形態 2 3 ~ 4 3 のいずれかに記載の物品。 20

【 0 1 4 5 】

本発明の範囲及び趣旨から逸脱することなく、本発明の様々な修正及び変更が、当業者には自明であろう。

【 実施例 】

【 0 1 4 6 】

【表2-1】

材料

表記	説明	
F P 1	3M Company (St. Paul, MN) から商品名3M DYNAMAR ポリマー加工添加剤FX5912とし入手可能な、110~126°Cの融点を有する、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、及びフッ化ビニリデンのターポリマーに基づく自由流動性の粒状フルオロ熱可塑性加工助剤。	
F P 2	3M Company (St. Paul, MN) から商品名3M DYNAMAR ポリマー加工添加剤FX5911とし入手可能な、110~126°Cの融点を有する、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、及びフッ化ビニリデンのターポリマーに基づく自由流動性の粒状フルオロポリマー加工助剤。	10
アミン1	Huntsman Corporation (The Woodlands, TX) から商品名JEFFAMINET 403として入手可能な、平均分子量が約440、全アミン含量が6.1~6.6 meq/gである、脂肪族ポリエーテル鎖の末端における二級炭素原子に位置する一級アミン基を有する、主鎖の繰り返しオキシプロピレン単位に基づく三官能性一級アミン。	
I C N 1	Bayer Materials Science LLC (Pittsburgh, PA) から商品名DESMODUR Wとして入手可能な、当量が最高132、NCO含量が最低31.8%、及び凝固点が25°Cである、液体環状脂肪族ジイソシアネートであるジシクロヘキシルメタンジイソシアネート。	
I C N 2	Bayer Materials Science LLC (Pittsburgh, PA) から商品名DESMODURN 3300Aとして入手可能な、当量が約193、NCO含量が21.8%、及びモノマーのHDI含量が最高0.2%である、無溶媒多官能性脂肪族イソシアネート樹脂系ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)。	20
P O H 1	King Industries Specialty Chemicals (Norwalk, CT) から商品名K-FLEX 188として入手可能な、ヒドロキシル価が230、ヒドロキシル当量が244である、液体脂肪族ポリエステルポリオール。	
P O H 2	Invista (Wichita, KS) から商品名TERATHANE 650 として入手可能な、分子量が625~675、ヒドロキシル価が166~180、及び融点が11~19°Cである、ワックス状固体であるポリテトラメチレンエーテルグリコール。	30
P O H 3	Chemtura Corporation (Middlebury, CT) から1,4-ブantanジオールとして入手可能な、分子量が90、融点が23°Cである液体ジオール。	
F P O H 1	Daikin America (Orangeburg, NY) から商品名ZEF FLE GK 570として入手可能な、イソシアネートとの反応に好適なヒドロキシル価が55~65 mg KOH/g(樹脂)である、テトラフルオロエチレンとビニルモノマーとのコポリマーの固形分65%の酢酸n-ブチル溶液。これは、35~40重量%のフッ素を含有すると考えられる。	
P O H 4	Kuraray America (New York, NY) からMPDとして入手可能な3-メチル-1,5ペンタンジオール。	
P O H 5	Kuraray America (New York, NY) からKuraray Polyoil C2090として入手可能な、分子量が2000、OH値が56である、3-メチル-1,5ペンタンジオール及び1,6ヘキサンジオール(9:1)に基づく液体ポリカーボネートポリオール。	40

【0147】

【表2-2】

(上記表の続き)

表記	説明	
T12	Air Products and Chemicals, Incorporated (Allentown, PA) から商品名DABCO T-12として入手可能な、液体触媒であるジブチルスズジラウレート (DBTDL)。	
CAT 1	Air Products and Chemicals, Incorporated (Allentown, PA) から商品名POLYCAT 8として入手可能なポリウレタン触媒。	10
MEK	メチルエチルケトン	
MIBK	メチルイソブチルケトン	
EtoAc	酢酸エチル	
ホウケイ酸ガラス ミクロスフィア	Mo Sci Incorporated (Rolla, MO) から入手した、平均粒径が38~75マイクロメートルの範囲であり、標準的なベックライン法により測定した屈折率が1.47、密度が2.23 g/ccである、1型のホウケイ酸ガラスミクロスフィアビーズ。	
ホウケイ酸 ガラス粉末	Strategic Materials Incorporated (Houston TX) からPYREX 7740として入手可能な、粒度分布が200メッシュ未満であり、密度が2.23 g/ccである、粉碎ホウケイ酸ガラス粉末。	
ソーダ石灰ケイ酸 ミクロスフィア	Swarco Industries (Incorporated, Columbia, TN) から入手した、平均粒度が44~53マイクロメートルの範囲であり、標準的なベックライン法により測定した屈折率が1.52、密度が2.52 g/ccである、シラン処理ソーダ石灰ケイ酸ミクロスフィアビーズ。	20
PC/PBT	Bayer MaterialScience LLC (Pittsburgh, PA) から商品名BAYFOL CR6-2として入手可能な、MAKROLON (PC) /ポリエステル (PBT) ブレンドに基づく、呼び厚さが0.18mm (0.007インチ) である押出成形フィルム。	
水	脱イオン水	
S11	PolySi Technologies (Sanford, NC) から商品名PST-850として入手可能な、粘度が50センチポアズ (50ミリパスカル) であるジメチルポリシロキサン。	
S12	Gelest Incorporated (Morrisville, PA) から商品名DMS-C16として入手可能な、粘度が50~65センチポアズ (50~65ミリパスカル) であるカルビノール (ヒドロキシル) 終端ポリジメチルシロキサン。	
IPA	イソプロピルアルコール	30
TAIC	トリアリルイソシアヌレート	
A1100	Momentive Performance Materials Incorporated (Columbus, OH) から商品名SILQUEST A1100として入手可能な、透明な液体カッピング剤であるガンマーアミノプロピルトリメトキシシラン。	
PET 1	三菱樹脂株式会社 (日本、東京) から商品名HOSTAPHAN 3SABとして入手可能な、接着を改善するために化学的に処理された2mmの透明ポリエステルフィルム。	
TPU	Lubrizol Advanced Materials (Cleveland, OH) から商品名ESTANE UB410B TPUとして入手可能な、呼び厚さが0.10ミリメートル (0.004インチ) 、ショアA硬度が70、融点が86°C (187°F) 及びガラス転移温度 (Tg) が-30°C (-20°F) である、半透明ポリエステル熱可塑性ポリウレタン (TPU) ホットメルト接着剤。	
SILQUEST A1100	Momentive Performance Materials Incorporated (Columbus, OH) から商品名「SILQUEST A1100」として販売されている、透明な液体カッピング剤であるガンマーアミノプロピルトリメトキシシラン。	40

【0148】

試験法

圧縮弾性率 (E')

物品を圧縮弾性率について評価した。RSA-2 Solids Analyzer (Rheometrics Scientific, Inc (Piscataway, NJ))、周波数1Hz (6.28 rad/秒)、歪み0.2%を用いて、100グラムの垂直力で、平行な板の間に、23 (73°F) の圧縮状態にあるサンプルディスク (直径

25ミリメートル(1インチ)及び厚さ0.2~3.8ミリメートル(0.008~0.15インチ)を置き、サンプルの応力応答を測定することによって、圧縮状態で測定され、以後圧縮弾性率と呼ばれる弾性率を得た。圧縮弾性率の結果は、メガパスカル(MPa)で報告した。

【0149】

再帰反射性試験

-40度の入口角及び1度の観測角において測定した、ASTM Standard E 809-94aの手順Bで確立された手順に従って、様々な構造物のビーズ状表面において再帰反射係数(Ra)を直接測定した。この測定で用いた光度計は、米国防衛特許第T987,003号に記載されている。Raは、キャンデラ/平方メートル/ルクスで報告した。再帰反射性物品は、典型的に、2超の再帰反射係数を示す。10

【0150】

耐摩耗性試験

摩耗前後に本発明の物品の光沢特性を評価して、耐摩耗性を求めた。サンプルの露出ビーズ状表面の初期光沢を、micro-TRI-光沢計(BYK-Gardner Incorporated(Silver Spring, MD)製)を用いて85°の角度で測定した。2つのサンプルを評価した。次に、ビーズ状表面が摩耗試験に対して露出するように、二重にコーティングされた感圧性接着テープを用いて、サンプルを摺動試料プラットフォームに取り付けた。25ミリメートル(1インチ)の紙やすりのディスク(商品名「3M WET OR DRY SHEET P320 GRIT」として入手可能;酸化アルミニウム系紙やすり;3M Company(St. Paul, MN)から入手可能)を、二重にコーティングされた感圧性接着テープを用いて試験アームの端部における円形ツールホルダーに取り付けた。次いで、ツールホルダーをサンプルのビーズ状表面の表面まで徐々に低下させ、試験アームがサンプル表面に対して確実に平行になるように調整し、5Nの荷重を所定の位置に置いた。摺動試料プラットフォームを、25サイクル/分の速度で75サイクル、ツールホルダード下で水平往復運動で移動させた。ストロークの長さは、3.8センチメートル(1.5インチ)であった。次に、サンプルを取り外し、その表面を、イソプロピルアルコールで湿らせたマイクロファイバー布できれいに拭いた。次いで、きれいになった表面を、85°の角度で光沢について再度評価した。初期及び摩耗後の光沢の平均値(無単位)を用いて、光沢変化を求め、これを記録した。光沢変化が小さいほど、耐摩耗性が高いことを示す。20

【0151】

また、摩耗したサンプル及び摩耗していないサンプルの一部を、走査型電子顕微鏡(SEM)によっても評価して、耐摩耗性を評価した。摩耗後にビーズ先端が壊れた事例を有するサンプルは、典型的に、光沢値が大きく変化した。

【0152】

耐汚染性 - マスター

物品にラベルを貼り、油性マジックペンを用いて裏側(すなわち、露出したビーズ表面の反対側)に直径5.08センチメートル(2インチ)の円を書いた。1枚の白いボンド紙をサンプルの下に置き、Hunter Labs Miniscan EZ分光光度計(モデル番号4500L、Hunter Associates Laboratory(Incoporated, Reston, VA))を使用してフィルム又は積層体の前面(すなわち、露出したビーズを有する表面)から円の中心におけるL*、a*、及びb*を測定した。次に、French's 100% Natural Classicイエローマスターを塗布し、綿棒を用いて円の境界内のフィルムの前面に均一に広げた。このようにして調製したサンプルを、温度66(150°F)及び相対湿度85%の加熱及び湿度チャンバー内に72時間入れた。チャンバーから取り出した後、フィルムを温水ですすぎ、ペーパータオルで拭いて試験表面から残留物質を除去した。このプロセス中、フィルムが破れないように注意を払った。乾燥後、L*、a*、及びb*を上記の通り測定し、b*値の変化を報告した。b*パラメータは、CIE(国際照明委員会)405019

76色空間に規定されている青 - 黄色の尺度であることから選択した。50未満、又は30未満、又は更には20未満の値が望ましい。

【0153】

耐溶媒性

アセトンで湿らせた綿棒をビーズ状表面に適用し、表面が乾燥するまで円形状に動かすことによって、物品を評価した。ビーズがフィルム表面から脱落したのが観察されるか又はビーズが減少することなく10回の繰り返しが完了するまで、この手順を繰り返した。ビーズの破損が観察されるか又はビーズが破損することなく10回の繰り返しが完了するまでの繰り返しの回数を記録した。ビーズの破損が観察されるのにかかった繰り返しの回数を報告した、又はビーズが破損することなく10回の繰り返しが完了した場合、「合格」評価を割り当てた。10

【0154】

引張伸長

以下のパラメータを用いて、ASTM D882-10:「Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheetings」に従って、23(73°F)で極限歪(破損点伸び)を測定した。幅25.4ミリメートル(1インチ)及び長さ100ミリメートル(4インチ)の3つの直線部分試料をフィルムサンプルから切り出し、試験前に22+/-2(72°F)で最低15分間コンディショニングした。平行なゴムで被覆されたグリップ間の分離距離は、50.8ミリメートル(2インチ)であり、クロスヘッド速度は、50.8ミリメートル/分(2インチ/分)であった。分離速度、力測定、及びデータ計算は、システムコントローラーによって実施された。20

【0155】

摩擦係数試験

卓上剥離試験機を用いて、物品を摩擦係数について評価した。約0.25グラム/立方センチメートルの密度を有する厚さ3.2ミリメートル(0.013インチ)のエラストマー発泡体を、厚さ約6ミリメートル(0.024インチ)の63.5ミリメートル(2.5インチ)四方の平板なスチール基材に接着し、発泡体を含む重量を約200グラムとした。次に、基材よりも約5ミリメートル長い63.5ミリメートル(2.5インチ)の長さを有する自立型ビーズフィルムを、フィルムが基材の前縁を包むように、基材の発泡体で覆われた表面上に置いた。試験中に基材を引っ張るピンが入るような穴をフィルムから切り抜いた。この試験物品を、フィルム側を下にして、イソプロピルアルコールで拭いた、少なくとも15.2センチメートル×25.4センチメートル(6インチ×10インチ)のガラス表面上に置いた。卓上型剥離試験機を摩擦係数モードで使用して、ガラス表面を横切るように約2.29メートル/分(90インチ/分)の速度で少なくとも約5秒間、試験物品を引っ張った。トランスデューサーを、発泡体を含むスチール基材の重量からの力を1.00として較正した。こうすることで、引張力を直接、摩擦係数(COF)として読み取った。測定開始の1秒間後から始めてCOF値のグラフを評価することによって、動的(運動)摩擦係数を求めた。1秒間当たり10回読み取りという速度でデータを収集し、平均を記録した。各フィルムについて3つのサンプルを測定し、これら3つの摩擦係数の平均を記録した。3040

【0156】

ビーズキャリアの作製方法

ホウケイ酸ビーズキャリア1

ホウケイ酸ガラスマクロスフィアビーズ(Mo Sci Incorporated(Rolla, MO)製)を、3グラム/分の速度で水素/酸素炎に通すことによって火炎処理し、ステンレススチール製容器に回収し、磁石を使用して金属性の不純物を取り除いた。得られたガラスマクロスフィアを以下の通り600ppmのSilquest A1100で処理した。シランを水に溶解させ、次いで、混合しながらミクロスフィアに添加し、一晩風乾した後、110で20分間乾燥させた。次いで、乾燥したシラン処理され50

たミクロスフィアビーズを篩にかけて凝集塊を全て除去し、75マイクロメートル以下の粒径を有する、自由流動性のビーズを得た。得られた透明なシラン処理されたミクロスフィアを、約140（284°F）に予備加熱しておいたポリエチレンコーティングされた紙基材を含む転写キャリア上に機械式篩を使用してカスケードコーティングして、拡大イメージングシステムによって測定したとき、直径の約30～40%に相当する深さまでポリエチレン層に埋め込まれた透明ミクロスフィアの均一な層を有するビーズキャリアを形成した。

【0157】

ホウケイ酸ビーズキャリア2

以下の点を変更した以外はホウケイ酸ビーズキャリア1について上記した通り、直径の約30～40%に相当する深さまでポリエチレン層に埋め込まれた透明ミクロスフィアビーズの均一な層を有するビーズキャリアを調製した。¹⁰ ホウケイ酸ガラス粉末（Strategic Materials Incorporated (Houston, TX) 製）を、金属性の不純物を除去する前に、2回火炎処理に供した。

【0158】

ソーダ石灰ケイ酸ビーズキャリア

ソーダ石灰ケイ酸ミクロスフィアビーズを入手したままの状態で使用して、以下の通りビーズキャリアを調製した。ガラスミクロスフィアビーズを以下の通り600 ppmのSilquest A1100で処理した。シランを水に溶解させ、次いで、混合しながらミクロスフィアに添加し、一晩風乾した後、110で20分間乾燥させた。次いで、乾燥したシラン処理されたミクロスフィアビーズを篩にかけて凝集塊を全て除去し、75マイクロメートル以下の粒径を有する、自由流動性のビーズを得た。得られた透明なシラン処理されたミクロスフィアを、約140（284°F）に予備加熱しておいたポリエチレンコーティングされた紙ポリエステルフィルムライナーを含む転写キャリア上に機械式篩を使用してカスケードコーティングして、拡大イメージングシステムによって測定したとき、直径の約30～40%に相当する深さまでポリエチレン層に埋め込まれた透明ミクロスフィアの均一な層を有するビーズキャリアを形成した。²⁰

【0159】

比較例1

A部：12.7キログラムのFPOH 1溶液に、2.3キログラムのEtOAc及び3.06gのT12（最終的な乾燥ポリウレタン樹脂中300 ppm）を添加して、55% 固形分（w/w）のFPOH 1/T12溶液を得た。50% 固形分（w/w）のICN 2のEtOAc溶液も調製した。FPOH 1/T12溶液及びICN 2溶液を、それぞれ238.4グラム/分及び56.5グラム/分でスタティックミキサーに供給して、ナイフコーナーを用いて、幅44.5センチメートル（17.5インチ）の上記（ビーズキャリアの作製方法）の通り調製したホウケイ酸ビーズキャリア2上に、294.9グラム/分の出力速度で与えた。9.14メートル/分（30フィート/分）の速度でコーティングを実施し、次いで、乾燥させ、それぞれ、71、93、93、93、93（160°F、200°F、200°F、200°F、200°F）の5個のオープン内で硬化させた。これにより、40.4グラム/平方メートル（0.13オンス/平方フィート）の乾燥コーティング重量が得られた。イソシアネート当量のヒドロキシル当量に対する近似比は、1.045:1.0であった。このようにして、フルオロ-ウレタンの第1の層を有するホウケイ酸ビーズキャリア2を得た。³⁰

【0160】

B部：真空脱気したICN 2及びPOH 1を、それぞれ127.7グラム/分及び106.0グラム/分で、スタティックミキサー内にて混合して、第1の層の露出表面上に233.8グラム/分の出力速度で与えて、118グラム/平方メートル（0.39オンス/平方フィート）の乾燥面積重量を得ることによって、固形分100%の二部ポリウレタンを調製した。更に、549 ppmのT12（ポリオールに基づく）がPOH 1供給材料に含まれていた。4.57メートル/分（15フィート/分）の速度でコーティン⁴⁰

グを実施し、次いで、乾燥させ、全て 74 (165°F) に設定した 5 個のオープン内で硬化させた。イソシアネート当量のヒドロキシル当量に対する近似比は、1.05 : 1.0 であった。一方の側がポリウレタン中に、他方の側がフルオロ・ウレタンの第 1 の層中に部分的に埋め込まれたホウケイ酸ビーズと、フルオロ・ウレタンの第 1 の層上のポリウレタン樹脂のコーティングと、第 1 の層と接触しているのとは反対側のポリウレタン層の側面上の PET 1 を有する転写物品が得られた。

【0161】

転写キャリアを除去することによって、一方の側が部分的に埋め込まれたホウケイ酸ミクロスフィアビーズによって、他方の側がポリウレタン樹脂の層によって均一にコーティングされたフルオロ・ウレタンの第 1 の層と、第 1 の層と接触しているのとは反対側のポリウレタン層の側面上の PET 1 を有する厚さ 0.25 ミリメートル (0.010 インチ) のビーズフィルム物品が得られた。

【0162】

(実施例 1)

A 部 : 1.52 メートル / 分 (5 フィート / 分) の速度で、幅 25.4 センチメートル (10 インチ) のコーティングヘッドとそれぞれ 90 に設定された 3 個の乾燥オープンとを有するコーティングラインを用いて、上記 (ビーズキャリアの作製方法) の通り調製した、幅 35.6 センチメートル (14 インチ) のソーダ石灰ケイ酸ビーズキャリアに、固体分 18% (w/w) の FP1 の MIBK 溶液を塗布した。総乾燥時間は、6 分間であった。コーティングヘッドにおける間隙設定は、1 平方メートル当たり 18.95 グラムの乾燥 FP1 (1 平方フィート当たり 0.062 オンスの乾燥 FP1) の乾燥面積重量のライナーが得られるように設定した。乾燥後、ドラム電極の幅を 108 センチメートル (42.5 インチ) に増大させ、ターボ分子ポンプを用いて全てのポンピングが実施されるようにプラズマシステム内の 2 つの区画間の仕切を取り除いた点を変更して、米国特許第 5,888,594 号 (Davidら) に詳細に記載されている自家製プラズマ処理システムを用いて、フルオロポリマーでコーティングされたソーダ石灰ケイ酸ビーズキャリアのサンプルを、90 ミリトル下 2000 ワット、3.0 メートル / 分 (10 フィート / 分) で 1000 立方センチメートル / 分 (scm) の窒素流速で、露出フルオロポリマー表面上にてプラズマ処理した。このようにして、プラズマ処理されたフルオロポリマーの第 1 の層を有するソーダ石灰ケイ酸ビーズが得られた。

【0163】

次に、上記の通り調製したソーダ石灰ケイ酸ビーズキャリア上の露出しているプラズマ処理されたフルオロポリマー表面とポリエチレンコーティングされたポリエステルライナーとの間に第 2 のコーティングを与えた。スタティックミキサーを用いて、ICN 1 : ICN 2 / 79.7 : 4.2 (w/w) を含有する真空脱気したイソシアネートブレンド 83.9 重量部の混合物を、POH 2 : POH 3 / 84 : 16 (w/w) 及び 900 ppm の T12 (イソシアネート及びポリオール成分の合計重量に基づき、そして、ポリオール供給材料に含まれていた) を含有する真空脱気したポリオールブレンド 100 重量部と合わせて、1.025 当量のイソシアネート対 1.0 当量のヒドロキシルの近似比を有する固体分 100% 混合物を得た。次いで、約 1.5 メートル / 分 (5 フィート / 分) の速度で、コーティングされたビーズキャリアとポリエステルフィルムとを合わせた厚さよりも大きい約 0.076 ミリメートル (0.003 インチ) の間隙設定のノッチバーコーラーを用いて、プラズマ処理されたフルオロポリマーの第 1 の層を有するソーダ石灰ケイ酸ビーズキャリアの露出しているフルオロポリマー表面とポリエチレンコーティングされたポリエステル剥離ライナーとの間を混合物でコーティングした。ポリエステル剥離ライナーのポリエチレン表面は、ポリウレタンに接触していた。5 分間 70 (158°F) で硬化させた後、一方の側がポリエチレン中に、他方の側がフルオロポリマーの第 1 の層中に部分的に埋め込まれたソーダ石灰ケイ酸ビーズと、フルオロポリマーの第 1 の層上のポリウレタン樹脂のコーティングと、第 1 の層と接触しているのとは反対側のポリウレタン層の側面上のポリエチレンコーティングされたポリエステルライナーとを有する転

10

20

30

40

50

写物品が得られた。

【0164】

転写キャリア及びポリエチレンコーティングされたポリエステル剥離ライナーを剥離することによって、一方の側が部分的に埋め込まれたソーダ石灰ケイ酸ミクロスフィアによって、他方の側がポリウレタン樹脂の層によって均一にコーティングされたフルオロポリマーの第1の層を有するビーズフィルム物品が得られた。

【0165】

B部：以下の真空脱気した材料：25.35グラムのPOH 2、0.09グラムのPOH 3、122マイクロリットルの水、127マイクロリットルのSI 1、及び36マイクロリットルのT 12をMAX 60 Long Speedmixerカップ(FlackTek Inc (Landrum, SC))に添加することによって、固形分100%の二部ポリウレタンフォームを調製した。これらをDAC 150.1 FVZ-K Speedmixer(FlackTek Inc, (Landrum, SC))において3500rpmで2分間混合した。次に、11.72グラムのICN 1及び2.84グラムのICN 2をカップに添加し、2500rpmで更に30秒間混合した。約3.0メートル/分(10フィート/分)の速度で、ライナーの合計厚さよりも大きい10.33ミリメートル(0.013インチ)の間隙設定を有する幅30.5センチメートル(12インチ)のノッチバーコーターを用いて、シリコーンコーティングされたポリエステルフィルム剥離ライナーと上記(ビーズキャリアの作製方法)の通り調製したソーダ石灰ケイ酸ビーズキャリアとの間を得られた混合物でコーティングした。この物品を室温で4分間硬化させ、次いで、100(212°F)の強制空気オーブンで1時間硬化させた。シリコーンコーティングされたポリエステルフィルム剥離ライナーを除去し、物品を更に1時間強制空気オーブンに戻した。一方の側がポリエチレンに、他方の側がポリウレタンフォーム層に部分的に埋め込まれたソーダ石灰ケイ酸ビーズを有する転写物品が得られた。

【0166】

C部：次いで、厚さ102マイクロメートル(0.004インチ)の押出TPUを用いて、A部で作製したビーズフィルム物品をB部で作製した転写物品に積層した。15.2センチメートル×20.3センチメートル(6インチ×8インチ)の板を設置した空気式自動Digital Combo DC16AP 14×16ヒートプレス(Geoknight & Company Incorporated (Brockton, MA))を用いて、B部のポリウレタンフォーム層の露出表面にTPUの露出表面を接着させた。底板温度は93(200°F)に設定し、上板温度は121(250°F)に設定した。41.4パスカル(60ポンド/平方インチ)の圧力で30秒間、異なる領域で複数回、板を接着させて、確実に良好に接着させた。冷却後、TPUの露出表面を被覆している剥離ライナーを除去し、露出したTPU表面を、A部で調製したビーズフィルム物品のポリウレタン層の露出表面に接合させた。この積層材を上記の通り複数回圧力を印加することにより熱接着した。

【0167】

上から下に、外側の露出している側が部分的に埋め込まれているソーダ石灰ケイ酸ミクロスフィアビーズで、他方の側がポリウレタン樹脂で均一にコーティングされているフルオロポリマーの第1の層、TPU接着層、ポリウレタンフォーム層、及びビーズが発泡体層に部分的に埋め込まれたソーダ石灰ケイ酸ビーズキャリアを有するビーズ状発泡体積層体が得られた。

【0168】

(実施例2)

以下の点を変更して実施例1を繰り返した。B部を、244マイクロリットルの水を用いて作製した。

【0169】

(実施例3)

10

20

30

40

50

以下の点を変更して実施例1を繰り返した。A部を、1平方メートル当たり25.2グラムの乾燥F P 1(1平方フィート当たり0.083オンスの乾燥F P 1)のコーティング重量で、ライナーで作製し、B部を、54マイクロリットルのT 1 2を用いて作製した。

【0170】

比較例2

以下の点を変更して比較例1を繰り返した。B部は、以下の真空脱気した材料：10.79グラムのP O H 1、52マイクロリットルの水、54マイクロリットルのS I 1、及び18マイクロリットルのT 1 2をMAX 40 Speedmixerカップ(F1ackTek Inc(Landrum, SC))に添加することによって作製された固体分100%の二部ポリウレタンフォームであった。これらを、F1ackTek Speedmixerにおいて3500rpmで1分間混合した。混合後、10.00グラムのI C N 2をカップに添加し、3500rpmで更に1分間混合した。次いで、剥離ライナーと1回コーティングされたビーズキャリアとを合わせた厚さよりも大きい10.076ミリメートル(0.003インチ)の間隙設定のノッチバーコーターを用いて、シリコーンコーティングされたポリエステルフィルム剥離ライナーと、フルオロ-ウレタンの第1の層を有するホウケイ酸ビーズキャリア2の露出表面との間をこの混合物でコーティングした。得られた、2回コーティングされ、剥離ライナーで覆われたビーズフィルムを、80(176°F)の強制空気オーブン中で1時間硬化させて、一方の側がポリエチレンに、他方の側がフルオロ-ウレタンの第1の層に部分的に埋め込まれたホウケイ酸ビーズと、フルオロ-ウレタンの第1の層上のポリウレタンフォームのコーティングと、第1の層と接触しているのとは反対側のポリウレタン層の側面上のシリコーンコーティングされたポリエステルフィルム剥離ライナーとを有する転写物品を得た。

【0171】

転写キャリア及びシリコーンコーティングされたポリエステルフィルム剥離ライナーの両方を除去することによって、一方の側が部分的に埋め込まれたホウケイ酸ビーズによって、他方の側が固体分100%ベースの二部ポリウレタンフォームによって均一にコーティングされたフルオロ-ウレタンの第1の層を有するビーズ状発泡体物品が得られた。

【0172】

比較例3

以下の点を変更して比較例2を繰り返した。B部を、18マイクロリットルのC A T 1をT 1 2の代わりに用いて作製した。

【0173】

比較例4

以下の点を変更して比較例2を繰り返した。以下の真空脱気した材料：10.82グラムのP O H 1及び260マイクロリットルの水をMAX 40 Speedmixerカップに添加し、F1ackTek Speedmixerにおいて3500rpmで1分間混合し；次いで、36マイクロリットルのC A T 1を、上記の通り混合しながら添加し；次いで、52マイクロリットルのS I 1を2分間混合しながら添加することによって、B部を作製した。次いで、10.05グラムのI C N 2をカップに添加し、3500rpmで更に1分間混合した。次いで、シリコーンコーティングされたポリエステルフィルム剥離ライナーと、比較例2に記載の通りフルオロ-ウレタンの第1の層を有するホウケイ酸ビーズキャリア2の露出表面との間を、得られた混合物でコーティングした。

【0174】

比較例5

A部：固体分60%のI C N 2のM E K溶液及び300rpm(イソシアネート及びポリオール成分の合計重量に基づく)のT 1 2を含有する、固体分60%のP O H 1のM E K溶液を、スタティックミキサーを用いて、9部のI C N 2対14.2部のP O H 1の重量比で合わせて、0.80:1.0のイソシアネート当量対ヒドロキシル当量の近似比を得た。約3.0~3.7メートル/分(10~12フィート/分)のプルスルー

速度 (pull through rate) で、約 0.10 ミリメートル (0.004 インチ) の間隙設定を有するノッチバーコーターを用いて、この混合物を、幅 30.5 センチメートル (12 インチ) のホウケイ酸ビーズキャリア 1 上にコーティングした。次いで、これを乾燥させ、93 (200 °F) の強制空気オーブン内で 5 分間硬化させた。得られた、ポリウレタンの第 1 の層を有するコーティングされたビーズキャリア 1 を 2 週間保管した。

【0175】

B 部：以下の真空脱気した材料：9.0 グラムの I C N 2、14.2 グラムの P O H 1、及び 7 マイクロリットルの T 12 を、3450 rpm の遠心樹脂ミキサを用いてカップ内で 30 秒間合わせ、混合することによって、固形分 100 % の二部ポリウレタン混合物を調製した。イソシアネート当量のヒドロキシル当量に対する近似比は、0.80 : 1.0 であった。次いで、約 3 メートル / 分 (10 フィート / 分) で、剥離ライナーと 1 回コーティングされたビーズキャリアとを合わせた厚さよりも大きい 0.051 ミリメートル (0.002 インチ) の間隙設定のノッチバーコーターを用いて、シリコーン処理されたポリエステルフィルム剥離ライナーと、ポリウレタンの第 1 の層を有するホウケイ酸ビーズキャリア 1 の露出表面との間を、これでコーティングした。得られた、2 回コーティングされ、剥離ライナーで覆われたビーズフィルムを、70 (158 °F) の強制空気オーブン中で 1 時間、硬化させて、一方の側がポリエチレン中に、他方の側が 2 層のポリウレタン樹脂中に部分的に埋め込まれたホウケイ酸ビーズと、ホウケイ酸ビーズから最も離れたポリウレタン層の側面上のシリコーンコーティングされたポリエステルフィルム剥離ライナーとを有する転写物品を得た。転写キャリア及びシリコーンコーティングされたポリエステルフィルム剥離ライナーの両方を除去することによって、部分的に埋め込まれたホウケイ酸ビーズによって一方の側が均一にコーティングされた、厚さ 0.13 ミリメートル (0.005 インチ) の、2 層のポリウレタンを有するビーズフィルム物品が得られた。
10
20

【0176】

(実施例 4)

以下の点を変更して実施例 1 を繰り返した。A 部は、0.75 重量 % のアミン 1 (FP 1 に基づく) を含んでおり；第 3 のオーブン領域は、104 (219 °F) に設定し；コーティング間隙は、0.18 ミリメートル (0.007 インチ) に設定し；第 2 のコーティング層は省略した。B 部は、以下の通り調製した。以下の真空脱気した材料：25.35 グラムの P O H 2、0.09 グラムの P O H 3、240 マイクロリットルの水、127 マイクロリットルの S I 1、及び 36 マイクロリットルの T 12 を M A X 60 T a l l S p e e d m i x e r カップに添加することによって、固形分 100 % の二部ポリウレタンフォームを作製した。これらを、 F l a c k T e k S p e e d m i x e r において 3500 rpm で 1 分間混合した。混合後、次いで、11.72 グラムの I C N 1、2.84 グラムの I C N 2 をカップに添加し、2500 rpm で更に 30 秒間混合した。約 3.0 メートル / 分 (10 フィート / 分) の速度で、ライナーの合計厚さよりも大きい 0.33 ミリメートル (0.013 インチ) の間隙の、厚さ 0.18 ミリメートル (0.007 インチ) の P C / P B T フィルムと上記の通り調製した樹脂コーティングされたホウケイ酸ビーズキャリア 2 との間の幅 30.5 センチメートル (12 インチ) のノッチバーコーターに、得られた混合物を適用した。フィルムを室温で 4 分間硬化させ、次いで、80 (176 °F) の強制空気オーブンで 1 時間硬化させた。
30
40

【0177】

一方の側がポリエチレン中に、他方の側が第 1 の層に部分的に埋め込まれたホウケイ酸ビーズと、フルオロポリマーの第 1 の層上のポリウレタンフォームのコーティングと、第 1 の層と接触しているのとは反対側のポリウレタンフォーム層の側面上の P C / P B T フィルムとを有する転写物品が得られた。

【0178】

転写キャリアを除去することによって、一方の側が部分的に埋め込まれたホウケイ酸ミクロスフィアビーズで、他方の側がポリウレタンフォームの層で均一にコーティングされ
50

たフルオロポリマーの第1の層と、第1の層と接触しているのとは反対側のポリウレタンフォーム層の側面上のP C / P B T フィルムとを有する、厚さ0.25ミリメートル(0.010インチ)のビーズフィルム物品を得た。

【0179】

(実施例5)

以下の真空脱気した材料：17.10グラムのP O H 2、4.28グラムのP O H 3、16.4マイクロリットルの水、及び8.6マイクロリットルのS I 1をM A X 6 0 T a l l S p e e d m i x e r カップに添加し、F l a c k T e k S p e e d m i x e r を用いて3500r p mで2分間混合することによって、固形分100%の二部ポリウレタンフォームを调製した。混合后、19.50グラムのI C N 1及び0.50グラムのI C N 2をカップに添加し、2500r p mで更に30秒間混合した。最后に、3.6マイクロリットルのT 1 2を添加し、2500r p mで更に30秒間混合した。次いで、得られた混合物を、ソーダ石灰ケイ酸ビーズキャリアを用いて実施例4に記載の通りコーティングした。

【0180】

転写キャリアを除去することによって、一方の側が部分的に埋め込まれたソーダ石灰ケイ酸ミクロスフィアビーズによって均一にコーティングされ、他方の側がP C / P B T フィルムを有するポリウレタンフォーム層を有するビーズフィルム物品が得られた。

【0181】

(実施例6)

以下の点を变更して実施例5を繰り返した。使用量は、25.35グラムのP O H 2；0.09グラムのP O H 3；24.0マイクロリットルの水；及び12.7マイクロリットルのS I 1；11.72グラムのI C N 1；2.84グラムのI C N 2；及び3.6マイクロリットルのT 1 2であった。

【0182】

転写キャリアを除去することによって、一方の側が部分的に埋め込まれたソーダ石灰ケイ酸ミクロスフィアビーズによって均一にコーティングされ、他方の側がP C / P B T フィルムを有するポリウレタンフォーム層を有するビーズフィルム物品が得られた。

【0183】

(実施例7)

A部：室温(約23(73°F))で一晩、ローラ上の密閉ジャーにおいて材料を含わせることによって、1.0%のT A I C (F P 1に基づくw/w)を含む、固形分20%(w/w)のF P 1のM I B K 溶液を調製した。1.52メートル/分(5フィート/分)の速度で、ノッチバーコーターと、それぞれ90(194°F)、90(194°F)、及び90(194°F)に設定した3個の乾燥オープンとを用いて、上記の通り調製した幅35.6センチメートル(14インチ)のソーダ石灰ケイ酸ビーズキャリア上に得られた溶液を塗布した。総乾燥時間は、6分間であった。コーターにおける間隙は、1平方メートル当たり23.1グラムの乾燥F P 1(1平方フィート当たり0.076オンス)の乾燥面積重量のライナーが得られるように設定した。乾燥後、露出しているフルオロポリマー表面を、実施例1に記載の通りプラズマ処理した。

【0184】

B部：次に、以下の真空脱気した材料：12.33グラムのI C N 1；2.90グラムのI C N 2；23.80グラムのP O H 2；及び0.97グラムのP O H 3をM A X 4 0 S p e e d m i x e r カップに添加することによって、露出している処理されたフルオロポリマー表面を、固形分100%の二部ポリウレタン樹脂でコーティングした。15秒間真空をカップに直接適用し、次いで、F l a c k T e k S p e e d m i x e r を用いて完全真空下、2500r p mで30秒間混合した。サンプルをS p e e d m i x e r から取り出し、マイクロピペットを用いて3.6マイクロリットルのT 1 2を添加し、カップを再度真空下に15秒間置き、完全真空下、2500r p mで更に30秒間混合した。ライナーの合計厚さよりも大きい0.33ミリメートル(0.013インチ)の

10

20

40

30

50

間隙設定を有する、幅 30.5 センチメートル(12インチ)のノッチバーコーターを用いて、約 3.0 メートル/分(10フィート/分)の速度で、シリコーンコーティングされたポリエステルフィルム剥離ライナーと、A 部に記載の通り調製した、フルオロポリマーの第 1 の層でコーティングされたソーダ石灰ケイ酸ビーズキャリアとの間に、得られた混合物を塗布した。得られた、2 回コーティングされ、剥離ライナーで覆われたビーズフィルムを、以下の温度でそれぞれ 60 分間、5 段階で硬化させた：40(104°F)；50(122°F)；60(140°F)；70(158°F)；及び最後に 80(176°F)。

【0185】

一方の側がポリエチレン中に、他方の側がフルオロポリマーの第 1 の層中に部分的に埋め込まれたソーダ石灰ケイ酸ビーズと、フルオロポリマーの第 1 の層上のポリウレタン層のコーティングとを有する転写物品が得られた。10

【0186】

転写キャリア及びシリコーンコーティングされたポリエステルフィルム剥離ライナーを除去することによって、一方の側が部分的に埋め込まれたソーダ石灰ケイ酸ミクロスフィアビーズによって均一にコーティングされ、他方の側がポリウレタンの層を有するフルオロポリマーの第 1 の層を有する、厚さ 0.38 ミリメートル(0.015 インチ)のビーズフィルム物品が得られた。

【0187】

【表 3】

20

表 1

実施例	85° の角度における光沢変化	圧縮弾性率(MPa)	再帰反射性(R_a) (キャンデラ/平方メートル/ルクス)
C E 1	1.15	N T*	0.0
1	0.15	0.09	0.0
2	0.10	0.09	0.0
3	0.15	0.10	0.0
C E 2	1.10	0.18	0.0
C E 3	1.20	0.47	0.0
C E 4	2.95	0.52	0.0
C E 5	1.50	N T*	0.0
4	0.00	0.04	0.0
5	-0.10	0.17	0.0
6	-0.05	0.05	0.0
7	0.10	0.22	0.0

*構造の高剛性に起因して、圧縮弾性率試験を用いて試験することができない

30

【0188】

【表 4】

40

表 2

実施例	耐汚染性(デルタ b*)
4	13.62
7	5.32

【0189】

50

【表5】

表3

実施例	耐溶媒性
C E 1	合格
C E 2	合格
C E 3	合格
C E 4	合格
C E 5	合格
4	合格
5	合格
6	合格
7	合格

10

【0190】

【表6】

表4

実施例	フィルム厚さ (mm)	破損点伸び率 (%)
7	0.104	>300

20

【0191】

POH 5 及び POH 4 のブレンド

95グラムのPOH 5及び5グラムのPOH 4の透明な混合物を以下の通り調製した。POH 5及びPOH 4を250ミリリットルのジャーに添加し、次いで、これを密閉し、12時間70(158°F)で加熱し、次いで、室温で6時間、機械式ローラ上に置いた。この加熱及びローリングプロセスを以下の通り繰り返して、透明で均質な混合物を得た：70で1時間、ローラ上で1時間、70で1時間、卓上で放冷。

30

【0192】

(実施例8)

以下の真空脱気した材料：12.08グラムのICN 1 : ICN 2 (85 : 15 / w : w) ブレンド及び46.15グラムの上記POH 5 / POH 4 ブレンドをMAX 60 Speed mixer カップに添加することによって、固形分100%の二部ポリウレタンを調製した。15秒間真空を適用した後、成分をF1ackTæk Speed mixer を用いて、真空下、2600 rpmで45秒間混合した。次に、ミキサからカップを取り出し、52マイクロリットルのT12を添加し、成分を脱気し、上記の通り混合した。

【0193】

以下の点を変更して、実施例7に記載の通り、ノッチバーコーターを用いて、ポリエチレンコーティングされたポリエステルフィルム剥離ライナーとホウケイ酸ビーズキャリア2との間に、得られた混合物を塗布した。使用した間隙設定は、0.30ミリメートル(0.012インチ)であった。

40

【0194】

得られた、1回コーティングされ、剥離ライナーで覆われたビーズフィルムを、まず室温で2時間硬化させ、次いで、以下の通りそれぞれ60分間、5段階で加熱した：40(104°F)；50(122°F)；60(140°F)；70(158°F)；及び最後に80(176°F)。

【0195】

50

一方の側がポリウレタン中に、他方の側がポリカーボネート系ポリウレタン樹脂に部分的に埋め込まれたホウケイ酸ビーズと、ビーズを含有しているのとは反対側のポリウレタン層上にポリエチレンコーティングされたポリエスチルフィルム剥離ライナーとを有する転写キャリアが得られた。

【0196】

転写キャリア及びポリエチレンコーティングされたポリエスチルフィルム剥離ライナーを除去した後、一方の側が部分的に埋め込まれたホウケイ酸ミクロスフィアビーズで均一にコーティングされており、他方の側にポリカーボネート系ポリウレタンの層を有する、厚さ0.46ミリメートル(0.018インチ)のビーズフィルム物品が得られた。

【0197】

10

(実施例9)

以下の材料：26.89グラムのPOH 5、1.52グラムのPOH 4、及び0.15グラムの水をMAX 60 Speedmixerカップに添加することによって、固体分100%の二部ポリウレタンフォームを調製した。これらをF1ackTek Speedmixerを用いて2700rpmで1分間混合し、その後、150マイクロリットルのSI2及び36マイクロリットルのT12を添加し、次いで、上述の通り混合した。次に、8.50グラムのICN 1及び1.50グラムのICN 2をカップに添加し、上述の通り更に1分間混合した。

【0198】

20

得られた混合物を、幅30.5センチメートル(12インチ)のノッチバーコーターを用いて、約3.0メートル/分(10フィート/分)の速度で、ライナーとPC/PBTフィルムとを合わせた厚さよりも大きい0.33ミリメートル(0.013インチ)の間隙のホウケイ酸ビーズキャリア2とプラズマ処理されたPC/PBTフィルムとの間に塗布した。混合物は、PC/PBTフィルムのプラズマ処理された表面と接触していた。以下の点を変更して、概して米国特許第8,634,146号(Davidら)の13段、65行~14段、30行に記載されている通り、プラズマ処理を行った。ドラム電極の幅は、108センチメートル(42.5インチ)に設定し；テトラメチルシラン付着工程を使用せず；処理工程中、1000立方センチメートル/分(ccm)の窒素を酸素の代わりに使用し；動作圧力は、90ミリトールであり；プラズマ処理時間は、30秒間であった。得られた、1回コーティングされ、プラズマ処理されたPC/PBTで被覆されたビーズフィルムを、まず室温で30分間硬化させ、次いで、80°で1時間加熱した。

30

【0199】

一方の側がポリエチレン中に、他方の側がポリカーボネート系ポリウレタンフォーム中に部分的に埋め込まれたホウケイ酸ビーズと、ビーズキャリア2と接触しているのとは反対側のポリウレタンフォーム層の側面上のプラズマ処理されたPC/PBTフィルムとを有する転写物品が得られた。

【0200】

40

転写キャリアを除去することによって、ポリカーボネート系ポリウレタンフォームの一方の側に部分的に埋め込まれているホウケイ酸ミクロスフィアビーズを有し、ポリウレタンフォームの反対側にプラズマ処理されたPC/PBTフィルムを有する、厚さ1.68ミリメートル(0.066インチ)のビーズフィルム物品を得た。

【0201】

(実施例10)

A部：室温で一晩、ローラ上の密閉ジャーにおいて材料を合わせることによって、1%のTAC(FP2に基づくw/w)を含む固体分15%(w/w)のFP2のMIBK溶液を調製した。1.52メートル/分(5フィート/分)の速度で、幅25.4センチメートル(10インチ)のコーティングヘッドとそれぞれ90°(194°F)に設定された3個の乾燥オーブンとを有するコーティングラインを用いて、上記(ビーズキャリアの作製方法)の通り調製した、幅35.6センチメートル(14インチ)のホウケイ酸ビーズキャリア2に、得られた溶液を塗布した。総乾燥時間は、6分間であった。供給速度

50

は、1平方メートル当たり18.95グラムの乾燥F P 2 (1平方フィート当たり0.062オンスの乾燥F P 2)の乾燥面積重量のライナーが得られるように設定した。乾燥後、フルオロポリマーでコーティングされたホウケイ酸ビーズキャリア2のサンプルを実施例1に記載の通りプラズマ処理した。このようにして、プラズマ処理されたフルオロポリマーの第1の層を有するホウケイ酸ビーズキャリア2を得た。

【0202】

B部：固形分100%の二部ポリウレタンフォームを以下の通り調製した。以下の材料：26.93グラムのP O H 5、1.52グラムのP O H 4、及び0.15グラムの水をMAX 60 Speed mixerカップに添加した。これらをF l a c k T e k Speed mixerを用いて2700rpmで1分間混合し、その後、150マイクロリットルのS I 2及び36マイクロリットルのT 1 2を添加し、次いで、上述の通り混合した。次に、8.50グラムのI C N 1及び1.50グラムのI C N 2をカップに添加し、上述の通り更に1分間混合した。得られた混合物を、幅30.5センチメートル(12インチ)のノッチバーコーターを用いて、約3.0メートル/分(10フィート/分)の速度で、ライナーとP C / P B Tフィルムとを合わせた厚さよりも大きい0.33ミリメートル(0.013インチ)の間隙のホウケイ酸ビーズキャリア2とプラズマ処理されたP C / P B Tフィルムとの間に塗布した。混合物は、P C / P B Tフィルムのプラズマ処理された表面と接触していた。得られた、1回コーティングされ、プラズマ処理されたP C / P B Tで被覆されたビーズフィルムを、まず室温で30分間硬化させ、次いで、80(176°F)で50分間加熱した。10 20

【0203】

一方の側がポリエチレン中に、他方の側がフルオロポリマーの第1の層中に部分的に埋め込まれたホウケイ酸ビーズと、他方の側のフルオロポリマーの第1の層上のポリカーボネート系ポリウレタンフォーム層のコーティングと、フルオロポリマーの第1の層と接触しているのとは反対側のポリカーボネート系ポリウレタンフォームの側面上のプラズマ処理されたP C / P B Tフィルムを有する転写物品を得られた。

【0204】

転写キャリアを除去することによって、一方の側が部分的に埋め込まれたホウケイ酸ミクロスフィアビーズで、他方の側がポリカーボネート系ポリウレタンフォームの層で均一にコーティングされたフルオロポリマーの第1の層を有し、ポリカーボネート系ポリウレタンフォームの反対側にプラズマ処理されたP C / P B Tフィルムを有する、厚さ1.47ミリメートル(0.058インチ)のビーズフィルム物品を得た。30

【0205】

(実施例11)
以下の点を変更したことを除いて実施例9を繰り返した：27.81グラムのP O H 5；1.49グラムのP O H 4；0.165グラムの水；35マイクロリットルのT 1 2；150マイクロリットルのS I 1；及びI C N 1:I C N 2(85:15/w:w)の混合物10.07グラムを使用した。得られた、1回コーティングされ、プラズマ処理されたP C / P B Tで被覆されたビーズフィルムを、まず室温で30分間硬化させ、次いで、93(199°F)で1時間加熱した。40

【0206】

転写キャリアを除去することによって、ポリカーボネート系ポリウレタンフォームの一方の側に部分的に埋め込まれたホウケイ酸ミクロスフィアビーズを有し、ポリウレタンフォームの反対側にプラズマ処理されたP C / P B Tフィルムを有する、厚さ2.86ミリメートル(0.113インチ)のビーズフィルム物品を得た。

【0207】

(実施例12)
以下の点を変更したことを除いて実施例9を繰り返した：P O H 5:P O H 4(95:5/w:w)のブレンド27.53グラム；0.130グラムの水；35マイクロリットルのT 1 2；150マイクロリットルのS I 1；及びI C N 1:I C N 2(85:50)

: 15 / w : w) の混合物 10 . 05 グラムを使用した。得られた、1回コーティングされ、プラズマ処理された P C / P B T で被覆されたビーズフィルムを、まず室温で 5 分間硬化させ、次いで、93 (199 ° F) で 1 時間加熱した。

【 0208 】

転写キャリアを除去することによって、ポリカーボネート系ポリウレタンフォームの一方の側に部分的に埋め込まれたホウケイ酸ミクロスフィアビーズを有し、ポリウレタンフォームの反対側にプラズマ処理された P C / P B T フィルムを有する、厚さ 1 . 89 ミリメートル (0 . 074 インチ) のビーズフィルム物品を得た。

【 0209 】

【表 7】

10

表 5

実施例	圧縮弾性率 (MPa)	85° の角度における光沢変化	反射性 (Ra) (キャンデラ/ 平方メートル/ ルクス)	COF	耐汚染性 (デルタ b *)	破損点 伸び率 (%)
8	0.384	0.0	0.07	0.294	NT	756
9	0.117	0.1	0.22	0.264	90.50	NT
10	0.106	0.0	0.19	0.240	11.63	NT
11	0.109	0.0	0.23	0.293	NT	NT
12	0.306	0.1	0.14	0.233	NT	NT

NT : 試験せず

20

【図 1】

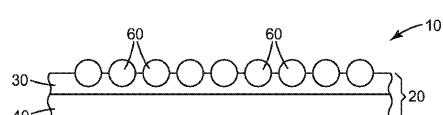


Fig. 1

【図 4】

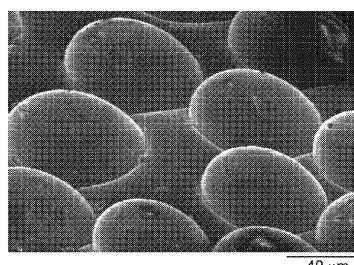


Fig. 4

【図 2】

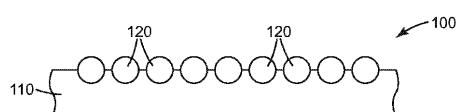


Fig. 2

【図 3】

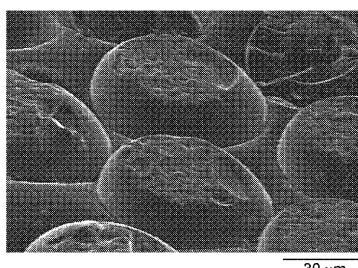


Fig. 3

フロントページの続き

(74)代理人 100128495
弁理士 出野 知

(72)発明者 ジョン シー . クラーク
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 アレクサンダー ジェイ . クーゲル
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 ベンジャミン アール . クーンス
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 ピベック クリシュナン
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 クリストファー ビー . ウォーカー, ジュニア
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427, スリーエム センター

審査官 斎藤 克也

(56)参考文献 特開平03-193440 (JP, A)
国際公開第2013/126361 (WO, A1)
米国特許出願公開第2004/0157050 (US, A1)
国際公開第2011/057043 (WO, A1)
米国特許出願公開第2009/0162682 (US, A1)
特開昭64-063141 (JP, A)
特表平11-514943 (JP, A)
特表平07-501592 (JP, A)
特表2011-516299 (JP, A)
特表2005-500577 (JP, A)
特表2003-508273 (JP, A)
特表2008-540798 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00 - 43/00