

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5307540号
(P5307540)

(45) 発行日 平成25年10月2日 (2013. 10. 2)

(24) 登録日 平成25年7月5日 (2013. 7. 5)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 J 5/18 (2006. 01)

C O 8 J 5/18 C E P

B 8 2 B 1/00 (2006. 01)

C O 8 J 5/18 C E S

B 8 2 B 3/00 (2006. 01)

B 8 2 B 1/00

B 3 2 B 37/00 (2006. 01)

B 8 2 B 3/00

B 3 2 B 15/08 (2006. 01)

B 3 2 B 1/10

請求項の数 2 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-521616 (P2008-521616)
 (86) (22) 出願日 平成18年7月14日 (2006. 7. 14)
 (65) 公表番号 特表2009-501811 (P2009-501811A)
 (43) 公表日 平成21年1月22日 (2009. 1. 22)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2006/027247
 (87) 国際公開番号 W02007/011663
 (87) 国際公開日 平成19年1月25日 (2007. 1. 25)
 審査請求日 平成21年6月30日 (2009. 6. 30)
 (31) 優先権主張番号 11/181, 153
 (32) 優先日 平成17年7月14日 (2005. 7. 14)
 (33) 優先権主張国 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 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100111903
 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノ構造化物品及びこれの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

孔の平均深さが、0.1マイクロメートル～5マイクロメートルの範囲内であり、孔の平均幅が、10～500ナノメートルの範囲内である、多孔質アノード処理アルミニウム表面又はその金属複製を有するロールを準備する工程；

そのロール表面上の少なくとも一部と前記ロールに対向するバックアップロールの表面との間に、セルロースエステル、ポリ - オレフィン、及びこれらの組み合わせから選択される、熱可塑性ポリマーを供給してその熱可塑性ポリマーの連続層を、前記ロールの多孔質表面の孔内へ、その連続層の第一主要面の少なくとも一部分を嵌入させるようにして形成する工程；

並びに

前記連続層の進行方向にその連続層を引き出して前記ロールから分離する際に、前記ロールの回転に伴って、前記熱可塑性ポリマーの連続層の前記嵌入部分を最終的に前記ロールの多孔質表面から離型されるまで長さ方向で伸長して、ナノフィブリル化して、ナノフィブリルが第一主要面上に形成された、対向する第一及び第二主要面を有するフィルムを形成する工程：を含むナノ構造化ポリマーフィルムの製造方法であって、

ここで、そのナノフィブリルは5～200nmの平均幅、及び少なくとも10のアスペクト比を有し、前記ナノフィブリルの少なくとも一部が、互いに接触する点で互いに固着し、又、一般にフィルムの第一表面に平行に配置され、又、ここで、前記ロール表面はその上にフルオロカーボン離型剤を有するか、又は連続層はフルオロカーボン融解添加剤を

含むか、あるいはその両方である方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法により調製される、ナノ構造化ポリマーフィルム。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

表面ナノ構造は、多くの潜在的用途において独自の特性を提供するため、大変注目されてきている。例えば、ある場合において、表面ナノ構造は、見かけの表面エネルギーを劇的に変化することができ、これは、流体制御が必須である又は有利である物品において特に有用である。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0002】

また表面ナノ構造は、表面積をもかなり増大し、これは、触媒及びセンサーを製造するような領域において典型的に重要である。

【課題を解決するための手段】

【0003】

一つの態様において、本発明は、

孔の平均深さが、0.1 マイクロメートル～5 マイクロメートルの範囲内であり、孔の平均幅が、10～500 ナノメートルの範囲内である、多孔質アノード処理アルミニウム表面又はその金属複製を有するツールを準備すること；

20

ツール表面上の少なくとも一部に、セルロースエステル、ポリ - オレフィン、及びこれらの組み合わせから選択される、熱可塑性ポリマーの連続層を表面の孔内へ伸びるように形成すること；並びに

5～200 nm の平均幅、及び少なくとも10のアスペクト比を有する、ナノフィブリルが第一主要面上に形成された、対向する第一及び第二主要面を有する被膜として、前記連続層をツールから分離すること、

を含むナノ構造化ポリマーフィルムの製造方法であって、

ここで、前記ツール表面はその上にフルオロカーボン離型剤を有する、又は連続層はフルオロカーボン融解添加剤を含む、あるいはその両方である方法を提供する。

30

【0004】

本発明の方法は、例えば、ポリマー表面上で流体の濡れ特性を変更する（例えば、濡れを増大する又は減少する）ために有用である、異種（exotic）表面構造を準備するのに有用である。

【0005】

本明細書で使用するとき、

「アノード処理する（anodize）」とは、陽極酸化を指し；

「フルオロカーボン」とは、少なくとも4つの - C F₂ - 基を含有するあらゆる有機種を指し；及び

「フィルムとして、連続層をツールから分離する」とは、ツールが実質的に無傷のままである（例えば、溶解しない）プロセスを指す。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

本明細書で使用するとき、用語「アルミニウム」とは、アルミニウム、及び合金の重量の大部分がアルミニウムであるアルミニウム合金を指す。こうしたアルミニウム合金に存在してもよい他の金属の例は、ケイ素、マグネシウム、ビスマス、銅、ニッケル、亜鉛、クロム、鉛、鉄、チタン、及びマンガンである。

【0007】

ツールは、アルミニウムをアノード処理することにより、直接的又は間接的に形成される多孔質表面（孔の網状組織により特徴付けられる）を有する。例えば、ツール表面がア

50

ルミニウムである場合、多孔質表面は、前記ツール表面をアノード処理することにより、直接形成されてもよい。

【 0 0 0 8 】

間接的方法の一つにおいては、電気防食用 (sacrificial) 金属 (例えば、銅) を、それがアノード処理アルミニウムの逆の表面構造を持つ金属プレート又はホイルを形成するように、アノード処理アルミニウム表面上へ電鍍してもよい。その後、アルミニウムは、例えば水性アルカリにより、溶解され、電気防食用 (sacrificial) 金属プレート又はホイルを残す。次に、所望の金属 (例えば、ニッケル) を、電気防食用 (sacrificial) 金属プレート又はホイル由来のアノード処理表面の非平坦表面 (これは、アノード処理アルミニウムの逆の表面構造を有する表面である) 上に電鍍し、続いて好適なエッチング液で電気防食用 (sacrificial) 金属を溶解する。もちろん、アノード処理アルミニウム表面を別の金属基材上に複製する他の方法を同様に使用してもよい。

10

【 0 0 0 9 】

アルミニウムをアノード処理するための条件は、当該技術分野において周知であり、一般に、例えば、硫酸、シュウ酸、コール酸、ホウ酸、スルホン酸等のような適切な酸化剤の存在下において、アルミニウムワークピースに正電圧を印加することを包含する。代表的なアルミニウムアノード処理プロセスの更なる詳細は、例えば、アルミニウム仕上げプロセスマニュアル (the Aluminum Finishes Process Manual) : レイノルズ金属社 (Reynolds Metal Company) (バージニア州、リッチモンド (Richmond)) (著作権) 1973、62 - 113 頁のような参考資料において見ることができる。

20

【 0 0 1 0 】

正確な表面特徴は、使用されるアノード処理条件によって変わるが、有用なアノード処理アルミニウム表面は、孔の平均深さ 0 . 1 ~ 約 5 マイクロメートル、及び孔の平均幅 10 ~ 500 ナノメートルを有する。

【 0 0 1 1 】

ツールは、例えば、ロール、プレート、ベルト、又はスリーブを含む、フィルムをエンボス加工又は溶媒流延するのに適したあらゆる形態を有してもよい。

【 0 0 1 2 】

熱可塑性ポリマーの連続層は、ツールの多孔質表面上の一部に形成され、熱可塑性ポリマーが表面のその部分の孔を満たす。熱可塑性ポリマーは、例えば、溶媒に溶解又は分散する場合、自発的に孔に流れ込む可能性がある。ある場合において、熱可塑性ポリマーは、圧力、熱、又はこの 2 つの組み合わせにより、孔に強制的に入る可能性がある。

30

【 0 0 1 3 】

熱可塑性ポリマーは、ツールからのフィルムの分離に際し、孔内に物質を残すような粘着性又は脆性でないように、選択されなければならない。有用な熱可塑性ポリマーとしては、セルロースエステル (例えば、酢酸セルロース、酪酸セルロース)、ポリ - オレフィン (例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びエチレン - プロピレンコポリマー)、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【 0 0 1 4 】

熱可塑性ポリマーとしては、安定剤、酸化防止剤、芳香剤、着色剤等のような添加剤を包含してもよいが、従来の充填剤は、これらの寸法がナノフィブリルの形成を妨げるため、典型的には避けなければならない。

40

【 0 0 1 5 】

これらの熱可塑性ポリマーを使用して、標準状態で、10 ~ 200 ナノメートルの平均幅、及び少なくとも 10、20、30、50、又はそれ以上のアスペクト比を有するナノフィブリルを得ることが可能である。

【 0 0 1 6 】

更に、ナノフィブリルの密度は、典型的に 1 平方マイクロメートル当たり 1 ~ 500 の範囲であるが、より高い及びより低い密度もまた得られてもよい。ある実施形態では、ナノフィブリルは、分離して及び連続して、フィルムの第一表面から離れて伸びる。他の実

50

施形態では、ナノフィブリルは、それらが互いに接触する点で互いに固着し、一般にフィルム第一表面に平行に配置される。

【0017】

ツールの多孔質表面からの連続層のきれいな離型を得るためには、一般に、フッ素化有機離型剤を使用することが必要である。

【0018】

一部の実施形態では、ツール表面は、フルオロカーボン離型剤で処理されてもよい。ある実施形態では、フルオロカーボン離型剤は、金属表面に固着する極性基、及び少なくとも4つの $-CF_2-$ 基を有するフッ素化部分（例えば、 $-CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 又は $-CF_2CF_2OCF_2CF_2-$ ）により、特徴付けられる。有用なフルオロカーボン離型剤の例としては、取引名称「フルオラド（FLUORAD）」を有するフルオロカーボン（例えば、3M社（ミネソタ州、セントポール（St. Paul））から販売されている「3Mフルオラド表面変性剤（3M FLUORAD SURFACE MODIFIER）」）；例えば、米国公開特許出願20040043146（ペレライト（Pellerite）ら）に記載されているようなフッ素性化学物質トリクロロシラン、及びフッ素性化学物質モノリン酸塩；並びに米国特許第6,376,065号（コルバ（Korba）ら）に記載されているようなフルオロカーボンベンゾトリアゾールが挙げられる。フルオロカーボン離型剤は、例えば溶液又は蒸気として、多孔質表面に適用されてもよい。典型的に、金型離型は、多孔質表面の少なくとも単層被覆を達成するのに十分な量で適用される。

【0019】

ある実施形態では、連続層が熱可塑性ポリマーとフルオロカーボン融解添加剤の両方を含むように、フルオロカーボン融解添加剤は、熱可塑性ポリマーと組み合わせられてもよい。熱可塑性ポリマーと組み合わせられてもよい好適なフルオロカーボン離型材料としては、例えば、米国特許第5,025,052号（クレーター（Crater）ら）及び同第5,099,026号（クレーターら）に記載されるようなフッ素性化学物質オキサゾリジノン、；例えば、米国特許第5,244,951号（ガーディナー（Gardiner））及び同第5,300,357号（ガーディナー）に記載されるようなフルオロ脂肪族基含有非イオン性化合物；例えば、米国特許第5,380,778号（ブッカニン（Buckanin））に記載されるようなフッ素性化学物質アミノアルコール；例えば、米国特許第5,451,622号（ボードマン（Boardman）ら）に記載されるようなフッ素性化学物質ピペラジン化合物；例えば、米国特許第5,804,625号（テンペラント（Temperante）ら）に記載されるようなフッ素性化学物質と炭化水素界面活性剤のブレンド；例えば、米国特許第5,882,762号（ゴエマン（Goeman））、同第6,127,485号（クルン（Klun）ら）及び同第6,262,180号（クルン（Klun）ら）に記載されるようなフルオロ脂肪族化合物；例えば、米国特許第6,174,964号（ジャリワラ（Jariwala）ら）、同第6,284,843号（ジャリワラら）、同第6,288,157号（ジャリワラら）、同第6,391,807号（ジャリワラら）及び同第6,586,522号（ジャリワラら）に記載されるようなフッ素性化学物質オリゴマー；並びに例えば、米国特許第6,380,289号（トンプソン（Thompson）ら）に記載されるようなフルオロ脂肪族ラジカル含有表面変性添加剤が挙げられる。使用されるとき、連続層中に熱可塑性ポリマーとともに包含されるフルオロカーボン融解添加剤の量は、典型的に連続層の全重量を基準として0.01～10%の量であるが、この範囲外の量もまた使用される可能性がある。

【0020】

フルオロカーボン離型剤及びフルオロカーボン融解添加剤は、個別に又は組み合わせて使用されてもよい。

【0021】

本発明の方法は、図を参照することにより、よりよく理解される。

【0022】

図1に示される一つの代表的な方法においては、フィルムは、ナノフィブリルを産出するためにエンボス加工される。ここで図1を参照すると、代表的な方法100において、

熱可塑性ポリマーフィルム 150 は、バックアップロール 110 及びツール 120 の間を通過する。ツール 120 は、陽極酸化により形成される多孔質表面 125 を有する。ポリマーフィルム 150 が、バックアップロール 110 とツール 120 との間に割り込むと、連続層 130 が表面 125 の孔内に伸びるような連続層 130 が形成される。ロール 110 及びツール 120 から出現する際に、フィルム 140 が形成される。フィルム 140 は、対向する第一及び第二主要面、それぞれ 145 及び 147 を有する。被膜 140 が多孔質表面 125 から分離すると、多孔質表面 125 と第一主要面 145 との間に伸びるナノフィブリル 160 が形成される。形成の間、ナノフィブリル 160 は、それらが最終的に多孔質表面 125 から離型されるまで伸長する。

【0023】

10

典型的に、こうしたエンボス加工方法の間、熱可塑性ポリマーフィルムは、エンボス加工の直前に、熱可塑性ポリマーのガラス転移温度以上の温度まで加熱されなければならない。

【0024】

図 2 に示される別の代表的な方法 200 では、熔融熱可塑性ポリマー 250 は、バックアップロール 210 とツール 220 との間を通過する。ツール 220 は、陽極酸化により形成される多孔質表面 225 を有する。熔融ポリマー 250 が、バックアップロール 210 とツール 220 との間に割り込むと、連続層 230 が表面 225 の孔内に伸びるような連続層 230 が形成される。ロール 210 及びツール 220 から出現する際に、熔融ポリマー 250 は十分に冷却され、ポリマーフィルム 240 が形成される。フィルム 240 は、対向する第一及び第二主要面、それぞれ 245 及び 247 を有する。フィルム 240 が多孔質表面 225 から分離すると、多孔質表面 225 と第一主要面 245 との間に伸びるナノフィブリル 260 が形成される。形成の間、ナノフィブリル 260 は、それらが最終的に多孔質表面 225 から離型されるまで伸長する。

20

【0025】

また連続フィルムは、連続ベルト又はプレート上に熱可塑性ポリマーの溶液を鑄造し、溶媒を例えば蒸発により除去し、連続フィルムをツールから分離してナノフィブリルを有するフィルムを形成することにより、形成されてもよい。

【0026】

熱可塑性フィルムをツールから分離するとき、様々な剥離角を使用してもよい一方で、多孔質表面から離型しているにもかかわらず、約 90 度の剥離角は、高アスペクト比を有するフィブリルを確実にもたらしことが見出されているが、他の剥離角を使用してもよい。一般に、熱可塑性ポリマーがツールの孔内に残らないように、剥離率は、十分に遅い速度に調節されなければならない。理論に束縛されるものではないが、熱可塑性ポリマーが、ツールの孔内に残らない限りは、剥離率の選択は重要であるとは考えられていない。

30

【0027】

産出熱可塑性ポリマーフィルムは、任意の厚さ、幅、及び長さを有していてもよい。フィルムは、ストリップ、シート、ロール等に変換されてもよい。

【0028】

本発明の方法は、段階的又は連続的様式で実施されてもよい。

40

【0029】

本発明に従って製造されたフィルムは、それらを、グラフィック表示のための基材として及びある場合には保護フィルムのための基材として有用であるようにする独自の特徴を有する。

【0030】

本発明の目的及び利点を以下の非限定的な実施例により更に例示するが、これらの実施例の中で挙げた特定の物質及びその量、並びに他の条件及び詳細は、本発明を不当に限定するように解釈されるべきではない。

【実施例】

【0031】

50

別に記載されない限り、実施例中及び本明細書の他所における全ての部、パーセント、比率等は重量基準であり、実施例で使用される全ての試薬は、例えば、シグマ・アルドリッチ社 (Sigma-Aldrich Company) (ミズーリ州セントルイス (Saint Louis)) のような一般的な化学品供給者から入手されたか又は入手可能であるか、あるいは、従来方法により合成されてもよい。

【0032】

以下の実施例において報告される接触角は、温度 22 (72°F) において、脱イオン水を使用して決定された。

【0033】

実施例 1

寸法 305 mm × 305 mm × 0.76 mm のアルミニウムプレート片 (アルミニウム 1100 合金から成り、マックマスター・カー社 (McMaster-Carr, Inc.) (イリノイ州、シカゴ (Chicago)) から入手される) を、アセトン及びペーパータオルを使用して洗浄し、表面汚染物質を除去した。プレートを 13 重量% のリン酸を含有するタンクに置き、この溶液中で、温度 20 (68°F) において 60 ボルト電位で 21.5 時間、アノード処理した。得られたアノード処理プレートをタンクから取り除き、脱イオン水ですすぎ、圧縮空気で乾燥した。

【0034】

次に、アノード処理アルミニウムプレートを、以下の通りニッケル電鍍による複製のためのテンプレートとして使用した。ポリプロピレンタンク内において、600 g/L のスルファミン酸ニッケル、30 g/L のホウ酸、及び 0.3 g/L のラウリル硫酸ナトリウムから成る電鍍溶液を調製した。アノード処理アルミニウムプレートを電鍍溶液中に置き、60 (140°F)、電流密度 20 amp/ft² (215.3 amp/m²) において、20 時間電鍍を実施した。アノード処理アルミニウムプレート上に蒸着したニッケルは、0.508 mm の平均厚さを有した。水酸化ナトリウムの 5 モル溶液を調製し、82 (180°F) に加熱した。次に、ニッケル表面が完全に黒く見えるまで、ニッケルが蒸着したアノード処理アルミニウムプレートを水酸化ナトリウム溶液に浸した。

【0035】

図 3 に示されるように、得られたニッケル構造の表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて倍率 80,000 倍で調べた。SEM は、アルミニウムが完全に溶解したこと、及び残ったものは直径 10 ~ 230 nm の範囲のナノ構造を有するニッケル表面であったことを示した。

【0036】

実施例 2

アノード処理アルミニウムプレートを、実施例 1 の最初の部分のようにして準備した。ベンゾトリアゾールフッ素性化学物質エステル (3M 社 (ミネソタ州、セントポール (St. Paul)) により製造され、米国特許第 6,376,065 号 (コルバ (Korba) ら) に開示されたベンゾトリアゾール-5-カルボン酸及び 1H、1H、2H、2H-ベルフルオロドデシルアルコールのエステル 0.1 重量%) を離型剤として使用した。離型剤は、以下のように適用された。アノード処理アルミニウムプレートとほぼ同じ寸法を有する濾紙片 (ワットマン・インターナショナル社 (Whatman International, Ltd.) (英国、メイドストーン (Maidstone)) から入手可能) を、離型剤を含有するトレイにそれが飽和するまで浸した後、プレート上に置いた。次に、プレート及び濾紙を温度 120 に設定したオープン内に置いた。30 分後、プレート及び濾紙をオープンから取り出し、濾紙をプレート上面から持ち上げ、プレートを室温まで冷却した。

【0037】

酢酸セルロース (CAS 番号 9004-35-7、SPI 供給部門 (SPI Supplies Division) (ペンシルベニア州、ウェストチェスター (West Chester)) から入手可能) の厚さ 25 マイクロメートルのシートを、アノード処理アルミニウムプレート上に置いた。14.6 cm (5 3/4 インチ) パスツールピペット (VWR インターナショナル (ペ

10

20

30

40

50

ンシルベニア州、ウェストチェスター（West Chester）から入手可能）を使用して、アセトン４滴を酢酸セルロースフィルムの表面に分与し、それによって、フィルムを溶解し、プレートの多孔質アノード処理アルミニウム表面に酢酸セルロースを流れ込ませた。アセトンが蒸発した後、残留する薄い酢酸セルロースフィルムを剥離によりプレートから除去した。初めに、ピンセットでフィルムの角を持ち上げて、フィルムをプレートの端から離型し、フィルム全体がプレートから離型されるまで、プレートに垂直にフィルムを引っ張った。図４に示されるように、SEMにより倍率２０，０００倍で観察して、ナノ構造は、約１０～約５０の範囲のアスペクト比を有することが観察された。

【００３８】

この実施例のナノ構造化酢酸セルロースフィルムと、比較の非構造化酢酸セルロースフィルムとの両方について、接触角を測定した。レイム・ハート社（Rame-Hart, Inc.）（ニュージャージー州、マウンテンレイク（Mountain Lakes））から、取引名称「モデルＡ－１００ゴニオメーター（GONIOMETER）」として入手されるゴニオメーターを、測定のために使用した。脱イオン水についての前進接触角及び後退接触角の両方を測定した。この実施例のナノ構造化フィルムについては、前進角６１°、後退角０°であった。比較の非構造化酢酸セルロースフィルムについては、前進角６１°、後退角２７°であった。

【００３９】

実施例３

アノード処理アルミニウムプレートを、アノード処理のための電位が７０ボルトであり、時間が１５分であったこと以外は、実施例１の最初の部分のようにして準備した。ポリプロピレン（エクソン・モービル社（Exxon Mobil Corporation）（テキサス州、アーヴィング（Irving））から入手可能なＰＰ３４４５）を、１％のフッ素性化学物質添加剤（３Ｍ社（ミネソタ州、セントポール（St. Paul））から得られる取引名称「ＦＣ１８０１」と組み合わせ、ペレットを作製した。ペレットは、熱圧縮成形を使用してフィルムに形成された。次に、エンボス加工ツールとして、アノード処理アルミニウムプレートを使用して、フィルムをエンボス加工した。ウォバッシュ圧縮成形機（Wabash Compression Molding Machine）、モデルＶ７５Ｈ－２４－ＣＬＸ（インディアナ州、ウォバッシュ（Wabash））から入手可能なウォバッシュ（Wabash）ＭＰＩ）を、フィルムの形成及びそのエンボス加工の両方のために使用する。温度１９０℃において、圧力１１．０３ＭＰａ（１６０ｐｓｉ）を３分間加えることにより、フィルムをエンボス加工した。エンボス加工したフィルムを約７０℃に冷却したとき、フィルムは、実施例２のようにエンボス加工ツールから分離した。ポリプロピレンフィルムにおける得られたエンボス加工表面構造の倍率１５，０００倍のSEM顕微鏡写真を図５に示した。

【００４０】

接触角を、実施例２のように測定した。この実施例のエンボス加工したポリプロピレンフィルムについては、脱イオン水を使用して、前進接触角１６７°、後退角１２５°であった。エンボス加工したナノ構造を持たない比較のポリプロピレンフィルムについては、前進接触角１０４°、後退角７８°であった。

【００４１】

当業者により、この発明の範囲及び精神から逸脱せずに、この発明の様々な修飾及び変更がなされる可能性があり、この発明は、本明細書に記載された具体的な実施態様に不当に限定されるものではないことが、理解されるべきである。

以下に、本願発明に関連する発明の実施の形態を列挙する。

実施形態１

孔の平均深さが、０．１マイクロメートル～５マイクロメートルの範囲内であり、孔の平均幅が、１０～５００ナノメートルの範囲内である、多孔質アノード処理アルミニウム表面又はその金属複製を有するツールを準備すること；

ツール表面上の少なくとも一部に、セルロースエステル、ポリ－オレフィン、及びこれらの組み合わせから選択される、熱可塑性ポリマーの連続層を表面の孔内へ伸びるように形成すること；並びに

10

20

30

40

50

5 ~ 200 nmの平均幅、及び少なくとも10のアスペクト比を有する、ナノフィブリルが第一主要面上に形成された、対向する第一及び第二主要面を有する被膜として、前記連続層をツールから分離すること、

を含むナノ構造化ポリマーフィルムの製造方法であって、

ここで、前記ツール表面はその上にフルオロカーボン離型剤を有する、又は連続層はフルオロカーボン融解添加剤を含む、あるいはその両方である方法。

実施形態 2

前記ナノフィブリルの少なくとも一部が、互いに接触する点で互いに固着する、実施形態 1 に記載の方法。

実施形態 3

前記ナノフィブリルが、ベースに実質的に平行に配向した遠位部分を有する、実施形態 1 に記載の方法。

実施形態 4

前記熱可塑性ポリマーが、酢酸セルロース、ポリエチレン、及びポリプロピレンから成る群から選択される、実施形態 1 に記載の方法。

実施形態 5

前記連続層が、溶液流延により形成される、実施形態 1 に記載の方法。

実施形態 6

前記連続層が、溶融した熱可塑性ポリマーの押出成形により形成される、実施形態 1 に記載の方法。

実施形態 7

前記ポリマー材料の層が、熱可塑性ポリマーフィルムを含む、実施形態 1 に記載の方法。

実施形態 8

前記ツール表面が、その上にフルオロカーボン離型剤を有する、実施形態 1 に記載の方法。

実施形態 9

前記連続層が、フルオロカーボン融解添加剤を含む、実施形態 1 に記載の方法。

実施形態 10

前記ツールが金属ロールを含む、実施形態 1 に記載の方法。

実施形態 11

前記ツール表面が、その上にフルオロカーボン離型剤を有し、該フルオロカーボン離型剤が、ベンゾトリアゾールを含む、実施形態 1 に記載の方法。

実施形態 12

前記ツール表面が、アノード処理アルミニウムを含む、実施形態 1 に記載の方法。

実施形態 13

実施形態 1 に記載の方法により調製される、ナノ構造化ポリマーフィルム。

実施形態 14

実施形態 4 に記載の方法により調製される、ナノ構造化ポリマーフィルム。

実施形態 15

実施形態 9 に記載の方法により調製される、ナノ構造化ポリマーフィルム。

実施形態 16

実施形態 11 に記載の方法により調製される、ナノ構造化ポリマーフィルム。

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】本発明に従う代表的な方法の簡略図。

【図2】本発明に従う別の代表的な方法の簡略図。

【図3】アノード処理アルミニウムフィルムの逆の形に相当する実施例1のニッケル表面の走査電子顕微鏡写真。

【図4】本発明の一実施形態、実施例2に従って製造された代表的なナノ構造化ポリマー

10

20

30

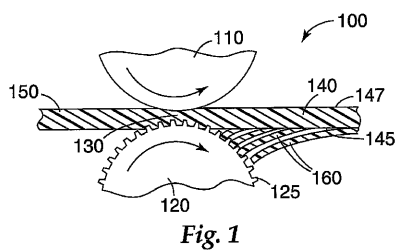
40

50

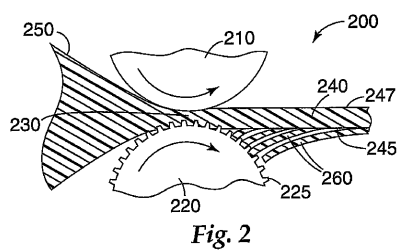
フィルムの走査電子顕微鏡写真。

【図 5】本発明の一実施形態、実施例 3 に従って製造された代表的なナノ構造化ポリマーフィルムの走査電子顕微鏡写真。

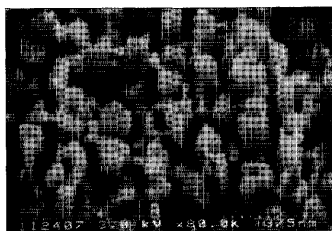
【図 1】



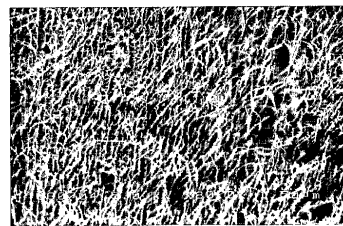
【図 2】



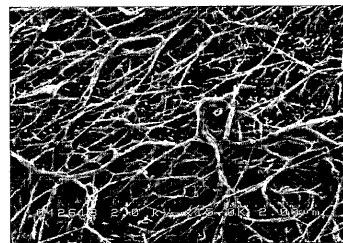
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 3 2 B 15/08 Z

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(72)発明者 チャン, ハイヤン

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 オステン, エバリステ エフ.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 コーバ, ゲイリー エー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, 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 ムーア, ジョージ ジー. アイ.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

審査官 菊地 則義

(56)参考文献 特開平09 - 155972 (JP, A)

特開平03 - 044496 (JP, A)

国際公開第2005/063612 (WO, A1)

特開2006 - 062049 (JP, A)

特開2005 - 156695 (JP, A)

特開2002 - 212787 (JP, A)

特開平10 - 249212 (JP, A)

特開2001 - 055402 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 J 5 / 0 0 - 5 / 0 2

C 0 8 J 5 / 1 2 - 5 / 2 2

B 2 9 C 5 9 / 0 2