

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6033233号
(P6033233)

(45) 発行日 平成28年11月30日(2016.11.30)

(24) 登録日 平成28年11月4日(2016.11.4)

(51) Int.Cl.

F 1

B32B	5/16	(2006.01)	B 32 B	5/16
B32B	27/00	(2006.01)	B 32 B	27/00
B32B	27/14	(2006.01)	B 32 B	27/14
B32B	29/04	(2006.01)	B 32 B	29/04

L

請求項の数 1 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2013-544584 (P2013-544584)
(86) (22) 出願日	平成23年12月9日 (2011.12.9)
(65) 公表番号	特表2014-506840 (P2014-506840A)
(43) 公表日	平成26年3月20日 (2014.3.20)
(86) 國際出願番号	PCT/US2011/064079
(87) 國際公開番号	W02012/082536
(87) 國際公開日	平成24年6月21日 (2012.6.21)
審査請求日	平成26年12月5日 (2014.12.5)
(31) 優先権主張番号	61/424,457
(32) 優先日	平成22年12月17日 (2010.12.17)
(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	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
(74) 代理人	100128381 弁理士 清水 義憲
(74) 代理人	100162640 弁理士 柳 康樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】マルチサイズ粒子を有する転写物品及び方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

対向する第1及び第2の表面を有し、前記第1の表面が、ASTM D3330/D3330M-04による700グラム/インチ(276グラム/センチメートル)未満の剥離値を有する、第1の可撓性ライナー、

前記第1の可撓性ライナーの前記第1の表面に静電力により付着されたマルチサイズ粒子であって、

200マイクロメートル以下の平均一次粒径を有する複数の親水性粒子、及び複数の離散的な疎水性ナノ粒子、を含み、

前記親水性粒子が、単層に配置されている、マルチサイズ粒子、並びに

10

対向する第1の表面及び第2の表面を有する第2の可撓性ライナーであって、前記第2のライナーが、前記マルチサイズ粒子の少なくとも一部分と物理的に接触している、第2の可撓性ライナー、

を含む、転写物品。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【関連出願の相互参照】

本出願は2010年12月17日出願の米国特許仮出願第61/424457号の利益を主張するものであり、その開示の全内容を参照により本明細書に援用する。

20

【0002】

[背景]

フィルム形態で粒子を包装、保護、及び保管し、最終的にこれらの粒子の単層を基材上に供給するための物品を製造することが望まれている。そのような転写物品において、剥離ライナーに存在する静電力は、そのようなライナーが紙、不織布フィルムを含む高分子フィルム、又は纖維に基づくかどうかにかかわらず、粒子をライナーに一時的に結合するために使用されることがある。しかしながら、転写ライナーと粒子との間の静電引力は、粒子がライナーから解放されない程強くはない。そのような静電力は、粒子に電荷を付与するのに外部のエネルギー源の使用では生成されない。

【0003】

10

剥離ライナー上の粒子の緩く付着された静電塗装を有するそのような転写物品は、剥離面が粘着受容層によって摂動を受けておらず又は汚染されていない場合、受容層及び供給粒子の粘着表面上に粒子の単層コーティングを適用するのに特に適している。そのような転写物品は、研磨物品及び光学デバイスを形成することにおいての使用に特に望ましい。

【0004】

剥離ライナーに粒子を接着する（「静的粘着」）この機構は、全ての環境で全ての粒子に有効ではない。静電塗装の困難な点の1つは、それらが大気湿度の影響を受けやすい可能性があることである。剥離ライナー又は粒子上に吸着させる水分は、静電荷を消散させることができ、それによってコーティングをより不完全にさせ、かつより脆弱にさせる。例えば、ある滑らかな表面の剥離ライナーは、粒子の静的粘着を妨げる湿度の影響を受けやすい。これは、ライナーと粒子との間のより小さな表面対表面の接触によるものであり、したがって、この付着を得るためにより大きな静電荷を必要とする。シリコーンで塗布されたクラフト紙ライナーは、より大きな表面トポロジー、それ故にライナー表面と粒子表面との間の多数の接触点、したがって高湿度条件でより良い粘着を有することができる。

20

【0005】

金属粒子及び疎水性粒子は典型的に、静電力を使用してしっかりと接着するが、いくつかの親水性粒子は、表面水分を吸着しやすく、静電荷を消散させることによって低品質のコーティングをもたらす。

【0006】

30

[概要]

剥離ライナーに親水性粒子を接着するために静電力を使用する問題は、親水性粒子をより小さな疎水性粒子と組み合わせることによって克服され得ることが判明してきた。そのような粒子の組み合わせは、湿度の影響を抑制するのに特に有用であり、そのようなライナーが粒子をライナーに一時的に結合するために、紙、不織布フィルムを含む高分子フィルム、又は纖維に基づくかどうかにかかわらず、剥離ライナー上に親水性粒子の静電塗装を可能にする。そのような粒子の組み合わせは、湿度の影響を抑制するのに特に有用であり、（艶消仕上げとは対照的に）滑らかな光沢のある仕上げの剥離ライナー上に親水性粒子の静電塗装を可能にする。そのような粒子の組み合わせは、200マイクロメートル以下の平均一次粒径を有する複数の優位な親水性粒子、及び複数の離散的な疎水性ナノ粒子を含む。

40

【0007】

一実施形態において、本開示は、

対向する第1及び第2の表面を有し、第1の表面は、ASTM D3330/D3330M-04による700グラム/インチ（276グラム/センチメートル）未満の剥離値を有する、第1の可撓性ライナー、第1の可撓性ライナーの第1の表面に接着されたマルチサイズ粒子であって、

200マイクロメートル以下の平均一次粒径を有する複数の優位な親水性粒子、及び複数の離散的な疎水性ナノ粒子、を含み、優位な粒子は、単層に配置されている、マルチサイズ粒子、並びに対向する第1及び第2の表面を有する第2の可撓性ライナーであって、

50

その第2のライナーは、マルチサイズ粒子の少なくとも一部分と物理的に接觸している、第2の可撓性ライナー、を含む転写物品を提供する。

【0008】

転写物品のこの実施形態の一態様において、第1の可撓性ライナー及び第2の可撓性ライナーは、同じ可撓性ライナーの部分であり、転写物品は、ロールの形態である。転写物品のこの実施形態の別の態様において、第1の可撓性ライナーは、第2の可撓性ライナーと異なるライナーであり、第2の可撓性ライナーの第1の表面は、ASTM D 3330 / D 3330 M - 04により測定された場合に700グラム/インチ(276グラム/センチメートル)未満の剥離値を有し、第2の可撓性ライナーは、第2の可撓性ライナーの第1の表面が粒子と接觸するように、粒子の層上に配置されている。 10

【0009】

別の実施形態において、本開示は、対向する第1及び第2の表面を有する(可撓性である場合もあり、可撓性でない場合もある)第1のライナーであって、第1の表面は、ASTM D 3330 / D 3330 M - 04による700グラム/インチ(276グラム/センチメートル)未満の剥離値を有する、第1のライナーと、バインダーなしで静電力によって第1のライナーの第1の表面に接着されたマルチサイズ粒子であって、200マイクロメートル以下の平均一次粒径を有する複数の優位な親水性粒子、及び複数の離散的な疎水性ナノ粒子、を含み、優位な粒子は好ましくは、単層に配置されている、マルチサイズ粒子と、を含む転写物品を提供する。 20

【0010】

本開示はまた、本開示の転写物品を使用する方法、即ち、粒子を基材に転写させる方法も提供する。

【0011】

一実施形態において、本開示は、対向する第1及び第2の表面を有する基材を提供する工程と、基材の第1の表面上にバインダーを塗布する工程と、本明細書に記載されるように転写物品を提供する工程と、マルチサイズ粒子がバインダーと接觸するように、第1のライナーを基材の第1の表面上に塗布されたバインダーに位置決めする工程と、マルチサイズ粒子の少なくとも一部分を第1のライナーから分離する方法で第1のライナーを基材から除去することによって、マルチサイズ粒子を基材に転写させる工程と、バインダーを硬化させることによって、転写させられたマルチサイズ粒子を基材の第1の表面に固着する工程と、を含む粒子を基材に転写させる方法を提供する。 30

【0012】

別の実施形態において、本開示は、対向する第1及び第2の表面を有する基材を提供する工程と、基材の第1の表面上にバインダーを塗布する工程と、本明細書に記載されるようにロールの形態で転写物品を提供する工程と、可撓性ライナー上に配置されたマルチサイズ粒子を露出するために転写物品を広げる工程と、マルチサイズ粒子がバインダーと接觸するように、可撓性ライナーを基材の第1の表面上に塗布されたバインダーに位置決めする工程と、マルチサイズ粒子の少なくとも一部分を可撓性ライナーから分離する方法で可撓性ライナーを基材から除去することによって、マルチサイズ粒子を基材に転写させる工程と、バインダーを硬化させることによって、転写させられたマルチサイズ粒子を基材の第1の表面に固着する工程と、を含む粒子を基材に転写させる方法を提供する。 40

【0013】

別の実施形態において、本開示は、対向する第1及び第2の表面を有する基材を提供する工程と、基材の第1の表面上にバインダーを塗布する工程と、本明細書に記載されるように転写物品を提供する工程と、第1の可撓性ライナー上に配置されたマルチサイズ粒子を露出するために第2の可撓性ライナーを転写物品から除去する工程と、マルチサイズ粒子がバインダーと接觸するように、第1の可撓性ライナーを基材の第1の表面上に塗布されたバインダーに位置決めする工程と、マルチサイズ粒子の少なくとも一部分を第1の可撓性ライナーから分離する方法で第1の可撓性ライナーを基材から除去することによって、マルチサイズ粒子を基材に転写させる工程と、バインダーを硬化させることによって、 50

転写させられたマルチサイズ粒子を基材の第1の表面に固着する工程と、を含む粒子を基材に転写させる方法を提供する。

【0014】

本明細書に使用されるように、製造される粒子及び材料の関係において、用語「親水性の」とは、水(優先的に、水によって湿った)を有する接触角90°を有することを意味する。親水性材料は、無機、有機、又はそれらの組み合わせであり得る。

【0015】

本明細書に使用されるように、製造される粒子及び材料の関係において、用語「疎水性の」とは、Sharfrin, E.ら, The Journal of Physical Chemistry, 64(5): 519~524(1960)に記載されるように、水を有する90°超の接触角によって測定可能な、水の反発を意味する。疎水性材料は、無機、有機、又はそれらの組み合わせであり得る。10

【0016】

疎水性ナノ粒子の関係において、用語、ガラス化可能ではない、とは、ナノ粒子がガラス転移温度(T_g)を有せず、ガラス状材料を形成することができないことを意味する。

【0017】

ライナー上の粒子の関係において、語句「に接着される」とは、粒子が、粒子とライナーとの間の静電引力の結果としてライナーに緩く付着されるが、ライナーが垂直位置に保持されるとき、重力下でライナーの表面から落ちないことを意味する。接着力は、粒子がライナーから解放されない程強くはない。20

【0018】

粒子の関係において、「優位な」は、疎水性ナノ粒子より大きい親水性粒子、即ち、優位な粒子がナノ粒子の平均一次粒径より大きな平均一次粒径を有することを指す。

【0019】

「含む」なる用語及びその変化形は、これらの用語が説明文及び「特許請求の範囲」において用いられている場合に限定的な意味を有するものではない。

【0020】

「好ましい」及び「好ましくは」なる語は、特定の状況下で、特定の効果をもたらしうる本開示の実施形態のことを指す。しかしながら、同じ、又は他の状況下においては他の実施形態が好ましい場合もある。更に、1以上の好ましい実施形態の説明は、他の実施形態が有用ではないことを示唆するものではなく、本開示の範囲から他の実施形態を除外することを目的としたものではない。30

【0021】

本明細書で使用するところの「a」、「an」、「the」、「少なくとも1つの」及び「1以上の」は、互換可能に使用される。

【0022】

本明細書で使用されるように、用語「又は(or)」は、文意で明らかに別途示されている場合を除き、「及び/又は(and/or)」を含む通常の意味で一般的に用いられる。用語「及び/又は」は、列挙されている要素の1つ又は全て、あるいは、列挙されている要素の任意の2つ以上の組み合わせを意味する。40

【0023】

本明細書では、全ての数字は、用語「約」によって、かつ好ましくは用語「正確に」と共に修正されるものと見なされる。本明細書に使用されるように、測定された量に関連して、用語「約」は、測定を行い、ある水準の注意を払う当業者により予期されるように、測定された量の変化が測定の目的及び使用される測定装置の精度に相応することを指す。数値の範囲を端点によって列挙したものは、その範囲に包含される全ての数値を含む(例えば、1~5は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、及び5を含む)。本明細書に引用する全ての部は、下記の実施例セクション中のものを含め、特に指示がない限り重量による。

【0024】

50

本開示の上記の「課題を解決するための手段」は、本開示の開示される各実施形態又は全ての実施を説明しようとするものではない。以下の説明は、実例となる実施形態をより詳細に例示するものである。本明細書にわたっていくつかの箇所で、実施例の一覧を通してガイダンスを提供するが、実施例は様々な組み合わせにおいて使用できる。それぞれの場合において、記載される一覧はあくまで代表的な群として与えられるものであって、排他的な羅列として解釈されるべきものではない。

【0025】

以下の図面を参照して本開示を更に記載する。

【図面の簡単な説明】

【0026】

10

【図1】本開示の一態様による転写物品の概略断面図。

【図2】本開示の一態様による転写物品から粒子を転写させる例示的な方法の概略断面図。

【図3】本開示の一態様による転写物品のロールの斜視図。

【図4】より均一でより高密度な単層を有する優位な親水性粒子及び離散的な疎水性ナノ粒子（右側）と本開示の一態様による転写物品を比較して、ライナー（左側）上に静電的に結合された優位な親水性粒子のみの不連続層を有する転写物品の写真。

【図5】高湿度条件下で剥離ライナー上に静電的に保持された、優位な親水性粒子と疎水性ナノ粒子（見られるべき十分な倍率に及ばない）とのブレンドを有する、図4の右側パネルに示される転写物品の顕微鏡写真。

20

【図6】高湿度条件下で剥離ライナー上に静電的に保持された、優位な親水性炭酸カルシウム粒子と疎水性ナノ粒子（見られるべき十分な倍率に及ばない）とのブレンドを有する転写物品の写真。

【0027】

これらの図は例示であり、一定の縮尺で描かれておらず、説明の目的だけを意図する。

【0028】

【実施形態の詳細な説明】

転写物品は、しばしば剥離ライナーと称され、典型的に可撓性ライナーである、ライナー、及びその上に配置されたマルチサイズ粒子を含む。本明細書では、用語「マルチサイズ粒子」は、200マイクロメートル以下の平均一次粒径を有する複数の優位な親水性粒子、及び複数の離散的な疎水性ナノ粒子を指す。

30

【0029】

一実施形態において、本開示は、対向する第1及び第2の表面を有する第1のライナー、並びに静電力によって第1のライナーの第1の表面に接着されたマルチサイズ粒子であって、マルチサイズ粒子が、200マイクロメートル以下の平均一次粒径を有する複数の優位な親水性粒子、及び複数の離散的な疎水性ナノ粒子を含む、マルチサイズ粒子を含む転写物品を提供する。好ましくは、優位な粒子は、単層に配置されている。

【0030】

本明細書に記載され、例示されるように、優位な親水性粒子を疎水性ナノ粒子と組み合わせることによって、優位な親水性粒子は、疎水性ナノ粒子なしで同じ優位な親水性粒子よりも均一でより高密度な層（好ましくは、単層）を形成する。後者の場合において、優位な親水性粒子は典型的に、不連続層を形成する。同様に、本明細書に記載され、例示されるように、優位な親水性粒子を疎水性ナノ粒子と組み合わせることによって、優位な親水性粒子は、ナノ粒子（即ち、100ナノメートルより大きい）ではない疎水性粒子と混合した同じ優位な親水性粒子よりも均一でより高密度な層（好ましくは、単層）を形成する。後者の場合において、100ナノメートルより大きい優位な親水性粒子及び疎水性粒子は典型的に、不連続層を形成する。したがって、疎水性ナノ粒子は、よりぎっしり詰まっている、より高密度の層を形成するために剥離ライナーへの優位な親水性粒子の静電引力を高める。これは、例えば、少なくとも35%の相対湿度（RH）又は67°F（19°C）～40°F（4°C）の露点（温度70°F（21°C）及び露点40°F（4°C）が3

40

）が3

50

5 %のR Hに変換できるルーム)などの高湿度条件下で特に有利である。

【0031】

マルチサイズ粒子は、バインダーなしで静電力によってライナーに接着することができる。「バインダーなし」とは、粒子を接着させるのに十分であるバインダーの量が存在しないことを意味する。即ち、本開示では、剥離コーティング、又は粒子をライナーに接着するための(例えば、内部に粒子を埋め込むことによる)任意の他のバインダーを使用しない。また、本開示では、粒子に電荷を付与するのに外部のエネルギー源を使用しない。

【0032】

特定の実施形態において、優位な粒子は、ナノ粒子の平均一次粒径より100~10,000倍大きな平均一次粒径を有する。疎水性ナノ粒子を使用することで、優位な親水性粒子の層は、水分の影響をあまり受けなくなる。したがって、ライナー上の親水性粒子のより均一でより高密度なコーティングは、親水性粒子が疎水性ナノ粒子なしで使用された場合よりも静電力を使用して生成され得る。即ち、本開示による転写物品は、疎水性ナノ粒子を伴わない同じ親水性粒子よりも均一でより高密度な層でライナー上に配置されている複数の親水性粒子を含む。特定の実施形態において、マルチサイズ粒子は、単層でライナー上に配置されている。

【0033】

しかしながら、転写ライナーと、親水性粒子と疎水性ナノ粒子とのこの組み合わせとの間の静電引力は、粒子がライナーから解放されない程強くはない。本開示では、粒子に電荷を付与するのに外部のエネルギー源を使用しない。更に、本開示のマルチサイズ粒子は、ライナー(例えば、その上のコーティング)に埋め込まれず、ライナー(例えば、剥離ライナーの剥離コーティング側)に粘着する代わりに、ライナーが垂直位置に保持されるとき、それらが重力下で落ちないようにする。

【0034】

転写物品は、ロール(続いてシート及びディスクに変換される)の形態であってもよく、又はシート若しくはディスクの形態であってもよい。転写物品は、剥離ライナーの複数の層を含み得る。転写物品は、マルチサイズ粒子によって、剛性かつ可撓性の両方の基材を改質するために使用され得る。

【0035】

図面を参照して、図1は、第1のライナー12、第2のライナー14、並びに2つのライナーの間に配置されるか、又は挟まれる複数の優位な親水性粒子16及び複数の離散的な疎水性ナノ粒子18の層(好ましくは、単層)を有する例示的な二重ライナー転写物品10の概略断面図を示す。第1及び第2のライナーのそれぞれは、対応する第1の表面12a及び14aと、対応する対向する第2の表面12b及び14bとを有する。剥離コーティング(図示せず)は、第1のライナーの第1の表面12a上、及び場合により第2のライナーの第1の表面14a上に配置され得る。

【0036】

したがって、図1に示される二重ライナー転写物品は、対向する第1及び第2の表面を有する第1のライナー(好ましくは、可撓性ライナー)、第1のライナーの第1の表面に接着されたマルチサイズ粒子であって、200マイクロメートル以下の平均一次粒径を有する複数の優位な親水性粒子、及び複数の離散的な疎水性ナノ粒子を含む、マルチサイズ粒子、並びに対向する第1及び第2の表面を有する第2のライナー(好ましくは、可撓性ライナー)であって、マルチサイズ粒子の少なくとも一部分と物理的に接触している、第2のライナー、を含む転写物品の一実施形態である。転写物品が二重ライナー転写物品の形態である、この実施形態において、第1の(好ましくは、可撓性)ライナーは、第2の(好ましくは、可撓性)ライナーと異なるライナーであり、第2のライナーは、その第2のライナーの第1の表面が粒子の少なくとも一部分と物理的に接触するように、粒子の層上に配置されている。

【0037】

本開示の別の実施形態は、剥離ライナー及びマルチサイズ粒子の複数の層を含む。例え

10

20

30

40

50

ば、転写物品は、第1及び第2の表面を有する第1のライナーと、第1のライナーの第1の表面に接着されたマルチサイズ粒子の第1の層と、第1及び第2の表面を有し、マルチサイズ粒子の第1の層上に配置された第2のライナーであって、その第2のライナーの第1の表面がマルチサイズ粒子の第1の層と接触する、第2のライナーと、第2のライナーの第2の表面に接着されたマルチサイズ粒子の第2の層と、場合により、第1及び第2の表面を有する第3のライナーであって、第3のライナーの第1の表面がマルチサイズ粒子の第2の層と接触する、第3のライナーと、を含むことができる。ライナーの層の数及びマルチサイズ粒子の層の数は、所望の最終用途に基づいて選択され得る。

【0038】

図3は、テープのロールと類似した、本開示の一態様による転写物品50のロールの斜視図を示す。転写物品50のロールは、対向する第1の表面52a及び第2の表面52bを有する単一のライナー52を含み、第1の表面52a上に剥離コーティング(図示せず)が配置されている。マルチサイズ粒子56は、第1の表面52a上に配置されている。場合により、第2の剥離コーティング(図示せず)は、ライナーの第2の表面52b上に配置され、第2の剥離コーティングは、第1の剥離コーティングより低い剥離値を有することによってロールの解きを促進し、かつライナーの第2の表面52bに残留するマルチサイズ粒子の可能性を排除しないまでも減少させる。

【0039】

したがって、図3に示される転写物品のロールは、対向する第1及び第2の表面を有する第1の(好ましくは、可撓性)ライナー、第1のライナー部分の第1の表面に接着されたマルチサイズ粒子であって、200マイクロメートル以下の平均一次粒径を有する複数の優位な親水性粒子、及び複数の離散的な疎水性ナノ粒子を含む、マルチサイズ粒子、並びに対向する第1及び第2の表面を有する第2の(好ましくは、可撓性)ライナーであって、マルチサイズ粒子の少なくとも一部分と物理的に接觸している、第2のライナー、を含む、転写物品の一実施形態である。転写物品がロールの形態である、この実施形態において、第1の(好ましくは、可撓性)ライナー及び第2の(好ましくは、可撓性)ライナーは、同じ(好ましくは、可撓性)ライナーの部分である。典型的に、ロールの形態である転写物品は、第1の表面上に配置された第1の剥離コーティング及び可撓性ライナーの第2の表面上に配置された第2の剥離コーティングを含み、その第2の剥離コーティングは、第1の剥離コーティングより低い剥離値を有する。

【0040】

[第1のライナー及び任意の第2のライナーの材料]

本開示での使用に好適なライナーの種類は、このライナーがマルチサイズ粒子に対する静電引力、又はライナーとマルチサイズ粒子との間の静電付着を生じさせることによってマルチサイズ粒子をライナーに残留させ、又は接着力を有することができる限り限定されない。粒子が配置されているライナーの表面(「剥離表面」)は、700グラム/インチ(276グラム/センチメートル)未満の剥離値を有する。この剥離値の測定には、例えばASTM D3330/D3330M-04等の様々な試験方法を使用することができる。このASTM D3330/D3330M-04において、剥離値は、2インチ(5.1cm)の幅を有する373 3M BOX SEALING TAPEの商品名で3M Company(Saint Paul, MN)から市販されている接着テープを使用して決定された。

【0041】

ライナーは、可撓性であっても剛性であってもよい。好ましくは、それは、可撓性である。好適なライナー(好ましくは、可撓性ライナー)は、典型的に、少なくとも厚さ0.5ミル(12.7マイクロメートル)、かつ典型的に、厚さ20ミル(508マイクロメートル)以下である。

【0042】

一実施形態において、ライナーは、その第1の表面上に配置された剥離コーティングを有する裏材であり得る。場合により、剥離コーティングは、その第2の表面上に配置され

10

20

30

40

50

得る。この裏材がロールの形態である転写物品に使用される場合、第2の剥離コーティングは、第1の剥離コーティングより低い剥離値を有する。

【0043】

剛性ライナーとして機能し得る好適な材料には、金属、金属合金、金属・マトリクス複合材料、金属化プラスチック、無機ガラス及びガラス化された有機樹脂、成形セラミック、並びにポリマーマトリクス補強複合材料 (polymer matrix reinforced composites) が挙げられる。

【0044】

例示的なライナー材料としては、紙及び高分子材料が挙げられる。例えば、可撓性裏材としては、高密度クラフト紙 (Loparex North America, Willowbrook, IL から市販されているもの等)、ポリエチレン塗布クラフト紙等のポリコート紙、及び高分子フィルムが挙げられる。好適な高分子フィルムとしては、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリエチレン、セルロース、ポリアミド、ポリイミド、ポリシリコーン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンフタレート、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、又はそれらの組み合わせが挙げられる。不織布又は織布ライナーも有用であり得る。不織布又は織布ライナーを用いた実施形態は、剥離コーティングを組み込んでもよい。

【0045】

別の実施形態において、ライナーの剥離コーティングは、フッ素含有材料、ケイ素含有材料、フルオロポリマー、シリコーンポリマー、又は12～30個の炭素原子を有するアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートを含むモノマーから誘導されたポリ(メタ)アクリレートエステルであってもよい。一実施形態において、アルキル基は分岐状であってもよい。有用なフルオロポリマー及びシリコーンポリマーの例示的な例は、米国特許第4,472,480号(Olson)、同第4,567,073号(Larsonら)、及び同第4,614,667号(Larsonら)に見出すことができる。有用なポリ(メタ)アクリレートエステルの例示的な例は、米国特許出願公開第2005/118352号(Suwa)に見出すことができる。

【0046】

一実施形態において、上部に粒子が配置されるべきライナーの第1の表面は、ライナーの第1の表面のうちの少なくとも1つの面が、他の面よりも高くなるようにテクスチャード加工されてもよい。テクスチャード加工された表面は、模様が付けられるか又は無作為であってもよい。テクスチャード加工された表面の最も高い面(1つ又は複数)は、粒子を基材に供給するため「供給面」と称され得る。低い面(1つ又は複数)は、「凹面」と称され得る。

【0047】

一実施形態において、上部に粒子が配置されるべきライナーの第1の表面は、(艶消仕上げとは対照的に)滑らかな光沢のある仕上げを有し得る。

【0048】

[マルチサイズ粒子]

親水性である優位な粒子及び疎水性であるナノ粒子に加えて、優位な粒子は、相対的粒径(即ち、粒子の最長の寸法、典型的に直径)によってナノ粒子と区別され得る優位な粒子は、ナノ粒子より大きい。

【0049】

使用されるナノ粒子の粒径は、優位な粒子の機能に干渉しない。より大きな優位な粒子は典型的に、ナノ粒子の平均一次粒径より少なくとも50、少なくとも60、少なくとも70、少なくとも80、少なくとも90、又は少なくとも100倍大きな平均一次粒径を有する。いくつかの実施形態において、より大きな優位な粒子は、ナノ粒子の平均一次粒径より少なくとも200、少なくとも300、少なくとも400、少なくとも500、少なくとも600、少なくとも700、又は少なくとも800倍大きな平均一次粒径を有する。より大きな優位な粒子は、ナノ粒子の平均一次粒径より5,000まで又は10,0

10

20

30

40

50

00倍まで大きな平均一次粒径を有してもよい。

【0050】

ナノ粒子は、時には凝集され、時には粒塊され得る。「粒塊」とは、電荷又は極性によりまとまってよく、かつより小さい構成要素に分解可能である、一次粒子間の弱い結合を指す。「凝集体」とは、得られた外表面積が個別の構成要素の計算された表面積の合計より著しく小さくてもよい、強く結合した、又は縮合した粒子を指す。例えば、共有結合、又は焼結若しくは複雑な物理的もつれから生じるもの等の凝集体をまとめる力は、強い力である。

【0051】

粒塊されたナノ粒子は、例えば、攪拌によって、離散的な一次粒子等のより小さい構成要素に分解可能である。凝集体への表面処理剤の適用は単純に、表面処理された凝集体をもたらす。多量のシリカ凝集体を含むヒュームドシリカとは異なり、本明細書に利用されるナノ粒子は、離散的な凝集されていない／粒塊されていないナノ粒子の十分な濃度を含む。いくつかの実施形態において、ナノ粒子は、離散的な凝集されていない／粒塊されていないナノ粒子として存在する。いくつかの実施形態において、少なくとも40重量%、少なくとも50重量%、少なくとも60重量%、少なくとも70重量%、少なくとも80重量%、又は少なくとも90重量%のナノ粒子は、離散的な凝集されていない／粒塊されていないナノ粒子として存在する。ナノ粒子の関係において、「離散的な」とは、「一次／凝集されていない／粒塊されていない」を意味する。

【0052】

典型的に、ナノ粒子は、100ナノメートル(nm)未満の平均一次(いくつかの実施形態において、平均一次かつ粒塊)粒径(例えば、直径)を有する。「一次粒径」は、単一(非凝集の、非粒塊の)粒子の最大寸法(例えば、球状粒子の直径)を指す。いくつかの実施形態において、ナノ粒子は、75ナノメートル以下又は50ナノメートル以下の平均一次(いくつかの実施形態において、平均一次かつ粒塊)粒径を有する。ナノ粒子は典型的に、少なくとも3ナノメートルの平均一次(いくつかの実施形態において、平均一次かつ粒塊)粒径(例えば、直径)を有する。いくつかの好ましい実施形態において、平均一次(いくつかの実施形態において、平均一次かつ粒塊)粒径は、20nm未満、15nm未満、又は10nm未満である。ナノ粒子の測定値は、透過電子顕微鏡(TEM)に基づくことができる。

【0053】

特定の状況において、ナノ粒子に関して上述したように凝集作用はまた、優位な粒子と共に生じ得る。典型的に、優位な粒子は、少なくとも100nm(即ち0.1マイクロメートル)、少なくとも200nm、少なくとも300nm、少なくとも400nm、又は少なくとも500nmの平均一次(いくつかの実施形態において、平均一次かつ粒塊)粒径(有効径として一般に測定される)を有する。特定の実施形態において、優位な粒子の平均一次(いくつかの実施形態において、平均一次かつ粒塊)粒径は、200マイクロメートル以下、150マイクロメートル以下、100マイクロメートル以下、75マイクロメートル以下、50マイクロメートル以下、25マイクロメートル以下、20マイクロメートル以下、15マイクロメートル以下、又は10マイクロメートル以下である。

【0054】

優位な粒子及びナノ粒子は典型的に、実質的に球状である。しかしながら、細長い形状等の他の形状が、代わりに利用されてもよい。こうした形状の例としては、棒形、三角形、角錐、円錐、中実球、中空球等が挙げられる。また、優位な粒子は、無作為に形成され得る。細長い形状において、10以下の縦横比が典型的であり、3以下の縦横比がより典型的である。

【0055】

使用されるナノ粒子の量は、優位な粒子の機能に干渉しない量である。少量(マルチサイズ粒子混合物の50重量パーセント(重量%)未満、例えば、49重量%以下)のナノ粒子は概して、混合物を形成するために主要量(マルチサイズ粒子混合物の50重量%超

10

20

30

40

50

、例えば、51重量%以上)の優位な粒子と組み合わせられる。

【0056】

多くの実施形態において、疎水性ナノ粒子は、(即ち、優位な粒子及びナノ粒子の総粒子混合物の)10重量%固体以下の量で存在する。いくつかの実施形態において、疎水性ナノ粒子は、5重量%固体以下、4重量%固体以下、3重量%固体以下、又は2重量%固体以下の量で存在する。疎水性ナノ粒子の量は典型的に、少なくとも0.01重量%、少なくとも0.05重量%、又は少なくとも0.10重量%固体である。いくつかの実施形態において、疎水性ナノ粒子の量は、少なくとも0.20重量%固体、少なくとも0.30重量%固体、少なくとも0.40重量%固体、又は少なくとも0.50重量%固体である。

10

【0057】

いくつかの実施形態において、優位な粒子は、乾燥表面改質されたナノ粒子と組み合わせられる。他の実施形態において、優位な粒子は、溶媒(即ち、より大きな粒子と比較して)及びナノ粒子含有コロイド状分散液ではない揮発性の不活性液体と組み合わせられる。利用され得る典型的な液体としては、例えば、トルエン、イソプロパノール、ヘプタン、ヘキサン、オクタン、及び水が挙げられる。液体の量は十分に少ないため、液体が混合中に蒸発する。この混合物中の液体の濃度は、典型的に、5重量%未満である。いくつかの実施形態において、液体の量は、4重量%以下、3重量%以下、2重量%以下、1重量%以下、又は0.5重量%以下である高濃度の液体が利用される場合、方法は、例えば易流動性の乾燥粉末を回収するために、濾過及び/又は蒸発により液体を除去する工程を更に含む。

20

【0058】

[優位な親水性粒子]

金属粒子及び疎水性粒子は典型的に、静電力を使用してしっかりと接着するが、いくつかの親水性粒子は、表面水分を吸着しやすく、静電荷を消散させることによって、接着力を低下させる。高湿度条件下で接着力低下の影響を受けやすい親水性粒子の例は、シリカ及び/又はチタニアコーティング、並びに炭酸カルシウム粒子である。接着力低下を引き起こす可能性がある典型的な高湿度条件は、少なくとも35%の相対湿度(RH)又は67°F(19°C)~40°F(4°C)の露点(温度70°F(21°C)及び露点40°F(4°C)が35%のRHに変換できるルーム)を含むものとして記載され得る。

30

【0059】

例示的な優位な親水性粒子としては、溶融酸化アルミニウム、熱処理した酸化アルミニウム、白色溶融酸化アルミニウム、黒色炭化ケイ素、緑色炭化ケイ素、二ホウ化チタン、炭化ホウ素、炭化タンクスチタン、炭化チタン、ダイヤモンド(天然及び合成の両方)、シリカ、酸化鉄、クロミア、セリア、ジルコニア、チタニア、ケイ酸塩、酸化スズ、立方晶窒化ホウ素、ガーネット、溶融アルミニナジルコニア、ゾルゲル粒子等、並びにそれらの混合物が挙げられる。ゾルゲル粒子の例は、米国特許第4,314,827号(Leith eis erら)、同第4,623,364号(Cott ringerら)、同第4,744,802号(Schwab e1)、同第4,770,671号(Monroeら)及び同第4,881,951号(Woodら)に見出すことができる。そのような粒子は典型的に、研磨粒子として使用される。

40

【0060】

本明細書で使用するとき、研磨粒子という用語は、ポリマー、セラミック、金属又はガラスと一緒に結合され、研磨粒塊を形成する单一研磨粒子も包含する。研磨粒塊という用語は、高温でのアニーリング工程により緻密化された酸化ケイ素を有しても又は有さなくてもよい研磨/酸化ケイ素粒塊を含むが、これに限定されない。研磨粒塊は更に、米国特許第4,311,489号(Kressner)、同第4,652,275号(Bloecherら)、同第4,799,939号(Bloecherら)、同第5,500,273号(Holmesら)、同第6,645,624号(Adefrisら)、及び同第7,044,835号(Mujumdarら)に記載されている。代替的に、研磨粒子は

50

、米国特許第5,201,916号(Bergら)に記載されているように、粒子間引力により一緒に結合されていてもよい。好ましい研磨粒塊としては、研磨粒子としてダイヤモンドを有し、結合構成成分として酸化ケイ素を有する粒塊が挙げられる。

【0061】

[疎水性ナノ粒子]

例示的な疎水性ナノ粒子は、無機、有機、又はそれらの組み合わせである様々な材料を含むことができる。無機(例えば、金属酸化物)ナノ粒子は、概して、性質上親水性である。それらは、疎水性表面処理剤で表面改質されて、疎水性が付与され得る。ナノ粒子が有機材料で構成されるとき、ナノ粒子は、ガラス化可能ではなく、有機材料の疎水性の性質を考慮して、表面処理剤の不在下で十分に疎水性であり得る。

10

【0062】

この関係において、ガラス化可能ではないナノ粒子は、ガラス転移温度(T_g)を有さず、ガラス状材料を形成することができない。これは、米国特許第2010/0266812号(Lugg)に開示される(ナノ粒子ではない)結合剤粒子に対比し、ガラス化可能な結合剤粒子は、(i)熱硬化性液体組成物の硬化(可視光線硬化又は紫外線硬化)を通じ、又は(ii)半結晶性あるいは非結晶性であり得る熱可塑性材料の冷却による、いずれかで固体になる。そのような粒子がガラス化され得ることは、材料がガラス状材料に変換され得ることを意味する。

【0063】

例示的な有機ナノ粒子材料としては、(例えば、アルキル化)バックミンスター・フーレン(フーレン)及び(例えば、アルキル化)ポリアミドアミン(PAMAM)デンドリマーが挙げられる。フーレンの具体例としては、 $C_{6,0}$ 、 $C_{7,0}$ 、 $C_{8,2}$ 、及び $C_{8,4}$ が挙げられる。PAMAMデンドリマーの具体例としては、Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WIから入手可能なGenerations 2~10(G2~G10)のものが挙げられる。PAMAMデンドリマーは、現在、 $C_{1,2}$ 表面官能基が商業的に入手可能である。有機分子上のアルキル基は、直鎖状又は分枝状であってもよく、少なくとも $C_{3} \sim C_{3,0}$ 以下の範囲であり得、 $C_{3} \sim C_{3,0}$ の間のいずれかのサイズ又はその範囲であり得る。例えば、範囲は、 $C_{3} \sim C_{2,2}$ 、 $C_{3} \sim C_{1,8}$ 、 $C_{3} \sim C_{1,2}$ 、又は $C_{3} \sim C_{8}$ 、及びそれらの間のいずれかの組み合わせ若しくは整数であり得る。表面改質された有機分子は、米国特許第7,001,580号(Barnaら)に記載されているように、少なくとも0.1重量%からのレベルでエマルションの連続相に存在し得る。

20

【0064】

例示的な無機ナノ粒子材料としては、例えば、金属リン酸塩、金属スルホン酸塩、又は金属炭酸塩(例えば、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、ヒドロキシ-アパタイト)、金属酸化物(例えば、ジルコニア、チタニア、シリカ、セリア、アルミナ、酸化鉄、バナジア、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズ、及びアルミナ-シリカ)、並びに金属(例えば、金、銀、又は他の貴金属類)が挙げられる。

30

【0065】

いくつかの実施形態において、ナノ粒子は、好ましくは、金属酸化物材料等の無機材料を含む。いくつかの実施形態において、ナノ粒子は、好ましくは、シリカ、ジルコニア、又はそれらの混合物を含む。

40

【0066】

種々のナノ粒子が、市販されている。市販のシリカナノ粒子源は、Nalco Co., Naperville, ILから入手可能である。ナノ粒子は、当該技術分野において既知の技術を使用して作製することもできる。例えば、ジルコニアナノ粒子は、例えば国際公開第2009/085926号(Kolbら)に記載されているように、水熱技術を使用して調製され得る。

【0067】

いくつかの実施形態において、(例えば、非表面改質された)ナノ粒子はコロイド状分

50

散液の形態であり得る。例えば、コロイド状シリカ分散液は、N a l c o C o . から商品名「 N A L C O 1 0 4 0 」、「 N A L C O 1 0 5 0 」、「 N A L C O 1 0 6 0 」、「 N A L C O 2 3 2 7 」及び「 N A L C O 2 3 2 9 」として入手可能である。ジルコニアナノ粒子分散液は、N a l c o C h e m i c a l C o . から、商品名「 N A L C O O O S S O O 8 」として、B u h l e r A G U z w i l , S w i t z e r l a n d から商品名「 B u h l e r z i r c o n i a Z - W O 」として入手可能である。

【 0 0 6 8 】

ナノ粒子は、完全に凝縮されてもよい。完全凝縮ナノ粒子（非晶質シリカを例外として）は、典型的に、55%を超える、好ましくは60%を超える、より好ましくは70%を超える結晶化度（単離金属酸化物粒子として測定した場合）を有する。例えば、結晶化度は、約86%まで又はそれ以上の範囲にすることができる。結晶化度は、X線回折法によって割り出すことができる。凝縮結晶性（例えばジルコニア）のナノ粒子は、屈折率が高いが、非晶質ナノ粒子は典型的に、屈折率がより低い。

【 0 0 6 9 】

親水性ナノ粒子（例えば、金属酸化物ナノ粒子）は、疎水性表面処理剤で表面改質されて、疎水性が付与され得る。表面改質とは、表面処理剤を無機酸化物粒子に付着させて表面特性を改質することを伴う。広くは、表面処理剤は、ナノ粒子の表面に（共有結合的に、イオン的に、又は強い物理吸着を通して）付着する第1の末端部、及び恒久的に融合する等の粒子が凝集することを防止する立体的安定化を付与する第2の末端部を有する。表面改質を含むことにより、粒子の他の材料との相溶性も改善することができる。例えば、オルガノシランの有機基等の有機末端基は、研磨材物品又は粉末コーティングのバインダー等の、重合可能で熱可塑性の樹脂等の有機マトリックス材料を用いて、粒子の相溶性を改善することができる。

【 0 0 7 0 】

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。表面処理剤は、任意に、フッ素置換基を含むことができる。好ましい種類の処理剤は、一部、（例えば、金属酸化物）ナノ粒子表面の化学的性質により決定される。シランがシリカとして、及びその他のシリカ系充填剤として好ましい。ジルコニアのような金属オキシドに対しては、シラン及びカルボン酸が好ましい。オルガノシラン表面処理剤が金属酸化物ナノ粒子に塗布されるとき、シラン末端部は、一般に、ナノ粒子により吸着される。カルボン酸がジルコニアナノ粒子に塗布されるとき、酸の末端部は、一般に、ジルコニアにより吸着される。

【 0 0 7 1 】

例示的なシランとしては、n - オクチルトリメトキシシラン、n - オクチルトリエトキシシラン、イソ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、及びヘキシリルトリメトキシシラン等のアルキルトリアルコキシシラン；3 - メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、及び3 - (メタクリルオキシ)プロピルトリエトキシシラン等のメタクリルオキシアルキルトリアルコキシシラン又はアクリルオキシアルキルトリアルコキシシラン；3 - (メタクリルオキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、及び3 - (アクリルオキシ)プロピルメチルジメトキシシラン等のメタクリルオキシアルキルアルキルジメトキシシラン又はアクリルオキシアルキルアルキルジメトキシシラン；3 - (メタクリルオキシ)プロピルジメチルエトキシシラン等のメタクリルオキシアルキルジメチルエトキシシラン又はアクリルオキシアルキルジメチルエトキシシラン；3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトアルキルトリアルコキシシラン；スチリルエチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、及びp - トリルトリエトキシシラン等のアリールトリアルコキシシラン；ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリメト

10

20

30

40

50

キシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ビニルトリ - t - プトキシシラン、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、及びビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン等のビニルシラン；並びにそれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

【0072】

カルボン酸表面改質剤は、無水フタル酸と水酸基を有する有機化合物との反応生成物を含むことができる。適切な例としては、例えば、フタル酸モノ - (2-フェニルスルファニル - エチル)エステル、フタル酸モノ - (2-フェノキシ - エチル)エステル、又はフタル酸モノ - [2-(2-メトキシ - エトキシ) - エチル]エステルが挙げられる。いくつかの例においては、水酸基を有する有機化合物は、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、又はヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートである。例としては、限定はされないが、コハク酸モノ - (2-アクリロイルオキシ - エチル)エステル、マレイン酸モノ - (2-アクリロイルオキシ - エチル)エステル、グルタル酸モノ - (2-アクリロイルオキシ - エチル)エステル、フタル酸モノ - (2-アクリロイルオキシ - エチル)エステル、及びフタル酸モノ - (2-アクリロイル - ブチル)エステルが挙げられる。更に他のものとしては、モノ - (メタ)アクリルオキシポリエチレングリコールコハク酸エステル及び無水マレイン酸、無水グルタル酸、及び無水フタル酸から形成されるその同族体が挙げられる。

【0073】

別の例において、表面改質剤は、国際公開第2010/074862号(Jonesら)に記載されるように、ポリカプロラクトンと無水コハク酸との反応生成物である。

【0074】

様々な他の表面処理剤は、国際公開第2007/019229号(Baranら)等に記載されるように、当該技術分野において既知である。

【0075】

表面処理剤は、2つ以上の疎水性表面処理剤のブレンドを含むことができる。例えば、表面処理剤は、比較的長い置換又は非置換炭化水素基を有する、少なくとも1つの表面処理剤を含むことができる。いくつかの実施形態において、表面処理剤は、イソオクチルトリメトキシシラン等の少なくとも6又は8個の炭素原子を有する少なくとも1つの炭化水素基と、メチルトリメトキシシラン等のあまり疎水性ではない第2の表面処理剤とを含む。比較的長い置換又は非置換炭化水素基は、典型的には、約20個以下の炭素原子を有する。

【0076】

表面処理剤は、疎水性表面処理剤と、(例えば、低濃度の)親水性の表面処理剤とのブレンドも含み得るが、但し、そのようなものを含むことにより、疎水性ナノ粒子に起因する特性を損ねないものとする。

【0077】

ナノ粒子は、典型的に、ナノ粒子を優位な粒子と混合する前に表面改質される。表面改質剤の量は、ナノ粒径、ナノ粒子の種類、表面改質剤の分子量、及び改質剤の種類のようないくつかの要素に依存する。一般的には、ほぼ単層の改質剤をナノ粒子の表面に付着させることが好ましい。付着手順又は反応条件もまた、使用する表面改質剤に依存する。シランの場合、酸性又は塩基性の条件において、高温で約1~24時間表面処理することが好ましい。カルボン酸のような表面処理剤では、高温又は長時間を必要としない。

【0078】

コロイド状分散液中のナノ粒子の表面改質は、種々の方法で実現できる。その方法は、無機分散液と表面改質剤との混合物を伴う。任意に、1-メトキシ-2-プロパノール、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、N,N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリジノン、及びそれらの混合物等の共溶媒がこの時点で添加され得る。共溶媒は、表面改質剤の溶解度及び表面改質されたナノ粒子の分散性を

向上させることができる。無機ゾル及び表面改質剤を含む混合物は、その後、室温又は高温で、混合あり又はなしで、反応される。

【 0 0 7 9 】

[粒子を転写させる方法]

本明細書に記載される転写物品は、剛性又は可撓性の基材に粒子の層を転写させるために使用され得る。1つ以上のバインダーは、基材に転写させられた粒子を接着するために使用され得る。そのような転写技法は、当業者に周知である。

【 0 0 8 0 】

典型的な方法は、対向する第1及び第2の表面を有する基材を提供する工程と、基材の第1の表面上に(第1の)バインダーを塗布する工程と、本明細書に記載されるように転写物品を提供する工程と、マルチサイズ粒子が(第1の)バインダーと接触するように、転写物品の第1のライナーを基材の第1の表面上に塗布された(第1の)バインダーに位置決めする工程と、マルチサイズ粒子の少なくとも一部分を第1のライナーから分離する方法で第1のライナーを基材から除去することによって、マルチサイズ粒子を基材に転写させる工程と、(第1の)バインダーを硬化させることによって、マルチサイズ粒子を基材の第1の表面に固着する工程と、を含む。転写物品上に第2のライナーが存在するとき、転写物品を基材上のバインダーに適用する前にそのライナーを除去することにより、第1のライナーの第1の表面に接着した粒子を残留させる。1つのライナーのみ使用されるとき、転写物品は、ロール形態であり得る。したがって、ライナーを基材上のバインダーに位置決めする前に、転写物品は、マルチサイズ粒子に露出するために広げられる。

10

【 0 0 8 1 】

(第1の)バインダーは、転写物品を基材に適用する前に、少なくとも部分的に硬化されてもよい。第2のバインダーは、粒子を適用する前に、第1のバインダーの硬化後に第1のバインダー上に塗布されてもよい。第1のライナーを基材から除去する前に、第1のライナーが基材上に配置されている間、第1のライナーの第2の表面に圧力を適用してもよい。基材の第2の表面に第1のバインダーを塗布してもよく、粒子の層は、その粒子を第2の表面の第1のバインダーと接触させることにより、第2の粒子転写物品から適用されてもよい。次に、基材から第2の転写物品の第1のライナーを除去し、次に、第2の表面の第1のバインダーを硬化させることにより、粒子を剛性基材の第2の表面に固着させてもよい。場合により、基材の第1の表面に関連して記載したように、第2の表面上に第2のバインダーが存在してもよい。

20

【 0 0 8 2 】

詳細には、図を参照すると、図2は本開示の転写物品を使用して、塗布された基材40の作製に使用し得る例示的な転写方法の一部分の概略断面図を示す。マルチサイズ粒子を転写させる前に、対向する第1の表面20a及び第2の表面20bを有する基材20はそれぞれ、第1の表面20a上に塗布された第1のバインダー22(時に「メークコート」と称される)を有する。転写物品、例えば図1の転写物品は、転写方法にて使用することができ、その場合、図1の転写物品10の第2のライナー14が除去されて、第1のライナー12上に残るマルチサイズ粒子16/18が露出される。第1のライナー12は、マルチサイズ粒子16/18が第1のバインダー22と直接接觸するように、即ち、マルチサイズ粒子16/18が第1のバインダー22に適用されるように、剛性基材上に配置されている。図2は、積層デバイス30を用いて圧力が手動で第1のライナー12の第2の表面12bに適用されて、マルチサイズ粒子16/18の第1のバインダー22への転写が促されていることを示す。当業者に既知の他の積層技術も使用することができる。マルチサイズ粒子16/18は、樹脂性バインダー22を貫通して剛性基材の第1の表面20aと直接接觸し得る。その後、第1のライナーを除去する。

30

【 0 0 8 3 】

粒子を第1のバインダーに接觸させるプロセス中、樹脂性バインダー材料は、粘着状態にある必要がある。即ち、第1のバインダーは、少なくとも20%、より好ましくは少なくとも50%、最も好ましくは少なくとも70%の粒子を第1のバインダーに転写できる

40

50

のに十分な粘着性を有する必要がある。使用する第1のバインダーの種類に応じて、この粘着状態は多様な方法により達成することができる。

【0084】

第1のバインダーの厚さは、マルチサイズ粒子の寸法に基づき選択され得る。なるべく多数の粒子が確実に第1のバインダーに転写できることが望ましい。この転写を達成するために、より厚いバインダー層が使用され得る。多数の転写物品が第1のバインダーに複数回適用されて、より多くの粒子が所定の範囲に転写され得る。

【0085】

剛性基材として機能し得る好適な材料には、金属、金属合金、金属-マトリクス複合材料、金属化プラスチック、無機ガラス及びガラス化可能な有機樹脂、成形セラミック、並びにポリマー-マトリクス補強複合材料(polymer matrix reinforced composites)が挙げられる。好適な可撓性基材としては、高密度クラフト紙(Loparex North America, Willowbrook, ILから市販されているもの等)、ポリエチレンコートクラフト紙等のポリコート紙、及び高分子フィルムが挙げられるが、これらに限定されない。好適な高分子フィルムとしては、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリエチレン、セルロース、ポリアミド、ポリイミド、ポリシリコーン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンフタレート、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、又はそれらの組み合わせが挙げられる。不織布又は織布ライナーも有用であり得る。バインダーは、ポリマー、オリゴマー、モノマー、又はそれらの組み合わせを含有する溶媒型混合物から形成され得る。代替的に、バインダーは、液体ポリマー、オリゴマー、モノマー、又はそれらの組み合わせを含有する実質的に無溶媒混合物から形成され得る。バインダーとしては、フェノール樹脂、ベンダント、-不飽和カルボニル基を有するアミノプラスト樹脂、ウレタン樹脂、アクリル化ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル化工ポキシ樹脂、エチレン系不飽和樹脂、アクリル化イソシアヌレート樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂、イソシアヌレート樹脂、ビスマレイミド樹脂、フルオレン変形エポキシ樹脂、及びそれらの混合物等の熱硬化性樹脂が挙げられ得る。場合により、バインダーは、例えば、充填剤(粉碎助剤を含む)、纖維、潤滑剤、湿潤剤、チキソトロピック材料、界面活性剤、顔料、染料、帯電防止剤、カップリング剤、可塑剤、及び懸濁化剤等の1つ以上の添加剤も含むことができる。これらの材料の量は、所望の性質を付与するために選択される。

【0086】

[例示的実施形態]

1. 対向する第1及び第2の表面を有し、第1の表面は、ASTM D3330/D330M-04による700グラム/インチ(276グラム/センチメートル)未満の剥離値を有する、第1の可撓性ライナー、

第1の可撓性ライナーの第1の表面に接着されたマルチサイズ粒子であって、

200マイクロメートル以下の平均一次粒径を有する複数の優位な親水性粒子、及び複数の離散的な疎水性ナノ粒子、を含み、

優位な粒子は、単層に配置されている、マルチサイズ粒子、並びに

対向する第1及び第2の表面を有する第2の可撓性ライナーであって、その第2のライナーは、マルチサイズ粒子の少なくとも一部分と物理的に接触している、第2の可撓性ライナー、を含む、転写物品。

【0087】

2. 第1の可撓性ライナー及び第2の可撓性ライナーは、同じ可撓性ライナーの部分であり、転写物品は、ロールの形態である、実施形態1に記載の転写物品。

【0088】

3. 可撓性ライナーは、可撓性裏材及びライナーの第1の表面上に配置された剥離コーティングを含み、その剥離コーティングは、フッ素含有材料、ケイ素含有材料、フルオロポリマー、シリコーンポリマー、又は12~30個の炭素原子を有するアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートを含むモノマーから誘導されたポリ(メタ)アクリレー

10

20

30

40

50

トエステルを含む、実施形態 2 に記載の転写物品。

【0089】

4. 可撓性ライナーの第 2 の表面上に配置された第 2 の剥離コーティングを更に含み、その第 2 の剥離コーティングは、第 1 の剥離コーティングより低い剥離値を有する、実施形態 3 に記載の転写物品。

【0090】

5. 第 1 の可撓性ライナーは、第 2 の可撓性ライナーと異なるライナーであり、第 2 の可撓性ライナーの第 1 の表面は、ASTM D 3330 / D 3330 M - 04 により測定された場合に 700 グラム / インチ (276 グラム / センチメートル) 未満の剥離値を有し、第 2 のライナーは、その第 2 のライナーの第 1 の表面が粒子と接触するように、粒子の層上に配置されている、実施形態 1 に記載の転写物品。 10

【0091】

6. 第 1 の可撓性ライナー及び第 2 の可撓性ライナーのうちの少なくとも一方は、可撓性裏材及び第 1 及び第 2 のライナーの第 1 の表面のうちの少なくとも一方上に配置された剥離コーティングを含み、その剥離コーティングは、フッ素含有材料、ケイ素含有材料、フルオロポリマー、シリコーンポリマー、又は 12 ~ 30 個の炭素原子を有するアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートを含むモノマーから誘導されたポリ(メタ)アクリレートエステルを含む、実施形態 5 に記載の転写物品。

【0092】

7. 可撓性ライナーは、高密度クラフト紙、ポリコート紙、及び高分子フィルムからなる群から選択される可撓性裏材を含む、実施形態 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の転写物品。 20

【0093】

8. 高分子フィルムは、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリエチレン、セルロース、ポリアミド、ポリイミド、ポリシリコーン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンフタレート、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、実施形態 7 に記載の転写物品。

【0094】

9. 第 1 の可撓性ライナーの第 1 の表面は、滑らかな光沢のある仕上げを有する、実施形態 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の転写物品。 30

【0095】

10. 対向する第 1 及び第 2 の表面を有する第 1 のライナーであって、第 1 の表面は、ASTM D 3330 / D 3330 M - 04 による 700 グラム / インチ (276 グラム / センチメートル) 未満の剥離値を有する、第 1 のライナーと、

バインダーなしで静電力によって第 1 のライナーの第 1 の表面に接着されたマルチサイズ粒子であって、

200 マイクロメートル以下の平均一次粒径を有する複数の優位な親水性粒子、及び複数の離散的な疎水性ナノ粒子、を含み、

優位な粒子は、好ましくは、単層に配置されている、マルチサイズ粒子と、を含む、転写物品。 40

【0096】

11. 第 1 のライナーは、可撓性ライナーである、実施形態 10 に記載の転写物品。

【0097】

12. 対向する第 1 及び第 2 の表面を有する第 2 のライナーを更に含み、その第 2 のライナーは、マルチサイズ粒子の少なくとも一部分と物理的に接触する、実施形態 10 又は実施形態 11 に記載の転写物品。

【0098】

13. 優位な親水性粒子は、ナノ粒子の平均一次粒径より 100 ~ 10,000 倍大きな平均一次粒径を有する、実施形態 1 ~ 12 のいずれか 1 つに記載の転写物品。

【0099】

10

20

30

40

50

14. 疎水性ナノ粒子は、金属酸化物材料及び疎水性表面処理剤を含む、実施形態1～13のいずれか1つに記載の転写物品。

【0100】

15. ナノ粒子は、シリカ、ジルコニア、又はそれらの混合物を含む、実施形態14に記載の転写物品。

【0101】

16. 疎水性表面処理剤は、オルガノシラン化合物である、実施形態14に記載の転写物品。

【0102】

17. 疎水性ナノ粒子は、ガラス化可能ではない有機材料を含む、実施形態1～13のいずれか1つに記載の転写物品。 10

【0103】

18. 優位な親水性粒子は、溶融酸化アルミニウム、熱処理した酸化アルミニウム、白色溶融酸化アルミニウム、黒色炭化ケイ素、緑色炭化ケイ素、二ホウ化チタン、炭化ホウ素、炭化タングステン、炭化チタン、天然ダイヤモンド、合成ダイヤモンド、シリカ、酸化鉄、クロミア、セリア、ジルコニア、チタニア、ケイ酸塩、酸化スズ、立方晶窒化ホウ素、ガーネット、溶融アルミナジルコニア、ゾルゲル粒子、又はそれらの混合物を含む、実施形態1～17のいずれか1つに記載の転写物品。

【0104】

19. マルチサイズ粒子は、疎水性ナノ粒子を伴わない同じ親水性粒子よりも高密度でより均一な層で、第1のライナー上に配置されている、実施形態1～18のいずれか1つに記載の転写物品。 20

【0105】

20. 対向する第1及び第2の表面を有する基材を提供する工程と、
基材の第1の表面上にバインダーを塗布する工程と、
実施形態10の転写物品を提供する工程と、

マルチサイズ粒子がバインダーと接触するように、第1のライナーを基材の第1の表面上に塗布されたバインダーに位置決めする工程と、

マルチサイズ粒子の少なくとも一部分を第1のライナーから分離する方法で第1のライナーを基材から除去することによって、マルチサイズ粒子を基材に転写させる工程と、 30

バインダーを硬化させることによって、転写させられたマルチサイズ粒子を基材の第1の表面に固着する工程と、を含む、粒子を基材に転写させる方法。

【0106】

21. 対向する第1及び第2の表面を有する基材を提供する工程と、
基材の第1の表面上にバインダーを塗布する工程と、
ロールの形態で実施形態2の転写物品を提供する工程と、
可撓性ライナー上に配置されたマルチサイズ粒子を露出するために転写物品を広げる工程と、

マルチサイズ粒子がバインダーと接触するように、可撓性ライナーを基材の第1の表面上に塗布されたバインダーに位置決めする工程と、 40

マルチサイズ粒子の少なくとも一部分を可撓性ライナーから分離する方法で可撓性ライナーを基材から除去することによって、マルチサイズ粒子を基材に転写させる工程と、

バインダーを硬化させることによって、転写させられたマルチサイズ粒子を基材の第1の表面に固着する工程と、を含む、粒子を基材に転写させる方法。

【0107】

22. 対向する第1及び第2の表面を有する基材を提供する工程と、
基材の第1の表面上にバインダーを塗布する工程と、
実施形態5の転写物品を提供する工程と、
第1の可撓性ライナー上に配置されたマルチサイズ粒子を露出するために、第2の可撓性ライナーを転写物品から除去する工程と、 50

マルチサイズ粒子がバインダーと接触するように、第1の可撓性ライナーを基材の第1の表面上に塗布されたバインダーに位置決めする工程と、

マルチサイズ粒子の少なくとも一部分を第1の可撓性ライナーから分離する方法で第1の可撓性ライナーを基材から除去することによって、マルチサイズ粒子を基材に転写させる工程と、

バインダーを硬化させることによって、転写させられたマルチサイズ粒子を基材の第1の表面に固着する工程と、を含む、粒子を基材に転写させる方法。

【実施例】

【0108】

本開示の目的及び利点を、以下の実施例によって更に例示するが、これらの実施例において列挙される特定の材料及びその量、並びに他の諸条件及び詳細によって、本開示を不10当に制限するものではないと解釈すべきである。

【0109】

[優位な親水性再帰反射粒子の調製方法]

米国特許第5,673,148号(Morrisら)(この開示は参照により本明細書に組み込まれる)に記載されているものに類似の大気圧化学蒸着プロセス(APCVD)を用いて、金属酸化物(チタニア又はシリカ)コーティングを透明な球状ビーズコア上に蒸着することによって、完全同心光学干渉層を備えた再帰反射素子が形成された。反応器は、30ミリメートル(mm)の内径を有した。透明なビーズコアの初充電の重さは、60グラム(g)(ビーズコアの平均粒径が75マイクロメートルであった)であった。シリカを塗布する場合、チタニアコーティングに関して、140の反応温度が使用される間、反応温度を40で設定した。一定温度で維持された加熱油槽内に反応器を浸漬することによって、所望の反応温度を制御した。ガラスフリットの反応器の底面を通して反応器内に導入された窒素ガス流によって、球状ビーズ床を流動化した。一旦十分な流動化が達成されると、水バブラーを通過した窒素キャリアガス流を使用して、底面のガラスフリットを通して反応器内に水蒸気を導入した。原液前駆体を含有するバブラーに窒素キャリアガスを通し、流動ビーズ床へと下向きに延在するガラス管を通して、反応器内に蒸発化合物を導入することによって、金属酸化物前駆体化合物(SiCl₄又はTiCl₄)を蒸発させた。反応物質を含んだキャリアガスの流速、並びにシリカ及びチタニアコーティングに対する反応温度を表1に記録する。
20
30

【0110】

【表1】

表1

コーティングの種類	反応温度(°C)	前駆体	前駆体バブラー流速(cc/分)	水バブラー流速(cc/分)	過剰窒素流速(cc/分)
SiO ₂	40	SiCl ₄	40	600	500
TiO ₂	140	TiCl ₄	600	600	500

【0111】

場合によっては、コーティング時間を変化させることによって、異なるコーティング厚さのサンプルを製造した。異なる時間において反応器から少量の再帰反射素子(即ち、粒子)を除去することによって、これを達成した。コーティング速度は、既知のコーティング蒸着時間にて反応器から抽出された特定の同心コーティングされたガラス再帰反射素子を碎き、走査電子顕微鏡を用いてその破碎片を調べてコーティング厚さを直接測定することによって決定した。その後、既知のコーティング時間及びコーティング速度から、同心コーティングの厚さを計算した。約2ナノメートル/分(nm/分)のコーティング速度がシリカコーティングに典型的であり、約5nm/分のコーティング速度がチタニアコーティングに典型的であった。
40

【0112】

多数のコーティングを有する再帰反射素子に関して、追加の完全同心光学干渉層それについて手順を繰り返すことによって追加の層を蒸着させた。コーティングが約数ナノ50

メートルであったため、再帰反射素子の平均粒径が 75 マイクロメートルであった。

【0113】

[疎水性表面改質されたナノ粒子の調製方法]

100 g (16.15% 固体) のシリカゾル (平均一次粒径が 5 nm で、 Nalco Company, Naperville, IL から得られる NALCO 2326) のサンプルを、機械的攪拌機及び還流冷却器を装着した 500 mL 丸底フラスコ内に量り取った。イソオクチルトリメトキシシラン (7.58 g) と 0.78 g のメチルトリメトキシシラン (両方が Gelest, Inc., Morrisville, PA から得られる)とのサンプルを 40 g のエタノールと組み合わせた。この混合物を、攪拌することによって NALCO 2326 シリカゾルに添加した。別の 50 g のエタノールが 23 g のメタノールと共に添加された。混合物を 80 ℃まで加熱し、一晩攪拌した。分散液を 150 ℃での流水式炉内で乾燥した。結果として得られた疎水性ナノ粒子を更なる精密検査又は処理なしで使用した。表面改質されたナノ粒子の平均一次粒径は、5 nm であった。

【0114】

[実施例 1 - 疎水性表面改質されたナノ粒子と混合した優位な親水性再帰反射優位な粒子の調製方法]

上述したように調製された 20.44 g の再帰反射素子のサンプルを、上述したように調製された 0.1 g の表面改質されたナノ粒子と組み合わせた。このブレンドを、30 秒間 3000 每分回転数 (RPM) で FlackTek SPEED MIXER (FlackTek Inc., Landrum, SC から得られる) 上で混合した。これを稼働の間、手動振盪で 3 回繰り返した。更なる処理は行わなかった。

【0115】

[実施例 2 - 疎水性表面改質されたナノ粒子と混合した親水性炭酸カルシウム優位な粒子の調製方法]

19.98 g の CaCO₃ (Sigma Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI から得られる約 10 マイクロメートル平均粒径) のサンプルを、上述したように調製された 0.02 g の疎水性表面改質されたナノ粒子と組み合わせた。このブレンドを、60 秒間 3000 RPM で FlackTek SPEED MIXER (FlackTek Inc., Landrum, SC から得られる) 上で混合した。更なる処理は行わなかった。

【0116】

[比較実施例 A - 親水性ナノ粒子と混合した優位な親水性再帰反射粒子の調製]

上述したように調製された 20.00 g の再帰反射素子のサンプルを、0.62 g の NALCO 2326 のコロイド状シリカゾル (疎水性ナノ粒子を形成するのに表面処理されていない、16.12% 固体)、20 g の脱イオン水 (Millipore Inc., Billerica, MA から得られる 18 M)、及び 20 g のイソプロパノール (EMD Chemicals, Gibbstown, NJ から得られる) と組み合わせた。分散液を 2 時間 (hr)、攪拌子を用いて混合し、次に、120 ℃での炉内で乾燥した。

【0117】

[比較実施例 B - 疎水性ポリエステル樹脂粒子と混合した優位な親水性再帰反射素子の調製]

約 0.2 g のポリエステル粉末 (寸法 < 38 マイクロメートルの粒子を回収するためにふるいにかけた、EMS-Chemie North America Inc., Sunter, SC から入手可能な GRI LTEX D1644 E P1~P3、100 ナノメートルより大きな疎水性粒子 (即ち、ナノ粒子ではない)) を、上述したように調製され、2 時間 200 ミリリットル (mL) プラスチックジャー内で回転させられた、20 g の優位な親水性再帰反射素子と組み合わせた。

【0118】

[比較実施例 C - 優位な親水性粒子の調製]

比較実施例 C の優位な親水性再帰反射粒子は、更なる処理剤なしで「優位な親水性再帰

10

20

30

40

50

反射粒子の調製方法」の下で上述したように調製された粒子であった。

【0119】

[静電コーティング]

46 cm × 61 cm × 0.3 cm のアルミニウムシートを無漂白クラフト紙及び剥離面を上に向けた 46 cm × 46 cm の 3 M S C O T C H P A K 4935 剥離ライナーシートで覆った。優位な親水性再帰反射素子と比較実施例 A の親水性ナノ粒子との約 5 g のブレンド、及び優位な親水性再帰反射素子と実施例 1 の疎水性表面改質されたナノ粒子との 5 g のブレンドを、上記剥離ライナー上の微細な線パイ尔に注入した。ライナーを有し、その上に配置された粒子を有するアルミニウムシートを 45° の角度で保持した。アルミニウムシートを金属ロッドで優しく軽く叩いた。このサンプルを 90 度まで更に傾け、優しく軽く叩いた。軽く叩いた処置の結果として、余剰粒子を剥離ライナー表面の下に流した。
10

【0120】

傾け、軽く叩いた後、実施例 1 の優位な親水性再帰反射素子の最密単層コーティングが剥離ライナー上に残留し、撮影され（図 4 の右側パネル及び図 5）、数ヶ月間保管された。優位な親水性再帰反射素子と疎水性ナノ粒子との実施例 1 のブレンドのコーティング量は、0.5480 g の粒子 / 58 cm² であった。図 4（右側パネル）は、均一で高密度な単層を示す。図 5 は、単層の粒子の最密配向を示す（垂直位置に調製され、保管されたが、水平位置に撮られた）顕微鏡写真である。

【0121】

比較実施例 A の優位な親水性再帰反射素子と親水性ナノ粒子とのブレンドを使用して、上記のように同じ手順を繰り返した。傾け、軽く叩いた後、比較実施例 A の優位な親水性再帰反射素子と親水性ナノ粒子とのブレンドの不連続層が、剥離ライナー上に部分的に残留した。
20

【0122】

比較実施例 B の優位な親水性再帰反射素子と 100 ナノメートル（即ち、ナノ粒子ではない）より大きな疎水性粒子とのブレンドを使用して、上記のように同じ手順を繰り返した。傾け、軽く叩いた後、比較実施例 B の再帰反射素子が、様々な寸法の粉末状樹脂粒子の跡を剥離ライナー表面上に残して落ちた。

【0123】

比較実施例 C の優位な親水性再帰反射素子（単独）を使用して同じ手順を繰り返した。傾け、軽く叩いた後、比較実施例 C の優位な親水性再帰反射素子の不連続層が、剥離ライナー上に部分的に残留した（図 4 の左側パネル参照）。

【0124】

実施例 2 の優位な親水性再帰反射素子と疎水性ナノ粒子とのブレンド及び受容されたままの CaCO₃ 粉末（親水性表面処理ナノ粒子と混合しない）によって、上記のように同じ手順を繰り返した。実施例 2 の表面改質されたナノ粒子と混合した優位な親水性粒子（炭酸カルシウム粒子）は、炭酸カルシウム粒子単独よりも均一で完全なコーティングを剥離ライナーの表面上にもたらした。
30

【0125】

図 6 は、高湿度条件下で剥離ライナー上に静電的に保持された、実施例 2 の優位な親水性炭酸カルシウム粒子と疎水性ナノ粒子（見られるべき十分な倍率に及ばない）とのブレンドを有する転写物品の写真である。垂直位置にサンプルを調製したが、水平位置にサンプルを撮影した。これは、粒子の最密配向を示す。

【0126】

これらの実施例によって示されるように、優位な親水性粒子は、疎水性ナノ粒子なしで同じ優位な親水性粒子に対して、かつ 100 ナノメートルより大きな疎水性粒子を有する同じ優位な親水性粒子に対して、離散的な疎水性ナノ粒子と組み合わせて使用されるとき、より均一でより高密度な層を形成する。

【0127】

10

20

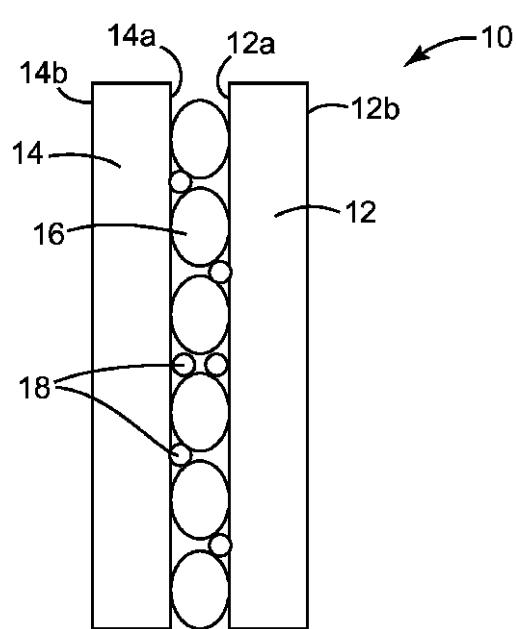
30

40

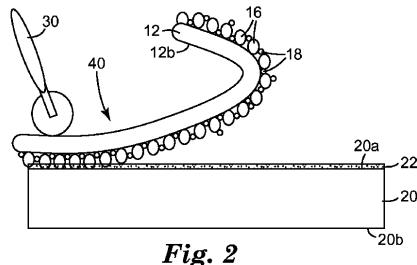
50

本明細書中に引用される特許、特許文献、及び刊行物の完全な開示内容を、恰もそれが個々に援用されたのと同様にしてそれらの全容を援用するものである。本開示の範囲及び趣旨を逸脱することなく、本開示に対する様々な改変及び変更が可能であることは当業者には明らかであろう。本開示は本明細書に記載される説明的実施形態及び実施例によって不要に限定されるものではない点、更にこうした実施例及び実施形態はあくまで一例として示されるものであって、本開示の範囲は以下の特許請求の範囲によってのみ限定されるものである点は理解されるはずである。

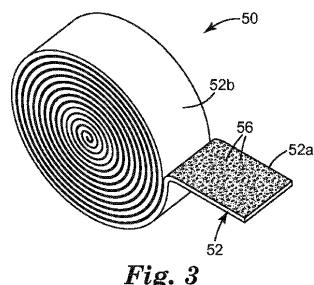
【図1】

***Fig. 1***

【図2】

***Fig. 2***

【図3】

***Fig. 3***

【図4】

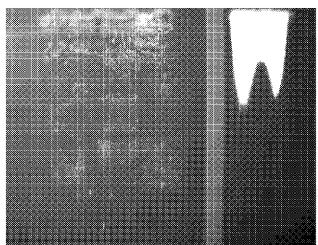


Fig. 4

【図5】

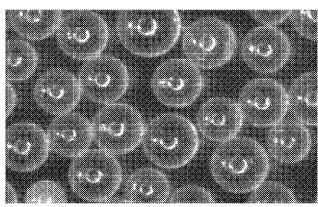


Fig. 5

【図6】

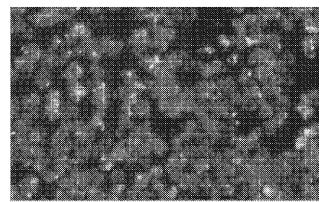


Fig. 6

フロントページの続き

(72)発明者 バラン， ジミー アール . , ジュニア
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 33427
, スリーエム センター

(72)発明者 ラグ， ポール， 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 33427
, スリーエム センター

(72)発明者 スミス， テリー エル .
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 33427
, スリーエム センター

(72)発明者 スミス， ターランス ピー .
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 33427
, スリーエム センター

審査官 岸 進

(56)参考文献 特開2008-036873(JP,A)
米国特許出願公開第2010/0266812(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00 - 43/00
G02B 5/00 - 5/136
B24D 3/00 - 99/00
B44C 1/16 - 1/175
C09J 7/00 - 7/04