

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6277200号
(P6277200)

(45) 発行日 平成30年2月7日(2018.2.7)

(24) 登録日 平成30年1月19日(2018.1.19)

(51) Int.Cl.	F 1
B 42 D 5/00 (2006.01)	B 42 D 5/00
B 42 D 9/00 (2006.01)	B 42 D 9/00
B 42 D 15/00 (2006.01)	B 42 D 15/00
B 32 B 27/00 (2006.01)	B 32 B 27/00

請求項の数 3 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2015-545423 (P2015-545423)
(86) (22) 出願日	平成25年11月27日 (2013.11.27)
(65) 公表番号	特表2016-504216 (P2016-504216A)
(43) 公表日	平成28年2月12日 (2016.2.12)
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/072156
(87) 国際公開番号	W02014/085534
(87) 国際公開日	平成26年6月5日 (2014.6.5)
審査請求日	平成28年11月16日 (2016.11.16)
(31) 優先権主張番号	61/731,964
(32) 優先日	平成24年11月30日 (2012.11.30)
(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	100107456 弁理士 池田 成人
(74) 代理人	100128381 弁理士 清水 義憲
(74) 代理人	100162352 弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】透明ノートシート及び透明ノートシート製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) 第一主要面及び第二主要面を有する基材と、(2) 前記基材の前記第一主要面上の、微細レリーフ構造を有する露出面を有する書き込み受容層と、(3) 前記第二主要面の少なくとも一部上の、少なくとも1つの再付着可能な感圧接着剤層の部分と、を含むノートシートであって、

前記基材及び書き込み受容層が、少なくとも約80%の可視透過率と、約60%以下のヘイズ値とを有し、

前記微細レリーフ構造の算術平均表面粗さ(R_a)が約0.1μm以上であり、隣接するピーク間の距離(NN_p)に対する前記算術平均表面粗さ(R_a)の比率(R_a / NN_p)が約0.01以上である、ノートシート。

10

【請求項 2】

前記微細レリーフ構造の、前記隣接するピーク間の距離(NN_p)に対する前記算術平均表面粗さ(R_a)の前記比率(R_a / NN_p)が約0.04以下である、請求項1に記載のノートシート。

【請求項 3】

(1) 第一主要面及び第二主要面を有する基材を提供する工程と、

(2) 第一主要面を有するコート層前駆体を形成するように、透明樹脂コーティング材料を前記第一主要面に塗布する工程と、

(3) 前記コート層前駆体の表面をローラー表面に接触させて、次に、前記ローラー表

20

面を前記コート層前駆体から分離する工程と、

(4) 前記コート層前駆体を硬化させて、樹脂コート層を形成する工程と、

(5) 前記基材の前記第二主要面の少なくとも一部に、少なくとも1つの再付着可能な感圧接着剤の部分を塗布する工程と、を含み、

それによって、透明なノートシートを得る、ノートシートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

本発明は、感圧接着剤層を備える書き込み可能な前面及び後面を有する透明ノートシート 10 及び透明ノートシートの製造方法に関する。

【0002】

【発明の背景】

感圧接着剤層を備える書き込み可能な前面及び後面を有する透明ノートシートは、文書の特定部分を示すためのマーキングツールとしてなど、ビジネス環境又は学習環境において、コミュニケーションツールとして幅広く使用されている。

【0003】

このような製品の例としては、メモ、ノート、付箋、3M CompanyなどのP O S T - I T (登録商標)ブランドで既知のものなどのシート製品が挙げられる。これらの製品では、シートの前面に情報を書くことができ、所望の被着体に付着させることができる。あるいは、これらのノートシートは、書類、本のページなどの被着体の特定部分をマークするために付箋として使用でき、その付着位置を変更するために、またはもはや所望しないときには、被着体を傷つけることなく剥がすこと／取り外すことが可能である。

【0004】

国際公開第88/09983号(Miles et al.)パンフレットでは、基材として可撓性ポリマー材料を使用する実質的に透明なノートシートについて開示している。基材の第一端部の後面は、感圧接着剤が塗布され、第二端部の前面には書き込むことができる。基部(被着体)に付着させると、被着体に書かれた文字は、シートを介して読むことができる。

【0005】

基材として可撓性ポリマー材料(すなわち、樹脂フィルム)を使用する感圧接着剤を有するシート製品では、シートの前面に書き込むことができる(以下、「筆記性」と称する)ようにするために、微細レリーフ構造は、一般に、シート前面に形成される。付箋など、従来の樹脂フィルムを用いる感圧接着剤を有するシートでは、この微細レリーフ構造を形成するために、典型的には、ビーズ又は粒子を含むコーティングをシート前面に塗布する方法を使用する。本方法では、ビーズ又は粒子のサイズ及び形状を有する凸部及び凹部は、シート前面に形成される。例えば、日本特許公開公報第2011-131513号では、平均粒径が0.3μm～10μmである炭酸カルシウム及び平均粒径が1μm～10μmであるシリカ粒子を包含する書き込み層を有する付着性付箋について記載している。

【0006】

被着体の情報を読むことができるように、感圧接着剤層を用いて、そのシートを被着体に付着させるときに透明となるノートシートに対するニーズが頻繁に発生する。

【0007】

所望の筆記性を得るために、一般に、微細レリーフ構造をシート前面に形成する。凹部及び凸部を有するシート前面には、光散乱が容易に発生する。さらに、前述したように、シート前面の微細レリーフ構造は、ビーズ又は粒子を包含する樹脂をシート前面にコーティングすることにより形成される。したがって、凸部及び凹部によって発生する光散乱に加えて、コーティング層とその中に含有される粒子又はビーズの屈折率に差があるために、その界面において光散乱が容易に発生する。その結果、こうした光散乱の要因により、

シート前面が白色であるように見え、光沢のない外観が発現し、ヘイズ値が高く、所望の高透明性が得られない。

【0008】

上記のとおり、従来のシート製品では、粒子又はビーズを包含する樹脂コーティング材料をシート前面に塗布する方法は、樹脂シートの前面に微細レリーフ構造を形成するための方法として既知である。しかしながら、これらの場合において、粒子又はビーズは、樹脂コーティング材料中で均一に分散されている必要がある。かかる均一分散体のコーティングを制御することは容易ではない。

【0009】

付箋など、シート製品表面以外の場所において、凹部及び凸部を樹脂基材の表面に提供する既知の方法としては、(1)エンボス仕上げ、(2)サンドblast仕上げ、及び(3)ヘアライン仕上げが挙げられる。

【0010】

例えば、エンボス仕上げでは、レリーフ構造を備えた表面を有するローラーは、樹脂表面上にローラー表面の形状を転写し、微細な凸部及び凹部を形成するために、熱可塑性樹脂表面上に熱プレスを行う。しかしながら、本方法では、使用され得る樹脂シートの種類は、熱可塑性樹脂シートに限定され、専用のパターンを備えたローラーなどのツールを準備する必要がある。さらに、微細な凸部及び凹部を再現することは困難である。

【0011】

サンドblast仕上げは、樹脂基材表面に研磨剤及び圧縮空気を噴霧することによって、表面を研磨するプロセスである。さらに、ヘアライン仕上げは、旋盤などを使用して、髪の毛様の細かい傷を樹脂基材上に提供するプロセスである。しかしながら、これらの仕上げプロセスでは、加工装置が必要であり、さらに、微細な凸部及び凹部を調節するのは容易ではない。

【0012】

優れた筆記性を示し、透明度が高く、ヘイズ値の低いノートシートが必要である。

【0013】

[発明の概要]

本発明は、優れた筆記性を示し、透明度が高く、ヘイズ値の低いノートシートを提供する。本発明は、かかるシートを製造する方法もまた提供する。

【0014】

要約すれば、本発明のノートシートは、(1)第一主要面及び第二主要面を有する基材と、(2)基材の第一主要面上の、微細レリーフ構造を有する露出面を有する書き込み受容層と、(3)第二主要面の少なくとも一部上の、少なくとも1つの再付着可能な感圧接着剤層の部分とを含み、基材及び書き込み受容層が、少なくとも約80%の可視透過率と、約60%以下のヘイズ値とを有する。

【0015】

要約すると、本発明の方法は、

- (1)第一主要面及び第二主要面を有する基材を提供する工程と、
 - (2)第一主要面を有するコート層前駆体を形成するように、透明樹脂コーティング材料を第一主要面に塗布する工程と、
 - (3)コート層前駆体の表面をローラー表面に接触させて、次に、ローラー表面をコート層前駆体から分離する工程と、
 - (4)コート層前駆体を硬化させて、樹脂コート層を形成する工程と、
 - (5)基材の第二主要面の少なくとも一部に、少なくとも1つの再付着可能な感圧接着剤の部分を塗布する工程と、を含み、
- それによって、透明なノートシートを得る。

【図面の簡単な説明】

【0016】

本発明について、図面を参照して更に説明することにする。

10

20

30

40

50

【図1】本発明のノートシートの例示的実施形態の斜視図である。

【図2】図1のノートシートの断面図である。

【図3】図1のノートシートの一部を示す拡大断面概略図である。

【図4】本発明のノートシートの別の例示的実施形態を示す断面図である。

【図5】本発明のノートシートの製造に使用される製造システムの例示的実施例の概略図である。

【図6】本発明の書き込み面の微細レリーフ構造の形成を示す概略図である。

【図7】本発明のノートシートの別の例示的実施形態の断面図である。

【図8】本発明の別の例示的実施形態のノートシートの一部の拡大断面概略図である。

【図9】水性ジェルインキペンを用いて本発明のノートシートに書いているところを示す概略図である。 10

【図9A】ペン先と本発明のノートシートの書き込み受容層との間で接触している状態を示す拡大断面図である。

【図10】実施例のノートシートの前面のレリーフ構造における、隣接するピーク間の距離NNpの定義を示す図面である。

【図11】本発明のノートシートの一実施形態である前面の微細レリーフ状態を示す微細レリーフ構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図12】微細レリーフ構造の、隣接するピーク間の距離NNpに対する算術表面粗さRaの比率(Ra/NNp)とヘイズ値との関係を示すグラフである。 20

【図13】微細レリーフ構造の、隣接するピーク間の距離NNpに対する算術表面粗さRaの比率(Ra/NNp)と筆記性評価スコアとの関係を示すグラフである。

【0017】

これらの図は一定の縮尺ではなく、また、単に説明のためのものであって非限定的なものである。

【0018】

[発明の実施形態の詳細な説明]

本発明のノートシートは、(1)第一主要面及び第二主要面を有する基材と、(2)基材の第一主要面上の、微細レリーフ構造を有する露出面を有する書き込み受容層と、(3)第二主要面の少なくとも一部上の、少なくとも1つの再付着可能な感圧接着剤層の部分と、を含む。本発明によれば、書き込み受容層を提供する工程に加えて、基材及び書き込み受容層が、少なくとも約80%の可視透過率と、約60%以下のヘイズ値とを有する。本発明のノートシートは、メモ、ノート、ラベル、付箋などとしての使用、特に、付着させる下位被着体を読む又は見ることができることが所望される場合の使用に非常に適している。 30

【0019】

ノートシートの実施形態の樹脂コート層表面に形成された微細レリーフ構造は、樹脂コート層自体によって構成され、かつ、滑らかな微細レリーフ構造である。微細レリーフ構造は、ビーズ又は粒子の混合物を含む樹脂コート層によって形成されたものではなく、従来の技術を用いた場合と同様に、微細レリーフ構造は、ビーズ又は粒子の形状を反映する。この微細レリーフ構造により、鉛筆などの筆記具を用いてその上に書き込むことのできる表面が提供されるが、レリーフ構造は、樹脂コート層のみで構成されているため、ビーズ又は粒子と樹脂の屈折率の差に基づく界面での光散乱は発生しない。その結果、従来のノートシート製品と比較して、さらに明瞭な外観を有し、ヘイズ値の低いノートシートを提供することができる。 40

【0020】

これらのノートシートでは、鉛筆、シャープペンシル、油性マジックペン、油性ボールペン、マーカーなどの筆記具を使用して、ノートシート前面に所望の文字及び図形を描くことができる。さらに、ノートシートは、書類又は図面に再付着可能に貼り付けることができ、書類又は図面は、貼付前及び貼付後、ノートシートを介して更に明瞭に見ることができる。ノートシートを地図又は図面に貼り付け、次に、下の画像をトレースする場合の 50

使用は、本発明によって可能となる例示的使用である。

【0021】

基材

当業者であれば、好適な基材材料を容易に選択することができるであろう。基材101は、本発明の透明なノートとして製造及び使用するために、好適な柔軟性及び引裂強度を示すべきである。

【0022】

多くの既知のポリマーフィルムなどは、本発明にしたがって使用することができる。基材は、少なくとも横断方向において透明であり、可視範囲において、少なくとも約80%、及び好ましくは少なくとも約90%の透過性を有するべきである。所望により、基材は着色されていてもよい。

10

【0023】

有用な例示的樹脂材料としては、ポリエステル、トリアセテート(TAC)、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、セルロースアセテート及びポリ(メチルメタクリレート)フィルム、二軸延伸ポリプロピレン(BOPP)、同時二軸延伸ポリプロピレン(S-BOPP)などのポリオレフィンフィルムなどが挙げられる。さらに、樹脂基材101としては、ポリアミド、ポリイミド、フェノール樹脂、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、エポキシなど、又はこれらのブレンドを挙げることもできる。

【0024】

20

基材101の厚さは、特に限定されず、典型的には、約0.5mm未満であり、及びさらに典型的には、約0.02~約0.2mmとなりうる。

【0025】

基材101は、例えば、選択性を最適化するために、単層又は多層であってもよい。基材シート又はフィルムは、従来のフィルム製造技術(例えば、鋳造、押出成形など)を使用して容易に形成できる。基材シート又はフィルムは、従来のフィルム製造技術(例えば、鋳造、押出成形など)を使用して容易に形成できる。

【0026】

いくつかの実施形態では、樹脂コート層102と第一主要面との粘着状態の改善のために、基材101の第一主要面(すなわち、前面となる)を処理してもよい。この処理の例示的実施例としては、化学処理、コロナ処理(例えば、空気又は窒素コロナ)、プラズマ処理、フレーム処理などが挙げられる。また、図4に示されるように、プライマー層104は、基材101の前面上に形成されてもよい。

30

【0027】

いくつかの実施形態では、第二主要面(すなわち、得られたノートを使用している間、被着体の方を向くことになる)は、その面への接着剤材料の粘着性を向上させるために、処理されてもよい。

【0028】

書き込み受容層

本発明のノートの重要な特性は、基材の第一主要面上の書き込み受容層であり、書き込み受容層は、微細レリーフ構造を有する露出面を有する。

40

【0029】

好適な書き込み受容層は、

(1) 第一主要面を有するコート層前駆体を形成するように、透明樹脂コーティング材料を第一主要面に塗布する工程と、

(2) 第一主要面又はコート層前駆体表面とローラー面とを接触させて、次に、コート層前駆体からローラー面を分離させて、コート層前駆体表面に凸部及び凹部(すなわち、微細レリーフ機構)を付与する工程と、

(3) コート層前駆体を硬化させて、樹脂コート層を形成する工程と、によって、基材の第一主要面に形成することができる。

50

【0030】

本発明の書き込み受容層を製造するために使用可能な光沢のない仕上げフィルムの例示的製造システム及び製造方法は、米国特許出願公開第2009/0029054号(Yapel et al.)に開示され、その全体が本明細書に援用される。

【0031】

本プロセスにおいては、ローラー面とコート層前駆体とを接触させた後に分離すると、ローラー面に付着したコート層前駆体の一部の粘度により、コート層前駆体の得られた面上に微細レリーフ構造が形成される。コート層前駆体を硬化させ、次に、その中に所望の微細レリーフ構造を「固定」する。

【0032】

この方法により、微細レリーフ機構を形成する利点としては、コーティング内の粒子又はビーズを流入させて、所望の筆記性をノートに付与する所望の微細レリーフ機構を付与する必要がない点である。従来製品では、マトリックスを取り囲むかかる粒子間の屈折率の変動及び他の不連続部により、所望の透過性を損なう光散乱が生じる。

【0033】

さらに、本プロセスにおいては、ローラー面と未硬化コート層前駆体とを接触させて、その後ローラー面と未硬化コート層前駆体とを分離させることに伴って発生するコート層前駆体の変形形態を使用することにより、微細レリーフ構造が形成され得る。したがって、微細レリーフ構造を有する前面を有するノートシートは、きわめて簡素な方法を用いて作製することができる。

【0034】

本明細書では、以下の用語は、次のように定義される。

【0035】

用語「シート」は「フィルム」を包含し、その厚さは制限がなく、全体の厚さが1mm未満である薄いシート様又はフィルム様のラミネート製品を含む。

【0036】

用語「微細レリーフ構造」とは、凸部及び凹部の平均ピッチが少なくとも十分に筆記具先端部の直径未満である製品を意味し、かつ典型的には、凸部と凹部の隣接するピーク間の平均距離NNPが約100μm以下である製品を意味する。

【0037】

用語「透明」は、特に何の説明もない場合には、可視域において透明であることを意味すると理解するものとする。

【0038】

用語「ポリマー」は、ポリマー、コポリマー（例えば、2つ以上の異なるモノマーを使用して形成されるポリマー）、オリゴマー及びこれらの組み合わせを包含するとして理解されるであろう。別段の指定がない限り、ブロック及びランダムコポリマーの両方が含まれる。

【0039】

用語「再付着可能な感圧接着剤層」は、接着強度を有する感圧接着剤層を意味し、これによって、ノートシートを所与の被着体に貼り付けた後、ユーザーが容易にノートシートの剥離／取り外しを行うことができ、かつ、これによって、ノートシートは、所望の被着体に再度貼り付けることができる。

【0040】

用語「コーティング材料」は、基材表面上に塗布することのできる流体の非固体材料（例えば、液体又はジェル材料）を意味する。

【0041】

用語「コート層前駆体」は、最終硬化完了前に、基材に塗布されたコーティング材料によって形成された層、すなわち、非固体コーティング材料の層を意味する。

【0042】

用語「表面ローラー」は、コーティング材料を基材の第一主要面にコーティングするこ

10

20

30

40

50

とによって得られる、コート層前駆体の第一表面に直接接触する表面を備えるローラー又は他のツールを意味する。表面ローラーの表面は、コート層前駆体の表面の細かい加工を行うために、コート層前駆体と接触する「ローラー表面」として使用することが可能である。表面ローラーは、円筒形ローラーである必要はなく、表面ローラーと実質的に同じ1つ以上の接触面を提供するツールを使用することができる。表面ローラーは、これらに限定されるものではないが、任意の様々な構造の、1つ以上のドライブローラー上に取り付けられ、駆動するベルトを具備してもよい。

【0043】

本発明の実施形態のノートシートについて、図面を参照して、詳細に記述する。

【0044】

図1は、本実施形態によるノートシートの外観を示す斜視図である。図2は、本実施形態によるノートシートの外観を示す概略断面図である。図1及び図2に図示したように、本実施形態によるノートシート100は、基材101及び基材101前面（第一主要面）上に形成された書き込み受容層102を含む。さらに、ノートシート100では感圧接着剤層103は、基材101の後面の少なくとも一部分（第二主要面）上に提供される。

【0045】

本実施形態のノートシート100の平面形状は、図1に示す長方形に限定されるものではなく、それらの使用に応じて、円形、ベルト形状、多角形（長方形以外）、種々の不定形状であってもよく、又は、特定のデザイン形状に成形してもよい。

【0046】

図3は、感圧接着剤層103が形成されていないノートシート100の一部の拡大概略断面図を示す。図3に示したように、書き込み受容層102は、その表面（露出面）上に滑らかな、微細レリーフ構造102Sを有する。この微細レリーフ構造102Sにより、鉛筆、シャープペンシル、油性ボールペン、油性マジックペンなどの筆記具を使用して、書き込み受容層102の表面に書き込むことができる。感圧接着剤層103が存在しない領域におけるノートシート100の可視域での透過率は、少なくとも約80%であり、好みしくは少なくとも約90%である。ヘイズ値は、約60%以下であり、好みしくは約50%以下であり、更により好みしくは約40%以下である。

【0047】

微細レリーフ構造102Sの表面形状は、当業者に既知の種々のパラメーター（ R_a 、 R_z 、 NN_p 、 NN_v 又は S_m など）によって表すことが可能である。これらのパラメーターは、表面粗さ又は谷のピーク高さ又は深さなどを示す。これらのパラメーターは、市販の特性計測装置を使用して、計測が可能である。例えば、微細レリーフ構造102Sの表面形状は、隣接する凹部間の平均距離（すなわち、隣接するピーク間の距離（ NN_p ））及び算術平均表面粗さ（ R_a ）によって画定することができる。

【0048】

隣接するピーク間の距離（ NN_p ）は、約100μm以下である。より好みしくは、隣接するピーク間の距離（ NN_p ）は、一般的に用いられる筆記具のペン先の直径よりも十分小さくなるように、すなわち、約80μm以下又は約50μm以下となるように構成することができる。

【0049】

書き込み受容層102の面の筆記性は、使用する筆記具の種類によって変化し得る。しかしながら、算術平均表面粗さ（ R_a ）が約0.1μm未満又は約0.2μm未満であり、隣接するピーク間の距離（ NN_p ）に対する算術平均表面粗さ（ R_a ）の比率（ R_a / NN_p ）が約0.01未満であり、好みしくは約0.015未満であるときに、代表的筆記具（HB鉛筆）を使用すると、普通紙に書いた場合とほぼ同じ優れた筆記性を得ることができる。

【0050】

このノートシートの光学特性は、ノートシート100を構成する基材101及び書き込み受容層102のそれぞれの光学特性に依存する。書き込み受容層102の光学特性は、

10

20

30

40

50

主に書き込み受容層 102 の微細レリーフ構造に依存する。隣接するピーク間の距離 (NN_p) に対する算術平均表面粗さ (R_a) の比率 (R_a / NN_p) が約 0.04 以下、好ましくは約 0.035 以下であるとき、ヘイズ値が約 60% 以下、好ましくは約 50% 以下、又は更に好ましくは約 40% 以下であり、少なくとも約 80%、又は好ましくは約 90% の透過率を維持する、優れた透明性を得ることができる。

【0051】

すなわち、樹脂コート層 102 の微細レリーフ構造の隣接するピーク間の距離 (NN_p) に対する算術平均表面粗さ (R_a) の比率 (R_a / NN_p) が約 0.01 以上及び約 0.04 以下である場合、優れた筆記性及び透過率の両方を有するノートシートを提供することができる。この比率 (R_a / NN_p) は、更に優れた筆記性及び透明性を得るために、0.015 以上約 0.03 以下となるように、又は約 0.02 以上約 0.025 以下となるように構成され得る。10

【0052】

上記実施形態では、微細レリーフ構造 102S は、2つのパラメーター (NN_p 及び R_a) で表されるが、他のパラメーターの表示は除去されていない。例えば、算術平均表面粗さ (R_a) の代わりに、最大輪郭高さ R_z (JIS 規格 B 0601 - 2001) を使用し、最大輪郭高さ R_z は 1 μm 又は 2 μm 以上であり、樹脂コート層 102 の微細レリーフ構造の最大輪郭高さ (R_z) 対隣接するピーク間の距離 (NN_p) の比率 (R_z / NN_p) が約 0.1 以上、及び好ましくは約 0.15 以上であってよい場合、優れた筆記性を有するノートシートを提供することができる。比率 (R_z / NN_p) が約 0.4 以下、好ましくは約 0.35 以下となるように構成することができる場合、優れた透明性を有するノートシートを提供することができる。隣接するピーク間の距離 (NN_p) は、粗さ輪郭要素 R_{sm} の平均幅 (JIS 規格 B 0601 - 2001) とほぼ似ている値となり得る。20

【0053】

書き込み受容層 102 に使用される材料は限定されていないが、好ましくは、微細加工プロセス（以下に詳述）を施すことのできる透明な樹脂材料である。この点から、特定の条件下で流動性を有し、基材の前面にコーティングすることができ、かつ、表面上の微細レリーフ構造が実質的に維持されている状態において、微細加工後、硬化させることができ、透明な樹脂材料を使用することが好ましい。

【0054】

さらに、様々な筆記具を使用して、樹脂コート層の表面上に書き込むため、樹脂コート層の表面は、鉛筆などの筆記具が表面をこすことのないよう（例えば、鉛筆硬度 H 以上となるように）硬度を有し得る。30

【0055】

例えば、電離放射線（紫外線又は電子ビーム）硬化性樹脂、水溶性樹脂水溶液、樹脂が任意の種類の溶剤中に溶解している溶液などの液体樹脂、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂は、樹脂コート層材料として使用することができる。

【0056】

電離放射線硬化性樹脂の例としては、紫外線、電子ビームなどを放射したときに、架橋／硬化する光重合性モノマー、オリゴマー、プレポリマーなどが挙げられる。単一の光重合成プレポリマーを使用してもよい。又は 2 つ又はそれ以上の光重合成プレポリマーの組み合わせを使用してもよい。カチオン重合型及びラジカル重合型光重合性プレポリマーがある。カチオン重合型光重合性プレポリマーの例としては、エポキシ系樹脂、ビニルエーテル系樹脂などが挙げられる。エポキシ系樹脂の例としては、ビスフェノール系エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂などが挙げられる。ラジカル重合型光重合プレポリマーとしては、ハードコート層材料として使用できるため、分子内に 2 つ以上のアクリロイル基を有し、架橋時／硬化時に三次元網目構造を形成するアクリル系プリポリマー（硬質プレポリマー）が特に好ましい。40

【0057】

アクリルプレポリマーの例としては、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレー50

ト、エポキシアクリレート、メラミンアクリレート、ポリフルオロアルキルアクリレート、シリコーンアクリレートなどが挙げられる。ウレタンアクリレート系プレポリマーは、例えば、ポリエーテルポリオール又はポリエステルポリオールをポリイソシアネートと反応させて、ポリウレタンオリゴマーを得ること、及び(メタ)アクリル酸との反応において、ポリウレタンオリゴマーをエステル化することによって得ることができる。ポリエステルアクリレート系プレポリマーは、例えば、(メタ)アクリル酸と多価カルボン酸と多価アルコールの縮合によって得られた両分子端にヒドロキシ基を有するポリエステルオリゴマーのヒドロキシ基とのエステル化、又は(メタ)アクリル酸とアルキレンオキシドを多価カルボン酸に添加することによって得られるオリゴマー遠位端ヒドロキシ基とのエステル化によって得ることができる。エポキシアクリレート系プレポリマーは、例えば、比較的低モル重量のビスフェノール型エポキシ樹脂又はノボラックエポキシ樹脂のオキシラン環を(メタ)アクリル酸と反応させることによるエステル化によって得ができる。
。

【0058】

必要に応じて、ポリマーとしては、例えば、酸化防止剤、安定剤、オゾン劣化防止剤、可塑剤、染料、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン光安定剤(HALS)、顔料など、その他の有機又は無機添加剤を挙げることもできる。

【0059】

希釈剤は、任意により、上記のこれらのポリマー材料に添加してもよい。希釈剤の例としては、プロポキシル化(2)ネオペンチルグリコールジアクリレート(SR9003、Sartomer, LLC製)などが挙げられる。

【0060】

接着剤

図1及び図2では、感圧接着剤層103は、基材101の後面(第二主要面)の1つの縁部にのみ形成されているが、感圧接着剤層103の形成領域は、特に限定されていない。ノートシートの使用に応じて、感圧接着剤層103は、全領域、基材101の後面全領域の50%以下、30%以下、又は20%以下に形成されてもよい。感圧接着剤層103は、単一の領域のみでなく、複数の領域上に形成してもよい。さらに、感圧接着剤層103は、全領域又は領域の一部において、ランダムに又は規則的に配置されたドットとして、形成されてもよい。

【0061】

感圧接着剤層103は、再付着可能な接着層であり、すなわち、感圧接着剤層103により、ノートシート100は、最初に所望の被着体に固定させた後、再度貼り付けることができる。上記感圧接着剤層103の例としては、4~14個の炭素を有するアルキル基及び少なくとも1種の極性コモノマーを有する少なくとも1種のアルキル(メタ)アクリレートモノマーのポリマーから形成された微小球状接着剤層が挙げられる。

【0062】

4個~14個の炭素を有するアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートモノマーの例としては、イソオクチルアクリレート、2-オクチルアクリレート、4-メチル-2-ペンチルアクリレート、2-メチルブチルアクリレート、イソアミルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソデシルメタクリレート、イソノニルアクリレート及びイソデシルアクリレートが挙げられる。

【0063】

極性コモノマーの例としては、アクリル酸、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、ビニルピリジン、メタクリル酸、アクリルアミド、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、アクリロニトリル、メタクリルニトリル、イソポルニルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート及びヒドロキシエチルメタクリレートが挙げられる。上記のモノマーに加えて、多官能性モノマーを組み合わせて使用してもよく、一部架橋された構造を形成してもよい点に留意する。

【0064】

微小球状接着剤の平均粒径は、例えば、約1μm～約200μmであってもよい。いくつかの実施形態では、平均粒径は、例えば、約60μm～約120μm、又は、約30μm～約60μmである。微小球状接着剤を用いて感圧接着剤層103を形成することによつて、接着剤は、複数のポイント又は非常に小さい領域で被着体に接觸させることができるようになる。その結果、再付着可能な特性が向上される。米国特許第3,691,140号(Silver)、同第4,166,152号(Baker et al.)、及び同第5,571,617号(Cooprider et al.)は、接着剤の組成物として参照することができる。

【0065】

本発明のノートシートの例示的製造方法は、図5及び図6を参照して説明する。本実施形態による製造方法には、コーティング材料を基材へコーティングすることによってコート層前駆体を形成する工程と、その後、ローラー表面を未硬化のコート層前駆体に接觸させる工程とを含む。

【0066】

図5は、本実施形態のノートシートを連続的にするために使用する製造装置システムの一例を示す。本製造装置システムは、4つの主要ステーション(第一～第四ステーション)を含む。本システムの構成及び本システムを使用した製造方法については、国際公開第2009/029054号パンフレットを参照することができる。

【0067】

第一に、第一ステーション10で基材101を本システムに投入して、コーティング材料を第一主要面に塗布し、コート層前駆体を形成させる。次に、第二ステーション20では、必要に応じて、コート層前駆体の粘度を調整するために、加熱、乾燥などの処理を実施する。次に、第三ステーション30では、ローラー面をコート層前駆体と接觸させることによって、微細な凸部及び凹部がコート層前駆体表面に形成される。その後、第四ステーション40では、その表面上に形成された微細レリーフ構造を有するコート層前駆体を硬化して、書き込み受容層を得る。基材101は、ローラー51～54などを回転させることによって、各ステーション間を連続的に搬送される。説明の便宜上、コーティング材料でコーティングした樹脂基材101は、単に「シート材料」と称され、各プロセスを介する進行の結果として、コート層前駆体の状態変化に基づいて、「シート材料100A～100D」と称する。

【0068】

各ステーションの発明を実施するための形態については以下に示す。

【0069】

第一ステーション10では、コーティング材料は、例えば、ダイコーティングデバイス12を用いて基材101に塗布し、コート層前駆体を形成する。コーティング方法は、ダイコーティングに限定するものではなく、他の例としては、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ロールコーティング、グラビアコーティング、ナイフコーティング、流体ベアリングコーティング、スプレーコーティングなどが挙げられる。コーティング材料の粘度(第一の粘度)は、好ましくは、コーティング方法に一致するように調整して、コーティング材料を実質的に基材101上に均一に塗布することができるようになり、好ましくは、液体又はジェルなど、流動性を有する材料である。コーティング材料の粘度は、溶剤添加、加熱などによって調整することができる。コート層前駆体のフィルム厚は、コーティング材料の粘度、コーティング材料の供給量、コーティング材料の固体含有率、基材の搬送速度などを調整することによって、調整することができる。例えば、第二ステーション20を通過後、コート層前駆体の厚さは、約0.5μm～約10μm、好ましくは、約0.5μm～約5μmになるように調整する。

【0070】

第二ステーション20では、基材101に塗布するコート層前駆体の粘度を調整する。すなわち、粘度(第二の粘度)は、コート層前駆体が第三ステーション30で表面ローラ

10

20

30

40

50

－31に接触するときに好適となるように調整する。第二の粘度は、第一の粘度よりも高い。粘度は、コート層前駆体中の溶剤を蒸発させるためにコート層前駆体を加熱又は、あるいは、乾燥させることによって上昇させることができる。あるいは、硬化剤などのコーティング材料を使用すると、加熱若しくは紫外線又は電子線などによって、コート層前駆体を一部硬化させることによって、（硬化剤の効果により）粘度を上昇させることができる。ヒーター又は温度制御ローラーなどを含む温度制御チャンバは、第二ステーション20で使用される。粘度を調節する必要がない場合、第二ステーション20は省略することができる点に留意する。

【0071】

第三ステーション30では、表面ローラー31の表面は、コート層前駆体と接触させる。図5に示すように、第三ステーション30には、バックアップローラー31Bを具備してもよく、第二ステーション20から搬送されるコート層前駆体と共に提供される基材100Bは、表面ローラー31とバックアップローラー31Bとの間に挟まれていてもよい。図5は、1つの表面ローラー31が第三ステーション30で使用されている場合を示すが、表面ローラーの数は1つに限定されておらず、2つ又はそれ以上若しくは3つ又はそれ以上の表面ローラーを使用してもよい点に留意する。

10

【0072】

鋼鉄、アルミニウム、クロムメッキスチール、エラストマー、木製材料、樹脂又はセラミックスから形成された円筒形ロール又はエラストマー剤が被覆されたロールは、表面ローラー31として使用することができる。

20

【0073】

表面ローラー31自体を加熱又は冷却してもよい点に留意する。この場合、表面ローラー31と接触させると、コート層前駆体も、加熱又は冷却される。

【0074】

第三ステーション30を通過後、微細レリーフ構造がコート層前駆体の表面上に形成されるノートシート100Cは、第四ステーション40に搬送される。ノートシート100Cは、コーティング材料を固化又は硬化させるために、第四ステーション40のチャンバ内において条件にさらす。この固化又は硬化工程は、典型的に、好ましくは、窒素ガスなどの不活性気体によってページしたチャンバ内で行われる。第四ステーション40は、熱源又は紫外線(UV)又は赤外線(IR)照射、可視光線、X線、ガンマ線、電子ビームなどの電磁波源である供給源42を備える。第四ステーション40は、複数の各ステーション又は供給源42にほぼ同じ又は類似している複数の供給源を備えてよい。第四ステーション40は、第二ステーション20によって適用される同一タイプの処理(例えば、加熱又は冷却)を用いるように構成されてもよい。任意のディフレクター又はシールド41は、供給源42から発生する熱又は放射線を偏向させ、コート層前駆体に向かって配向させることができる。第四ステーション40を通過後、その形態を実質的に維持しながら微細レリーフ構造を硬化させると、ノートシート100Dになる。

30

【0075】

微細レリーフ構造を形成するとき、コート層前駆体の第二の粘度は、第二ステーション20で調整される点に留意する。流動性は、第一の粘度ほど高くはないが、コーティング材料をコーティングする場合、第二の粘度を有するコート層前駆体が表面ローラー31と接触するとき、過度の固化が発生することはない。したがって、第三ステーション30にて形成されたコート層前駆体の露出面のレリーフ構造は、その形態を実質的に維持しながら、第四ステーション40で硬化することができる。

40

【0076】

本発明の実施形態では、表面ローラー31は比較的滑らかであり、顕著な特徴のない微細構成を有する表面を有することができる。しかしながら、いくつかの実施形態では、表面ローラー31は、非ランダムパターン及び微細構成をコート層前駆体表面上に付与するために、設計パターン又は他の特定可能な表面特徴を備えることができる。

【0077】

50

コート層前駆体の表面上に形成された微細レリーフ構造は、最適のレリーフ形態を有するように、コート層前駆体の粘度、コート層前駆体の厚さ、表面ローラー 31 の回転速度、表面ローラー 31 と樹脂コート層表面との間の接触角度、硬化するまでの時間などのパラメーターを調節することによって調整することができる点に留意する。

【0078】

図 6 は、微細レリーフ構造は、表面ローラー 31 を用いて、コート層前駆体の露出面において形成される第三ステーション 30 でのプロセスを概略的に示す図面である。図 6 に示されるように、コート層前駆体 102A は、基材 101 の動きに対応して、回転している表面ローラー 31 の表面に接触する。その後、基材 101 の動き及び表面ローラー 31 の回転と一致して、表面ローラー 31 の表面は、コート層前駆体 102A から分離されるが、この時点で、コート層前駆体と表面ローラー 31 の表面との間の凝集力により、コート層前駆体が引き上げられ、コート層前駆体の表面上に凸部及び凹部が生じる。

10

【0079】

特定の理論に束縛されるものではないが、コート層前駆体 102A と優れた特徴を有さない表面ローラー 31 の平滑面との間の相互作用により、コート層前駆体 102A の表面上に微細レリーフ形態が発生すると考えられている。この場合、コート層前駆体 102A の一部は、表面ローラー 31 の表面に付着させるために十分な粘着性を有する。さらに、この時点で、コート層前駆体 102A は、第二ステーション 20 で実施された粘度調整の結果として粘着性を有し、容易に流動することはない。したがって、コート層前駆体 102A が表面ローラー 31 に接触するとき、過度の量のコート層前駆体 102A が表面ローラー 31 の表面に移動することではなく、コート層前駆体 102A が、過度に変形することはない。しかしながら、表面ローラー 31 に付着し、その後、それから分離することによって、コート層前駆体 102A 表面の最外層によって、微細な凸部及び凹部を付与するために十分な表面微細構成が形成されると考えられている。

20

【0080】

いくつかの実施形態では、初期プロセスにおいて、少量のコート層前駆体 102A が表面ローラー 31 に付着する可能性がある点に留意する。しかしながら、その後のプロセスにおいて、コーティング材料の一定の状態が得られ、コート層前駆体 102A は、表面ローラー 31 によって引き上げられる実質的に同一速度で連続的に表面ローラー 31 から分離する。

30

【0081】

本実施形態のプロセスよれば、微細レリーフ形態は、表面ローラー 31 自体の表面特性を再度作り出すことなく、樹脂コート層の表面上に提供され得る。本プロセスは、表面ローラー 31 の表面特性は、コーティング層に転写されないという点で従来のエンボス仕上げとは異なる。

【0082】

さらに、別のステーション（図示せず）では、プライマーは、第四ステーション 40 から産出され、微細レリーフ構造を有する樹脂コート層を有するノートシート 100D の樹脂シート基材の第二主要面の少なくとも一部に、コーティング装置を用いて塗布される。その後、プライマーを乾燥させる。さらに、剥離剤を第一主要面の一部に塗布後、感圧接着剤をコートして、次に乾燥させる。例えば、最終製品のサイズを考慮に入れて、感圧接着剤を最終製品のノートシートの後面の縁部に沿って、約 15 mm ~ 50 mm の幅を有する部分に塗布する。その後、感圧接着剤を乾燥させる。感圧接着剤は、その用途に応じて、ノートシートの後面全体に塗布してもよい点に留意する。塗布した感圧接着剤は、例えば、図 5 に示す第四ステーション 40 において、熱源又は紫外線（UV）又は赤外線（IR）照射、可視光線、X 線、ガンマ線、電子ビームなどの電磁波源である供給源を備える硬化装置によって、硬化させることができる。

40

【0083】

さらに、樹脂コート層及び感圧接着剤層が形成されている連続ノートシートは、切断ステーションに搬送される。あるいは、コーティング基材は、例えば、連続ノートシートが

50

巻取りロール上で巻取られる巻取りステーションに向けてもよい。最終製品の用途に応じて、その他の加工ステーション（例えば、包装ステーション）を備えててもよい。

【0084】

本発明の実施形態は、上記に記述したが、最終製品として得られるノートシートの形態はこれらに限定されるものではない。文字、色、境界線及び様々なパターンなどの装飾を、上記加工後、又は加工中、ノートシートの一部に加えることができる。さらに、平面形状のノートシートは、長方形、円形、多角形、その他の不定又は様々な形状であってもよい。

【0085】

本実施形態によれば、ロールとの接触プロセスを含む独特の方法を用いて、樹脂コート層に微細レリーフ構造を形成することによって、筆記性及び透過性の両方を有するノートシートを提供することができる。しかしながら、必ずしも透過性を必要としないノートシートを形成する場合においても、前面に微細レリーフ構造を形成し、筆記性を有するノートシートを作製するために同一のプロセスを使用することができる。樹脂コーティング材料に、顔料、金属粉末、金属酸化物などの添加剤を添加することによって、所望の色を有するノートシートを形成することも可能であり、また、樹脂基材として、非透明材料を使用することも可能である。

【0086】

次に、筆記性を更に改善することができるノートシートについては、特に、水性インキ又は水性ジェルタイプインキを使用する筆記具を使用するとき、別の実施形態のノートシートとして記述するものとする。

【0087】

前述の実施形態のノートシートでは、ボールペン、鉛筆などの筆記具を使用する場合、樹脂コート層に形成された微細レリーフ構造によって、高い透過性及び優れた筆記性を確保し得る。しかしながら、樹脂コート層の表面がアクリル樹脂などのハードコート材料から形成される場合には、その他の筆記具を用いて優れた筆記性を得ることのできない場合がある。これは、水性インキ吸収層材料ではない表面により、及び水性インキに対して表面張力濡れ性効果が低いことにより、水性インキ及び水性ジェルタイプインキがはじかれるためである。

【0088】

図7及び図8は、その他の実施形態のノートシートの断面図を示す。図7に示すように、本ノートシートでは、無機ナノ粒子が上記実施形態であるノートシート樹脂コート層102の微細レリーフ構造102S上に分散／配置されている。本明細書では、無機ナノ粒子が配置されている層は、無機ナノ粒子層210と称する。図8に示されるように、算術表面粗さ(R_a)又は表面ローラーを使用して形成される微細レリーフ構造の隣接するピーク間の距離(NNp)と比較して、無機ナノ粒子径は十分に小さいため、さらに、無機ナノ粒子径は、可視域の波長より十分に小さいため、ノートシートの透過性への影響はほとんどない点に留意する。さらに、樹脂コート層102のレリーフ構造への影響がないように、無機ナノ粒子層210は十分に薄い。したがって、水性インキ又は水性ジェルタイプインキを用いた筆記具に関する筆記性は、透過性を維持しつつ、改良され得る。

【0089】

具体的には、可視域内の波長よりも小さい平均粒径を有する、例えば、平均粒径が1nm以上100nm以下、50nm以下、更に好ましくは10nm以下である無機ナノ粒子は、無機ナノ粒子層210として使用可能である。粒径は、透過電子顕微鏡(TEM)、静的光散乱法又はレーザー回折散乱法など既知の方法で測定することができる。さらに、無機ナノ粒子としては、シリカ、アルミナ、スズオキサイド、アンチモンオキサイド、ジルコニア、チタニア、若しくは2つ、3つ又はそれ以上のこれらの種類の組み合わせから選択される金属酸化物を挙げることができる。典型的には、シリカ粒子を使用することができる。

【0090】

10

20

30

40

50

樹脂コート層102の微細レリーフ構造102S上に無機ナノ粒子層210を形成するためには、コート層102を形成後、無機ナノ粒子含有溶液を樹脂コート層に塗布し、その後、乾燥させる。例えば、シリカ粒子を使用する場合、媒体として水を使用し、シリカナノ粒子が水中に分散されているコロイド溶液(Nissan Chemical Industries, Ltd.により製造され、同社より入手可能なSNOWTEX(登録商標))を塗布する。

【0091】

無機ナノ粒子によって樹脂コート層201の表面改質効果を十分に得るために、無機ナノ粒子を含有するコーティング溶液は、含有されるナノ粒子の固形物含有率が少なくとも約1%以上、好ましくは約5%以上又は約10%以上である、コロイド溶液である。

10

【0092】

さらに、無機ナノ粒子の平均粒径は約1nm以上、好ましくは約3nm以上、より好ましくは約10nm以上であれば十分である。しかしながら、無機ナノ粒子径が約100nmを超えると、水性ジェルインキペンの効果が向上する筆記性が低下する傾向がある。このような点から、粒径は、約60nm以下、好ましくは約30nm以下である。上記平均粒径は、可視光線波長と比較して、十分に小さい。したがって、樹脂コート層102のヘイズ値への影響はほとんどない。

【0093】

無機ナノ粒子を含有する溶液中に結合剤を更に含むことによって、樹脂コート層102の表面に無機ナノ粒子を確実に結合させることができる。水性インキ吸収層として機能する材料をコロイド溶液に添加してよい点に留意する。例えば、ポリビニルアルコール(PVA)などの結合剤を添加すると、書面のインキの乾燥時間を短縮することができ、かつ、水性インキ吸収性を無機ナノ粒子層210に加えることができる。

20

【0094】

図9は、水性ジェルタイプインキを使用する筆記具50を用いてノートシート200の前面に書き込む場合の、筆記具50のペン先51とノートシート200の前面との接触状態を示す概略的部分断面図である。図9Aは、ペン先51とノートシート200の表面との間の接触状態を示す拡大断面図である。図9Aに示すように、ノートシートの前面に水性ボールペン又は水性ジェルタイプインキを用いたペンを使用して書き込む場合、微細レリーフ構造102Sにおける無機ナノ粒子層210によって提供される、前面のナノレベルの微粒子の存在により、水性インキ又は水性ジェルタイプインキの反発性が低減し、ノートシート200の前面上でのインクの固定が改善される。その結果、これらの筆記具を使用する場合、筆記性を向上させることができる。

30

【0095】

[実施例]

本発明では、更に、以下の本発明の例示的実施例及び比較実施例に関して説明するものとする。

【0096】

(実施例1~24)

実施例1~24では、本発明のノートは、幅約9インチ(22.86cm)及び厚さ約0.005インチ(0.127mm)のプライマー処理したポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(DuPont Teijin Films(U.S.)から市販されているMELINEX(商標)618)を樹脂基材として用いて作製した。

40

【0097】

コート層前駆体は、表1にて示したように、市販の紫外線硬化型アクリル樹脂ハードコート材料(3M製906ハードコート)を、単独で又はプロポキシル化(2)ネオペンチルグリコールジアクリレート(SR9003、Sartomer, LLC製)とのブレンド中で混合して使用して、作製した。

【0098】

図5に示す製造システムと同じ構成を有する連続製造システムを用いて、樹脂コーティ

50

ング材料をP E T フィルムに塗布し、その後、表面ローラーを使用して、樹脂コート層の表面上に微細レリーフ構造を形成した。次に、別のシステムのコーティング装置及び加熱装置を使用し、プライマーは、微細レリーフ構造を有するP E T 基材の後面側に塗布し、剥離剤は、前面側に塗布し、かつ接着剤は、P E T 基材の後面の一部に塗布した。それぞれのコーティング剤を塗布後、引き続いてP E T 基材をオープン内で乾燥させた。このようにして、感圧接着剤を有する巻上げノートシート積層体を得た。次に、この積層体を所望の寸法に切断することによって、実施例のノートシートを得た。

【0099】

具体的には、第一ステーション10では、ダイコーティングデバイス(Hirano Tecseed Company, Ltd (Nara Prefecture, Japan) から市販されているHIRANO(登録商標)マルチコーティングモデルMODEL M-200コーティング)をコーティング材料のコーティングデバイスとして使用した。コーティングのスロットダイとシート基材との間の隙間は、約7mmに設定し、シート基材は、約50フィート/分(約15.3メートル/分)の速度で搬送させた。次に、加熱炉では、第二ステーション20において、シート基材に塗布されたコート層前駆体中の溶媒を乾燥させた。各実施例において第二ステーション20を通過後のコート層前駆体の厚さを、表1に示す。

【0100】

第三ステーション30では、幅約9インチ(228.6mm)の單一ローラ一面の表面が、ゲージ圧約30psi(207kPa)でコート層前駆体にプレスさせるように、コート層前駆体と接触させた。使用した表面ローラーの表面は、実質的に平坦であり、また、約32の算術平均表面粗さ(R_a)及び、約60のショアA硬度を有するエチレンブロピレンジエンモノマー(E P D M)ゴムをこれらの材料として使用した。

【0101】

比較例1~3

比較例1~3は、市販の樹脂フィルム基材を用いる付箋である。各比較例の付箋の製品名及び製造会社は、以下に示す。

比較例1：市販の付箋(製品名：「透明見出し(Tomeimidashi)」(Sumitomo 3M Co., Ltd. から入手可能)

比較例2：市販の付箋(製品名：「貼ったまま読める(Hattatamamayomeru)」(Ryohin Keikaku Co., Ltd. から入手可能))

比較例3：市販の付箋(製品名：「メモパッドノード(付箋)」(Sekisui Chemical Co., Ltd. から入手可能))

【0102】

性質評価

透過率及びヘイズ値：透過率及びヘイズ値は、ASTM D1003にしたがってヘイズメーター(B Y K - Gardner(Columbia, Maryland)から入手可能なHaze-Gard Plus(商標)HB4725)を用いて計測した。ヘイズ値は、各実施例のノートシートに対して、下式を使用して三つの異なる位置で測定し、これらの値の平均値を出した。

$$\text{ヘイズ値} = (\text{散乱光線透過光量} / \text{全光線透過光量}) \times 100\%$$

【0103】

レリーフ構造：樹脂ノートシートのレリーフ形態(算術表面粗さ R_a 及び隣接するピーク間の距離NNpの測定)

【0104】

算術表面粗さ R_a 及び隣接するピーク間の距離NNpは、レーザー顕微鏡V K - 9710(Keyence(Japan)製)を用いて測定した。各実施例のノートシートの実質的に中央において、実質的に1平方センチメートル未満の領域を測定対象として選択した。図10に示すとおり、隣接するピーク間の距離NNpは、2つの凸部間の距離であり、測定対象領域全体の平均値として計算した。隣接するピーク間の距離NNpは、下式に

よって計算し、ピーク密度を単位面積当たりのピーク値（ $1 \mu m^2$ ）として計測した。

【0105】

【数1】

$$NNp = \frac{1}{\sqrt{\text{ピーク濃度}}}$$

【0106】

筆記性：2種類のボールペン／筆記具（油性ボールペンSG-100-07：ペン先サイズ=0.7mm、インキ=SA-7N、Mitsubishi Pencil Co., Ltd.製、及び三菱鉛筆9800、硬度=HB）を使用して、ノートシートの前面上に直径約2インチ（5センチメートル）の5つの円を連続して描いた。以下の点を考慮に入れて、三段階スケールを用いて、筆記性を評価した。1) 描いた線の退色の有無、2) 描いたマークの暗さ、3) 書き込みの容易さ及び4) 描いたマークの固着性（描いたマークをこすったときのにじみの有無）など。筆記性は、以下のスケールで評価した。3=非常に良好、2=良好、1=許容できる。筆記性が普通紙に記述したときと実質的に同等である場合、筆記性はスコア3（非常に良好）とした。

【0107】

結果

実施例4に示すノートシート前面の微細レリーフ構造の顕微鏡写真を図11に示す。

【0108】

各実施例1～24の製造条件（コーティング材料の組成比、コート層前駆体のフィルム厚）、レリーフ形態評価（表面粗さ及び隣接するピーク間の距離）、光学特性（透過率及びヘイズ値）及び筆記性は、表1に示す。

20

【0109】

実施例1及び比較例に使用した市販のフィルムタイプの付箋のノートシートの光学特性は、表2に示す。

【0110】

表1のデータに基づくヘイズ値及び(R_a / NNp)値は、図12に示す。さらに、筆記性及び(R_a / NNp)値は、図13に示す。

【0111】

30

【表1】

実施例番号	コートイング材料 (906HC:9003)混合比	対象厚さ (μm)	R_a (μm)	NN (μm)	$R_a/NN(-)$	透過率(%)	ハイズ(%)	ボールペン筆記性*1	HB鉛筆筆記性*2
1	100:0	1.33	0.52	24.8	0.0210	9.4	29.9	3	3
2	100:0	1.5	0.51	21.9	0.0232	94.2	33.9	3	3
3	100:0	1.75	0.66	26.8	0.0247	93.7	39.6	3	3
4	100:0	2	0.68	27.2	0.0248	94.2	42.3	3	3
5	100:0	2.5	0.94	31.7	0.0298	94	47.2	3	3
6	100:0	3	1.16	37.3	0.0312	94	47	3	3
7	100:0	3.5	1.44	42.3	0.0340	94.1	49	3	3
8	100:0	4	1.93	54.3	0.0356	94.1	51.8	3	3
9	100:0	5	2.14	58.2	0.0369	93.8	52	3	3
10	90.5:9.5	2	0.75	48.9	0.0153	94.6	21	3	3
11	90.5:9.5	2.5	0.99	56.8	0.0175	94.6	23.5	3	3
12	90.5:9.5	3	1.20	65.3	0.0183	93.7	27.3	3	3
13	90.5:9.5	3.5	1.47	70.5	0.0209	94.5	30.4	3	3
14	90.5:9.5	4	1.65	78.5	0.0210	94.7	33	3	3
15	100:0	0.93	0.30	18.0	0.0166	94.2	25.3	3	2
16	100:0	0.75	0.22	14.5	0.0151	93.8	21.3	3	2
17	90.5:9.5	1.08	0.38	32.0	0.0120	94.7	11.9	2	2
18	90.5:9.5	1.5	0.50	37.2	0.0134	94.5	16.4	2	2
19	90.5:9.5	1.75	0.70	45.3	0.0154	94.5	18.5	2	2
20	80:20	1	0.26	37.7	0.0070	92.9	2.73	3	1
21	80:20	0.9	0.25	32.2	0.0076	93	2.89	3	1
22	80:20	0.8	0.22	29.8	0.0073	93	2.87	3	1
23	80:20	0.7	0.20	24.6	0.0079	93	3.67	3	1
24	80:20	0.6	0.14	18.8	0.0075	92.8	3.37	3	1

【0 1 1 2】

【表2】

表2

サンプル	ヘイズ(%)	透過率(%)
実施例1	29.9	94.0
比較例1	85.16	79.18
比較例2	77.67	97.01
比較例3	66.80	96.40

【0113】

(実施例25～41)

10

実施例25では、幅約9インチ(22.86cm)及び厚さ約0.002インチ(0.0508mm)のプライマー処理したPETフィルム(DuPont Teijin Fibre U.S.)から市販されているMELINEX(商標)618を基材として使用した。さらに、市販の紫外線硬化型アクリル樹脂ハードコート材料(3M製の906HC)を、コーティング材料として単独で使用した。これらの変更以外は、実施例25のノートシートは、実施例1～24に記述した条件と同一の加工条件にしたがって作製した。

【0114】

実施例26～41では、実施例25のノートシートの微細レリーフ構造を有する露出面に、コロイダルシリカと別の材料とを混合することによって(所定の組成比で)作製した混合液を塗布した。その後、ノートシートを約100℃の温度で乾燥させることによって、レリーフ構造上に無機ナノ粒子層を形成させた。実施例26では、コロイダルシリカ非含有の混合液を使用しており、そのため、無機ナノ粒子層が形成されていない点に留意する。

20

【0115】

上記の混合液は、所定の組成比で、以下の5つの種類のいずれかを混合することによって作製した：コロイダルシリカ水溶液(ST-C、ST-CXS、ST-CM、ST-XL及びMP-ZLとして入手可能なNissan Chemical Industries, Ltd.製SNOWTEX(登録商標))、水、増粘剤(ROHM AND HAAS JAPAN製PRIMAL(商標)TT-935)、中和剤(WAKO PURE CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.製)である水溶性アンモニア。各実施例の溶液の組成条件は、表4に示す。

30

【0116】

実施例25及び実施例31の透過率及びヘイズ値は、無機ナノ粒子の有無が光学特性に及ぼす影響を確認するために、実施例1～24の条件と同じ条件にしたがって測定した。結果を表3に示す。さらに、実施例31で使用されるコロイダルシリカ水系を含む混合液をPETフィルムの表面上に直接塗布することによって比較例5を作製した。これは、微細レリーフ構造を作製すること及び、その後ノートシートを乾燥させることを除いて、実施例25で使用されるのと同じフィルムである。

【0117】

実施例25及び実施例31並びに比較例5の筆記性を表3に示す。

40

【0118】

実施例25～41の筆記性は、3種類のジェルタイプインキボールペン(以下の1～3)及び鉛筆(以下の4)で評価した。以下の点を考慮に入れて、三段階スケールを用いて、筆記性を評価した。1)描いた線の退色の有無及び2)描いたマークの暗さ。筆記性は、以下のスケールで評価した。3=非常に良好、2=良好、1=許容できる。筆記性が実質的に普通紙に記述したときと同等である場合、筆記性はスコア3(非常に良好)とした。表3及び表4に、結果を示す。

【0119】

1) Mitsubishi Pencil Co., Ltd.製ユニボールシグノ(uniball Signo)(黒色)、

50

- 2) Z e b r a C o . , L t d 製ジェルボールペンサラサ (GelBallpoint Pen Saras
a)(黒色)、
3) P i l o t C o r p o r a t i o n 製G - 2 (黒色)、
4) M i t s u b i s h i P e n c i l C o . , L t d 製H B 鉛筆 9 8 0 0
【 0 1 2 0 】

【表3】

実施例番号	ナノ粒子層	コート層		R _a (μ m)	透過率 (%)	ヘイズ (-)	NNP (μ m)	Ra/NNP (-)	筆記性		
		前駆体層 (μ m)	ポリマー層 (μ m)						ジエルインキ ボールペン1	ジエルインキ ボールペン2	ジエルインキ ボールペン3
25	NA	1.5	0.708	89.9	47.0	24.8	0.0239	1	1	1	3
31	あり	1.5	—	89.9	41.6	—	—	3	3	2	3
比較例4	あり	NA	NA	NA	NA	NA	NA	1	1	1	3

表3

【0 1 2 1】

【表4】

実施例番号	シリカ水溶液	シリカ粒径 (nm)	固形／シリカ 水溶液(%)	水(%)	増粘剤 (%)	中和剤 (%)	筆記性		
							ジエルインキ ボールペン1	ジエルインキ ボールペン2	ジエルインキ ボールペン3
26	ST-C	10~20	0	99	1	0.1	1	1	1
27	ST-C	10~20	0.1	99.9	1	0.1	1	1	1
28	ST-C	10~20	0.5	98.5	1	0.1	2	1	1
29	ST-C	10~20	1	99	1	0.1	2	2	2
30	ST-C	10~20	2	97	1	0.1	2	2	2
31	ST-C	10~20	5	94	1	0.1	3	3	2
32	ST-C	10~20	10	89	1	0.1	3	3	3
33	ST-C	10~20	18	81	1	0.1	3	3	3
34	ST-CXS	4~6	5	93.9	1	0.1	3	3	3
35	ST-CXS	4~6	2	96.9	1	0.1	3	3	3
36	ST-CM	20~30	5	93.9	1	0.1	3	3	2
37	ST-CM	20~30	2	96.9	1	0.1	2	1	1
38	ST-XL	40~60	5	93.9	1	0.1	3	3	2
39	ST-XL	40~60	2	96.9	1	0.1	3	2	1
40	MP-ZL	70~100	5	93.9	1	0.1	3	1	1
41	MP-ZL	70~100	2	96.9	1	0.1	3	1	1

表4

【0122】

本明細書に引用される全ての特許、特許書類、及び刊行物の完全な開示が、参照により組み込まれる。上記の詳細な説明及び実施例は、あくまで理解を助けるために示したものに過ぎない。したがってこれらによって不要な限定をするものと理解されるべきではない

。本発明は、示され記載された厳密な詳細事項に限定されるべきではないが、それは当業者に対して明らかな変形が特許請求の範囲において規定された本発明の範囲に包含されるからである。

【図 1】

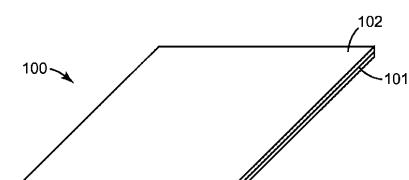


FIG. 1

【図 2】

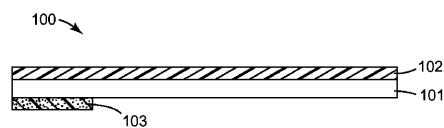


FIG. 2

【図 3】

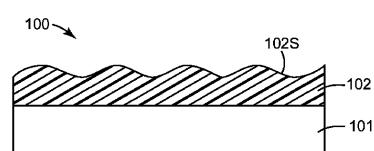


FIG. 3

【図 4】

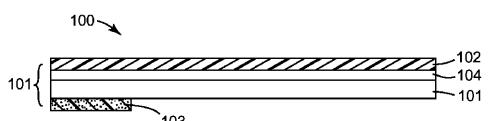


FIG. 4

【図 5】

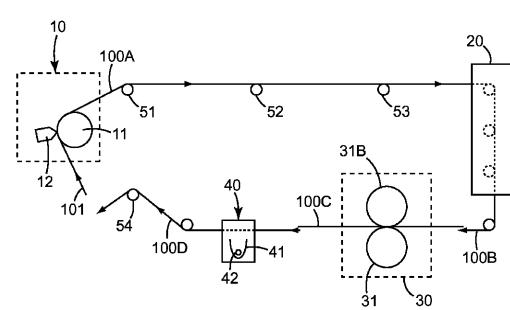


FIG. 5

【図 6】

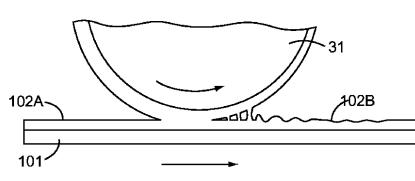


FIG. 6

【図 7】

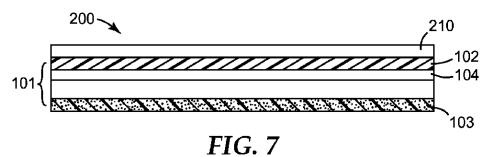


FIG. 7

【図 9 A】

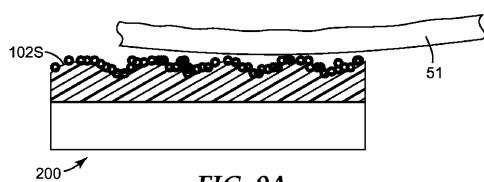


FIG. 9A

【図 8】

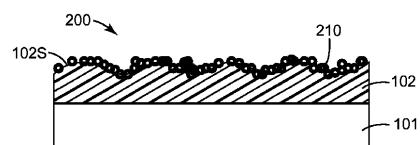


FIG. 8

【図 10】

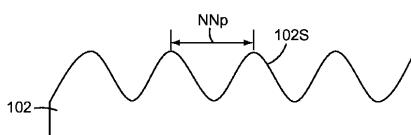


FIG. 10

【図 9】

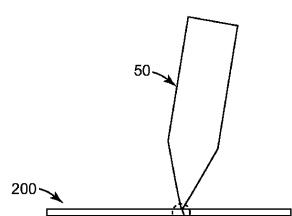


FIG. 9

【図 11】

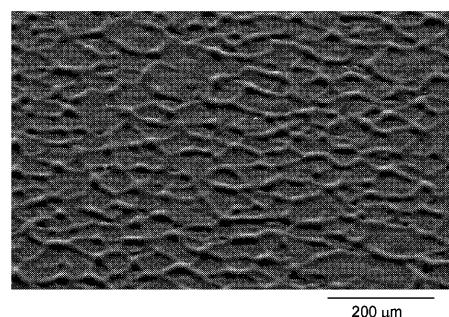


FIG. 11

【図 12】

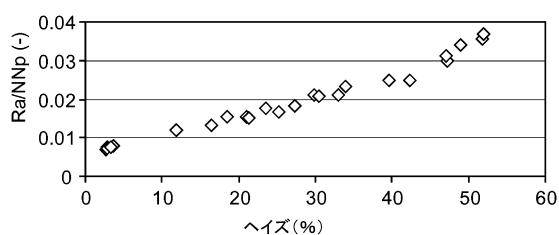


FIG. 12

【図 13】

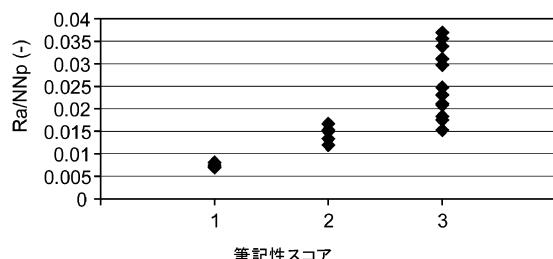


FIG. 13

フロントページの続き

(72)発明者 豊田 敦志

東京都品川区北品川6丁目7 29

(72)発明者 ヤペル, ロバート エー.

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

(72)発明者 ジョンソン, ミッケル エー. エフ.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
スリーエム センター

(72)発明者 マリー, デイヴィッド エム.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
スリーエム センター

(72)発明者 グスタフソン, フレデリック ジェイ.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
スリーエム センター

(72)発明者 リュー, ラン エイチ.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
スリーエム センター

(72)発明者 ヤン, ユー

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 宮本 昭彦

(56)参考文献 特開2011-131513(JP,A)

特開2003-296008(JP,A)

特開平08-164700(JP,A)

米国特許出願公開第2005/0258639(US,A1)

米国特許出願公開第2007/0166536(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B42D 1/00 - 15/00

B42D 15/04 - 19/00

B32B 1/00 - 43/00

G09F 3/02