

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6513096号
(P6513096)

(45) 発行日 令和1年5月15日(2019.5.15)

(24) 登録日 平成31年4月19日(2019.4.19)

(51) Int.Cl.	F 1
B 32 B 5/16 (2006.01)	B 32 B 5/16
B 32 B 17/10 (2006.01)	B 32 B 17/10
C 08 L 75/04 (2006.01)	C 08 L 75/04
C 08 K 7/16 (2006.01)	C 08 K 7/16
C 08 K 3/08 (2006.01)	C 08 K 3/08

請求項の数 5 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-549574 (P2016-549574)
(86) (22) 出願日	平成27年2月13日 (2015.2.13)
(65) 公表番号	特表2017-508037 (P2017-508037A)
(43) 公表日	平成29年3月23日 (2017.3.23)
(86) 國際出願番号	PCT/US2015/015828
(87) 國際公開番号	W02015/123526
(87) 國際公開日	平成27年8月20日 (2015.8.20)
審査請求日	平成30年2月9日 (2018.2.9)
(31) 優先権主張番号	61/939,534
(32) 優先日	平成26年2月13日 (2014.2.13)
(33) 優先権主張国	米国(US)
(31) 優先権主張番号	61/973,357
(32) 優先日	平成26年4月1日 (2014.4.1)
(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	100110803 弁理士 赤澤 太朗
(74) 代理人	100135909 弁理士 野村 和歌子
(74) 代理人	100133042 弁理士 佃 誠玄
(74) 代理人	100157185 弁理士 吉野 亮平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高温安定性を有する可撓性微小球物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

物品であって、

(a) 複数のソフトセグメントと複数のハードセグメントとを含む脂肪族ポリウレタンポリマーを含むバインダー樹脂層であって、前記ソフトセグメントがポリ(アルコキシ)ポリオールを含み、前記ポリ(アルコキシ)ポリオールが架橋剤を本質的に含まない、バインダー樹脂層と、

(b) 前記バインダー樹脂層の第1の主表面に部分的に包埋されかつこれと接着された複数の微小球と、を含み、

前記脂肪族ポリウレタンポリマーの前記セグメント及び部分の特定の化学的同一性及び相対量が、10以下ガラス転移温度を前記物品に付与し、かつ25~175で15 MPa未満変化する貯蔵弾性率を前記物品に付与するのに十分である、物品。

【請求項 2】

前記ポリウレタンポリマーの重量に対して、前記ハードセグメントの量が15~85重量パーセントであり、前記ソフトセグメントの量が15~85重量パーセントであり、前記ハードセグメント及び前記ソフトセグメントの総量が少なくとも80重量パーセントである、請求項1に記載の物品。

【請求項 3】

前記貯蔵弾性率の変化が、25~175で7 MPa未満である、請求項1又は2に記載の物品。

10

20

【請求項 4】

前記複数の微小球が、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、請求項1～3のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 5】

前記物品の前記表面の少なくとも約60%が前記複数の微小球で覆われている、請求項1～4のいずれか一項に記載の物品。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

10

本開示は、高温安定性を有する可撓性微小球物品に関する。

【背景技術】**【0002】**

装飾的保護表面には多くの消費者用途がある。家庭用機器、自動車インテリア及び塗料、ラップトップ及び携帯用デバイス等の大衆消費電子デバイス、並びに衣類及び履物等の衣料は全て、材料の寿命全体にわたって高い審美性及び美観を保持しつつ、引っ掻き傷、摩耗、及び摩損に対して充分な保護を与える材料が消費者に好まれる例である。広い温度範囲で使用したときに亀裂及び／又は他の欠陥のない高品質で柔軟性のある表面は、それらの審美的魅力により、多くの消費者にとって特に関心が高い。

【0003】

20

ガラスピースからなる、耐久性を有する装飾用積層体及びフィルムが広く知られている。これらの低光沢性の構造体は一般的に、構造体に高い耐久性及び装飾性を付与する、露出したガラスピース表面からなるものである。かかる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)は、露出しているか又は薄い重合体コーティングで表面塗布されたかのいずれかである硬い微小球(ガラス又はプラスチック)を封じ込めて装飾的摩耗耐性のある積層体を開示している。別の例は米国特許第5620775号(Laperre)であり、これは、露出ガラスピース表面をガラスと共に有することによって製造される、耐久性があり摩擦係数の低いポリマーフィルムを開示している。別の例は米国特許第8420217号(Johnson)であり、これは、弹性熱硬化性コア層と、コア層の両側の熱可塑性接着層と有する弹性接合フィルムであって、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、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たポリウレタンである、弹性接合フィルムを開示している。

30

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

摩擦係数が小さく、有機溶媒に対する耐性を有し、更に可視欠陥のない、高温安定性を有する可撓性微小球物品が求められている。

【課題を解決するための手段】

40

【0005】

本開示は、摩擦係数が小さく、有機溶媒に対する耐性を有し、更に可視欠陥のない、高温安定性を有する可撓性微小球物品を提供する。一態様では、本開示は以下の実施形態を提供する。

【0006】

一態様では、本開示は、物品であって、複数のソフトセグメントと複数のハードセグメントとを含む脂肪族ポリウレタンポリマーを含むバインダー樹脂層であって、ソフトセグメントがポリ(アルコキシ)ポリオールを含み、ポリ(アルコキシ)ポリオールが架橋剤を本質的に含まない、バインダー樹脂層と、バインダー樹脂層の第1の主表面に部分的に包埋されかつこれと接着された複数の微小球と、を含み、脂肪族ポリウレタンポリマーの

50

セグメント及び部分の特定の化学的同一性及び相対量が、10以下ガラス転移温度を物品に付与し、かつ25～175で15MPa未満変化する貯蔵弾性率を物品に付与するのに十分である、物品を提供する。

【0007】

いくつかの実施形態では、ポリウレタンポリマーの重量に対して、ハードセグメントの量が15～85重量パーセントであり、ソフトセグメントの量が15～85重量パーセントであり、ハードセグメント及びソフトセグメントの総量が少なくとも80重量パーセントである。いくつかの実施形態では、物品の貯蔵弾性率の変化は、25～175で7MPa未満である。いくつかの実施形態では、物品の貯蔵弾性率の変化は、25～175で5MPa未満である。

10

【0008】

いくつかの実施形態では、物品の175における貯蔵弾性率は、0.2MPa超である。いくつかの実施形態では、物品の175における貯蔵弾性率は、1MPa超である。いくつかの実施形態では、物品の175における貯蔵弾性率は、3MPa超である。いくつかの実施形態では、複数の微小球は、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。

【0009】

いくつかの実施形態では、物品の表面の少なくとも約60%は複数の微小球で覆われる。いくつかの実施形態では、物品は、第1の結合剤層の第2の主表面に沿って配設された第2の層を更に備える。いくつかの実施形態では、第2の層は可撓性材料を含む。いくつかの実施形態では、物品は可撓性である。

20

【0010】

いく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。いくつかの実施形態では、物品は、0.3以下の摩擦係数を示す。いくつかの実施形態では、物品は、高温で基材に熱接着される。

【0011】

いく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。いく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。いく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。いく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。

30

【0012】

いくつかの実施形態では、バインダー樹脂層は、50～600マイクロメートルの厚さを有し、かつ約30～200マイクロメートルの平均直径を有する微小球を含む。いくつかの実施形態では、ポリウレタンポリマーは、20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。いくつかの実施形態では、ポリウレタンポリマー中のハードセグメント及びソフトセグメントの総量は、ポリマーの少なくとも80重量パーセントである。

【0013】

40

上記の本開示の概要は、本発明の各実施形態を説明することを意図したものではない。本発明の1つ又は複数の実施形態の詳細は、以下の記述で更に説明する。本発明の他の特徴、目的、及び利点は、かかる説明文及び特許請求の範囲より明らかとなろう。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明のいずれかの実施形態を詳細に説明する前に、本発明は、その用途において、以下の説明文に記載される構成の詳細及び構成要素の配置に限定されない点は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、様々な態様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、限定としてみなされるべきではないことが理解されるべきである。「含む(includin

50

g)」、「備える・含む (comprising)」、又は「有する (having)」、及びこれらの変化形は、その後に列記される要素及びそれらの均等物、並びに更なる要素を包含することを意味する。本明細書に記載されるいすれの数値範囲も、下限値から上限値までの全ての値を含むものである。例えば、濃度範囲が 1 % ~ 5 0 % として示されている場合、2 % ~ 4 0 %、1 0 % ~ 3 0 %、又は 1 % ~ 3 % といった値が明確に列挙されているものとする。これらは、具体的に意図される数値のあくまで一例に過ぎず、下限値及び上限値を含む下限値と上限値との間の全ての可能な数値の組み合わせは、本明細書に明確に表記されているものとみなされる。

【0015】

本明細書で使用する「装飾用物品」という用語は、再帰反射係数が 1 . 0 カンデラ / ルクス / 平方メートル以下である物品を意味する。いくつかの好ましい実施形態では、本明細書に開示される物品は、再帰反射係数が 0 . 5 カンデラ / ルクス / 平方メートル以下である物品を意味する。いくつかのより好ましい実施形態では、本明細書に開示される物品は、再帰反射係数が 0 . 1 カンデラ / ルクス / 平方メートル以下である物品を意味する。

10

【0016】

本明細書で使用する「可撓性」という用語は、試験される材料が、以下に開示される可撓性試験の試験方法に合格することを意味する。

【0017】

本開示は、線状樹脂、及び架橋密度の低い樹脂の少なくとも 1 つから選択される第 1 の結合剤層であって、第 2 の主表面に対向する第 1 の主表面を有する、第 1 の結合剤層と、第 1 の結合剤層の第 1 の主表面に少なくとも部分的に包埋されかつこれと接着された複数の微小球と、を含む、少なくとも第 1 の表面を有する物品を提供する。いくつかの実施形態では、物品は熱成形性又は伸縮性であることが好ましい。物品が熱成形性又は伸縮性であるためには、第 1 の結合剤層などの物品中の材料は、特定の特性を有する必要がある。伸縮性を判定するための代表的な試験方法は、ASTM D 882 - 10 に従って実施される引張試験に含まれている。いくつかの実施形態では、物品は、目に見える欠陥、例えば不均一性（気泡、ダークスポット、ライトスポット等）などを有さないのが好ましい。

20

【0018】

物品が形成可能であるための他の基準は、物品が、変形又は伸縮時に生じる伸びに、破断、亀裂、又は他の欠陥を生じることなく耐え得ることである。これは、溶融流動を起こす温度を有する材料を使用し、その温度付近で成形することによって実現することができる。いくつかの場合では、流動しない架橋材料を用いることができるが、こうした材料は伸長時に割れを生じやすい。この割れを防止するためには、ゴム状プラトー領域内の低い貯蔵弾性率によって示すことができるよう、架橋密度が低く保たれなければならない。予想される架橋度は、材料の各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、いく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のに従って架橋材料の伸長能力が低下しはじめるところから、比較的低い温度で成形を行うことができる。

30

【0019】

転写キャリア

40

本開示の転写コーティング法を用いて本開示の微小球転写物品を形成し、この微小球転写物品から本開示の微小球物品を形成することができる。この微小球物品は驚くほど高い美観を有している。

【0020】

本開示の転写キャリアは、支持層及び支持層に結合された熱可塑性剥離層を有している。転写キャリアの熱可塑性剥離層は、複数の透明な微小球を一時的に部分的に包埋する。転写キャリアは、複数の透明微小球に対して及び複数の透明微小球の反対側が少なくとも部分的に包埋されている結合剤層に対して低い接着力を有するため、転写キャリアを取り外して複数の透明微小球の表面を露出することができる。

【0021】

50

支持層

支持層は「寸法的に安定」したものでなければならない。換言すれば、支持層は、転写物品の調製時に収縮、膨張、相変化などを起こすものであってはならない。有用な支持層は、例えば、熱可塑性であっても、非熱可塑性であっても、又は熱硬化性であってもよい。当業者であれば、本開示の転写物品に有用な支持層を選択することができるであろう。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有効な支持層は、紙及び重合体フィルムの少なくとも1つから選択されたものを含むが、それらに限定されない。例えば、重合体フィルムは、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であり、良好な温度安定性及び伸長性を呈すため、ビーズ塗布、接着剤塗布、乾燥、印刷等の加工作業を受けることができる。

10

【0022】

熱可塑性剥離層

転写キャリアを形成するうえで有用な熱可塑性剥離層としては、これらに限定されるものではないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、有機ワックス、それらの配合物などのポリオレフィンの少なくとも1つから選択されるものが挙げられる。低密度から中密度（約0.910～0.940 g / cc密度）のポリエチレンが好ましいのは、転写物品の調整にかかわることがあり得る後続の塗布及び乾燥操作に適応するのに十分に高い融点を有し、また複数の透明微小球に加えて、結合剤層として使用されてよい接着剤材料の範囲から剥離するからである。

20

【0023】

熱可塑性剥離層の厚さは、コーティングされる微小球の直径分布に従って選択される。結合剤層の包埋は、転写キャリア包埋のほぼ鏡像になる。例えば、直径の約30%まで転写キャリアの剥離層内で包埋されている透明微小球は、典型的には、直径の約70%まで結合剤層内に包埋されている。複数の微小球の滑りやすさ及び充填密度を最大にするには、所定の集団中のより小さな微小球とより大きな微小球の上面が、転写キャリアを剥離した後に概ね同一の高さとなるように、包埋処理を制御することが望ましい。

【0024】

剥離層内の複数の透明微小球を部分的に包埋するには、剥離層は、好ましくは、粘着性を有する状態（本来的に粘着性であるかかつ／又は加熱により）でなければならない。複数の透明微小球は、例えば、転写キャリアの熱可塑性剥離層に複数の透明微小球をコーティングし、次に下記（1）～（3）のうちの1つを行うことによって部分的に包埋されていてよい。（1）微小球をコーティングした転写キャリアを加熱する、（2）微小球をコーティングした転写キャリアに圧力を加える（例えば、ローラーで）、又は（3）微小球をコーティングした転写キャリアを加熱して、それに圧力を加える。

30

【0025】

所与の熱可塑性剥離層では、微小球の包埋プロセスは、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。熱可塑性剥離層が溶融すると、任意の所定の集団中のより小さな微小球は、表面湿潤力のために、より大きな微小球よりも速い速度で、かつ程度もより大きく包埋される。微小球は寸法的に安定した支持層によって止められるまで沈み込むため、熱可塑性剥離層と支持層との界面は包埋結合面となる。このため、この界面は比較的平坦であることが好ましい。

40

【0026】

直径の小さな微小球の大半が封入されることを防止するように熱可塑性剥離層の厚さを選択して、転写キャリアを除去するときに微小球が結合剤層から引き離されないようにすべきである。他方、熱可塑性剥離層は、後続の加工作業中（例えば、結合剤層で被覆等）失われないようにするために複数の透明微小球内の大きな微小球が十分に包埋されるほど、十分に厚くなければならない。

【0027】

微小球

50

本開示において有用な微小球は、ガラス、ポリマー、ガラスセラミック、セラミック、金属、及びこれらの組み合わせなどの各種の材料で形成することができる。いくつかの実施形態では、微小球はガラスピーブである。ガラスピーブは大部分が球形である。ガラスピーブは一般的には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、一般的にグレイング及び／又はガラス器などのリサイクル源から製造される。一般的な工業用ガラスは、それらの組成に応じて異なる屈折率を有しうる。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である。ホウケイ酸ガラスは、通常、ポリア及びシリカを、アルカリ金属酸化物、アルミナなどの他の元素酸化物と共に含有する。他の酸化物の中でもポリア及びシリカを含有する当業界で使用されるいくつかのガラスとしては、Eガラス、ショット・インダストリーズ社 (Schott Industries) (ミズーリ州カンザスシティ) から商品名「NEXTERION GLASS D」で入手可能なガラス、及びコーニング社 (Corning Incorporated) (ニューヨーク州ニューヨーク) から商品名「PYREX」で入手可能なガラスが挙げられる。

【0028】

研削加工によって、ガラス粒子のサイズ分布は広くなる。ガラス粒子は、熱カラム内で処理してガラスを溶融して球形の液滴にすることによって球状化され、この液滴はこの後、冷却される。全てのビーズが完全な球形であるわけではない。扁球状のものもあれば、溶融してくっついているものもあり、また小さな気泡を含むものもある。

【0029】

微小球は欠陥を含まないことが好ましい。本明細書で使用するところの「欠陥を含まない」なる語句は、微小球が有する気泡の量が少なく、不規則形状の粒子の量が少なく、表面粗さが小さく、不均質の量が少なく、望ましくない色彩若しくは色合いの量が少なく、又は他の散乱中心の量が少ないことを意味する。

【0030】

いくつかの実施形態では、本開示において有用な微小球は透明であり、約1.60未満の屈折率を有する。いくつかの実施形態では、微小球は透明であり、約1.55未満の屈折率を有する。いくつかの実施形態では、微小球は透明であり、約1.50未満の屈折率を有する。いくつかの実施形態では、微小球は透明であり、約1.48未満の屈折率を有する。いくつかの実施形態では、微小球は透明であり、約1.46未満の屈折率を有する。いくつかの実施形態では、微小球は透明であり、約1.43未満の屈折率を有する。いくつかの実施形態では、微小球は透明であり、約1.35未満又はそれ以下の屈折率を有する。

【0031】

成形プロセスの間に物品が伸縮する場合、第1の結合剤層の表面上の微小球の相対位置が変化する。微小球の位置の変化により、間隔が実質的に均一になるのが好ましい。実質的に均一な間隔は、物品が変形するにつれて個々の微小球間の距離が増大する傾向があるときに生じる。これは、微小球集団間の距離は増大するが、個々の微小球は互いに近接した状態を維持する傾向がある場合に、あまり好ましくない状況とは対照的である。また、物品の結合剤層に亀裂が生じる場合、微小球集団間の間隙が広がり、実質的に均一な間隔が生じることはない。いくつかの実施形態では、物品は、一方に伸長することができるが、別の方向に伸長することはできないので、微小球の距離間隔は伸びの方向に増大するが、直交方向には増大しないようになっている。この場合、微小球が伸縮方向に比較的大きい距離間隔を有するが、直交方向には小さい距離間隔を有するとしても、得られる微小球は、実質的に均一な距離間隔を有する。実質的に均一な間隔は、フィルム表面上の任意の直線に沿った微小球間の平均距離を観察することによって確認され、微小球間の均一な距離は、間隔が均一であることを示す。フィルム表面上の異なる方向の2つの異なる線を比較したときの微小球間の平均距離は、同様の実質的に均一な間隔を有する必要はない。

【0032】

理論に束縛されることを望むものではないが、表面上の完全単層に微小球をランダムに適用した場合、微小球は無理なく密接して詰め込まれるので、自然に、実質的に均一な間

10

20

30

40

50

隔を有するようになる。しかしながら、微小球を低い面積被覆率（例えば被覆率30%～50%など）でランダムに適用した場合には、微小球は必ずしも均一な間隔を生じさせることは限らない。例えば、場合によっては、数個の微小球の集団がランダムに又は静電気引力によって生じて、表面の他の領域に微小球がない状態となる可能性がある。最初により高密度に充填された微小球層を形成し、次に物品の表面を伸張させることによって、微小球のランダム配置と比べて、微小球のより均一な間隔が生じ得る。

【0033】

粒子サイジング

微小球は、通常、スクリーンふるいにより粒径別に分けられて有用な粒度分布が与えられる。ふるい分けは、微小球の粒径の特性評価を行うためにも用いられる。ふるい分けでは、制御された開口径を有する一連のスクリーンを使用し、その開口を通過する微小球は開口径に等しいか又はそれより小さいものと仮定される。微小球では、スクリーンの開口に対して微小球がどのような向きとされても、微小球の断面直径はほとんど常に同じであるからこのことは成り立つ。経済性を制御し、結合剤層表面への微小球の充填を最大化するためには、可能な限り広い粒径範囲を用いることが望ましい。しかしながら、用途によつては、微小球によってコーティングされたより均一な表面を与えるうえで微小球の粒径範囲を限定することが必要となる場合もある。いくつかの実施形態では、平均微小球直径の有用な範囲は、約5マイクロメートル～約200マイクロメートル（典型的には約35～約140マイクロメートル、好ましくは約35～90マイクロメートル、最も好ましくは約38～約75マイクロメートル）である。少数であれば（微小球の総数に対して0～5重量%）、20～180マイクロメートルの範囲外のより小さい及びより大きい微小球を許容することができる。いくつかの実施形態では、微小球の多モードサイズ分布が有用である。

【0034】

いくつかの実施形態では、微小球の混合物の「平均直径」を計算するため、所定の重量の粒子、例えば100グラムの試料を標準ふるいの積み重ねに通してふるい分けする。最も上のふるいは最大規格の開口を有し、最も下のふるいは最小規格の開口を有する。本出願の目的では、平均断面直径は以下のふるいの積み重ねを使用して効果的に測定することができる。

【0035】

10

20

30

【表1】

米国ふるい指定番号	
公称開口（マイクロメートル）	
80 180	10
100 150	
120 125	
140 106	
170 90	
200 75	20
230 63	
270 53	
325 45	
400 38	
500 25	
635 20	30

【0036】

あるいは、粒子サイズ測定の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ができる。例えば、光学顕微鏡法又は走査電子顕微鏡法などを、任意の画像解析ソフトウェアと組み合わせて使用することができる。例えば、有用なソフトウェアとしては、N I H (メリーランド州ベセスダ) から商品名「I M A G E J」で無料ソフトとして商業的に入手可能なソフトウェアが挙げられる。

【0037】

接着促進剤

いくつかの実施形態では、微小球は、特に耐湿性に関して、第1の結合剤層に対するそれらの接着力を最大化するために、シラン結合剤、チタン酸塩、有機クロム錯体等のうちの少なくとも1つから選択されたもの等の接着促進剤で処理される。

【0038】

かかる接着促進剤の処理レベルは、微小球百万重量部につき接着促進剤50～1200重量部程度である。直径が小さい微小球は、一般的に、表面積が大きいために高いレベルで処理される。処理は一般的に、スプレー乾燥するか、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などのアルコール溶液など）を微小球と湿潤混合

した後で、微小球が互いにくっつくるのを避けるためにタンブラー又はオーガ供給ドライヤーで乾燥することによって行われる。当業者であれば、微小球を接着促進剤によって最適に処理する方法を決定することができるであろう。

【0039】

結合剤層

結合剤層（「第1の結合剤層」又は「バインダー樹脂層」とも称される）は一般に、有機ポリマー材料である。結合剤層は、透明微小球自体に対して、又は処理済み微小球に対して、良好な接着を呈するべきである。結合剤層が、微小球の表面上に結合剤層を配設するプロセスウインドウ内に適合している限りにおいて、透明微小球のための接着促進剤を結合剤層自体に直接加えることも可能である。結合剤層が転写キャリアの熱可塑性剥離層から十分に剥離し、一方の側が熱可塑性剥離層内に包埋され、他方の側が第1の結合剤層内に包埋されている微小球から転写キャリアを除去できることが重要である。10

【0040】

結合剤層において有効な結合剤としては、次の線形材料、すなわち、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリウレタン尿素、ポリエステル、ポリカーボネート、ABS、ポリオレフィン、アクリル酸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つから選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。いくつかの実施形態では、ポリマーマトリックス複合材料は、樹脂内のナノ粒子、樹脂内の纖維等を含む。組み合わせは、相互浸透性ネットワーク、二重硬化システム等の材料の任意の組み合わせを含むことができる。いくつかの好ましい実施形態では、結合剤層として選択される線形材料は、ポリウレタン又はフルオロポリマーである。最も好ましい実施形態では、結合剤層として選択される線形材料は、例えば、スリード・エム社 (3M Company) (ミネソタ州セントポール) から 3M DYNAMAR POLYMER PROCESSING ADDITIVE FX 5912 の商品名で販売される、融点が 110 ~ 126 であり、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に基づいたフルオロ熱可塑性樹脂のような、脂肪族ポリウレタンポリマー又はフッ素樹脂である。2030

【0041】

いくつかの実施形態では、本開示の物品は、架橋されていない又は非常に軽度に架橋されている結合剤層を有する。成形プロセスにおいて変形させた後の弾性回復エネルギーが少ない物品を製造することが望ましい場合、高度に架橋した材料よりも軽度に架橋した材料の方が有用であり得る。また、軽度に架橋した材料は、高度に架橋した材料と比較して破断前により大きく伸長させることが可能である傾向にある。いくつかの実施形態では、非常に高い伸び率を得るために、非架橋材料が好ましい。いくつかの実施形態では、軽度に架橋した材料は、化学物質に対する高い耐性を与えるうえで、また、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うえで、非架橋材料よりも有用である。40

【0042】

いくつかの実施形態では、物品は、成形温度が比較的低い熱可塑性層と結合された弹性層を含む。ポリカーボネート及びポリカーボネートブレンド物、熱可塑性ポリウレタン (TPU)、非晶性PET又はPETGなどの非結晶PETが、いくつかの代表的な熱可塑性物質である。

【0043】

いく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2液性（又は本明細書では「2K」とも称される）ウレタン、100%固体2液性ウレタン、及び2層ウレタンを含む結合剤樹脂系を提供する。結合剤層は、例えば、溶液、水性分散液、又はホットメルト若しくは押出し加工を介する100%固形塗布から形成することができる。結合剤層は、透明、半透明、又は不透明であってよい。着色されていても50

無色でもよい。結合剤層は、例えば、澄んで無色であるか、あるいは、不透明、透明、又は半透明の染料及び／若しくは顔料で着色されてよい。いく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ませることが有用であり得る。

【0044】

いくつかの実施形態では、本開示において有用なバインダー樹脂層は、複数のソフトセグメントと複数のハードセグメントとを含む脂肪族ポリウレタンポリマーを含む。いくつかの実施形態では、ソフトセグメントは、ポリ(アルコキシ)ポリオールである。いくつかの実施形態では、ポリ(アルコキシ)ポリオールは、架橋剤を本質的に含まないのが好ましい。本明細書で使用する「架橋剤を本質的に含まない」とは、バインダー樹脂層を含む組成物中に有効量の架橋剤が存在しないことを意味する。例えば、これは、バインダー樹脂層を含む組成物の総重量に対して、1.0重量パーセント以下の架橋剤であり得る。10

【0045】

いくつかの実施形態では、ハードセグメントとソフトセグメント及びハードセグメント部分とソフトセグメント部分の特定の化学的同一性及び相対量は、10以下ガラス転移温度、及び25～175で15 MPa未満変化する貯蔵弾性率を付与するのに十分である。いくつかの実施形態では、ソフトセグメントは、10,000 g/mol未満の数平均分子量を有する。いくつかの実施形態では、ハードセグメントは、600 g/mol未満の分子量を有するジオールに由来する。いくつかの好ましい実施形態では、ソフトセグメントは、10,000 g/mol未満の数平均分子量を有し、ハードセグメントは、600 g/mol未満の分子量を有するジオールに由来する。いくつかの実施形態では、ソフトセグメントは、少なくとも500 g/molの数平均分子量を有する。いくつかの好ましい実施形態では、ソフトセグメントは、500 g/mol～6,000 g/mol、より好ましくは500 g/mol～3,000 g/molの数平均分子量を有する。いくつかの好ましい実施形態では、ソフトセグメントは、500 g/mol～6,000 g/mol、より好ましくは500 g/mol～3,000 g/molの数平均分子量を有し、ハードセグメントは、600 g/mol未満の分子量を有するジオールに由来する。20

【0046】

いくつかの実施形態では、ハードセグメントの量は、バインダー樹脂層を含む組成物の総重量に対して、15～85重量パーセントである。いくつかの実施形態では、ソフトセグメントの量は、バインダー樹脂層を含む組成物の総重量に対して、15～85重量パーセントである。いくつかの実施形態では、ハードセグメント及びソフトセグメントの総量は、バインダー樹脂層を含む組成物の総重量に対して少なくとも80重量パーセントである。いくつかの実施形態では、バインダー樹脂層が由来する組成物は、ハードセグメントを20重量パーセント未満、及びソフトセグメントを15～90重量パーセント含有する。いくつかの実施形態では、バインダー樹脂層が由来する組成物が含有する、ポリウレタンポリマー中のハードセグメント及びソフトセグメントの総量は、ポリマーの少なくとも80重量パーセントである。30

【0047】

更により好ましい実施形態では、バインダー樹脂層が由来するポリウレタンポリマーの重量に対して、ハードセグメントの量は15～85重量パーセントであり、ソフトセグメントの量は15～85重量パーセントであり、ハードセグメント及びソフトセグメントの総量は、少なくとも80重量パーセントである。いくつかの実施形態では、バインダー樹脂層が由来するポリウレタンポリマーは、ハードセグメントを20重量パーセント未満、及びフトセグメントを15～90重量パーセント含有する。いくつかの実施形態では、バインダー樹脂層が由来するポリウレタンポリマーが含有する、ポリウレタンポリマー中のハードセグメント及びソフトセグメントの総量は、ポリマーの少なくとも80重量パーセントである。40

【0048】

ハードセグメントの重量パーセントは、600 g/mol未満の分子量を有するジオール

50

ルの重量パーセントと、イソシアノ酸塩成分の重量パーセントを加算することによって算出される。

【0049】

いくつかの実施形態では、ポリウレタンポリマーの貯蔵弾性率の変化は、25 ~ 175で7 MPa未満である。いくつかの実施形態では、ポリウレタンポリマーの貯蔵弾性率の変化は、25 ~ 175で5 MPa未満である。いくつかの実施形態では、得られるバインダー樹脂層は、175で0.2 MPa超の貯蔵弾性率を有する。いくつかの実施形態では、得られるバインダー樹脂層は、175で1 MPa超の貯蔵弾性率を有する。いくつかの実施形態では、得られるバインダー樹脂層は、175で3 MPa超の貯蔵弾性率を有する。

10

【0050】

いくつかの実施形態では、バインダー樹脂層は、50 ~ 600マイクロメートルの厚さを有し、かつ約30 ~ 200マイクロメートルの平均直径を有する微小球を含む。

【0051】

結合剤層は一般に、透明微小球が転写キャリアの剥離層内に部分的に包埋された後に、転写キャリア上に形成される。結合剤層は部分的に包埋された透明微小球の上に直接塗布プロセスによって一般に塗布されるが、別個のキャリアからか又は、まず別個の基材上に結合剤層を形成して、その後、基材から結合剤層を移して透明微小球を覆うことにより、熱積層によって透明微小球の上に設けることもできる。

【0052】

20

基材層

本開示の微小球コーティング物品及び転写物品は、場合により1又は2以上の基材層を有することができる。好適な基材層の例としては、これらに限定されないが、布地(例えば、合成、非合成、織布、及び不織布、例えばナイロン、ポリエステルなど)、ポリマーでコーティングされた布地、例えばビニルコーティングされた布地、ポリウレタンコーティングされた布地など；皮革；金属；塗料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など；並びに、連続気泡発泡体及び独立気泡発泡体、例えば、ポリウレタン発泡体、ポリエチレン発泡体、発泡ゴムなど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。基材は、例えば、衣類物品又は履物；自動車、船舶、又は他の車両シートカバリング；自動車、船舶、又は他の車両本体；整形外科デバイス；電子デバイス、携帯デバイス、家庭用機器等の形態であってよい。

30

【0053】

本開示の転写及び微小球を塗布した物品において、複数の透明微小球は、いくつかの実施形態では連続層として、又は、いくつかの実施形態では不連続層として一般に提供される。結合剤層は、いくつかの実施形態では連続であり、あるいはいくつかの実施形態では不連続である。典型的には、基材層は、存在する場合、連続的であるが、不連続であってもよい。本開示の微小球を塗布した物品において、全ての層は、必要に応じて、連続又は不連続とすることができます。

【0054】

40

物品が基材層に接着されるいくつかの実施形態では、本開示の物品は、物品に変形又は他の欠陥が生じることなく、様々な基材に熱的に接着され得る。例えば、いくつかの実施形態では、本開示の物品は、少なくとも1つの基材に熱接着され得る。

【0055】

第2の層

いくつかの実施形態では、本開示の物品は、結合剤層の第2の主表面に沿って配設された第2の層を含む。いくつかの実施形態では、第2の層は可撓性材料である。本開示における第2の層で有用な、非限定的で代表的な可撓性材料としては、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリウレタン尿素、ポリエステル、ポリカーボネート、ABS、ポリオレフィン、アクリル酸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

50

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が挙げられる。いくつかの実施形態では、ポリマーマトリックス複合材料は、樹脂内のナノ粒子、樹脂内の纖維等を含む。組み合わせは、相互浸透性ネットワーク、二重硬化システム等の材料の任意の組み合わせを含むことができる。

【0056】

グラフィック層オプション

本開示の結合剤層は、場合により、所望の基材に対する接着剤としての役割をする機能を発揮してもよく、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もよい。10

【0057】

結合剤層は、基材接着剤として機能するように選択されるとき、例えば、着色され、画像の形態で設けられるが、それは、例えば、グラフィックの形態の接着剤をスクリーン印刷して別個の基材に移すことによる。しかし、結合剤層は、ある場合は、無色透明が好ましく、基材が、その下に置かれる別個のグラフィック層（不連続着色重合体層）か、又は場合により着色され、場合によりグラフィック画像（不連続層）の形態で印刷される別個の基材接着剤から、色を伝達することができる。

【0058】

一般的に、グラフィック画像が所望される場合には、少なくとも1つの着色ポリマー層により、結合剤層の、複数の透明微小球の反対側の表面上に、グラフィック画像が別途設けられる。任意の着色ポリマー層は、例えば、インクを含んでもよい。本開示における使用に適したインクの例としては、これらに限定されるものではないが、顔料で着色された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とのコポリマー、メタクリル酸及びそれらの金属塩、並びにそれらの配合物の少なくとも1つから選択されるものが挙げられる。着色ポリマー層は、インクであってもよいが、スクリーン印刷、フレキソグラフィック印刷、オフセット印刷、リソグラフィー、転写電子写真記録法、転写箔、及び直接式又は転写式ゼログラフィーを含むがこれらに限定されない広範な方法により、印刷することができる。着色ポリマー層は、透明、不透明、又は半透明であってよい。20

【0059】

着色ポリマー層は、いくつかの手順によって本開示の物品中に含ませることができる。例えば、転写キャリアは、転写キャリアの剥離層内に包埋された透明微小球の層を有することができ、その後、剥離層の微小球が包埋された表面はバインダーの透明層でコーティングされる。この微小球及び接着剤が塗布された転写キャリアは、流延ライナーとして機能することができる。例えば、連続着色可塑化ビニル層を結合剤層の上に塗布して、その上に織布又は不織布織物を湿潤積層する。30

【0060】

別の方法は、例えば革のイメージに近づけるために連続着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、非連続着色重合体層）を結合剤層の上に設けることを伴う。40

【0061】

任意の接着剤層

目下開示されている微小球塗布物品及びトランスファー物品はそれぞれ、場合により、結合剤層に加えて1つ以上の接着剤層更に備えてよい。基材接着剤層は、例えば、結合剤層、又は場合により結合剤層に結合される材料の層（1乃至複数）を基材に結合するための手段を提供するために、場合により物品内に含まれてよい。これらの任意の接着剤層（複数）は、例えば、結合剤層がまた所望の基材に対する接着剤として機能できないときにも、場合により存在してもよい。基材接着剤層は（他のいかなる任意の接着剤層と共に）、結合剤層に使用される高分子材料と同一の一般型から構成され、同一の一般手順に従って50

塗布されてよい。しかしながら、使用される各接着剤層は、所望の層同士を互いに接着するように選択されなければならない。例えば、基材接着層は、対象とする基材及びそれが結合される他の層に接着できるように選択されなければならない。基材接着剤層は、存在する場合、いくつかの実施形態では連続的であってよく、又はいくつかの実施形態では不連続であってもよい。

【0062】

本開示の接着剤層で有用な接着剤としては、2つの被着体同士を接着するのに有用なポリマー組成物が挙げられる。接着剤の例は、感圧性接着剤、熱活性化接着剤、及びラミネート用接着剤である。

【0063】

感圧性接着剤組成物は、(1)室温での積極的及び永久的粘着力、(2)指圧以下の圧力による接着力、(3)被着体を保持する十分な能力、及び(4)被着体からきれいに取り外すのに十分な凝集力、を含む特性を有することが当業者に周知である。感圧性接着剤として良好に機能することが分かっている材料は、粘着力、剥離接着力、及び剪断保持力の所望のバランスをもたらす必要な粘弾特性を示すように設計及び配合されるポリマーである。特性の適正なバランスを得るのは、単純なプロセスではない。熱活性化接着剤は、室温で非粘着性であるが、高温で粘着性になって基材に接着することができるようになる。これらの接着剤は、通常、室温より高いガラス転移温度(T_g)又は融点(T_m)を有する。温度が T_g 又は T_m を上回ると、貯蔵弾性率は通常低下し、接着剤は粘着性になる。

10

【0064】

ラミネート用接着剤(コンタクト接着剤と称する場合もある)は、分配直後に2つの基材に対する接着を形成するように設計された接着剤である。接着剤が分配された後、接着剤が2つの基材に対する接着を形成することができる一定時間(「オープンタイム」と称する場合もある)が存在する。オープンタイムが経過すると、ラミネート用接着剤はもはや接着接合を形成することができない。ラミネート用接着剤の例は、ホットメルト接着剤、ポリマー材料、若しくは液状媒体中でポリマー材料を形成するように硬化可能な材料の溶液又は分散物、並びに硬化性接着剤である。ラミネート用接着剤を基材上にコーティングし、第2の基材を接着面と接触させ、形成された三層構造を着色し、乾燥させ、かつ/又硬化させて、積層体を形成する。ラミネート用接着剤の例としては、ホットグルーガンで使用するスティックのり(冷却すると接着を形成するホットメルトタイプの接着剤)、「ホワイトグレー」と呼ばれる場合もあるカゼイン接着剤(乾燥すると接着を形成する水性分散物)、及びシアノアクリレート接着剤(空気に曝されると硬化して接着を形成する)が挙げられる。

20

【0065】

強化層(複数)

任意の層が、例えば、転写キャリアを複数の透明微小球の層から分離する能力を向上させるために、目下開示されている微小球塗布物品及びトランクスファー物品に含まれてよい。そ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そのような任意の層は、一般に、複数の透明微小球と基材接着剤層との間に配置される。有用な強化層の例は、例えば、追加基材層(複数)を含む。

30

【0066】

エンボス加工

本開示の物品は、場合により、エンボスされてよい。エンボス手順は一般に、エンボス可能な基材に結合されかつ転写キャリアを除去した物品を、熱型押ローラーアセンブリ又は型押熱プレンプレスにより熱及び圧力にさらすことを伴う。エンボス物品には、結合剤層がエンボス加工業中に融解せず、微小球包埋レベルを保持する一方で、同時に、亀裂が発生せずに変形できるだけ十分に可撓性があることが好ましい。エンボス加工の別な方法は、転写キャリアの除去後に、表面がその下にある不規則な層に合致するように、転写物品を、例えば粗い織物等の不規則な基材に熱積層することである。いくつかの実施形

40

50

態では、目下開示されてい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。

【0067】

一部の用途では、特定のビーズ表面積被覆率を得ることが望ましい場合がある。いくつかの実施形態では、物品の表面の少なくとも約40%は複数の微小球で覆われる。いくつかの実施形態では、物品の表面の少なくとも約60%が複数の微小球で覆われる。いくつかの実施形態では、物品の第1の主面の少なくとも一部が複数の微小球で覆われ、第1の主面の上記部分の被覆率は30%以上である。いくつかの実施形態では、物品の第1の主面の少なくとも一部が複数の微小球で覆われ、第1の主面の上記部分の被覆率は50%以下である。いくつかの実施形態では、フィルムの1つの領域内の微小球により覆われる領域の比率(%)は、約71%のように1つの被覆密度でありうる。いくつかの実施形態では、フィルムの別の領域内の微小球により覆われる領域の比率(%)は、同じであるか、又は47%のように異なる被覆密度であってよい。いくつかの実施形態では、フィルムの更に別の領域内の微小球により覆われる領域の比率(%)は、同じであるか、又は44%のように異なる被覆密度であってよい。いくつかの実施形態では、本開示の物品は、ほぼ均一の間隔で隔てられた複数の微小球を含む。10

【0068】

本開示の物品はまた、好ましくは耐溶媒性である。例えば、下記に記載されている耐溶媒性試験の開示に従ってメチルエチルケトンなどの溶媒に曝された表面からの微小球損失が10%未満又はそれより少ない、本開示に従って製造される物品は、耐溶媒性であると考えられる。いくつかの実施形態では、本開示の物品は有機溶媒に対する耐性を有するのが特に好ましい。20

【0069】

いくつかの実施形態では、本開示の物品は、0.3以下の摩擦係数を有する。いくつかの好ましい実施形態では、本開示の物品は、0.2以下の摩擦係数を有する。

【0070】

いくつかの実施形態では、物品の貯蔵弾性率の変化は、25～175で7MPa未満である。いくつかの実施形態では、物品の貯蔵弾性率の変化は、25～175で5MPa未満である。いくつかの実施形態では、物品は、175で0.2MPa超の貯蔵弾性率を有する。いくつかの実施形態では、物品は、175で1MPa超の貯蔵弾性率を有する。いくつかの実施形態では、物品は、175で3MPa超の貯蔵弾性率を有する。30

【0071】

いくつかの実施形態では、バインダー樹脂層は、50～600マイクロメートルの厚さを有し、かつ約30～200マイクロメートルの平均直径を有する微小球を含む。

【0072】

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一覧を以下に開示する。

実施形態1。物品であって、

(a) 複数のソフトセグメントと複数のハードセグメントとを含む脂肪族ポリウレタンポリマーを含むバインダー樹脂層であって、前記ソフトセグメントがポリ(アルコキシ)ポリオールを含み、前記ポリ(アルコキシ)ポリオールが架橋剤を本質的に含まない、バインダー樹脂層と、40

(b) 前記バインダー樹脂層の前記第1の主表面に部分的に包埋されかつこれと接着された複数の微小球と、を含み、

前記脂肪族ポリウレタンポリマーのセグメント及び部分の特定の化学的同一性及び相対量が、10以下ガラス転移温度を前記物品に付与し、かつ25～175で15MPa未満変化する貯蔵弾性率を前記物品に付与するのに十分である、物品。

【0073】

実施形態2。前記ポリウレタンポリマーの重量に対して、前記ハードセグメントの量が50

15～85重量パーセントであり、前記ソフトセグメントの量が15～85重量パーセントであり、前記ハードセグメント及び前記ソフトセグメントの総量が、少なくとも80重量パーセントである、実施形態1に記載の物品。

【0074】

実施形態3。前記貯蔵弾性率の変化が、25～175で7MPa未満である、実施形態1又は2に記載の物品。

【0075】

実施形態4。前記貯蔵弾性率の変化が、25～175で5MPa未満である、実施形態1又は2に記載の物品。

【0076】

実施形態5。175における前記貯蔵弾性率が、0.2MPa超である、実施形態1～4のいずれか1つに記載の物品。

【0077】

実施形態6。175における前記貯蔵弾性率が1MPa超である、実施形態1～5のいずれか1つに記載の物品。

【0078】

実施形態7。175における前記貯蔵弾性率が3MPa超である、実施形態1～6のいずれか1つに記載の物品。

【0079】

実施形態8。前記複数の微小球が、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1～7のいずれか1つに記載の物品。

【0080】

実施形態9。前記物品の前記表面の少なくとも約60%が前記複数の微小球で覆われている、実施形態1～8のいずれか1つに記載の物品。

【0081】

実施形態10。前記第1の結合剤層の前記第2の主表面に沿って配設された第2の層を更に含む、実施形態1～9のいずれか1つに記載の物品。

【0082】

実施形態11。前記第2の層が可撓性材料を含む、実施形態10に記載の物品。

30

【0083】

実施形態12。前記物品が可撓性である、実施形態10又は11に記載の物品。

【0084】

実施形態13。前記物品が、有機溶媒に対する耐性を有する、実施形態1～12のいずれか1つに記載の物品。

【0085】

実施形態14。前記物品が、0.3以下の摩擦係数を示す、実施形態1～13のいずれか1つに記載の物品。

【0086】

実施形態15。前記物品が、高温で基材に熱接着される、実施形態1～14のいずれか1つに記載の物品。

40

【0087】

実施形態16。前記ソフトセグメントが10,000g/mol未満の数平均分子量を有し、前記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1～15のいずれか1つに記載の物品。

【0088】

実施形態17。前記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1～16のいずれか1つに記載の物品。

【0089】

実施形態18。前記ソフトセグメントが、500g/mol～6,000g/molの

50

数平均分子量を有する、実施形態 1 ~ 16 のいずれか 1 つに記載の物品。

【 0 0 9 0 】

実施形態 19。前記ソフトセグメントが、500 g / mol ~ 3,000 g / mol の数平均分子量を有する、実施形態 1 ~ 16 のいずれか 1 つに記載の物品。

【 0 0 9 1 】

実施形態 20。前記バインダー樹脂層が、50 ~ 600 マイクロメートルの厚さを有し、かつ約 30 ~ 200 マイクロメートルの平均直径を有する微小球を含む、実施形態 1 ~ 19 のいずれか 1 つに記載の物品。

【 0 0 9 2 】

実施形態 21。前記ポリウレタンポリマーが、20 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 1 ~ 20 のいずれか 1 つに記載の物品。 10

【 0 0 9 3 】

実施形態 22。前記ポリウレタンポリマー中の前記ハードセグメント及び前記ソフトセグメントの総量が、前記ポリマーの少なくとも 80 重量パーセントである、実施形態 1 ~ 21 のいずれか 1 つに記載の物品。

【 0 0 9 4 】

当業者には、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改変及び変更が可能であることは明らかであろう。

【 実施例 】

【 0 0 9 5 】

20

【表2】

材料	
表記	説明
I C N 1	バイエル・マテリアルサイエンス社 (Bayer Materials Science LLC) (ペンシルベニア州ピッツバーグ) よりDESMODUR N3300Aの商品名で入手可能な、当量約193、NCO含量21.8%、及びモノマーのHDI含量が最大0.2%である、無溶媒の多官能性脂肪族イソシアート樹脂ベースのヘキサメチレンジイソシアート (HDI)。
I C N 2	バイエル・マテリアルサイエンス社 (Bayer Materials Science LLC) (ペンシルベニア州ピッツバーグ) よりDESMODUR Wの商品名で入手可能な、当量が最大132、NCO含量が最小31.8%、及び凝固点25°Cである、液体の環状脂肪族ジイソシアートであるジシクロヘキシルメタンジイソシアート。
I C N 3	バイエル・マテリアルサイエンス社 (Bayer Materials Science LLC) (ペンシルベニア州ピッツバーグ) よりMONDUR MLの商品名で入手可能な、当量約126、NCO含量33.4%である、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアートと2,4'-ジフェニルメタンジイソシアートのモノマー芳香族ジイソシアート混合物。
P O H 1	インビスタ社 (Invista) (カンザス州ウィチタ) よりTERATHANE 650の商品名で入手可能な、分子量625~675、水酸基価166~180、及び融点11~19°Cの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。
P O H 2	ケムチュラ社 (Chemtura Corporation) (コネティカット州ミドルベリー) より1,4-ブタンジオールとして入手可能な、分子量90及び融点23°Cの液体ジオール。
P O H 3	シグマアルドリッヂ社 (Sigma-Aldrich) (ミズーリ州セントルイス) よりグリセロールとして入手可能な、分子量90.1g/mol及び融点290°Cの液体チオール。
P O H 4	ホールスター社 (HallStar) (イリノイ州シカゴ) よりURETHHALL 4050-55Dの商品名で入手可能な、官能基数2及び分子量2040g/molのポリエステルジオール。
T 1 2	エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社 (Air Products and Chemicals Inc.) (ペンシルベニア州アレンタウン) よりDABCO T-12の商品名で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)。
ホウケイ酸ガラス 微小球ビーズ	モー・サイ社 (Mo Sci Incorporated) (ミズーリ州ローラ) より入手した、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、及び密度2.23g/ccである、1型のホウケイ酸ガラス微小球ビーズ。
ホウケイ酸ガラス 粉末	ストラテジック・マテリアルズ社 (Strategic Materials Incorporated) (テキサス州ヒューストン) よりPYREX 7740の商品名で入手可能な、粒度分布が200メッシュよりも小さく、密度2.23g/ccである、粉碎ホウケイ酸ガラス粉末。
ソーダ石灰ケイ酸 微小球ビーズ	スワルコ・インダストリーズ社 (Swarco Industries, Incorporated) (テネシー州コロンビア) より入手した、平均粒径が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2.52g/ccである、シラン処理ソーダ石灰ケイ酸塩微小球ビーズ。
S I L Q U E S T A 1 1 0 0	モメンティヴ・パフォーマンス・マテリアルズ社 (Momentive Performance Materials Incorporated) (オハイオ州コロンバス) よりSILQUEST A1100の商品名で販売される透明な液体カッピング剤である、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン。
F P 1	スリー・エム社 (3M Company) (ミネソタ州セントポール) より3M DYNAMAR Polymer Processing Additive FX 5912の商品名で入手可能な、融点110~126°Cである、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コポリマーに基づいた、自由流動性の粒状フルオロ熱可塑性処理助剤。
T P U	ルーブリゾールアドバンストマテリアルズ社 (Lubrizol Advanced Materials) (オハイオ州クリーブランド) よりESTANE UB 410B TPUの商品名で入手可能な、公称厚さ0.10ミリメートル (0.004インチ) 、ショアA硬度70、融点86°C (187°F) 、及びガラス転移温度 (Tg) -30°C (-20°F) である、半透明のポリエチル熱可塑性ポリウレタン (TPU) ホットメルト接着剤。
T A I C	トリアリルイソシアヌレート
M I B K	メチルイソブチルケトン

【0096】

試験方法

動的機械試験 (DMA)

特に注記した場合を除き、0.25~0.55mm (0.0098~0.0217インチ) の範囲の厚さを有する自立ビーズフィルムを、それらの貯蔵弾性率 (E') に関して、室温 (約25°C) で、動的機械分析器 (Model Q800 DMA、TAインスツルメンツ社 (TA Instruments) (デラウェア州ニューカッスル)) を用いて、引張グリッ

10

20

30

40

50

分離距離 14.9 mm ~ 21.0 mm (0.59 ~ 0.83 インチ)、及び温度傾斜率 2 / 分で評価した。フィルムサンプルの幅は、6.0 mm ~ 6.4 mm (0.24 ~ 0.25 インチ) であった。サンプルを、周波数 1.0 Hz で、-50 で開始し 200 までの温度掃引で又はそれらがたわむまで試験した。評価した各実施例に対して、1つのサンプルを試験した。

【0097】

可撓性試験

特に注記した場合を除き、0.25 ~ 0.55 mm (0.0098 ~ 0.022 インチ) の範囲の厚さを有する自立ビーズフィルムを、それらが繰り返し屈曲する能力に関して、ASTM D6182-00 に従って評価した。合格は、サンプルが目に見える損傷なしに 100,000 回の曲げサイクルを行ったことを示す。

10

【0098】

摩擦係数試験

特別な指定がない限り、自立ビーズフィルムサンプルを、摩擦係数に関して、卓上型剥離試験機を用いて評価した。約 0.25 g / cc の密度を有する厚さ 3.2 mm (0.13 インチ) のエラストマー発泡体を、厚さ約 6 mm (0.024 インチ) の 63.5 mm (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 g とした。次に、基材よりも約 5 mm 長い 63.5 mm (2.5 インチ) の長さを有する自立型ビーズフィルムを、基材の発泡材で覆われた表面上に置くことによって、フィルムが基材の前縁を包むようにした。フィルムにピンが入るような穴を切り抜き、このピンによって試験の間、基材を引っ張った。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 cm × 25.4 cm (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、試験物品をガラス表面にわたって約 2.29 m / 分 (90 インチ / 分) の速度で少なくとも約 5 秒間引っ張った。トランスデューサーを、発泡材を含むスチール基材の重量からの力で 1.0 として較正した。こうすることで、引っ張る力を直接、摩擦係数 (COF) として読み取った。動 (運動) 摩擦係数を、測定の開始から 1 秒後から COF 値のグラフを評価することによって求めた。データを毎秒 10 個の測定値の速度で収集し、平均を記録した。各フィルムについて 3 つの試料を測定し、これら 3 つの摩擦係数の平均を記録した。0.3 以下の値が望ましい。

20

【0099】

溶媒耐性試験

特に注記した場合を除き、自立ビーズフィルムを、溶媒耐性に関して、以下のパラメータを用いて ASTM D5402-06 (2011) 試験 A に記載の通りに評価した。溶媒は M E K (メチルエチルケトン) であった。チーズクロスを使用した。サンプルサイズは 5.1 cm × 2.5 cm (2 インチ × 1 インチ) であった。試験した試料は、反射光を用いて 100 倍の顕微鏡下で評価した。溶媒で拭いた面積のビーズの損失を、その領域内のビーズの数を計数することによって調べた。なくなったビーズが 10 % 未満である場合にその試料を「合格」とした。なくなったビーズが 10 % よりも多い場合にその試料を「不合格」とした。

30

【0100】

再帰反射性試験

再帰反射係数 (Ra) の測定を、10 ASTM Standard E 809-9 4 a の手順 B で定められている手順に従って、入射角 -4.0 度、観測角 1 度で、様々な構成体のビーズが埋め込まれた表面上で直接行った。これらの測定に使用した光度計は、米国防衛出願第 T987,003 号に記述されている。Ra はカンデラ / 平方メートル / ルクスで報告した。再帰反射物品は、典型的には、2 超の再帰反射係数を示す。

40

【0101】

ビーズキャリアの製造方法

ホウケイ酸ビーズキャリア

50

ホウケイ酸ガラス粉末を、水素 / 酸素火炎に 3 g / 分の速度で通過させることによって火炎処理を 2 回行って微小球を形成し、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。得られたガラス微小球を、以下の要領で 600 ppm の SILQUEST A1100 で処理した。シランを水に溶解してから混合下で微小球ビーズに加え、一晩風乾した後、110 °C で 20 分間乾燥させた。次いで、乾燥したシラン処理済み微小球ビーズをふるいにかけて粒塊を全て除去し、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済み微小球を、約 140 °C (284 °F) に予備加熱した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基材ライナーを備えた転写キャリア上に機械式ふるいを使用してカスケードコーティングすることによって、拡大イメージングシステムにより測定して直径の約 30 ~ 40 % に相当する深さまでポリエチレン層に包埋された透明微小球の均一層を有するビーズキャリアを形成した。
10

【0102】

ソーダ石灰ケイ酸ビーズキャリア

ソーダ石灰ケイ酸微小球ビーズを入手したままの状態で使用し、以下の要領でビーズキャリアを調製した。ガラス微小球ビーズを、以下の要領で 600 ppm の SILQUEST A1100 で処理した。シランを水に溶解してから混合下で微小球ビーズに加え、一晩風乾した後、110 °C で 20 分間乾燥させた。次いで、乾燥したシラン処理済み微小球ビーズをふるいにかけて粒塊を全て除去し、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済み微小球を、約 140 °C (284 °F) に予備加熱した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基材ライナーを備えた転写キャリア上に機械式ふるいを使用してカスケードコーティングすることによって、拡大イメージングシステムにより測定して直径の約 30 ~ 40 % に相当する深さまでポリエチレン層に包埋された透明微小球の均一層を有するビーズキャリアを形成した。
20

【0103】

(実施例 1)

以下の減圧脱気した原材料を、ICN 2 12.22 g、ICN 1 2.90 g、POH 1 24.52 g、及び POH 2 0.35 g の順序で MAX 40 スピードミキサー カップ (Flacktek Inc) (サウスカロライナ州ランドラム)) に加えることによって、100 % 固体の 2 液性ポリウレタンを調製した。真空を 15 秒にわたりカップに直接適用した後、DAC 150.1 FVZ-K スピードミキサー (Flacktek Inc) (サウスカロライナ州ランドラム)) の中で、完全真空下、2500 rpm にて 30 秒間混合した。サンプルをスピードミキサーから取り出し、マイクロピペットを使用して T12 を 36 マイクロリットル添加した後、カップを再び真空下に 15 秒間置き、更に 30 秒間、2500 rpm にて完全真空下で混合した。得られた混合物を、シリコー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、上述の通りに調製したホウケイ酸ビーズキャリアとの間の、幅 30.5 cm (12 インチ) のノッチバーコーター (間隙がライナーを合わせた厚さよりも 0.33 mm (0.013 インチ) 大きい) に、約 3.0 メートル / 分 (10 フィート / 分) の速度で適用した。フィルムを、室温で 4 分間、続いて 80 °C の強制送風式オーブンの中で 1 時間硬化させた。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チ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、厚さ 0.38 mm (0.015 インチ) の、ホウケイ酸塩微小球ビーズが片面に部分的に包埋されている、100 % 固体ベースの 2 液性ポリウレタン結合剤樹脂の自立ビーズフィルムを得た。
30
40

【0104】

(実施例 2)

以下の減圧脱気した原材料を、ICN 2 12.32 g、ICN 1 2.90 g、POH 1 23.07 g、及び POH 2 1.71 g の順序で MAX 40 スピードミキサー カップ (Flacktek Inc) (サウスカロライナ州ランドラム)) 50

に加えることによって、100%固体の2液性ポリウレタンを調製した。真空を15秒にわたりカップに直接適用した後、D A C 1 5 0 . 1 F V Z - K スピードミキサー（ブラックテク社（Flacktek Inc）（サウスカロライナ州ランドラム））の中で、完全真空下、2500 r p mにて30秒間混合した。サンプルをスピードミキサーから取り出し、マイクロピペットを使用してT 1 2を36マイクロリットル添加した後、カップを再び真空下に15秒間置き、更に30秒間、2500 r p mにて完全真空下で混合した。得られた混合物を、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、上述の通りに調製したホウケイ酸ビーズキャリアとの間の、幅30.5 cm (12インチ)のノッチバーコーター（間隙がライナーを合わせた厚さよりも0.33 mm (0.013インチ)大きい）に、約3.0メートル/分 (10フィート/分)の速度で適用した。フィルムを、室温で4分間、続いて80°の強制送風式オーブンの中で1時間硬化させた。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、厚さ0.38 mm (0.015インチ)の、ホウケイ酸塩微小球ビーズが片面に部分的に包埋されている、100%固体ベースの2液性ポリウレタン結合剤樹脂の自立ビーズフィルムを得た。

【0105】

（実施例3）

以下の減圧脱気した原材料を、I C N 2 1 2 . 3 3 g、I C N 1 2 . 9 0 g、P O H 1 2 3 . 8 0 g、及びP O H 2 0 . 9 7 gの順序でM A X 4 0 スピードミキサー（ブラックテク社（Flacktek Inc）（サウスカロライナ州ランドラム））に加えることによって、100%固体の2液性ポリウレタンを調製した。真空を15秒にわたりカップに直接適用した後、D A C 1 5 0 . 1 F V Z - K スピードミキサー（ブラックテク社（Flacktek Inc）（サウスカロライナ州ランドラム））の中で、完全真空下、2500 r p mにて30秒間混合した。サンプルをスピードミキサーから取り出し、マイクロピペットを使用してT 1 2を36マイクロリットル添加した後、カップを再び真空下に15秒間置き、更に30秒間、2500 r p mにて完全真空下で混合した。得られた混合物を、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、上述の通りに調製したホウケイ酸ビーズキャリアとの間の、幅30.5 cm (12インチ)のノッチバーコーター（間隙がライナーを合わせた厚さよりも0.33 mm (0.013インチ)大きい）に、約3.0メートル/分 (10フィート/分)の速度で適用した。フィルムを、室温で4分間、続いて80°の強制送風式オーブンの中で1時間硬化させた。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、厚さ0.38 mm (0.015インチ)の、ホウケイ酸塩微小球ビーズが片面に部分的に包埋されている、100%固体ベースの2液性ポリウレタン結合剤樹脂の自立ビーズフィルムを得た。

【0106】

（実施例4）

以下の減圧脱気した原材料を、I C N 2 1 1 . 7 2 g、I C N 1 2 . 8 4 g、P O H 1 2 5 . 3 5 g、及びP O H 2 0 . 0 9 gの順序でM A X 4 0 スピードミキサー（ブラックテク社（Flacktek Inc）（サウスカロライナ州ランドラム））に加えることによって、100%固体の2液性ポリウレタンを調製した。真空を15秒にわたりカップに直接適用した後、D A C 1 5 0 . 1 F V Z - K スピードミキサー（ブラックテク社（Flacktek Inc）（サウスカロライナ州ランドラム））の中で、完全真空下、2500 r p mにて30秒間混合した。サンプルをスピードミキサーから取り出し、マイクロピペットを使用してT 1 2を36マイクロリットル添加した後、カップを再び真空下に15秒間置き、更に30秒間、2500 r p mにて完全真空下で混合した。得られた混合物を、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、上述の通りに調製したホウケイ酸ビーズキャリアとの間の、幅30.5 cm (12インチ)のノッチバーコーター（間隙がライナーを合わせた厚さよりも0.33 mm (0.013インチ)大きい）に、約3.0メートル/分 (10フィート/分)の速度で適用した。フィル

ムを、室温で4分間、続いて100の強制送風式オープンの中で1時間硬化させた。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、厚さ0.38mm(0.015インチ)の、ホウケイ酸塩微小球ビーズが片面に部分的に包埋されている、100%固体ベースの2液性ポリウレタン結合剤樹脂の自立ビーズフィルムを得た。実施例4の再帰反射性(Ra)を試験し、上に示した再帰反射性試験に従って0.0カンデラ/平方メートル/ルクスであると決定した。

【0107】

(実施例5)

以下の減圧脱気した原材料を、ICN 2 10.36g、ICN 1 2.99g、POH 1 26.00g、及びPOH 2 0.65gの順序でMAX 40スピードミキサーカップ(ブラックテク社(Flacktek Inc)(サウスカロライナ州ランドラム))に加えることによって、100%固体の2液性ポリウレタンを調製した。真空を15秒にわたりカップに直接適用した後、DAC 150.1 FVZ-Kスピードミキサー(ブラックテク社(Flacktek Inc)(サウスカロライナ州ランドラム))の中で、完全真空下、2500rpmにて30秒間混合した。サンプルをスピードミキサーから取り出し、マイクロピペットを使用してT12を36マイクロリットル添加した後、カップを再び真空下に15秒間置き、更に30秒間、2500rpmにて完全真空下で混合した。得られた混合物を、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、上述の通りに調製したホウケイ酸ビーズキャリアとの間の、幅30.5cm(12インチ)のノッチバーコーター(間隙がライナーを合わせた厚さよりも0.33mm(0.013インチ)大きい)に、約3.0メートル/分(10フィート/分)の速度で適用した。フィルムを、室温で4分間、続いて80の強制送風式オープンの中で1時間硬化させた。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、厚さ0.38mm(0.015インチ)の、ホウケイ酸塩微小球ビーズが片面に部分的に包埋されている、100%固体ベースの2液性ポリウレタン結合剤樹脂の自立ビーズフィルムを得た。

【0108】

比較例1

以下の減圧脱気した原材料を、POH 3 0.92g、POH 2 1.56g、及びPOH 4 26.20gの順序でMAX 40スピードミキサーカップ(ブラックテク社(Flacktek Inc)(サウスカロライナ州ランドラム))に加えることによって、100%固体の2液性ポリウレタンを試み、マイクロピペットを使用して18マイクロリットルのT12を添加した。真空を15秒にわたりカップに直接適用した後、DAC 150.1 FVZ-Kスピードミキサー(ブラックテク社(Flacktek Inc)(サウスカロライナ州ランドラム))の中で、完全真空下、2500rpmにて30秒間混合した。サンプルをスピードミキサーから取り出し、12.0gのICN3を添加し、次に、カップを再び真空下に15秒間置き、更に30秒間、2500rpmにて完全真空下で混合した。得られた混合物をカップの中で硬化させて固体塊とした。

【0109】

比較例2

以下の減圧脱気した原材料を、ICN 2 7.05g、ICN 1 0.91g、POH 1 9.17g、及びPOH 2 1.25gの順序でMAX 40スピードミキサーカップ(ブラックテク社(Flacktek Inc)(サウスカロライナ州ランドラム))に加えることによって、100%固体の2液性ポリウレタンを調製した。真空を15秒にわたりカップに直接適用した後、DAC 150.1 FVZ-Kスピードミキサー(ブラックテク社(Flacktek Inc)(サウスカロライナ州ランドラム))の中で、完全真空下、2500rpmで30秒間混合した。サンプルをスピードミキサーから取り出し、マイクロピペットを使用してT12を16.5マイクロリットル添加した後、カップを再び真空下に15秒間置き、更に30秒間、2500rpmにて完全真空下で混合した。得られた混合物を、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、上述の通り

に調製したホウケイ酸ビーズキャリアとの間の、幅 30.5 cm (12インチ) のノッチバーコーター（隙間がライナーを合わせた厚さよりも 0.13 mm (0.005インチ) 大きい）に、約 3.0 メートル / 分 (10 フィート / 分) の速度で適用した。フィルムを、室温で 4 分間、続いて 80 °C の強制送風式オーブンの中で 1 時間硬化させた。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、厚さ 0.15 mm (0.006インチ) の、ホウケイ酸塩微小球ビーズが片面に部分的に包埋されている、100% 固体ベースの 2 液性ポリウレタン結合剤樹脂の自立ビーズフィルムを得た。

【0110】

【表3】

10

表1. 自立ビーズフィルムの特性

	DMA T _g (°C)	25°Cにおける DMA E' (MPa)	175°Cにおける DMA E' (MPa)	ΔE' (MPa)	屈曲試験	C OF	耐溶媒性
実施例 1	-0.77	7.59	1.98	5.61	微少な欠陥**	0.161	合格
実施例 2	-2.77	4.80	0.37	4.43	合格	0.173	合格
実施例 3	1.05	12.55	2.31	10.24	合格	0.176	合格
実施例 4	-7.00	7.88	2.22	5.65	合格	0.155	合格
実施例 5	-13.84	2.39	0.33	2.06	合格	0.186	合格
比較例 1*	—	—	—	—	—	—	—
比較例 2	17.25	29.14	1.96	27.19	不合格	NT	NT

* フィルムは本開示のプロセスで製造できなかったので、利用可能なデータが存在しない。

** 実施例 1 はわずかな割れ目を示したが、比較例 2 に認められる破損のようには破断しなかった。

NT : 試験せず

20

【0111】

(実施例 6)

密封瓶の中の材料をローラー上で室温（約 23 (73°F)）にて一晩混合することによって、TAIC 1.0% (FP1 に対する w/w) を有する FP1 の 20% 固体 (w/w) MIBK 溶液を調製した。得られた溶液を、ノッチバーコーティングヘッド及びそれぞれ 90°、90°、及び 90° に設定された 3 台の乾燥オーブンを備えたコーティングラインを使用して、上記で述べたようにして調製した幅 35.6 cm (14インチ) のソーダ石灰ビーズキャリア上に 152 cm / 分 (5 フィート / 分) の速度で適用した。総乾燥時間を 6 分間とした。コーティングヘッドの隙間の設定値を 0.051 mm から 0.51 mm まで (0.002 インチから 0.020 インチまで) 変化させた。乾燥後、露出したフルオロポリマー表面を、CB300 E-Beam 装置（エナジー・サイエンシーズ社 (Energy Sciences, Incorporated) (マサチューセッツ州 ウィルミントン)) を使用して、加速電圧 220 kV、ライン速度 6.64 m / 分 (21.8 フィート / 分)、及び線量 10 Mrad (0.1 mGy) の電子線で処理した。次に、以下の減圧脱気した原材料を、ICN 2 11.72 g、ICN 1 2.84 g、POH 1 25.35 g、及び POH 2 0.09 g の順序で MAX 60 トールスピードミキサー カップ (フラックテク社 (Flacktek Inc) (サウスカロライナ州 ランドラム)) に加えることによって、100% 固体の 2 液性ポリウレタンを調製した。真空を 15 秒にわたりカップに直接適用した後、内容物を、DAC 150.1 FVZ-K スピードミキサー (フラックテク社 (Flacktek Inc) (サウスカロライナ州 ランドラム)) の中で、完全真空下、2500 rpm にて 30 秒間混合した。サンプルをスピードミキサーから取り出し、マイクロピペットを使用して T12 を 36 マイクロリットル添加した後、カップを真空下で 15 秒間脱気し、次いで、更に 30 秒間、2500 rpm にて完全真空下で混合した。

30

【0112】

得られた 100% 固体の 2 液性ポリウレタン樹脂混合物を、上記の通りに調製した、フ

40

50

ルオロポリマーでコーティングされたソーダ石灰ビーズキャリアの露出した処理済み表面と、トリコットニットクロス（ポリエステル94% /ナイロン6%、アペックス・ミルズ・コーポレーション（Apex Mills Corporation）（ニューヨーク州インウッド）から入手可能）の露出した布地表面との間に、幅45.7cm(18インチ)のノッチバーコーター（間隙がライナーを合わせた厚さよりも0.13mm(0.005インチ)大きい）を使用して約3.0メートル/分(10フィート/分)の速度でコーティングした。更に、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、布地の、樹脂と接觸している側の反対側に導入した。

【0113】

得られたコーティング構造物を、室温で4分間、続いて100(212°F)の強制送風式オーブンの中で1時間硬化させて、片面がポリエチレンに部分的に包埋され、他方がフルオロポリマーバインダー樹脂層に部分的に包埋されているソーダ石灰ケイ酸ビーズ、フルオロポリマーバインダー樹脂層上のトリコットニットクロス内のポリウレタン樹脂のコーティング、及び露出したポリウレタン表面上のシリコーン処理されたポリエステル剥離フィルムライナーを有する転写物品を得た。10

【0114】

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の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包埋されたソーダ石灰ケイ酸微小球によって、他方の側がリコットニットクロス内のポリウレタン樹脂によって均一にコーティングされたフルオロポリマーバインダー樹脂を有する、厚さ0.61mm(0.024インチ)のトリコットニットクロスで裏打ちされたビーズフィルムを得た。20

【0115】

比較例3

以下の変更を行った以外は実施例6を繰り返すように試みた。ICN 2 35.50g、POH 3 4.50g、POH 1 20.00g、及びT12 54マイクロリットルを使用して、100%固体の2液性ポリウレタンを調製した。ノッチバーコーティングの間隙厚さは0.33mm(0.013インチ)であった。ビーズライナー上にFP1コーティングは存在しなかった。ニットクロス強化は採用しなかった。得られた材料は、フィルムを形成せず、べととした未硬化樹脂の領域を含む大きな気泡の塊であった。サンプルを100(212°F)の強制送風式オーブンの中に更に4時間入れたが、改善は見られなかった。30

【0116】

【表4】

表2. クロス強化された自立ビーズフィルムの特性

	DMA T _g (°C)	25°CにおけるDMA E'(MPa)	175°CにおけるDMA E'(MPa)	ΔE'(MPa)	屈曲試験	COF	耐溶媒性
実施例6	-7.36	11.78	5.56	6.22	合格	0.159	合格
比較例3*	--	--	--	--	--	--	--

*フィルムは本開示のプロセスで製造できなかつたので、データは得られなかつた。

10203040

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 0 8 K 3/10 (2018.01)	C 0 8 K 3/10
C 0 8 K 3/40 (2006.01)	C 0 8 K 3/40
C 0 8 G 18/08 (2006.01)	C 0 8 G 18/08 0 3 8
C 0 8 G 18/65 (2006.01)	C 0 8 G 18/65 0 1 1

- (72)発明者 アレクサンダー ジェイ . クゲル
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 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 ビベク 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 ピー . 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 松岡 美和

- (56)参考文献 特開2014 - 004836 (JP, A)
特表平11 - 512797 (JP, A)
特開2001 - 172497 (JP, A)
特表2000 - 511247 (JP, A)
特表2001 - 527222 (JP, A)
特表2000 - 508434 (JP, A)
国際公開第2007 / 105897 (WO, A1)
特開平8 - 47995 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

B 3 2 B	1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
G 0 2 B	5 / 1 2 - 5 / 1 3 6
E 0 1 F	9 / 0 0
C 0 8 G	1 8 / 0 8
C 0 8 G	1 8 / 6 5
C 0 8 K	3 / 0 8
C 0 8 K	3 / 1 0
C 0 8 K	3 / 4 0
C 0 8 K	7 / 1 6
C 0 8 L	7 5 / 0 4