



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103732527 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 16

(21) 申请号 201280034242. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 02. 21

B81B 3/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B32B 7/10 (2006. 01)

61/485, 700 2011. 05. 13 US

B82Y 30/00 (2006. 01)

61/486, 382 2011. 05. 16 US

F16B 11/00 (2006. 01)

61/486, 951 2011. 05. 17 US

F16B 47/00 (2006. 01)

61/499, 864 2011. 06. 22 US

61/566, 777 2011. 12. 05 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 01. 10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/CA2012/050101 2012. 02. 21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/155259 EN 2012. 11. 22

(71) 申请人 米兰集团

地址 越南特拉文省

(72) 发明人 M·T·阮 L·韦恩布伊

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 张蓉珺 林柏楠

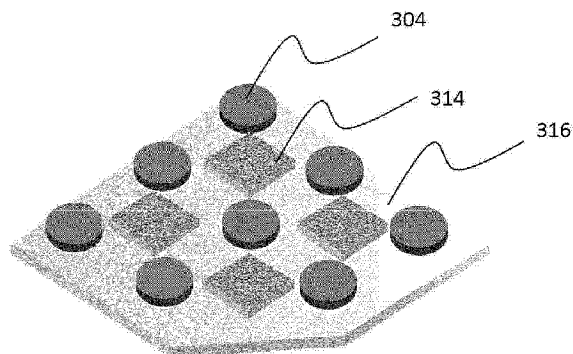
权利要求书5页 说明书32页 附图19页

(54) 发明名称

干式粘合物

(57) 摘要

本发明提供一种干式粘合物。该干式粘合物包含一种微米特征和纳米特征表面、以及含有一个大约 60Shore A 或更小硬度的一种柔软表面，该微米特征和纳米特征表面以及该柔软表面能凭借相互接触一次干式粘合而成形。



1. 一种干式粘合物,包含:
 - a. 一种微米特征和纳米特征表面,以及
 - b. 一种柔软表面,具有大约 60Shore A 或更小的硬度,
该微米特征和纳米特征表面以及该柔软表面在彼此接触时能形成干式粘合性结合。
2. 根据权利要求 1 的该干式粘合物,其中该柔软表面具有大约 55、50、45、40、35、30、25、20Shore A 或更小的硬度。
3. 根据权利要求 1 或 2 的该干式粘合物,其中该柔软表面是以柔软材料制成的物体的表面。
4. 根据权利要求 1 或 2 的该干式粘合物,其中该柔软表面是单独的柔软材料层、或在支撑物上的柔软材料层。
5. 根据权利要求 1 或 2 的该干式粘合物,其中该柔软表面由在支撑物上的柔软材料的点所组成。
6. 根据权利要求 4 或 5 的该干式粘合物,其中该支撑物具有聚合物表面,例如,由 PET 制成的表面、纸质表面、金属表面。
7. 根据权利要求 5 的该干式粘合物,其中该支撑物是该微米特征和纳米特征表面,而由此该干式粘合物是自粘合性的。
8. 根据权利要求 3 到 7 任一项的该干式粘合物,其中该柔软材料是聚合物。
9. 根据权利要求 8 的该干式粘合物,其中该聚合物是热塑性弹性体或交联弹性体。
10. 根据权利要求 9 的该干式粘合物,其中该聚合物是硅弹性体、硅橡胶、苯乙烯-异戊二烯弹性体、苯乙烯-丁二烯弹性体、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯弹性体、苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯弹性体、乙烯-丁二烯-苯乙烯弹性体、硅氧烷聚合物、或聚异氰酸酯。
11. 根据权利要求 1 至 10 任一项的该干式粘合物,其中该柔软表面和/或该微米特征和纳米特征由常规粘合剂所背衬。
12. 根据权利要求 1 至 11 任一项的该干式粘合物,其中该微米特征和纳米特征表面具有粗糙度平均值,其幅度 (Ra) 范围介于大约 $0.2\ \mu\text{m}$ 和大约 $3.0\ \mu\text{m}$ 之间、介于大约 $0.2\ \mu\text{m}$ 和大约 $1.5\ \mu\text{m}$ 之间、介于大约 $0.25\ \mu\text{m}$ 和大约 $1.5\ \mu\text{m}$ 之间、或介于大约 $0.2\ \mu\text{m}$ 和大约 $0.7\ \mu\text{m}$ 之间。
13. 根据权利要求 1 至 12 任一项的该干式粘合物,其中该微米特征和纳米特征表面具有轮廓不规则度的平均间距,其介于大约 $20\ \mu\text{m}$ 和大约 $2000\ \mu\text{m}$ 之间、介于大约 $20\ \mu\text{m}$ 和大约 $1500\ \mu\text{m}$ 之间、介于大约 $20\ \mu\text{m}$ 和大约 $1000\ \mu\text{m}$ 之间、或介于大约 $20\ \mu\text{m}$ 和大约 $500\ \mu\text{m}$ 之间。
14. 根据权利要求 1 至 13 任一项的该干式粘合物,其中该微米特征和纳米特征表面是金属表面、玻璃表面、纸质表面、或聚合物表面,该金属表面、玻璃表面、纸质表面、和聚合物表面带有微米特征和纳米特征。
15. 根据权利要求 1 至 13 任一项的该干式粘合物,其中该微米特征和纳米特征表面由在支撑物上的微米特征和纳米特征点所组成。
16. 根据权利要求 15 的该干式粘合物,其中该支撑物具有金属表面、玻璃表面、纸质表面、聚合物表面。
17. 根据权利要求 16 的该干式粘合物,其中该支撑物由铝制成。

18. 根据权利要求 16 的该干式粘合物,其中该支撑物是喷墨式相纸。

19. 根据权利要求 16 的该干式粘合物,其中该支撑物是聚邻苯二甲酸乙二醇酯片材或乙烯基片材,例如 PVC 片材。

20. 根据权利要求 1 至 6 以及权利要求 8 至 13 任一项的该干式粘合物,其中该微米特征和纳米特征表面由支撑物上的微米特征和纳米特征点所组成,该支撑物为该柔软表面,由此干式粘合物是自粘合性的。

21. 根据权利要求 1、2、5、6、8 至 13 以及权利要求 15 至 19 任一项的该干式粘合物,其中该微米特征和纳米特征表面由放置在支撑物上的微米特征和纳米特征点所组成,且其中该柔软表面由放置在该支撑物上其它地方的柔软材料的点所组成,使该干式粘合物由此是自粘合性的。

22. 根据权利要求 21 的该干式粘合物,其中该支撑物为塑料表面,例如 PET 膜的表面、金属表面、或纸质表面,其中该纸质表面任选由塑料层所背衬。

23. 一种微米特征和纳米特征表面,其用于柔软表面的干式粘着,其中该柔软表面具有大约 60Shore A 或更小的硬度,该微米特征和纳米特征表面在和该柔软表面接触时能形成干式粘合性结合。

24. 根据权利要求 23 的该微米特征和纳米特征表面,其中该微米特征和纳米特征如权利要求 1 以及权利要求 11 至 19 任一项所定义,和 / 或该柔软表面如权利要求 1 至 6 以及权利要求 8 和 10 任一项所定义。

25. 一种柔软表面,具有大约 60Shore A 或更小的硬度,用于微米特征和纳米特征表面的干式粘着,该柔软表面在与该微米特征和纳米特征表面接触时能形成干式粘合性结合。

26. 根据权利要求 25 的该柔软表面,其中该微米特征和纳米特征如权利要求 1 以及权利要求 11 至 19 任一项所定义,和 / 或该柔软表面如权利要求 1 至 6 以及权利要求 8 和 10 任一项所定义。

27. 根据权利要求 1 以及权利要求 11 至 19 任一项所述的微米特征和纳米特征表面作为基材的用途,其用于权利要求 1 至 6 以及权利要求 8 和 10 任一项所述的柔软表面的干式粘着。

28. 根据权利要求 1 至 6 以及权利要求 8 和 10 任一项所述的柔软表面作为基材的用途,其用于根据权利要求 1 以及权利要求 11 至 19 任一项所述的微米特征和纳米特征表面的干式粘着。

29. 一种干式自粘物,其包含:

- a. 一种微米特征和纳米特征表面,以及
- b. 一种柔软表面,其具有大约 60Shore A 或更小的硬度,

该微米特征和纳米特征表面与该柔软表面在彼此接触时能形成干式粘合性结合,其中该微米特征和纳米特征表面以及该柔软表面各占据相同物理表面的一个或多个区域。

30. 根据权利要求 29 的该干式自粘物,其中该微米特征和纳米特征表面以及该柔软表面各占据该相同物理表面的一个区域。

31. 根据权利要求 29 的该干式自粘物,其中该微米特征和纳米特征表面以及该柔软表面各占据该相同物理表面的多个不连续区域。

32. 根据权利要求 29 或 31 的该干式自粘物,其中这些区域的尺寸范围介于大约 $1\mu\text{m}$

至大约 5mm 之间。

33. 根据权利要求 29 至 32 任一项的该干式自粘物,其包含放置在微米特征和纳米特征表面上的一个或多个柔软区域。

34. 根据权利要求 33 的该干式自粘物,其中该微米特征和纳米特征表面是金属表面、纸质表面、或聚合物表面。

35. 根据权利要求 33 的该干式自粘物,其中该金属表面是铝表面。

36. 根据权利要求 33 的该干式自粘物,其中该纸质表面是喷墨式相纸。

37. 根据权利要求 33 的该干式自粘物,其中该聚合物表面是聚邻苯二甲酸乙二醇酯或乙烯基表面,例如 PVC 表面。

38. 根据权利要求 33 至 37 任一项的该干式自粘物,其包含分散在该微米特征和纳米特征表面上的多个不连续的柔软区域。

39. 根据权利要求 38 的该干式自粘物,其中柔软区域所占据的总面积相对于柔软区域之间的空间内微米特征和纳米特征表面所占据的总面积的比例为 1:1.1 或以上。

40. 根据权利要求 29 至 32 任一项的该干式自粘物,其包含放置在柔软表面上的一个或多个微米特征和纳米特征区域。

41. 根据权利要求 40 的该干式自粘物,其包含在该柔软表面上间隔开的多个不连续的微米特征和纳米特征区域。

42. 根据权利要求 41 的该干式自粘物,其中微米特征和纳米特征区域所占据的总面积相对于微米特征和纳米特征区域之间的空间内柔软表面所占据的总面积的比例为 1:1.1 或以上。

43. 根据权利要求 29 至 32 任一项的该干式自粘物,其中一个或多个微米特征和纳米特征区域以及一个或多个柔软区域放置在支撑物的表面上。

44. 根据权利要求 43 的该干式自粘物,其中该支撑物的表面是塑料表面,例如 PET 膜的表面、金属表面、或纸质表面,其中所述纸质表面任选由塑料层所背衬。

45. 根据权利要求 29 至 44 任一项的该干式自粘物,其由常规粘合剂所背衬。

46. 根据权利要求 29 至 45 的该干式自粘物,其中该柔软表面具有大约 55、50、45、40、35、30、25、20Shore A 或更小的硬度。

47. 根据权利要求 29 到 46 任一项的该干式自粘物,且中该柔软表面包含聚合物。

48. 根据权利要求 47 的该干式自粘物,其中包含在该柔软表面内的该聚合物是热塑性弹性体或交联弹性体。

49. 根据权利要求 48 的该干式自粘物,其中包含在该柔软表面内的该聚合物是硅弹性体、硅橡胶、苯乙烯-异戊二烯弹性体、苯乙烯-丁二烯弹性体、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯弹性体、苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯弹性体、乙烯-丁二烯-苯乙烯弹性体、硅氧烷聚合物、或聚异氰酸酯。

50. 根据权利要求 29 至 49 任一项的该干式自粘物,其中该微米特征和纳米特征表面具有粗糙度平均值,其幅度 (Ra) 范围介于大约 0.2 μm 和大约 3.0 μm 之间、介于大约 0.2 μm 和大约 1.5 μm 之间、介于大约 0.25 μm 和大约 1.5 μm 之间、或介于大约 0.2 μm 和大约 0.7 μm 之间。

51. 根据权利要求 29 至 50 任一项的该干式自粘物,其中该微米特征和纳米特征表面

具有轮廓不规则度的平均间距 (RSm), 其介于大约 20 μm 和大约 2000 μm 之间、介于大约 20 μm 和大约 1500 μm 之间、介于大约 20 μm 和大约 1000 μm 之间、或介于大约 20 μm 和大约 500 μm 之间。

52. 一种紧固件, 其包含根据权利要求 1 至 22 任一项的该干式粘合物、根据权利要求 23 至 26 任一项的表面、或根据权利要求 27 至 51 任一项的干式自粘物。

53. 一种游戏或玩具, 其含有根据权利要求 1 至 22 任一项的该干式粘合物、根据权利要求 23 至 26 任一项的表面、或根据权利要求 27 至 51 任一项的干式自粘物。

54. 一种展示广告的板, 其背面具有如权利要求 1 至 26 任一项所定义的柔软表面, 该板具有如权利要求 1 至 26 任一项所定义的微米特征和纳米特征表面, 该柔软表面能在接触该微米特征和纳米特征表面时形成干式粘合性结合。

55. 根据权利要求 54 的该板, 其中该微米特征和纳米特征表面是铝表面。

56. 根据权利要求 54 或 55 的该板, 其中该广告包含塑料片材, 在该片材前面上有图像和 / 或文字, 在其背面上有柔软表面。

57. 一种用于安装展示装置的板, 其中

该板与该展示装置各自具有根据权利要求 27 至 51 任一项的干式自粘表面, 或该板含有如权利要求 1 至 26 任一项所定义的柔软表面以及根据权利要求 1 至 26 任一项的微米特征和纳米特征表面中的一个, 而且该展示装置含有该柔软表面以及该微米特征和纳米特征表面的另一个。

58. 一种飞镖游戏, 其包含印在根据权利要求 1 至 26 任一项的微米特征和纳米特征表面上的目标、以及包含一根或多根飞镖, 这些飞镖具有以柔软材料制成的尖端, 而且具有根据权利要求 1 至 26 任一项的柔软表面。

59. 一种射击游戏, 其包含嵌在衣服片内的根据权利要求 1 至 26 任一项的微米特征和纳米特征表面、以及包含一个或多个抛射体, 其中该抛射体具有根据权利要求 1 至 26 任一项的柔软表面。

60. 一种层压膜, 其用于层压微米特征和纳米特征表面, 该层压膜具有柔软表面, 该柔软表面具有大约 60ShoreA 或更小的硬度, 该柔软表面在与该微米特征和纳米特征表面接触时形成干式粘合性结合。

61. 根据权利要求 60 的该层压膜, 其中该柔软表面是位于基础层上的柔软层的表面。

62. 根据权利要求 60 的该层压膜, 其中该柔软表面包括放置在基础层上的柔软材料的点。

63. 根据权利要求 61 或 62 的该层压膜, 其中该基础层是聚合物膜, 例如 PET 膜。

64. 根据权利要求 60 至 63 任一项的该层压膜, 其中该柔软表面具有大约 55、50、45、40、35、30、25、20Shore A 或更小的硬度。

65. 根据权利要求 60 到 64 任一项的该层压膜, 其中该柔软表面包含聚合物。

66. 根据权利要求 65 的该层压膜, 其中包含在该柔软表面内的该聚合物是热塑性弹性体或交联弹性体。

67. 根据权利要求 66 的该层压膜, 其中包含在该柔软表面内的该聚合物是硅弹性体、硅橡胶、苯乙烯 - 异戊二烯弹性体、苯乙烯 - 丁二烯弹性体、苯乙烯 - 乙烯 / 丁烯 - 苯乙烯弹性体、苯乙烯 - 乙烯 / 丙烯 - 苯乙烯弹性体、乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯弹性体、硅氧烷聚合

物、或聚异氰酸酯。

68. 根据权利要求 60 到 67 任一项的该层压膜,其中该微米特征和纳米特征表面是纸质表面。

69. 根据权利要求 68 的该层压膜,其中该纸质表面是喷墨式相纸的表面。

70. 一种制作微米特征和纳米特征表面的方法,该方法包括在该表面上形成微米特征和纳米特征。

71. 根据权利要求 70 的该方法,其中通过机械起粒、化学起粒、电解起粒、等离子起粒,通过拉伸包含纳米添加剂或其组合的延展性材料或其结合,而产生微米特征。

72. 根据权利要求 70 或 71 的该方法,其中通过电解阳极化、通过引入纳米孔状和 / 或纳米颗粒状材料、或通过相分离材料中选择性提取相而产生纳米特征。

73. 根据权利要求 70 至 72 任一项的该方法,其进一步包括在该微米特征和纳米特征表面上产生官能团。

干式粘合物

- [0001] 相关申请的交叉参考
- [0002] 本申请根据 35U. S. C. § 119(e), 要求如下美国临时申请的权益:
- [0003] 2011 年 5 月 13 日提交的美国临时申请系列 No. 61/485, 700,
- [0004] 2011 年 5 月 16 日提交的美国临时申请系列 No. 61/486, 382,
- [0005] 2011 年 5 月 17 日提交的美国临时申请系列 No. 61/486, 951,
- [0006] 2011 年 6 月 22 日提交的美国临时申请系列 No. 61/499, 864, 以及
- [0007] 2011 年 12 月 5 日提交的美国临时申请系列 No. 61/566, 777.
- [0008] 所有以上文件的全部内容并入本文作为参考。

技术领域

- [0009] 本发明涉及干式粘合物。

背景技术

[0010] 金属、玻璃、与塑料都是许多商业与工业应用的常见制造材料。这些材料的表面都有种类繁多的饰面。这些表面的饰面可界定该材料的质地, 其范围从一种高抛光的表面到一种视觉上和 / 或触觉上的粗糙表面。此外, 前述材料没有粘性 (即非粘合性), 而且需要使用粘合剂将该材料的一个表面粘贴到另一种材料。

[0011] 许多机构因受到壁虎有能力以任何角度粘贴于大多数表面的的启示, 而尝试开发多种干式粘合物以模仿壁虎脚垫上似铲刀尖端的刚毛。壁虎能瞬间且重复地将它们纤丝状脚垫附着以及离开各类表面而不会留下残留物。制造该干式粘合物的各种典型方式在于设计并制作合成的壁虎刚毛。然而, 壁虎的刚毛具有复杂的分支结构。一只壁虎可能在其脚上含有两百万根刚毛。每一根刚毛可分支成数百根铲刀状的尖端。这些铲刀状尖端的直径大约是 200 纳米。据信壁虎脚垫的粘着力来自于壁虎脚垫上这些数百万根刚毛密切接触其攀爬表面的范德华力的累积效应。

[0012] 在另一主题上, 喷墨式打印机已成为家中以及小型办公室中普遍的不可或缺的工具。廉价的喷墨式打印机通常采用水基型墨水, 以在未被涂覆或经涂覆的纸张上打印。使用喷墨式打印机在经涂覆的纸张上所打印的图像的质量已超越了视觉阈值, 因而能和摄影用卤化银方法相比拟。

[0013] 然而, 还有许多有关于水基型墨水的问题和 / 或缺陷。第一种问题就是这些墨水为水溶性。因此, 利用这墨水所印刷的图像可能会不耐水。一小滴水会严重涂污该印刷图像上的信息, 该受污图像通常会是无法复原的损害, 和 / 或该图像上的信息会永久流失。

[0014] 与以喷墨式打印机所印刷的图像相关的另一项问题是关于档案的。由于所用墨水有低的耐光性, 以喷墨式打印机所印刷的图像会有有限的寿命。基于染料的墨水会在相当短的时间内褪色。此外, 各颜色都倾向于以不同的速率褪色, 造成该图像色彩平衡上的变化。

[0015] 现有技术中, 已通过使用溶剂基墨水来改善耐水性和 / 或耐光性。这些墨水并非

水溶性,因而这些墨水所产生的图像倾向于耐水而且耐光。然而,溶剂型墨水内的主要成分为挥发性有机化合物(VOC)。这些VOC会使这些墨水较不环保。

[0016] 一种较环保的技术方案就是将保护膜层压在印刷的图像上。层压膜可作为热活化型膜和/或压敏型无热膜使用。热活化型膜通常含有热活化型粘合剂,并利用加热辊压机不可逆地将膜粘合在基材上而施用。在这些热熔层压方法中,该层压膜的厚度会因传热限制而受限。其原因在于用来制作这些膜的聚合物通常为热绝缘体,而这些热绝缘体无法很好地导热。因此,由于只能使用足够薄的膜才能充分传热以熔化该粘性层,故该膜的厚度会受到限制。压敏型膜包含压敏型粘合剂(胶),并且以不会粘贴于该胶的背衬膜保护。当去除该背衬膜时,用冷辊压机,通过胶将膜不可逆地粘合在基材上来应用该压敏型粘性层。

[0017] 这些层压膜的一种缺点就是通常需要用复杂的层压设备来施加所需的热和/或压力,使该层压膜粘贴于该印刷图像上。此外,印刷图像与层压膜之间的结合通常为永久性,因此,一旦层压过程完成,该层压膜可能无法重新调整或移除。

[0018] 本说明书参照一些文件,其内容以全文引用方式并入本文。

[0019] 发明简述

[0020] 根据本发明而提供以下各项:

[0021] 1. 一种干式粘合物,包含:

[0022] a. 一种微米特征和纳米特征表面,以及

[0023] b. 一种柔软表面,具有大约60Shore A或更小的硬度,

[0024] 该微米特征和纳米特征表面以及该柔软表面在彼此接触时能形成干式粘合性结合。

[0025] 2. 根据项目1的该干式粘合物,其中该柔软表面具有大约55、50、45、40、35、30、25、20Shore A或更小的硬度。

[0026] 3. 根据项目1或2的该干式粘合物,其中该柔软表面是以柔软材料制成的物体的表面。

[0027] 4. 根据项目1或2的该干式粘合物,其中该柔软表面是单独的柔软材料层、或在支撑物上的柔软材料层。

[0028] 5. 根据项目1或2的该干式粘合物,其中该柔软表面由在支撑物上的柔软材料的点所组成。

[0029] 6. 根据项目4或5的该干式粘合物,其中该支撑物具有聚合物表面,例如,由PET制成的表面、纸质表面、金属表面。

[0030] 7. 根据项目5的该干式粘合物,其中该支撑物是该微米特征和纳米特征表面,而由此该干式粘合物是自粘合性的。

[0031] 8. 根据项目3到7任一项的该干式粘合物,其中该柔软材料是聚合物。

[0032] 9. 根据项目8的该干式粘合物,其中该聚合物是热塑性弹性体或交联弹性体。

[0033] 10. 根据项目9的该干式粘合物,其中该聚合物是硅弹性体、硅橡胶、苯乙烯-异戊二烯弹性体、苯乙烯-丁二烯弹性体、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯弹性体、苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯弹性体、乙烯-丁二烯-苯乙烯弹性体、硅氧烷聚合物、或聚异氰酸酯。

[0034] 11. 根据项目1至10任一项的该干式粘合物,其中该柔软表面和/或该微米特征

和纳米特征由常规粘合剂所背衬。

[0035] 12. 根据项目 1 至 11 任一项的该干式粘合物,其中该微米特征和纳米特征表面具有粗糙度平均值 (roughness average),其幅度 (Ra) 范围介于大约 $0.2\ \mu\text{m}$ 和大约 $3.0\ \mu\text{m}$ 之间、介于大约 $0.2\ \mu\text{m}$ 和大约 $1.5\ \mu\text{m}$ 之间、介于大约 $0.25\ \mu\text{m}$ 和大约 $1.5\ \mu\text{m}$ 之间、或介于大约 $0.2\ \mu\text{m}$ 和大约 $0.7\ \mu\text{m}$ 之间。

[0036] 13. 根据项目 1 至 12 任一项的该干式粘合物,其中该微米特征和纳米特征表面具有轮廓不规则度的平均间距 (mean spacing of profile irregularities) (RSm),其介于大约 $20\ \mu\text{m}$ 和大约 $2000\ \mu\text{m}$ 之间、介于大约 $20\ \mu\text{m}$ 和大约 $1500\ \mu\text{m}$ 之间、介于大约 $20\ \mu\text{m}$ 和大约 $1000\ \mu\text{m}$ 之间、或介于大约 $20\ \mu\text{m}$ 和大约 $500\ \mu\text{m}$ 之间。

[0037] 14. 根据项目 1 至 13 任一项的该干式粘合物,其中该微米特征和纳米特征表面是金属表面、玻璃表面、纸质表面、或聚合物表面,该金属表面、玻璃表面、纸质表面、和聚合物表面带有微米特征和纳米特征。

[0038] 15. 根据项目 1 至 13 任一项的该干式粘合物,其中该微米特征和纳米特征表面由在支撑物上的微米特征和纳米特征点所组成。

[0039] 16. 根据项目 15 的该干式粘合物,其中该支撑物具有金属表面、玻璃表面、纸质表面、聚合物表面。

[0040] 17. 根据项目 16 的该干式粘合物,其中该支撑物由铝制成。

[0041] 18. 根据项目 16 的该干式粘合物,其中该支撑物是喷墨式相纸。

[0042] 19. 根据项目 16 的该干式粘合物,其中该支撑物是聚邻苯二甲酸乙二醇酯片材或乙烯基片材,例如 PVC 片材。

[0043] 20. 根据项目 1 至 6 以及项目 8 至 13 任一项的该干式粘合物,其中该微米特征和纳米特征表面由支撑物上的微米特征和纳米特征点所组成,该支撑物为该柔软表面,由此干式粘合物是自粘合性的。

[0044] 21. 根据项目 1、2、5、6、8 至 13 以及项目 15 至 19 任一项的该干式粘合物,其中该微米特征和纳米特征表面由放置在支撑物上的微米特征和纳米特征点所组成,且其中该柔软表面由放置在该支撑物上其它地方的柔软材料的点所组成,使该干式粘合物由此是自粘合性的。

[0045] 22. 根据项目 21 的该干式粘合物,其中该支撑物为塑料表面,例如 PET 膜的表面、金属表面、或纸质表面,其中该纸质表面任选由塑料层所背衬。

[0046] 23. 一种微米特征和纳米特征表面,其用于柔软表面的干式粘着,其中该柔软表面具有大约 60Shore A 或更小的硬度,该微米特征和纳米特征表面在和该柔软表面接触时能形成干式粘合性结合。

[0047] 24. 根据项目 23 的该微米特征和纳米特征表面,其中该微米特征和纳米特征如项目 1 以及项目 11 至 19 任一项所定义,和 / 或该柔软表面如项目 1 至 6 以及项目 8 和 10 任一项所定义。

[0048] 25. 一种柔软表面,具有大约 60Shore A 或更小的硬度,用于微米特征和纳米特征表面的干式粘着,该柔软表面在与该微米特征和纳米特征表面接触时能形成干式粘合性结合。

[0049] 26. 根据项目 25 的该柔软表面,其中该微米特征和纳米特征如项目 1 以及项目 11

至 19 任一项所定义,和 / 或该柔软表面如项目 1 至 6 以及项目 8 和 10 任一项所定义。

[0050] 27. 根据项目 1 以及项目 11 至 19 任一项所述的微米特征和纳米特征表面作为基材的用途,其用于项目 1 至 6 以及项目 8 和 10 任一项所述的柔软表面的干式粘着。

[0051] 28. 根据项目 1 至 6 以及项目 8 和 10 任一项所述的柔软表面作为基材的用途,其用于根据项目 1 以及项目 11 至 19 任一项所述的微米特征和纳米特征表面的干式粘着。

[0052] 29. 一种干式自粘物,其包含:

[0053] a. 一种微米特征和纳米特征表面,以及

[0054] b. 一种柔软表面,其具有大约 60Shore A 或更小的硬度,

[0055] 该微米特征和纳米特征表面与该柔软表面在彼此接触时能形成干式粘合性结合,其中该微米特征和纳米特征表面以及该柔软表面各占据相同物理表面的一个或多个区域。

[0056] 30. 根据项目 29 的该干式自粘物,其中该微米特征和纳米特征表面以及该柔软表面各占据该相同物理表面的一个区域。

[0057] 31. 根据项目 29 的该干式自粘物,其中该微米特征和纳米特征表面以及该柔软表面各占据该相同物理表面的多个不连续区域。

[0058] 32. 根据项目 29 或 31 的该干式自粘物,其中这些区域的尺寸范围介于大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 5mm 之间。

[0059] 33. 根据项目 29 至 32 任一项的该干式自粘物,其包含放置在微米特征和纳米特征表面上的一个或多个柔软区域。

[0060] 34. 根据项目 33 的该干式自粘物,其中该微米特征和纳米特征表面是金属表面、纸质表面、或聚合物表面。

[0061] 35. 根据项目 33 的该干式自粘物,其中该金属表面是铝表面。

[0062] 36. 根据项目 33 的该干式自粘物,其中该纸质表面是喷墨式相纸。

[0063] 37. 根据项目 33 的该干式自粘物,其中该聚合物表面是聚邻苯二甲酸乙二醇酯或乙烯基表面,例如 PVC 表面。

[0064] 38. 根据项目 33 至 37 任一项的该干式自粘物,其包含分散在该微米特征和纳米特征表面上的多个不连续的柔软区域。

[0065] 39. 根据项目 38 的该干式自粘物,其中柔软区域所占据的总面积相对于柔软区域之间的空间内微米特征和纳米特征表面所占据的总面积的比例为 1:1.1 或以上。

[0066] 40. 根据项目 29 至 32 任一项的该干式自粘物,其包含放置在柔软表面上的一个或多个微米特征和纳米特征区域。

[0067] 41. 根据项目 40 的该干式自粘物,其包含在该柔软表面上间隔开的多个不连续的微米特征和纳米特征区域。

[0068] 42. 根据项目 41 的该干式自粘物,其中微米特征和纳米特征区域所占据的总面积相对于微米特征和纳米特征区域之间的空间内柔软表面所占据的总面积的比例为 1:1.1 或以上。

[0069] 43. 根据项目 29 至 32 任一项的该干式自粘物,其中一个或多个微米特征和纳米特征区域以及一个或多个柔软区域放置在支撑物的表面上。

[0070] 44. 根据项目 43 的该干式自粘物,其中该支撑物的表面是塑料表面,例如 PET 膜的表面、金属表面、或纸质表面,其中所述纸质表面任选由塑料层所背衬。

- [0071] 45. 根据项目 29 至 44 任一项的该干式自粘物,其由常规粘合剂所背衬。
- [0072] 46. 根据项目 29 至 45 的该干式自粘物,其中该柔软表面具有大约 55、50、45、40、35、30、25、20Shore A 或更小的硬度。
- [0073] 47. 根据项目 29 到 46 任一项的该干式自粘物,且中该柔软表面包含聚合物。
- [0074] 48. 根据项目 47 的该干式自粘物,其中包含在该柔软表面内的该聚合物是热塑性弹性体或交联弹性体。
- [0075] 49. 根据项目 48 的该干式自粘物,其中包含在该柔软表面内的该聚合物是硅弹性体、硅橡胶、苯乙烯-异戊二烯弹性体、苯乙烯-丁二烯弹性体、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯弹性体、苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯弹性体、乙烯-丁二烯-苯乙烯弹性体、硅氧烷聚合物、或聚异氰酸酯。
- [0076] 50. 根据项目 29 至 49 任一项的该干式自粘物,其中该微米特征和纳米特征表面具有粗糙度平均值,其幅度 (Ra) 范围介于大约 $0.2\mu\text{m}$ 和大约 $3.0\mu\text{m}$ 之间、介于大约 $0.2\mu\text{m}$ 和大约 $1.5\mu\text{m}$ 之间、介于大约 $0.25\mu\text{m}$ 和大约 $1.5\mu\text{m}$ 之间、或介于大约 $0.2\mu\text{m}$ 和大约 $0.7\mu\text{m}$ 之间。
- [0077] 51. 根据项目 29 至 50 任一项的该干式自粘物,其中该微米特征和纳米特征表面具有轮廓不规则度的平均间距 (RSm),其介于大约 $20\mu\text{m}$ 和大约 $2000\mu\text{m}$ 之间、介于大约 $20\mu\text{m}$ 和大约 $1500\mu\text{m}$ 之间、介于大约 $20\mu\text{m}$ 和大约 $1000\mu\text{m}$ 之间、或介于大约 $20\mu\text{m}$ 和大约 $500\mu\text{m}$ 之间。
- [0078] 52. 一种紧固件,其包含根据项目 1 至 22 任一项的该干式粘合物、根据项目 23 至 26 任一项的表面、或根据项目 27 至 51 任一项的干式自粘物。
- [0079] 53. 一种游戏或玩具,其含有根据项目 1 至 22 任一项的该干式粘合物、根据项目 23 至 26 任一项的表面、或根据项目 57 至 51 任一项的干式自粘物。
- [0080] 54. 一种展示广告的板,其背面具有如项目 1 至 26 任一项所定义的柔软表面,该板具有如项目 1 至 26 任一项所定义的微米特征和纳米特征表面,该柔软表面能在接触该微米特征和纳米特征表面时形成干式粘合性结合。
- [0081] 55. 根据项目 54 的该板,其中该微米特征和纳米特征表面是铝表面。
- [0082] 56. 根据项目 54 或 55 的该板,其中该广告包含塑料片材,在该片材前面上有图像和 / 或文字,在其背面上有柔软表面。
- [0083] 57. 一种用于安装展示装置的板,其中
- [0084] 该板与该展示装置各自具有根据项目 27 至 51 任一项的干式自粘表面,或该板含有如项目 1 至 26 任一项所定义的柔软表面以及根据项目 1 至 26 任一项的微米特征和纳米特征表面中的一个,而且该展示装置含有该柔软表面以及该微米特征和纳米特征表面的另一个。
- [0085] 58. 一种飞镖游戏,其包含印在根据项目 1 至 26 任一项的微米特征和纳米特征表面上的目标、以及包含一根或多根飞镖,这些飞镖具有以柔软材料制成的尖端,而且具有根据项目 1 至 26 任一项的柔软表面。
- [0086] 59. 一种射击游戏,其包含嵌在衣服片内的根据项目 1 至 26 任一项的微米特征和纳米特征表面、以及包含一个或多个抛射体,其中该抛射体具有根据项目 1 至 26 任一项的柔软表面。

[0087] 60. 一种层压膜,其用于层压微米特征和纳米特征表面,该层压膜具有柔软表面,该柔软表面具有大约 60ShoreA 或更小的硬度,该柔软表面在与该微米特征和纳米特征表面接触时形成干式粘合性结合。

[0088] 61. 根据项目 60 的该层压膜,其中该柔软表面是位于基础层上的柔软层的表面。

[0089] 62. 根据项目 60 的该层压膜,其中该柔软表面包括放置在基础层上的柔软材料的点。

[0090] 63. 根据项目 61 或 62 的该层压膜,其中该基础层是聚合物膜,例如 PET 膜。

[0091] 64. 根据项目 60 至 63 任一项的该层压膜,其中该柔软表面具有大约 55、50、45、40、35、30、25、20Shore A 或更小的硬度。

[0092] 65. 根据项目 60 到 64 任一项的该层压膜,其中该柔软表面包含聚合物。

[0093] 66. 根据项目 65 的该层压膜,其中包含在该柔软表面内的该聚合物是热塑性弹性体或交联弹性体。

[0094] 67. 根据项目 66 的该层压膜,其中包含在该柔软表面内的该聚合物是硅弹性体、硅橡胶、苯乙烯-异戊二烯弹性体、苯乙烯-丁二烯弹性体、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯弹性体、苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯弹性体、乙烯-丁二烯-苯乙烯弹性体、硅氧烷聚合物、或聚异氰酸酯。

[0095] 68. 根据项目 60 到 67 任一项的该层压膜,其中该微米特征和纳米特征表面是纸质表面。

[0096] 69. 根据项目 68 的该层压膜,其中该纸质表面是喷墨式相纸的表面。

[0097] 70. 一种制作微米特征和纳米特征表面的方法,该方法包括在该表面上形成微米特征和纳米特征。

[0098] 71. 根据项目 70 的该方法,其中通过机械起粒、化学起粒、电解起粒、等离子起粒,通过拉伸包含纳米添加剂或其组合的延展性材料或其结合,而产生微米特征。

[0099] 72. 根据项目 70 或 71 的该方法,其中通过电解阳极化、通过引入纳米孔状和 / 或纳米颗粒状材料、或通过相分离材料中选择性提取相而产生纳米特征。

[0100] 73. 根据项目 70 至 72 任一项的该方法,其进一步包括在该微米特征和纳米特征表面上产生官能团。

[0101] 附图简述

[0102] 附图中:

[0103] 图 1 是根据实施例 1 的微米特征和纳米特征铝表面的扫描电子显微照片 (SEM);

[0104] 图 2 是根据实施例 2 的微米特征和纳米特征铝表面的扫描电子显微照片 (SEM);

[0105] 图 3 是根据实施例 3 的微米特征和纳米特征铝表面的扫描电子显微照片 (SEM);

[0106] 图 4 是根据实施例 4 的微米特征和纳米特征铝表面的扫描电子显微照片 (SEM);

[0107] 图 5 是根据实施例 6 的微米特征和纳米特征聚对苯二甲酸乙二醇酯表面的扫描电子显微照片 (SEM);

[0108] 图 6 是根据本发明的一个或多个实施方案,在表面上产生微米特征和纳米特征的方法的流程图;

[0109] 图 7 是根据本发明一个或多个实施方案,在铝表面上产生微米特征和纳米特征的方法的流程图;

- [0110] 图 8(A 至 C) 显示根据本发明的各种实施方案的干式自粘物；
- [0111] 图 9 是根据本发明的实施方案的干式自粘物；
- [0112] 图 10 是根据本发明的另一项实施方案的干式自粘物；
- [0113] 图 11 是根据本发明的另一项实施方案的干式自粘物；
- [0114] 图 12 是根据本发明的另一项实施方案的干式自粘物；
- [0115] 图 13 显示根据本发明的一项实施方案的双层层压膜；
- [0116] 图 14 显示根据本发明的一项实施方案的四层层压膜；
- [0117] 图 15 是一张照片,其中显示根据本发明由柔软材料所制成的三个圆环状物体粘贴在具有微米特征和纳米特征表面的垂直握持的基材上；
- [0118] 图 16 是一张照片,其中显示以柔软材料所制成的四个圆环状物体粘着在与图 15 所示相同的基材上,但握持为面朝下；
- [0119] 图 17 是一张照片,其中显示根据本发明以柔软材料所制成的四个圆环状物体粘着在具有微米特征和纳米特征表面的其它基材上；
- [0120] 图 18 是一张照片,其中显示以柔软材料所制成的四个圆环状物体和一个线状物体粘着在与图 17 所示相同的基材上,但是握持为面朝下；
- [0121] 图 19 是一张照片,其中显示根据实施例 6 以柔软材料所制成的四个圆环状物体粘着在具有微米特征和纳米特征表面的另一个垂直握持的基材上；
- [0122] 图 20 是一张照片,其中显示可通过握持住这些圆环状物体中的一个而支撑带有四个圆环状物体的图 19 的基材；
- [0123] 图 21 是一张照片,其中显示一位发明者拉动而使该四个圆环状物体中的一个从图 19 与 20 的基材表面上移除；
- [0124] 图 22 是一张照片,其中显示根据本发明以柔软材料所制成的四个圆环状物体粘着在具有微米特征和纳米特征表面的另一个垂直握持的基材上；
- [0125] 图 23(A 至 F) 显示根据实施例 8 而使用干式自粘片材；
- [0126] 图 24(A 至 D) 显示根据实施例 9 而使用干式自粘片材；
- [0127] 图 25(A 至 E) 显示根据实施例 10 而使用干式自粘片材；
- [0128] 图 26(A 至 D) 显示根据本发明的一项实施方案而使用飞标靶板与飞镖；
- [0129] 图 27(A 至 C) 显示根据本发明的一项实施方案而使用飞标靶板与飞镖。
- [0130] 发明详述

[0131] 现在要参照这些附图所示的多种实施方案而详细说明本发明。以下说明中,提出许多具体细节用于完整了解本发明。然而很明显地,本领域技术人员可不必有部分或全部的这些具体细节就能实践本发明。在其它多个实例中,为了不使本发明不必要地晦涩冗长,没有详细说明已知的方法步骤和 / 或结构。

[0132] 根据本发明而提供一种干式粘合物,其包含微米特征和纳米特征表面(以下亦称为该“特征表面”)以及柔软表面,该柔软表面具有 60Shore A 或更小的硬度;该特征表面与该柔软表面在彼此接触时形成干式粘合性结合。

[0133] 在一个实施方案中,本发明涉及微米特征和纳米特征表面用于具有 60Shore A 或更小的硬度的柔软表面的干式粘着。这些特征表面能够在与柔软表面接触时形成干式粘合性结合。本发明还涉及生产这些特征表面的方法。本发明还涉及微米特征和纳米特征表面

作为基材用于干式粘着柔软表面的用途。

[0134] 在另一个实施方案中,本发明涉及基于本发明的干式粘合物的干式自粘物。在这些干式自粘物中,该特征表面与该柔软表面各自位于相同物理表面的一个或多个不同区域上。该干式自粘物因此而包含表面,该表面具有一个或多个微米特征和纳米特征区域(以下亦称为这些“特征区域”)以及一个或多个柔软区域,其中柔软区域具有 60Shore A 或更小的硬度。在该干式自粘物中,特征区域能在与柔软区域接触时形成干式粘合性结合。

[0135] 在又一个实施方案中,还提供基于本发明的干式粘合物的层压膜。该层压膜包含柔软表面,该柔软表面具有 60Shore A 或更小的硬度,该层压膜用于层压微米特征和纳米特征表面。该柔软表面能在与要层压的特征表面接触时形成干式粘合性结合。

[0136] 在其它实施方案中,本发明涉及以上各种的应用。

[0137] 值得注意的是:本文中的多项措辞,例如“微米特征和纳米特征表面”以及“柔软表面”不必然表示整个表面就是微米特征和纳米特征的或是柔软的。反而,如下示:该表面只有一个大区域、或数个小区域可以是微米特征和纳米特征的或柔软的。特别是对于干式自粘物以及该干式粘合物都是这样。微米特征和纳米特征表面用于干式粘着以及层压膜。本文中,除非另外说明,否则“微米特征和纳米特征表面”(或“特征表面”)以及“柔软表面”表示表面,该表面完全或只有部分为微米特征和纳米特征的、或为柔软的。

[0138] 还要值得注意的是:该微米特征和纳米特征表面以及该柔软表面可简单支撑在基材上,喷墨式相纸或改性带有微米特征或纳米特征的铝片材会是这种情况(参见以下的更多详情)、或它们是物体的表面,例如该柔软表面可以是以柔软材料所构成的物体的表面。

[0139] 本文中,“干式粘着”是指不使用常规粘合剂的粘着。不使用胶水、环氧树脂、或其它粘性材料。不受限于任何理论,认为由于微米特征和纳米特征以及该柔软表面之间的物理(例如,范德华力)和/或化学交互作用,而且该柔软表面由于是柔软的,会贴合该特征表面的型态而形成可逆的机械互锁,使柔软材料粘附在该微米特征和纳米特征表面。因此,当该柔软表面和该特征表面形成物理接触时,瞬间在它们之间形成粘合性结合。该结合为可逆的,而且表面可彼此分离。

[0140] 在实施方案中,该分离不会形成损坏和/或没有残留物。例如,当该特征表面是由不会产生任何颗粒的持久性材料所制成,而且当该柔软表面的撕裂强度够高时,就不会遗留下任何残留物。在这些实施方案中,该附着与分离过程为完全可逆且不会形成损害,因此可以重复许多次。

[0141] 在其它实施方案中,该分离并非完全不会形成损害和/或没有残留物。这是指该特征表面是喷墨式相纸,且带有一个或多个脆弱的涂层。在这些情况中,发明者们发现分离可能使一些脆弱的涂层剥落。当重复多次附着与分离时,该涂层就会受到损伤并使该粘着的强度下降。因此,该附着与分离过程并非完全可逆,而且多少会有损坏。然而,该附着与分离可重复进行,但次数不能太多。然而,这类实施方案可用于其中不需要能一次次附着和分离表面很多次的情况。这是指该柔软表面用作层压膜用于层压特征表面的情况。

[0142] 可使用例如麦克笔写下或画出文字与图像,或者它们可喷墨打印在微米特征和纳米特征表面、柔软表面、以及干式自粘表面的数个实施方案上。

[0143] 一般的规则是:柔软表面越厚,则干式粘着就越强。而且,柔软材料的 Shore A 越低,则该干式粘着就越强。

[0144] 柔软表面

[0145] 本文中，“柔软”表面或材料就是具有相对低模量的表面或材料，使该表面或材料发生变形或配合。在实施方案中，柔软材料或表面具有 60Shore-A 或更小的硬度，优选 55、50、45、40、35、30、或 25Shore-A 或更小。在这些或其它实施方案中，该柔软材料或表面具有 20、25、30、35、40、45、50、或 55Shore-A 或更大的硬度。

[0146] 在实施方案中，该柔软表面由有机和 / 或无机材料所制成。这些材料的非限定性实例包括聚合物，例如热塑性聚合物、热塑性弹性体、和交联弹性体。适用的聚合物包括但不限于天然聚异戊二烯、合成的聚异戊二烯、聚丁二烯、聚氯丁二烯、丁基橡胶、苯乙烯 - 丁二烯橡胶、丁腈橡胶、乙烯 - 丙烯橡胶、表氯醇橡胶、聚丙烯酸橡胶、硅橡胶、氟硅橡胶、含氟弹性体、全氟弹性体、聚醚嵌段酰胺、氯磺化聚乙烯、乙烯 - 醋酸乙烯酯、硅氧烷弹性体、聚氨酯弹性体、氨丙基封端的硅氧烷二甲基聚合物、苯乙烯 - 乙烯 / 丙烯 - 苯乙烯 (SEPS) 热塑性弹性体、苯乙烯 - 乙烯 / 丁烯 - 苯乙烯 (SEBS) 热塑性弹性体、苯乙烯 - 异戊二烯 - 苯乙烯 (SIS) 热塑性弹性体、苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯 (SBS) 热塑性弹性体、和 / 或顺丁烯二酸酐接枝的苯乙烯 - 乙烯 / 丁烯 - 苯乙烯热塑性弹性体。

[0147] 表 I 显示热塑性弹性体的非限定性实例，以及它们的一些物理特性。列出这些热塑性弹性体的硬度 (Shore A)、断裂伸长率 (%)、和 / 或拉伸强度 (psi)。可通过位在德州、休斯顿的 Kraton Polymers 购得 Kraton 的多种热塑性弹性体。本领域技术人员可经由网站 www.kraton.com 而取得这些聚合物的数据资料表，并且本文以参考纳入这些聚合物的数据资料表。

[0148] 表 I

[0149]

名称	硬度 (Shore A)	断裂伸长 率 (%)	拉伸强度 (psi)
KRATON®D SIS-基于苯乙烯和异戊二烯的苯乙烯嵌段共聚物			
KRATON®D1114P 聚合物 (基于苯乙烯和异戊二烯的透明的线性三嵌段共聚物, 聚苯乙烯含量为 19%)	42	1300	4600
KRATON®D1160B 聚合物 (基于苯乙烯和异戊二烯的透明的线性三嵌段共聚物, 结合的苯乙烯为 18.5 质量%)	48	1300	4640
KRATON®D1161B 聚合物 (基于苯乙烯和异戊二烯的透明的线性嵌段共聚物, 聚苯乙烯含量为 15%)	30	1300	4060
KRATON®D1163P 聚合物 (基于苯乙烯和异戊二烯的透明的线性三嵌段共聚物, 聚苯乙烯含量为 15%)	25	1400	1500
KRATON®D SBS-由苯乙烯和丁二烯嵌段所组成的嵌段共聚物			
KRATON®D4141K 聚合物 (31% 苯乙烯)	50	1300	2750
KRATON®D4150K 聚合物 (基于苯乙烯和丁二烯的线性三嵌段共聚物, 聚苯乙烯含量为 31%)	45	1400	2800
KRATON®D4158K 聚合物 (基于苯乙烯和丁二烯的油化星形共聚物, 聚苯乙烯含量为 31%)	41	1110	1330

[0150]

KRATON®G SEBS/SEPS-含苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯 (SEBS) 或苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯 (SEPS) 氢化中间嵌段的苯乙烯嵌段共聚物			
KRATON®G1645M 聚合物 (基于苯乙烯与乙烯/丁烯的线性三嵌段共聚物)	35	600	1500
KRATON®G1657M 聚合物 (基于苯乙烯与乙烯/丁烯的透明的线性三嵌段共聚物, 聚苯乙烯含量为 13%)	47	750	3400
KRATON®G1702H 聚合物 (基于苯乙烯与乙烯/丙烯的透明线性二嵌段共聚物, 聚苯乙烯含量为 28%)	41	< 100	300
KRATON®G4609H 聚合物 (石蜡油充的线性三嵌段共聚物, 基于苯乙烯与乙烯/丁烯, 聚苯乙烯含量为 33% 该聚合物的公称油含量为 45.5%w (90 份/100 份橡胶 (phr))	22	-	800
KRATON®FG-SEBS 聚合物, 有 1.0 至 1.7wt% 的顺丁烯二酸酐 (MA) 接枝在该橡胶的中间嵌段上			
KRATON®FG1924G 聚合物 (基于苯乙烯与乙烯/丁烯的透明的线性三嵌段共聚物, 聚苯乙烯含量为 13%)	49	750	3400

[0151] 表 II 显示交联弹性体的非限定性实例以及它们的一些物理特性。列出这些交联弹性体的硬度 (Shore A)、断裂伸长率 (%)、拉伸强度 (psi)、与撕裂强度 (kN/m)。可经由 Dow Corning 购得硅氧烷弹性体。本领域技术人员可通过网站 www.dowcorning.com 而取得这些聚合物的数据资料, 并且本文以参考纳入这些聚合物的数据资料表。

[0152] 表 II

[0153]

名称	硬度计 (Shore A)	伸长率 (%)	拉伸强度 (psi)	撕裂强度 (Kn/m)
Dow Corning®3631 (双组分、不含溶剂、热固化的 液态硅橡胶)	19	800	725	16
Dow Corning®D94-20P (双组分、比例 1:1、加成固化硅 氧烷弹性体)	21	900	765	N/A
Dow Corning®D94-30P (双组分、比例 1:1、加成固化硅 氧烷弹性体)	33	800	1000	16.1
Silastic®LC-20-2004 (20 硬度计、双组分、1 比 1 混 合、半透明、FDA21CFR177.2600 和 BfR、XV、成型与注射成型级 液态硅橡胶)	20	900	940	24
Silastic®LC-9426 (双组分液态硅橡胶)	20	790	609	23
Silastic®94-595 (40 硬度计、双组分、1 比 1 混 合、半透明液态硅橡胶)	42	610	1450	34
Silastic®94-599 (47 硬度计、双组分、1 比 1 混 合、半透明、成型级、液态硅橡 胶)	49	590	1595	32
Silastic®LC-9434 (双组分液态硅橡胶)	33	790	797	32
Silastic®LC-9436	29	720	855	28

[0154]

(双组分液态硅橡胶)				
Silastic®LC-9451 (双组分液态硅橡胶)	50	540	1102	30
Silastic®LC-9452 (双组分液态硅橡胶)	50	560	1015	34
Silastic®LC-9454 (双组分液态硅橡胶)	50	530	1044	29
Dow Corning Class VI Elastomers C6-530 (热固化的弹性体原材料)	30	831	1189	27.5
Dow Corning Class VI Elastomers C6-540 (热固化的弹性体原材料)	40	742	1293	41.9
Dow Corning®S40 (双组分铂催化的硅氧烷弹性体)	40	864	1250	31.2
Dow Corning®S50 (双组分铂催化的硅氧烷弹性体)	48	610	1275	42.5
Dow Corning®D94-45M (双组分、比例 1:1、加成固化硅氧烷弹性体)	45	600	1050	45

[0155] 另一柔软材料的实例是 QLE1031, 可由 Quantum Silicones, Virginia, USA 取得的热可固化硅氧烷弹性体。本领域技术人员可通过网站 www.quantumsilicones.com 而取得这些聚合物的数据资料表, 并且本文纳入这些聚合物的数据资料表作为参考。

[0156] 在实施方案中, 无机材料 (例如, 制作为挠性纳米薄膜的单晶硅) 用作柔软材料。事实上, 无机纳米薄膜可贴该特征表面的这些微米特征与纳米特征, 产生瞬间且可逆的干式粘着。

[0157] 柔软表面可以是以柔软材料所制成的物体的表面。该物体可以是膜或任何三维物体。在其它实施方案中, 该柔软表面是支撑在基材上的柔软层的表面, 例如塑料片材等。

[0158] 在这些与其它实施方案中, 该柔软表面足够薄而使得为挠性的。如此就能提供各类不同形态与形状。在一项具体实施方案中, 该柔软表面是以卷的形态提供。

[0159] 在这些与其它实施方案中, 该柔软表面设有传统的粘性背衬 (其可由剥离膜保护

直到被使用)用于将该柔软表面粘附至基材。

[0160] 微米特征和纳米特征表面

[0161] 本文中,“微米特征和纳米特征(的)”(或称为“特征(的)”)表面是带有微米特征和纳米特征的表面。如比较实施例1所示,发明者们注意到微米特征和纳米特征的存在产生强的干式粘合性结合。图1至5中可发现这些微米特征和纳米特征。特别是这些微米特征和纳米特征可以是具有不同的规则或不规则形状的微米孔与纳米孔。

[0162] 本文中,“纳米”(如纳米特征与纳米孔)指特征和孔的尺寸在介于大约1到大约100纳米(nm)的范围内,而“微米”(如微米特征与微米孔)指特征和孔的尺寸大于约0.1微米,至多大约5微米(μm)。

[0163] 该微米特征和纳米特征表面(或区域)的粗糙度可用Ra(以幅度表示的该粗糙度平均值)以及RSm(轮廓不规则度的平均间隔)来表示。如下所示,该微米特征和纳米特征表面的密度、微米特征、纳米特征、和表面官能化可如下所述加以控制与调整。

[0164] 在实施方案中,Ra在大约 $0.2\mu\text{m}$ 至大约 $3.0\mu\text{m}$ 之间变动。在更具体实施方案中,它会在介于大约 $0.2\mu\text{m}$ 与大约 $1.5\mu\text{m}$ 之间变动,优选在介于大约 $0.25\mu\text{m}$ 与大约 $1.0\mu\text{m}$ 之间变动、或介于大约 $0.2\mu\text{m}$ 与大约 $0.7\mu\text{m}$ 之间变动。在这些或其它实施方案中,RSm可能在大约20nm至大约2,000nm之间变动。在更特定的实施方案中,RSm可以在介于大约20nm与大约1500nm之间变动、或介于大约20nm与大约1,000nm之间变动、或介于大约20nm与大约500nm之间变动。

[0165] 在实施方案中,该特征表面是金属表面、玻璃表面、纸质表面、或聚合物表面。金属表面的非限定性实例包括铝、铜、与不锈钢表面,将其改性而带有微米特征和纳米特征。聚合物表面的非限定性实例包括聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚烯烃、聚胺、聚硅氧烷、聚酰亚胺、和聚氨酯表面,其各自任选包含无机或有机颗粒。在这些与其它实施方案中,这些颗粒用于将微米特征和/或纳米特征提供给该表面。在实施方案中,这些有机与无机颗粒为纳米颗粒和/或含有纳米孔的微米颗粒。在实施方案中,使用纳米孔状和/或纳米颗粒状材料,例如碳酸钙、沸石、火成二氧化硅、氧化锆、氧化钛、活性碳、多面体低聚硅倍半氧烷(POSS)、碳纳米管、石墨烯、氧化铝(例如Cab-O-Sperse PG008)和/或活性氧化铝。

[0166] 在实施方案中,该特征表面为纸基特征表面。并非所有类别的纸都具有微米特征和纳米特征表面。然而,许多可商购的纸张都具有该种表面。特别是许多用于用喷墨式打印机打印,特别是用于用这类打印机打印照片的纸张(以下称为“喷墨式相纸”)。在实施方案中,该特征表面是微孔喷墨纸或树脂涂覆的喷墨纸的表面。可以不同品牌购买到许多这样的喷墨纸。这些纸张具有微米特征和纳米特征,能使水性墨水更快干燥,而且该打印出的照片有更好的整体质量。这些纸张取决于它们的制造方法而带有一个或多个涂层,这些涂层包含或不含有有机或无机颗粒。这些涂层和/或颗粒提供微米特征和纳米特征。在实施方案中,这些喷墨纸包含火成二氧化硅和/或火成氧化铝,可由聚乙烯醇保持在一起。这些喷墨纸可由Epson™、Canon™、HP™、Kodak™、和/或Ilford™广泛取得。这些相纸可以有各种不同的饰面,例如光泽面、布面、网纹面、与亮面。适用喷墨式相纸的多个非限定性实例包括:

[0167] Epson™ Ultra Premium Photo Paper Glossy、

[0168] Epson™ Premium Resin Coated Glossy Photo Paper、

- [0169] Canon™ Matte Photo Paper、
- [0170] Canon™ Photo Paper Plus II Glossy、
- [0171] HP™ Advanced Photo Paper Glossy、
- [0172] Kodak™ Photo Paper Glossy、
- [0173] Kodak™ Photo Paper Matte、
- [0174] Ilford™ Galerie smooth Pearl Paper、以及
- [0175] Ilford™ Galerie smooth Gloss Paper。
- [0176] 在实施方案中,该表面为铝表面。该表面可制作成厚度降低至 6 μ m 而使它们为挠性。
- [0177] 在实施方案中,该表面为聚邻苯二甲酸乙二醇酯表面,包含一个或多个纳米孔状和 / 或纳米颗粒状材料。
- [0178] 在数个实施方案中,该微米特征与纳米特征表面够薄而有挠性。如此它能提供各类型态和形状。在特定实施方案中,该特征表面是以卷的型态提供。
- [0179] 在一个更特定的实施方案中,将微米特征和纳米特征表面粘附在该柔软表面,然后将两个表面都卷绕。因此,该干式粘合物本身作为卷提供。
- [0180] 在这些与其它实施方案中,该特征表面和 / 或该柔软表面可提供有传统的粘性背衬(其可被剥离膜保护直到使用)用于将它们粘着在基材上。这样使得可以将该柔软表面粘着于第一基材,而将该微米特征和纳米特征表面粘着于第二基材,并经由该干式粘合性特征表面 / 柔软表面的交互作用而将该第一基材可逆地粘着于该第二基材。
- [0181] 该微米特征和纳米特征表面使得该柔软表面瞬间干式粘着。由于该特征表面与该柔软表面本身并无粘性(即它们是非粘性的),因此这是预料不到的。
- [0182] 产生微米特征和纳米特征表面的方法
- [0183] 如上所述,该微米特征和纳米特征表面可以为商购产品,例如喷墨式相纸。该表面也可通过对一种材料的表面进行改性而在其上产生微米特征和纳米特征而制备。
- [0184] 因此,现在要说明制备微米特征和纳米特征表面的方法,图 6 显示根据本发明的一个实施方案,在一个表面上产生微米特征和纳米特征的方法的流程图。该流程图说明一个高水平的方法 100 用于产生具有微米特征和纳米特征的表面,例如金属、塑料和 / 或玻璃表面。在该方法中,步骤 102、104、110、112、与 114 是任选的。
- [0185] 如图 6 所示,方法 100 可起始于任选步骤 102,其中操作者根据需要选择要加工的材料。
- [0186] 在任选步骤 104 中,将所选材料进行处理而根据需要制备所选材料的表面。
- [0187] 考虑该种情况:其中,例如,所选材料为金属或玻璃。可将所选材料进行预处理而清洁,从而去除累积的表面污染物,例如微粒和 / 或油和脂。该清洁可包括用去离子水单次冲洗或包含许多子步骤。例如,该清洁可包括但不限于用去离子水进行一次或多次冲洗,用中性、酸性和 / 或碱性清洁剂溶液脱脂,用去离子水冲洗,以及干燥。本领域技术人员能领会预处理步骤 104 可取决于所选材料、以及所选材料表面的污染程度与性质而进行改性,并达到所希望的清洁程度。
- [0188] 考虑另一种情况,其中,例如,所选材料是颗粒型态的原料聚合物。该情况中,该原料聚合物在预处理步骤 104 中可以与其它有效浓度的添加剂配混以获得希望的终端用户

特性。由于添加剂,例如塑化剂、充填剂、着色剂、加工助剂、抗氧化剂、与阻燃剂已为本领域技术人员所完全知悉,并且他们理解可以根据终端应用而对添加剂进行选择,故为了简化讨论,这些添加剂并不做详细讨论。

[0189] 在一个实施方案中,在预处理步骤 104 中使用纳米孔状和 / 或纳米颗粒状材料作为添加剂,例如碳酸钙、沸石、火成二氧化硅、氧化锆、氧化钛、活性炭、多面体低聚硅倍半氧烷 (POSS)、碳纳米管、石墨烯、和 / 或活性氧化铝。这些纳米添加剂与前述原料聚合物配混以形成组合物而用于后续的处理步骤。

[0190] 如图 6 所示,步骤 106 在所选材料的表面上产生微米特征。能在表面上产生微米特征的处理的非限定性实例包括机械起粒、化学起粒、电解起粒、等离子体起粒、以及其组合。

[0191] 在实施方案中,通过机械磨耗(例如,刷擦和 / 或喷砂)而在所选材料的表面上进行机械起粒。可使用钢丝刷或大理石在所选材料的表面用砂和 / 或浮石进行起粒。该所得的起粒表面会相当粗糙。在其它实施方案中,通过在高压下喷注研磨材料料流而使所选材料的表面粗糙化。

[0192] 在实施方案中,通过将所选材料的表面暴露于苛性溶液(例如,氢氧化钠溶液)和 / 或酸性溶液(例如,盐酸溶液),经由化学蚀刻或研磨而在所选材料的表面进行化学起粒。例如,可通过将玻璃表面暴露于氟化钠乳膏而对玻璃进行化学起粒。

[0193] 在实施方案中,通过将所选材料的表面暴露于电解水溶液中的电流的作用而在所选材料(例如金属,如铝)的表面进行电解起粒。电解起粒得到的起粒表面会非常细致与均匀。

[0194] 在另一个实施方案中,可通过将所选材料的表面暴露于低温、真空的射频(RF)等离子体中而进行等离子体起粒。例如该等离子体室可抽真空至大约 10^{-3} 到大约 10^{-6} torr 且该 RF 等离子体被提供在大约 500kilo Hertz 到大约 10mega Hertz 的范围内的动力。

[0195] 或者,可利用其它方法在所选材料的表面产生微米特征。考虑的情况为其中例如所选材料是一种延展性材料,例如聚丙烯。在这些情况中,可在预处理步骤 104 中选择性添加纳米添加剂用于配混。根据本发明的实施方案,该聚丙烯膜然后会被单轴或双轴拉伸而在纳米添加剂周围引发空穴,从而产生微孔。

[0196] 从前述说明中能领会到可采用多种方法而在所选材料的表面选择性地产生微米特征。本领域技术人员理解可修改微米特征产生步骤 106 以获得所需的微米形态特征。

[0197] 图 6 的步骤 108 在步骤 102 的所选基材的表面上产生纳米特征。在一个非限定性实例中,通过电解阳极化、和 / 或将纳米孔状和 / 或纳米颗粒状材料加入该材料内而在所选材料的表面上产生纳米特征。

[0198] 在一个实施方案中,可在所选材料(例如金属)的表面上进行电解阳极化。考虑所选材料为铝的情况。阳极化是一种电化学方法,其中所选材料(铝)的表面暴露于酸性电解水溶液(例如稀释的硫酸)中的电流作用。硫酸阳极化所得到的表面会造成多孔的氧化铝层。理想化的多孔氧化铝层可由一种多胞室结构所表示,该多胞室结构在各胞室内具有中心孔。氧化铝膜的厚度、胞室尺寸、以及孔尺寸均取决于工艺条件,例如酸性电解水溶液的组成、温度、和 / 或电流密度。从电解阳极化所得到的氧化铝层会产生具有高密度纳米孔的表面。这些胞室的直径范围可介于大约 50 至大约 300nm 之间。这些孔的直径范围可介于大约 15 至大约 150nm 之间。该胞室密度范围可以是大约 10 至 100 个胞室 / μm^2 。

[0199] 考虑所选材料为玻璃的情况。例如,该玻璃可以是相分离的硼硅酸钠玻璃的萃取产物。在一个实施方案中,相分离的硼硅酸钠玻璃可以制成孔尺寸介于大约 1 至大约 500nm 的多孔状。

[0200] 或者,可利用其它方法在所选材料的表面上产生纳米特征。考虑其中例如所选材料是一种聚合物材料的情况,例如,聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚酰亚胺、或聚对苯二甲酸乙二醇酯膜。在一个实施方案中,纳米与微米颗粒添加剂可选择性加入预处理步骤 104 内用于配混。根据本发明的一种实施方案,该颗粒添加剂可以是火成硅石氧化物。火成硅石氧化物通常可具有的颗粒尺寸范围介于大约 5 至大约 2,000nm 之间,具有范围介于大约 50 至大约 600m²/g 的表面。

[0201] 从前述说明中可领会到可采用多种方法而在所选材料的表面上选择性产生纳米特征。本领域技术人员会理解可对纳米特征产生步骤 108 进行修改而达到该希望的纳米形态特征。

[0202] 图 6 的步骤 110 为任选,并能在所选基材的表面上产生官能团。在一个非限定性实例中,可通过采用不同的功能化学试剂而在所选材料的表面上官能化。这些官能团的非限定性实例包括(通过例如在阳极化后用 NaH₂PO₄ 和 NaF 溶液处理铝而获得的)氟磷酸盐。其它处理包括用聚乙烯基磷酸和 / 或乙烯基磷酸 - 甲基丙烯酸的处理、以及用含有硅酸钠的水溶液的处理。

[0203] 图 6 的后处理步骤 112 可以在方法 100 中任选进行,用于进行各项处理。在非限定性实例中,可清洁、冲洗、中和、上色、密封、和 / 或切割所选材料的表面以满足终端使用者的要求。

[0204] 如图 6 所示,方法 100 在步骤 114 终止。所选材料的经处理表面可以使用。

[0205] 由于铝的一些特性,包括轻巧性、比强度、加工特性、和表面处理性,使铝是一种有用的原材料。图 7 是根据本发明的一项或多项实施方案,在铝表面上产生微米特征和纳米特征的方法 200 的流程图。为了促进理解,图 7 要连同图 6 进行讨论,以说明图 7 中的步骤要如何应用到该铝表面。在该图中,步骤 202、204、212、214、与 216 是任选的。此外,可在方法 200 中进行步骤 206 与 208 的任一个或两个都进行。

[0206] 根据本发明的实施方案,可在速度例如为大约 10 米 / 分钟的连续生产线上进行铝的表面处理方法 200。根据本发明的另一项实施方案,表面处理方法 200 是一种间歇方法。

[0207] 如图 7 所示,方法 200 起始自任选步骤 202,其中操作者选择铝进行该方法。

[0208] 根据一个或多个实施方案,该步骤 202 的铝表面可在图 7 的任选步骤 204 中进行预处理。

[0209] 在预处理步骤 204 中,该铝表面可以进行例如清洁。图 7 的步骤 204 对应于图 6 的预处理步骤 104。在一个实施方案中,该铝表面可通过脱脂而清洁。脱脂可包括利用含有有效浓度的苛性溶液的碱性溶液来洗涤该铝表面,以移除油和脂。在一个非限定性实例中,该苛性溶液的有效浓度可以为约 3.85g/L 的氢氧化钠 (NaOH) 和 / 或约 0.95g/L 的葡萄糖酸钠。脱脂的工艺条件的非限定性实例是在约 70°C 下将铝表面在苛性溶液中洗涤约 3 分钟。在一个实施方案中,脱脂可进一步包括用有效的酸性溶液来中和该经脱脂的铝表面。在一个非限定性实例中,该酸性溶液的有效浓度可以为约 0.5g/L 的盐酸 (HCl)。该经中和的铝表面可用去离子水进一步清洗。本领域技术人员能领会步骤 204 可取决于所选材料以及该

铝表面上的这些污染物而进行更改以达到希望的清洁程度。

[0210] 根据一项实施方案,在方法 200 中采用机械起粒步骤 206 与电解起粒步骤 208 的其中一者或这两者而在铝表面上产生微米特征。图 7 的步骤 206 和步骤 208 对应于图 6 的步骤 106。

[0211] 在一个实施方案中,可通过机械起粒步骤 206 而在铝表面上产生微米特征。在一个非限定性实例中,可通过使用尼龙滚筒刷在水性悬浮物内的铝表面上进行机械起粒步骤 206,其中该水性悬浮物含有约 400 目浮石粉。然后用去离子水洗涤经机械起粒的铝表面。

[0212] 附加地或者替换地,可通过电解起粒步骤 208 在铝表面上产生微米特征。在一个非限定性实例中,可通过利用碳电极和不同的有效酸性电解溶液,在约 25°C 下以不同的有效交流电流密度来进行电解起粒步骤 208。在非限定性实例中,有效酸性电解溶液可包括以下至少一种:约 6.0g/L 的盐酸溶液、约 8.0g/L 的盐酸与约 16.0g/L 的醋酸溶液、和 / 或约 10g/L 的硝酸 (HNO₃) 溶液。在一个实施例中,该有效交流电流密度的范围可介于大约 160 ~ 大约 1250C/dm² 之间。

[0213] 在一个实施方案中,电解起粒步骤 208 进一步包括利用有效的碱性水溶液来中和该电解起粒表面。在一个非限定性实例中,该碱性水溶液的有效浓度可以为约 3.0g/L 的氢氧化钠。然后该经中和的铝表面可用去离子水清洗。本领域技术人员能领会该机械起粒步骤 206 与电解起粒步骤 208 中所用的条件可取决于终端使用者的应用需求而进行更改,以达到所希望程度的微米特征。同时,这些起粒作业的顺序可以反转。

[0214] 如图 7 所示,接下来的步骤为电解阳极化步骤 210,该步骤在铝表面上形成纳米特征。图 7 的步骤 210 对应于图 6 的步骤 108。通过电解阳极化在铝表面上产生纳米特征,这形成具有纳米级多孔结构的氧化铝层,并硬化该已起粒的铝表面。在一个非限定性实例中,可使用 316 不锈钢电极与不同的有效酸性电解溶液,在大约 20°C 用不同的有效直流电流密度来进行电解阳极化步骤 210。在实施方案中,有效酸性电解溶液可以为以下至少一种:约 140.0g/L 的硫酸 (H₂SO₄) 溶液和 / 或约 160g/L 的磷酸 (H₃PO₄) 溶液。在一个实例中,该有效直流电流密度的范围介于约 5.6 至 7A/dm² 之间。在一个实施方案中,图 7 的电解阳极化步骤 210 可进一步包括用去离子水冲洗已电解阳极化的铝表面。本领域技术人员能领会到用于该电解阳极化的条件可更改以达到希望的纳米形态特征。

[0215] 如图 7 所示,根据一项实施方案,可任选进行表面官能化步骤 212 以在铝表面上产生官能团。图 7 的步骤 212 对应图 6 的表面官能化产生步骤 110。

[0216] 在一个实施方案中,在表面官能化步骤 212 中进行铝表面的官能化,以强化分子间的交互作用并且改善对表面的粘着。在一个非限定性实例中,可通过将铝表面浸入温度大约 60°C 的含有多个表面官能化化学试剂的有效水溶液内而进行表面官能化。在非限定性实例中,含有官能化化学试剂的有效水溶液可包括以下至少一种:约 50.0g/L 的磷酸二氢钠 (NaH₂PO₄)、和 / 或约 0.80g/L 的氟化钠 (NaF) 溶液、和 / 或约 0.30g/L 的乙烯基磷酸与丙烯酸共聚物溶液。在一个实施方案中,表面官能化步骤 212 可进一步包括用去离子水清洗该经官能化的铝表面,和 / 或在 120°C 用热空气干燥该经官能化的铝表面。本领域技术人员能领会该任选的表面官能化步骤 212 可进行更改以达到希望的表面官能度。

[0217] 图 7 的任选后处理步骤 214 包括该铝基材的各项处理。在实施方案中,可清洁、冲洗、中和、上色、密封、和 / 或切割该表面以满足终端使用者的要求。

[0218] 在一个特定实施方案中,将该经处理铝的表面进行密封前通过将它浸入染料溶液中而进行上色,从而产生经上色表面。例如,该经处理的表面可用 pH 值约 4 至约 6 的浓度约 2.0g/L 至约 10g/L 的染料溶液在介于大约 140 和约 160° F 之间的温度下上色约 1 至约 30 分钟而染成红色。该染料可以是例如无金属的偶氮染料,例如 Orco Aluminum™ Red CW。

[0219] 本领域技术人员能领会该后处理步骤 214 可进行更改以达到希望的表面特性。

[0220] 如图 7 所示,方法 200 会终止于步骤 216。该经处理的铝表面可以准备使用。

[0221] 本领域技术人员能够领会具体而言图 7 的方法 200,一般而言,图 6 的方法 100 可以更改而获得许多材料的所需表面特性。

[0222] 如可从前述内容所领会,对所选材料进行处理以产生微米特征和纳米特征以及任选的表面官能度,形成微米特征和纳米特征表面而作为用于非粘性且干燥的柔软表面的干式粘合物。与目前尝试制备的干式粘合物相对照,有利地,以上这些处理方法可用在普通的原材料(例如铝)上,而允许出乎意料地粘着在一般可利用的弹性体上。因此,将经处理表面(由一般可得原材料制成)粘着于广泛可得的柔软材料能使本发明达到大量地施用。

[0223] 干式自粘物

[0224] 在上述干式粘合物的一个特定实施方案中,该特征表面与硬度为 60ShoreA 或更小的柔软表面各自位于相同物理表面的一个或多个不同区域上。在该情况中,微米特征和纳米特征区域能在与柔软区域接触时形成干式粘合性结合,因此干式粘合物为自粘合性的。

[0225] 因此,本发明还提供一种干式自粘物。该干式自粘物包含一个表面,该表面带有一个或多个微米特征和纳米特征区域、以及一个或多个柔软区域,这以下会称为干式自粘表面。只要将柔软区域物理接触于特征区域,就能使该干式自粘表面粘着其本身、或其它类似于其本身的表面。因此,带有这些区域的表面是一种干式自粘物,就此意义而言,它可经由干式粘合性结合(不使用任何常规粘合剂)而粘着其本身、和/或粘着其它类似其本身的自粘表面。

[0226] 特征区域以及柔软区域取决于该干式自粘物的预定用途而能够小至 1 μm 或大至数厘米。因此,在实施方案中,特征区域和/或柔软区域的尺寸例如为数百 μm 或数毫米。对于狭长的条带,这些区域可能会相当小而且具有例如小到 1 微米的直径。或者,对于大型结构的积木玩具,例如 Lego™ 积木,则这些区域的直径可能达到数厘米。

[0227] 当弯曲该干式自粘物时,该干式自粘物会粘着其本身,使柔软区域和微米特征和纳米特征区域形成物理接触。在该干式自粘物不能弯曲的实施方案中,将它切割,使微米特征和纳米特征区域的至少一部分以及柔软区域的一部分彼此分离。然后,这些切割部分面对面置放,使柔软区域和微米特征和纳米特征区域形成物理接触。

[0228] 在数个实施方案中,该干式自粘物够薄而具有挠性。如此就可以提供各类型态和形状。在一项具体实施方案中,该干式自粘表面是以卷的型态提供。

[0229] 在这些与其它实施方案中,该干式自粘物设有传统粘性背衬(其可由剥离膜保护直到使用)用于将该干式自粘物粘附至一个或多个基材。这样使得经由该干式自粘物与其本身的交互作用而使这些不同的基材可逆地彼此粘着。

[0230] 图 8(A 至 F) 显示根据本发明的不同实施方案的干式自粘物。在图 8A 所显示的一个实施方案中,该表面包含数个微米特征和纳米特征区域(画阴影线的正方形)以及数个

柔软区域（画点的正方形）。在图 8B 所示的另一个实施方案中，微米特征和纳米特征区域以及柔软区域彼此分开而非彼此邻接。在图 8C 中，微米特征和纳米特征区域的形状不同于柔软区域的形状。值得注意的是，微米特征和纳米特征区域以及柔软区域可以有规则的形状或不规则的形状。在图 8D 中，微米特征和纳米特征区域以及柔软区域成不规则排列。本领域技术人员会清楚理解微米特征和纳米特征区域以及柔软区域会随机或规则地分布在整个表面上。同时，微米特征和纳米特征区域的数目不同于柔软区域的数目。在图 8E 中，该干式自粘表面仅包含一个微米特征和纳米特征区域（画阴影线的矩形）以及一个柔软区域（画点的矩形）。该干式粘合表面可例如切割成图 8F 与 8G 所示，使得微米特征和纳米特征区域的至少一部分以及柔软区域的一部分彼此分开。

[0231] 图 9 显示该干式自粘物的一项实施方案。在该图中，柔软区域 304 铺展在微米特征和纳米特征表面 302 上（例如，铝片材的改性表面）。注意到可以将微米特征和纳米特征区域 304 铺展柔软表面 302 上。

[0232] 图 10 显示干式自粘物的另一个事实方案。在该图中，柔软区域 304 铺展在被塑料层 308 背衬的纸片材 306 的微米特征和纳米特征表面 302 上。

[0233] 图 11 显示该干式自粘物的另一个实施方案。该实施方案类似于图 10 所示实施方案，不同的是规则的（粘性的）粘合剂层 310 覆盖在塑料层 308 上并且剥离层 312 覆盖在粘合剂层 310 上。在使用中，本发明的该特定实施方案能通过剥离该剥离层 312、且使该粘合剂层 310 与表面接触而可以永久地粘着在表面上。然后，柔软区域 304 与微米特征和纳米特征表面 302 使其它表面粘着在柔软区域和 / 或微米特征和纳米特征区域。

[0234] 图 12 显示该干式自粘物的另一项实施方案。在该实施方案中，表面 316 带有柔软区域 304 与微米特征和纳米特征区域 314。该表面 316 可以是例如塑料片材或纸片。

[0235] 在其中特征区域和柔软区域为交替的，例如当它们以棋盘模式 (check-board pattern) 排列时，以及其中一个类型的区域相比较于另一类型的区域升高的实施方案（参见例如图 9）中，升高的区域的尺寸优选略小于它们之间的间隔，从而使得上升的区域更好配合到间隔中。这样能使两类区域之间的物理接触更好，并因此获得所需的干式粘着。说明这些干式自粘物的一种方式定义“区域比例”，其为上升的区域所占据的总面积与其它类型的区域所占据的总面积的比率。在实施方案中，该区域比例为 1:1.1 或以上。

[0236] 从上述说明中可明显发现：该干式自粘物的制备可通过将柔软材料印刷或涂覆在微米特征和纳米特征基材上从而形成柔软区域，或通过将微米特征和纳米特征材料印刷或涂覆在柔软基材上，从而形成微米特征和纳米特征区域。在另一项实施方案中，微米特征和纳米特征区域以及柔软区域可印刷或涂覆在基材上，例如塑料、纸、或金属片材。

[0237] 层压膜

[0238] 本发明还涉及特征为干式粘合物的层压膜。更具体而言，本发明涉及具有硬度为 60Shore A 或更小的柔软表面的层压膜用于层压微米特征和纳米特征表面。

[0239] 该层压膜的非粘性柔软表面在接触待层压的非粘性微米特征和纳米特征表面时形成干式粘合性结合。因此，当柔软表面和特征表面物理接触时，瞬间形成干式粘合性结合。由于该方法发生在室温，该特征表面能在室温下层压，这相比于一些其它层压膜是有利的。此外，该层压膜可有利地不加压力而使用；用手简单拂拭足以进行层压。因此，不需要使用层压设备。此外，与现有技术的热熔层压膜相反，本发明的层压膜的厚度不受到传热限

制所局限。最后,所有这些有助于使用便宜的原料用于以下讨论的层压膜的各层。

[0240] 如上述关于干式粘合物的说明,在许多实施方案中,该干式粘着是可逆的。在该情况中,具有柔软表面的层压膜可以非破坏性方式而从微米特征和纳米特征表面上分离。当柔软表面以及微米特征和纳米特征表面的撕裂强度都够高时,该分离方法就不会有残留物。因此,如果需要的话,从微米特征和纳米特征表面上移除的层压膜可重复施用到该相同的微米特征和纳米特征表面或其它微米特征和纳米特征表面。在实施方案中,该粘着为完全可逆,表示该层压膜可重复层压在一个或多个微米特征和纳米特征表面、和从一个或多个微米特征和纳米特征表面上层离。在实施方案中,该粘着为部分可逆,表示该层压膜只能层压在一个或多个微米特征和纳米特征表面上和从一个或多个微米特征和纳米特征表面上层离特定次数,或微米特征和纳米特征表面可以通过层压膜中的一个层压与层离特定次数。该可逆性(即使有限的可逆性)的优点是层压膜可以施用、去除、调整、和/或再利用。

[0241] 要层压的微米特征和纳米特征表面具有与上述微米特征和纳米特征表面相同的特性。为了简化讨论,在此不重复该材料的说明。然而,在实施方案中,该微米特征和纳米特征表面有利地是基于纸的,例如上述喷墨式相纸。本层压膜的一项优点就是能够用在可商购的普通喷墨式纸张上。

[0242] 在许多实施方案中,该特征表面带有要通过层压保存的信息或图像。

[0243] 该层压膜的柔软表面具有与以上所说明的柔软表面相同的特性。为了简化讨论,在此不重复该材料的说明。在一个实施方案中,该柔软表面由硬度小于 60Shore A 的弹性体和/或弹性体组合物(例如,以上表 I 和表 II 所述的那些)制成。

[0244] 在实施方案中,该层压膜含有多个层。本领域技术人员能根据该层压膜所希望的功能而选择膜中层的数量。在一项实施方案中,该层压膜包含基膜,在该基膜上放置柔软层。在实施方案中,该柔软层涂覆在基膜上或突出于该基膜。

[0245] 在实施方案中,该基膜可包括以下材料或由以下材料制成,例如 PET、PP、PE(聚乙烯)或任何透明塑料膜。在实施方案中,该基膜可包含聚合物或由聚合物制成,该聚合物主要包括但不限于聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯-聚间苯二甲酸乙二醇酯共聚物、聚酰胺、聚酰亚胺、三乙酰基纤维素、丙烯酸树脂、聚醚砜、聚氯乙烯、氯乙烯-偏二氯乙烯共聚物、聚苯乙烯、和/或聚苯乙烯共聚物。本领域技术人员可领会这些以及其它聚合物可单独用于该基膜、或作为共混物用于该基膜。例如,如果待层压表面具有可能需要展示的可见信息如印刷图像,则可使用透明的聚合物。或者,如果要保护的基材上的可见信息不需要展示,则可选择半透明和/或不透明聚合物。

[0246] 该基膜可进一步包含 UV 吸收剂。在一个实施方案中,该 UV 吸收剂在基膜挤出时引入基膜内。由于 UV 射线,该 UV 吸收剂会延缓这些印刷图像的褪色。UV 吸收剂的非限定性实例包括二苯甲酮、草酰二苯胺(oxanilide)、苯并三唑、羟基苯基三嗪、及其混合物。

[0247] 二苯甲酮的非限定性实例包括 2,4-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-n-(辛氧基)二苯甲酮、2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-5-硫代二苯甲酮、及其混合物。

[0248] 草酰二苯胺的多个非限定性实例包括 2,2',4,4'-四硝基草酰二苯胺和/或 N,N'-二苯基草酰胺、及其混合物。

[0249] 苯并三唑和羟基苯基三嗪的多个非限定性实例包括 2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1',3,3'-四甲基丁基)苯酮、2-叔丁基-6-(5-氯-2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基苯酮、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二-叔戊基酚、2-(3,5-二叔丁基-2-羟基苯基)-5-氯-2H-苯并三唑、2-[2H-苯并三唑-2-基]-4,6-双(1-甲基-1-苯基乙基)-酚、2-[3,5-二叔丁基-2-羟基苯基]-2H-苯并三唑、2,2'-亚甲基双[6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1',3,3'-四甲基丁基)苯酚]、2-(3-仲丁基-5'-叔-2-羟基苯基)-2H-苯并三唑、及其混合物。

[0250] 在一个实施方案中,该基膜包含一种或多种添加剂。这些可以,例如,改善印刷在待层压表面上的图像的耐光性。例如,可用受阻胺光稳定剂(HALS)清除热氧化方法期间产生的自由基。在另一项实例中,可使用抗氧化剂来终止在该热氧化方法期间可能发生的氧化反应。

[0251] 从先前说明中能领会出可直接和/或结合使用光稳定剂来防止这些光氧化效应和/或使这些光氧化效应最小化。本领域技术人员能够根据选择用于基础层的聚合物和/或待层压表面上的印刷图像而选择任何光稳定剂或其组合。

[0252] 在一个实施方案中,基膜和柔软层之间存在粘着促进层以促进这两种要素间的粘着。该粘着促进层也可提供反应位点,使基膜和柔软层形成粘合性结合。在一个实施方案中,该粘着促进层包含 UV 吸收剂,例如上述那些。

[0253] 在实施方案中,该粘着促进层包含以酸酐官能团改性的聚乙烯树脂。在一个非限定性实例中,可使用购自 Mitsui Chemicals (Tokyo, Japan) 的 Admer QF551E 作为该聚乙烯树脂。其它可商购的粘着促进树脂包括例如来自 E. I. du Pont 的 **Bynel®**、来自 Equistar 的 **Plexar®**、以及来自 the Dow Chemical Company 的 Amplify™。

[0254] 在实施方案中,该粘着促进层包括酸改性的聚丙烯树脂。该树脂的酸组分的非限定性实例为羧酸和/或不饱和羧酸的酸酐。在该酸改性的丙烯聚合物的实施方案中,该酸组分的范围可介于重量百分浓度约 0.05 到重量百分浓度约 0.45 之间。在一个实施方案中,该酸改性的丙烯树脂可以是丙烯- α 烯烃共聚物。在实施方案中,该酸改性的丙烯树脂可进一步包括乙烯-醋酸乙烯酯共聚物和/或其酸改性的衍生物、或乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物和/或其酸改性的衍生物。

[0255] 在进一步的实施方案中,柔软表面可由保护膜所覆盖,其保护层压膜直到它使用。在实施方案中,该保护膜是(有利地便宜的)聚合物材料,例如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、乙烯-醋酸乙烯酯、和/或无定型聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0256] 图 13 显示根据本发明实施方案的一个层压膜。该图中,该层压膜包含基膜 402 与柔软层 404。

[0257] 图 14 显示根据本发明实施方案的四层层压膜。该层压膜也包含基膜 402 与柔软层 404。该基膜 402 与柔软层 404 之间有粘着促进层 406。此外,该柔软层 404 由保护膜 408 所覆盖。

[0258] 任何已知技术均可使用于该层压膜的制作。制作该层压膜的方法的非限定性实例是通过共挤出或共拉伸而制备均匀厚度的层。也有多种涂覆方法可用于特定层。

[0259] 板、日常与工业用粘合物、游戏与玩具、以及各种其它应用

[0260] 如本领域技术人员所领会,上述干式粘合剂和其干式自粘物以及微米特征和纳米特征表面实施方案有各类型的应用。事实上,无限想象会带来这些商业与业上的无限应用。以下要讨论这些可能应用的非限定性实例。

[0261] 干式粘合物有很多的应用。应用的非限定性实例包括粘合物背衬的产品、可去除的粘合物、缝纫和手工艺、皮带与细条、草坪与园艺、节庆用挂系器具、替换按钮、尿布标签、文具与纸艺、记事板、相簿、临时性地毯防护、玩具、车用物品、电子产品、结构体、工业用粘合剂、服饰、鞋类、展示装置、包装、材料处理、军事、保健、农业、航天、体育、娱乐、表面防护、密封、护条等。

[0262] 该干式粘合物(包含该干式自粘物)可应用于当前的多种应用,其中这些应用通常会用到传统的粘合剂材料与紧固件(例如,各类胶以及魔术贴)。事实上,本发明可特别使用于需要单面紧固件的多种应用(即要粘着在一起的物体上不会产生孔洞或类似损坏)和/或期望能可逆地粘着的地方。

[0263] 尤其是针对各种实施方案的许多应用。

[0264] ●其中该干式自粘物设有传统的粘性背衬用于将该干式自粘物粘附在一个或多个基材上,并因而使这些不同的基材能彼此可逆地粘着;或

[0265] ●其中该微米特征和纳米特征表面以及该柔软表面设有传统的粘性背衬,使得将该柔软表面粘附在第一基材上、并将该微米特征和纳米特征表面粘附在第二基材上,并将该第一基材可逆地粘着在该第二基材上。

[0266] 例如,这些实施方案可用于替换3M™ Dual Lock™类型以及Velcro™(魔术贴(hook and loop))型式的紧固件、以及它们的许多应用中的安装灰泥。

[0267] 许多应用包括安装招牌或广告或定位板(例如,在墙上)、组装展示装置、组装物体的各类零件(工业制造、玩具等)、以及将装饰用组件安装/维持在适当位置。其它应用是将各类物体固定在家中、办公室、以及零重力条件引起所有物体漂浮而无法固定在适当位置的太空中的适当位置。

[0268] 本发明可应用于服饰与鞋类而取代多种魔术贴紧固件、提扣连接的紧固件(snap-on fastener)、按钮、以及甚至拉链。

[0269] 其它多种应用包括握持多种电缆以及用于尿布的封口。

[0270] 另一种应用是用在板中,例如广告告示板,像装在墙上、以及沿着马路的那些。在实施方案中,该告示板的表面是微米特征和纳米特征表面,例如,微米特征和纳米特征的铝。一种片材具有广告或其它图像印刷在它的正面,同时其背面带有柔软材料层从而形成柔软表面。在实施方案中,该片材是塑料片材。例如,该片材可以是乙烯基片材,例如PVC片材、PET片材、或由其它聚合物所制成的片材。在实施方案中,该柔软材料层的厚度介于5至50 μm 之间。广告或图像可使用溶剂或UV基墨水进行喷墨印刷。在实施方案中,如果这些墨水是颜料而且耐水,则不必用罩面层来保护图像。在其它实施方案中,则提供该保护性罩面层。在应用上,将片材通过干式粘着而粘贴在该板上,因而并不需要钉子、胶水或螺丝。该片材必要时可从该板上撕掉(例如,为了实现对齐目的或更换广告)。

[0271] 另一用途是将展示装置(广告等)安装在玻璃上。在一个实施方案中,通过传统方式(例如,一种透明的(优选不可见的)普通粘合剂)而将柔软层粘贴在该玻璃的一面。然后,该展示装置(例如,印刷的广告)的微米特征和纳米特征表面与柔软层接触而有效地

将该展示装置安装在玻璃上。在实施方案中,该柔软层是透明的,而且该微米特征和纳米特征表面带有通过玻璃展示的图像。有利地,该展示装置为双面且带有图像用于在其两面都展示(当然,本发明包括具有微米特征和纳米特征表面的展示装置的至少一面)。在该情况中,尽管该展示装置不可见地固定在玻璃上,但两个图像均可看见。该展示装置可轻易移除并由另外展示装置替换。这对于商业环境会是有用的。这还可以是一种儿童用玩具,其中展示装置为事先制作的字母或各类图像。在该情况中,该展示装置也可以是一种画在具有微米特征和纳米特征表面的基材(例如,喷墨式相纸)上的儿童图画。

[0272] 该干式粘合物的另一种应用为告示板或类似物体。在一个实施方案中,提供了具有微米特征和纳米特征表面的板。具有柔软表面的各种物体可以可逆地展示于板上。具有柔软表面的物体可为三维物体。它们也可以是背衬有柔软表面的纸或塑料片材。这些纸和塑料片材都是可书写的和/或带有笔迹和/或图像。在一个实施方案中,这些塑料片材是可书写的且用后可抹除的,例如用涂改笔。

[0273] 在一个类似的实施方案中,提供了具有柔软表面的板且具有微米特征和纳米特征表面的物体可以在其上可逆展示。具有微米特征和纳米特征表面的物体可为三维物体。它们也可以是各种材料的片材。它们可以是任何上述具有微米特征和纳米特征表面的纸片。它们也可以是具有微米特征和纳米特征表面的塑料或金属片材,例如以上讨论的那些。它们可以是可书写的和/或带有笔迹和/或图像,或它们可以是正面上有可以书写和/或带有笔迹和/或图像的基材(背面为微米特征和纳米特征表面,其会粘着至该板的柔软表面)。

[0274] 在其它实施方案中,板和物体均具有干式自粘表面。这些物体可以是三维物体或它们可以是各种材料的片材。这些可以是可书写的和/或带有笔迹和/或图像,或它们可以是正面上有可以书写和/或带有笔迹和/或图像的基材(背面为该干式自粘表面,会粘着至板的干式自粘表面)。

[0275] 这些板可用于各种环境。它们可用于展示广告、讯息、餐厅菜单、或各类其它纪录(例如家中、或工作场所、例如办公室)等。在实施方案中,这些物体类似于便利贴。

[0276] 在实施方案中,该板可以是整面墙、间隔墙或板,在其上可展示各类物体(艺术品、广告、海报,例如会议所用的海报)。

[0277] 上述板与物体可分别提供,或作为一套一起提供。因此,本发明包括它们一起或它们分开的情况。

[0278] 在其它应用中,该干式粘合物可应用在电路板中。在制造电路板时,通常使用各类粘合剂;这些可以是例如环氧树脂以及胶带。该干式粘合物可取代这些材料。

[0279] 本发明的一个实施方案中,提供了一种游戏或玩具,其包含上述干式粘合物,包括其干式自粘物实施方案。该游戏或玩具可用于成人、青少年、和/或儿童。

[0280] 在实施方案中,该游戏或玩具是一种飞镖游戏,其中微米特征和纳米特征表面带有标靶的图像,且其中柔软表面是飞镖尖端的表面,而该尖端由柔软材料制成。

[0281] 该游戏可以与进行传统飞镖游戏相同的方式进行。此外,这些飞镖可替换为任何适当形式的抛射体,例如球或其它物体。这些飞镖可用手掷出,或它们可由玩具枪射出,例如,儿童用的枪或更有功效的枪枝,例如用于训练用漆弹。因此,在实施方案中,本发明的游戏或玩具是一种训练或改善徒手射击能力和/或开枪射击能力的游戏。

[0282] 在更多其它实施方案中,该游戏或玩具是一种射击游戏,其中纳米和微米特征表面嵌入一片衣服内,而且其中该柔软表面是一种抛射物的表面。

[0283] 在该游戏中,该抛射物可能是飞镖、球、或任何其它适当的抛射物。该抛射物可以从玩具枪射出,例如儿童用枪或更有功效的枪枝,例如用于训练用漆弹。在实施方案中,该衣服为训练用运动衫、裤子、头罩、护目镜、整套衣服等。例如,该衣服可以是整套衣服,例如在训练漆弹时穿着的整套衣服。该游戏可类似于Hasbro™销售的游戏,其商标为Nerf Dart Tag™。

[0284] 在游戏或玩具的其它实施方案中,该微米特征和纳米特征表面带有图像,该图像在其某个位置缺少一部分,而柔软表面在基材的背面,该基材带有该缺少部分的图像,该游戏包括将该缺少部分正确放置于所述位置。在实施方案中,微米特征和纳米特征表面上的图像缺少许多部分,而且该柔软表面位于许多基材的背面上,各基材带有这些缺少部分之一。在一个实施方案中,带有缺少一个或多个部分的图像的表面的和带有所缺少部分的图像的基材背面的表面都是干式自粘表面。在这些实施方案中,微米特征和纳米特征表面以及在其背面具有柔软表面的基材均可被干式自粘表面所替代。类似的玩具可表现为智力玩具或艺术作品的形式。

[0285] 该游戏或玩具可以是非常小的小朋友的游戏,用于学习物体的不同部分。它可以是智力玩具。它也可以是“给驴子安上尾巴”类型的游戏,其中玩游戏者尝试在不看图像的情况下将图像上的缺少的部件正确放置在纳米与微米特征表面上。

[0286] 在其它实施方案中,该游戏或玩具是积木组件,其中有些部件具有微米特征和纳米特征表面,而一些其它部件具有柔软表面,且这两种类型的部件均用于搭建一个物体,例如汽车或建筑物模型。在实施方案中,该积木组的一些或所有部件并排带有这两个类型的表面和/或在其各个面上带有这两个类型的表面。在这些实施方案中,微米特征和纳米特征表面以及柔软表面可由干式自粘表面所替代。

[0287] 在另一个实施例中,该游戏或玩具是艺术或手工艺组件,其中有些部件具有微米特征和纳米特征表面,而一些其它部件具有柔软表面,且这两种类型的部件均用于搭建艺术或手工艺品。在实施方案中,该艺术或手工艺组件的一些或所有部件并排带有这两个类型的表面和/或在其各个面上带有这两个类型的表面。在这些实施方案中,微米特征和纳米特征表面以及柔软表面可由干式自粘表面所替代。

[0288] 在其它实施方案中,该游戏或玩具是一块板(或更常见是一种游戏表面、或甚至一本书或相簿)并伴随有要放置在该板上的卡片或物体,该板在其正面带有纳米特征和微米特征表面以及柔软表面中的一种,而且这些卡片或物体在其背面带有该纳米与微米特征表面以及该柔软表面中的另一种。在这些实施方案中,该微米特征和纳米特征表面以及该柔软表面均可由干式自粘表面所替代。

[0289] 该板可以便于携带并在例如桌子或地板上使用。该板也可以固定在墙上。在所有的情况中,该板可带有各种图像与笔迹。

[0290] 在实施方案中,该板被书或“有粘胶标签”的相簿所替代,当讲述一则故事或收集它们时,这些卡片和/或物体可贴在该书或该“有粘胶标签”的相簿上或从该本书或该“有粘胶标签”的相簿上取下。

[0291] 这些卡片,例如可以带有文字或字母。在该情况中,该板/书可带有线用于放置这

些文字和字母。该玩具因而可用于教导儿童阅读。可使用具有数字与数学运算符的该种玩具来教导数学。

[0292] 该卡片可以为衣服和时尚饰品的各种片的形式。在该情况中,该板可带有在化妆游戏中要装扮的人物的图像。

[0293] 这些卡片也可以是智力游戏玩具块,且该板可接收这些智力游戏块。当不玩游戏时这使得可以将智力游戏玩具放在一边而不会丢失智力游戏玩具块,并且不必将智力游戏玩具块放在盒内。这也可以使得能将智力游戏玩具挂在墙上。

[0294] 代替卡片或者与卡片联合,也可以在板上使用物体。例如,可将有孩子名字的卡片放置在板上,并可以将汽车、星星等形状的物体放置在孩子名字的旁边,例如用于奖励孩子的好行为或成功完成某个任务如学习任务。或者,该板可带有一份儿童作息表,而且一种儿童小雕像(或其它可呈现该名儿童的卡片或物体)可根据这天的时间而在板上移动。在另一项实施方案中,该板是具有会粘着在板上的伴随物体(例如棋子)的游戏板(例如,棋盘)。这使得当板没有桌子支撑(例如在汽车中,在候车室中等)时仍可以在板上玩游戏。

[0295] 在其它实施方案中,该游戏是一组交通工具,用于用小塑像(人或其它物体)进行游戏。例如,用于用汽车进行游戏的车库、具有消防人员和设备的消防车、具有建筑材料与人物雕像的一栋建筑物,以动物与人物雕像进行游戏的一座农场等。该组游戏以及这些小雕像的各部分可具有纳米特征和微米特征表面和/或柔软表面,能实现它们的干式粘着。例如,该吊车的工作端可具有纳米特征和微米特征表面,在上面可粘着具有柔软表面的模拟建筑材料或整个由柔软材料制成的模拟建筑材料。在另一个实施例中,通过纳米特征和微米特征表面以及柔软表面之间的干式粘着而将一个动作人物放在一台玩具车中。在这些实施方案中,该微米特征和纳米特征表面以及该柔软表面可由干式自粘表面所替代。

[0296] 本领域技术人员能清楚领会本发明在许多用于玩具与游戏的情况下可替代胶水、磁铁、和/或 Velcro™。

[0297] 也能清楚领会在许多上述情况下,纳米特征和微米特征表面以及柔软表面可交换位置而不影响该游戏或玩具的进行。本领域技术人员还能清楚领会在许多情况下,即使没有明确说出,该纳米特征和微米特征表面以及该柔软表面均可由干式自粘表面所替代。本申请要包括这些变化情形。

[0298] 本文中,“大约”有其一般意义。例如,它可表示由该术语量化的数值的多 5% 或少 5%。

[0299] 本文中,“包含”是一种开放式的术语,表示“含有但不限于”。

[0300] 本发明的其它多种目的、优点、与特性在阅读以下具体实施方案的非限制性说明后会变得更加清楚,这些具体实施方案仅以实施例的方式给出,参考附图。

[0301] 具体实施方案的说明

[0302] 本发明可通过以下非限定性实施例而进一步详细说明。

[0303] 实施例 1 至实施例 5- 微米特征和纳米特征表面

[0304] 这些厚度约 0.30mm 的铝片表面根据如上所述的方法 200 使用各种条件进行处理。这些不同方法条件显示如以下表 III 中。

[0305] 表 III

[0306]

处理步骤	条件	实施例				
		1	2	3	4	5
脱脂	NaOH 与葡萄糖酸钠	有	有	有	有	有
机械起粒	尼龙刷与浮石粉	无	无	有	无	有
电解起粒 (C/dm ²)	HCl (6.00 g/L)	1,000				
	HCl (8.00 g/L) & CH ₃ COOH (16.0 g/L)		1,250	270		276
	HNO ₃ (10 g/L)				160	
阳极化处理 (A/dm ²)	H ₂ SO ₄ (140 g/L)	5.60	5.60		5.60	5.60
	H ₃ PO ₄ (160 g/L)			7.00		
官能化	NaH ₂ PO ₄ (50.0 g/L) & NaF (0.80 g/L)	有	有			有
	乙烯基磷酸与丙烯酸共聚物(0.30 g/L)			有		
氧化物重量(g/m ²)			2.70	1.80	2.70	2.20
R _a (μm)		0.65	0.52	0.27	0.42	0.60
RS _m (nm)		24	26	220	44	200

[0307] 在实施例 1 中, 铝片的表面通过脱脂进行预处理、通过在 6.0g/L HCl 溶液中用 1,000C/dm² 的交流电流密度进行电解起粒而微米特征化、通过在 140g/L H₂SO₄ 溶液中用 5.60A/dm² 直流电流密度进行电解阳极化而进行纳米特征化、以及用 50.0g/L NaH₂PO₄ 与 0.80g/L NaF 溶液进行官能化。图 1 显示该经处理的铝基材的扫描电子显微照片 (SEM), 其中可以看见选择性产生在该铝表面上的微米特征和纳米特征。对于此表面, Ra 为 0.65 μm 且 RSm 为 24nm。

[0308] 在实施例 2 中, 铝片的表面通过脱脂进行预处理、通过在 8.0g/L HCl 和 16.0g/L CH₃COOH 溶液中用 1,250C/dm² 的交流电流密度进行电解起粒而微米特征化、通过在 140g/L H₂SO₄ 溶液中用 5.60A/dm² 直流电流密度进行电解阳极化而进行纳米特征化、以及用 50.0g/L NaH₂PO₄ 与 0.80g/L NaF 溶液进行官能化。图 2 显示该经处理的铝基材的扫描电子显微照片 (SEM), 其中可以看见选择性产生的微米特征和纳米特征。对于此表面, Ra 为 0.52 μm 且 RSm 为 26nm。氧化物的重量为 2.70g/m²。

[0309] 在实施例 3 中, 铝片的表面通过脱脂进行预处理、通过机械起粒和在 8.0g/L HCl

和 16.0g/L CH_3COOH 溶液中用 $270\text{C}/\text{dm}^2$ 的交流电流密度进行电解起粒而微米特征化、通过在 160g/L H_2SO_4 溶液中用 $7.0\text{A}/\text{dm}^2$ 直流电流密度进行电解阳极化而进行纳米特征化、以及用 0.30g/L 乙烯基磷酸和丙烯酸共聚物溶液进行官能化。图 3 显示该经处理的基材的扫描电子显微照片 (SEM), 其中可以看见选择性产生的微米特征和纳米特征。对于此基材, R_a 为 $0.27\ \mu\text{m}$ 且 R_{Sm} 为 220nm。氧化物的重量为 $1.80\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0310] 在实施例 4 中, 铝片的表面通过脱脂进行预处理、通过在 10.0g/L HNO_3 溶液中用 $160\text{C}/\text{dm}^2$ 的交流电流密度进行电解起粒而微米特征化、通过在 140g/L H_2SO_4 溶液中用 $5.60\text{A}/\text{dm}^2$ 直流电流密度进行电解阳极化而进行纳米特征化。图 4 显示该经处理的基材的扫描电子显微照片 (SEM), 其中可以看见选择性产生的微米特征和纳米特征。对于此基材, R_a 为 $0.42\ \mu\text{m}$ 且 R_{Sm} 为 44nm。氧化物的重量为 $2.70\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0311] 在实施例 5 中, 铝片的表面通过脱脂进行预处理、通过机械起粒和在 8.0g/L HCl 和 16.0g/L CH_3COOH 溶液中用 $276\text{C}/\text{dm}^2$ 的交流电流密度进行电解起粒而微米特征化、通过在 140g/L H_2SO_4 溶液中用 $5.6\text{A}/\text{dm}^2$ 直流电流密度进行电解阳极化而进行纳米特征化、以及用 50.0g/L NaH_2PO_4 与 0.80g/L NaF 溶液进行官能化。对于此经处理基材, R_a 为 $0.60\ \mu\text{m}$ 且 R_{Sm} 为 200nm。氧化物的重量为 $2.20\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0312] 实施例 6- 微米特征和纳米特征表面

[0313] 一种厚度为 $30\ \mu\text{m}$ 且含有 30% 的沸石 A (平均颗粒大小为 $1.0\ \mu\text{m}$) 和 5% 的碳酸钙 (平均颗粒大小为 $2.0\ \mu\text{m}$) 的双轴取向的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜在 260°C 从双螺杆挤出机挤出。然后, 将其在 130°C 拉伸为 3:1 的比例。然后将该拉伸膜在 40°C 的 2M 盐酸溶液中浸 24 小时以部分溶解碳酸钙, 这在表面上产生微米孔。然后, 将经处理的膜用水洗涤, 并在 110°C 在热空气烘箱中干燥。然后将其浸入含有 5% 硅胶颗粒 (Ludox HS40 和 Ludox SK, 可从 Dupont, USA 购得) 的水性聚合物溶液中, 然后在 120°C 的热空气烘箱内干燥。这在表面上产生纳米孔。对于该表面, R_a 为约 $0.50\ \mu\text{m}$ 且 R_{Sm} 为 400nm。图 5 显示经处理的 PET 膜的一张扫描电子显微照片。

[0314] 有关实施例 1 至实施例 6 的观察

[0315] 测试本发明的经处理表面, 包括实施例 1 至实施例 6 的那些。使用以柔软材料 (**KRATON®D1161B** 聚合物) 所制成的圆环状物体和线状物体。这些物体是非粘性的; 它们不会粘在使用者的手上。经处理的表面也是非粘性的; 使用者能轻易摩擦它们而不会感到任何粘性。

[0316] 当放置在经处理表面或扔到经处理表面上时, 柔软物体就会粘着在它们上面。该粘着足够强以使得移动该经处理表面 (将它们翻面, 上下颠倒放置或使它们面朝下等) 时物体不会掉下来。必须拉扯这些物体才能使它们从经处理的表面上掉下来。在一些情况中, 必须施加明显的作用力, 使该柔软物体与经处理表面分开。

[0317] 在许多情况中, 当与经处理表面分离时, 柔软物体不在经处理表面上留下任何残留物。在一些情况中, 在经处理表面上可看见有非常轻微的印痕。

[0318] 图 15 是一张照片, 其显示三个柔软的圆环状物体粘着在垂直握持的具有本发明表面的铝基材上。该表面的 R_a 为 $0.51\ \mu\text{m}$, R_{Sm} 为 65nm, 并且已经用氟磷酸盐 (phosphate fluoride (PF)) 官能化。图 16 是一张照片, 其显示四个由柔软材料制成的圆环状物体粘着在与图 15 相同的基材上。这次该基材保持为面朝下。可以看见这些物体没有掉落。

[0319] 图 17 是一张照片,其显示四个由柔软材料制成的圆环状物体粘着在具有本发明表面的另一个铝基材上。图 18 是一张照片,其显示以柔软材料制成的相同的四个圆环状物体以及一个线状物体粘着在与图 17 相同的基材上。这次该基材保持为面朝下。可以看见这些物体没有掉落。

[0320] 图 19 是一张照片,其显示四个由柔软材料制成的圆环状物体粘着在垂直握持的具有本发明表面的基材上。该基材为以上实施例 6 所述的引入沸石的 PET 基材。图 20 是一张照片,其显示具有四个圆环状物体的图 19 的基材可以通过仅握持一个圆环状物体来支撑。即使摇晃时,该表面仍保持粘着在握持物体上。图 21 是一张照片,其显示一位发明者拉着一件物体使其从图 19 和 20 的基材上移除。必需拉这些物体;否则这些物体会保持粘着在该表面上。

[0321] 图 22 是一张照片,其显示四个由柔软材料制成的圆环状物体粘着在另一个垂直握持的具有本发明表面的基材上。这是一种铝表面,其中 $R_a=0.50\ \mu\text{m}$, $R_{Sm}=26\text{nm}$, 经氟磷酸盐处理,并且具有 $2.4\ \mu\text{m}$ 的氧化铝层。

[0322] 制作了一些在多种具有本发明表面的基材上进行测试的录像 (#12052011018、12052011019、12052011020、12052011021、12052011022、与 12052011023)。

[0323] 比较实施例 1

[0324] 发现柔软物体完全不粘着在实施例 1 至实施例 6 的经处理表面的(未经处理的)背面。

[0325] 这些柔软物体不粘着在仅含有微米孔的铝表面上,该铝表面通过起粒以及喷砂技术制备。类似地,柔软物体不粘着在只包含纳米孔的铝表面,该铝表面通过阳极化制备。

[0326] 实施例 7- 自粘合性

[0327] 根据以上所述提供经阳极化的铝片材(尺寸 $20\text{cm}\times 30\text{cm}$;厚度 0.15mm),其包含微米特征和纳米特征($R_a=0.25\ \mu\text{m}$; $R_{Sm}=26\text{nm}$)。将该片材在室温下浸入含有 5g/L 三乙氧基硅烷以及痕量盐酸的乙醇溶液中。然后,将该片材在 80°C 的热空气烘箱中干燥 3 分钟。将可热固化的硅氧烷弹性体组合物(QLE1031;可从 Quantum Silicones, Virginia, USA 购得)丝网印刷在该经处理的铝片上以形成直径约 2.0mm 的圆点图案。圆点之间的间隔约为 4.0mm 。然后该片材在热空气烘箱内在 150°C 固化 20 分钟以产生表面没有粘性的硅氧烷柔软圆点,其厚度约为 $30\ \mu\text{m}$,可坚固地粘着在多孔铝片上。这些硅氧烷柔软圆点的硬度可以测出并发现约为 25Shore-A。

[0328] 第二铝片材以类似方式制备。

[0329] 将第一与第二铝片面对面压印。它们彼此坚固地粘贴而且可以在不损坏它们的条件下撕离,即不会使这些硅氧烷柔软圆点层离。

[0330] 实施例 8- 自粘合性

[0331] 使用阳极化的铝片(同实施例 7 的铝片)。将该铝片的一半保持原样,但另一半用乙烯-丁二烯-苯乙烯弹性体(硬度 27Shore-A,可从 Mylan Group, Travin, Vietnam 购得)的甲苯溶液进行丝网印刷,以形成圆点图案。使用 110 目筛网来产生大约 790 微米的圆点,各圆点的间距大约是 870 微米。然后使用 80°C 的热风干燥。

[0332] 将因此产生的干式自粘铝片的两半切开并且面对面置放。这两半彼此非常好地粘着。接着,将它们撕开而不使柔软点层离。该粘着/撕开过程重复数次,具有良好粘合且撕

离容易。

[0333] 图 23(A 至 F) 显示从录像 (MVI_9987) 中所截取的静态图像。它们显示干式粘合性铝片测试中的各个步骤。该干式粘合性铝片如图 23A 所示。它是非粘性的;例如该实验者可轻易地在其上摩擦手指。该片材的顶端部分是非孔状的,但底端部分则为多孔状,即没有涂覆弹性体。如图 23B 所示将这两半切开。将其中一半的一部分折叠以产生图 23C 所示的临时钩子 (make-shift hook)。如图 23D 所示将这两半面对面放置。粘着非常好使得重 Aldrich 目录册能够被具有临时钩子的那一半支撑,同时仅握持另外一半 (见图 23E)。最后,如图 23F 所示,该两半可容易地撕开。该过程可重复数次,同样成功。

[0334] 实施例 9- 自粘合性

[0335] 通过将可热固化的硅氧烷弹性体组合物 (QLE1031, 可从 Quantum Silicones, Virginia, USA 购得) 丝网印刷到喷墨式相纸 (可由 Epson 购得的 Ultra Premium Photo Paper Glossy) 上而制备具有包含多孔区域和柔软区域的表面的干式自粘片材, 形成直径约 2.0mm 的圆点图案。这些圆点之间的间隔大约为 4.0mm。然后该片材在热空气烘箱中在 150°C 固化 20 分钟, 以产生表面无粘性的硅氧烷柔软点, 其厚度约为 30 μm , 坚固地粘着在该多孔纸片上。这些硅氧烷柔软点的硬度测量为约 25Shore-A。

[0336] 以相同方式制备第二纸片材。将该第一与第二干式粘合性片材面对面压印。它们彼此坚固地粘着而且可以撕离而不使硅氧烷柔软点层离。

[0337] 图 24(A 至 D) 显示来自录像 (MVI_9982) 的静态图像。它们显示干式粘合性片材测试的多个步骤。该干式粘合性片材是非粘性的且实验者可轻易地在其上摩擦手指 (图 24A)。如图 24B 所示, 该片材环绕握持一本重的 Aldrich 目录册的笔和绳进行折叠, 并且部分折叠在其本身上。粘着非常好使得重的 Aldrich 目录册能够被折叠的片材支撑而实验者仅握持该经折叠片材的一侧 (见图 24C)。最后, 该片材可轻易地展开 (见图 24D)。将该过程重复数次, 均有同样的良好成果。

[0338] 实施例 10- 自粘合性

[0339] 通过将含有乙烯-丁二烯-苯乙烯弹性体 (硬度 27Shore-A; 可由 Mylan Group, Travin, Vietnam 购得) 的甲苯溶液丝网印刷到喷墨式相纸 (可由 Epson 购得的 Ultra Premium Photo Paper Glossy) 上制备具有包含多孔区域和柔软区域的表面的干式自粘片材, 形成圆点图案。使用 110 目筛网来产生大约 790 微米的点, 各点的间距大约是 870 微米。然后使用 80°C 的热风干燥片材。

[0340] 第二干式自粘片材以相同方式制备。该第一与第二干式粘合性片材面对面压印。它们彼此坚固地粘着而且可以撕离而不使硅氧烷柔软点层离。

[0341] 图 25(A 至 E) 显示来自录像 (MVI_9984) 的静态图像。它们显示干式粘合性片材测试的多个步骤。该干式粘合性片材 (图 25A) 是非粘性的且实验者可轻易地在其上摩擦手指。如图 25B 和 C 所示, 该片材环绕握持一本重的 Aldrich 目录册的笔和绳进行折叠, 并且部分折叠在其本身上。粘着非常好使得重的 Aldrich 目录册能够被折叠的片材支撑而实验者仅握持该经折叠片材的一侧 (见图 25D)。最后, 该片材可轻易地展开 (见图 25E)。将该过程重复数次, 均有同样的良好成果。

[0342] 实施例 11- 自粘合性

[0343] 用含有 35% 聚乙烯醇 (Celvol523, 可由 Air Products, USA 购得)、60% 氧化铝颗粒

(Cab-0-Sperse PG008, 可由 Cabot, USA 购得) 以及 5% 硼酸的水性组合物将聚砜膜片 (孔的尺寸是 $0.45 \mu\text{m}$, 厚度是 $200 \mu\text{m}$; 可由 SigmaAldrich, Ontario, Canada 购得) 丝网印刷以形成正方形点的图案。然后, 将片材在 80°C 下用热空气干燥。然后, 将含有乙烯-丁二烯-苯乙烯弹性体 (硬度 27Shore-A; 可由 Mylan Group, Travin, Vietnam 购得) 的甲苯溶液丝网印刷以在之前经印刷的聚砜膜的表面上形成圆点图案, 该圆点不与正方形点重叠。使用 110 目筛网来产生大约 790 微米的点, 各点的间距大约是 870 微米。然后使用 80°C 的热风干燥片材。这些多孔的正方形点与无粘性柔软圆点良好粘着在聚砜膜片上。

[0344] 第二聚砜膜片以相同方式制备。当这两个经印刷片材面对面置放时, 它们彼此良好粘着。它们能轻易地剥离而不使这些正方形点和这些圆点层离。

[0345] 实施例 12-14- 层压膜

[0346] 表 IV 显示用于实施例 12-14 的原材料。

[0347]

Elasto-100A	低分子量和高分子量氨基丙基封端的硅氧烷二甲基聚合物的混合物, 可由 Mylan Group, Travin, Vietnam 购得。MW 为 10,000g/mol
Elasto-100B	二异氰酸酯与多异氰酸酯化合物的混合物, 可由 Mylan Group, Travin, Vietnam 购得。
Sabic BC112	聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂, 可由 Saudi Basic Industries Corporation, Kingdom of Saudi Arabia 购得。
Tinuvin 360	紫外光吸收剂, 可由 BASF, Germany 购得。
Admer QF551E	用酸酐官能团改性的聚乙烯树脂, 可由 Mitsui Chemicals, Tokyo, Japan 购得。
PET-360	一种双层的塑料膜, 包含 $50\mu\text{m}$ 的聚对苯二甲酸乙二醇酯层 (97% Sabic BC112 以及 3% Tinuvin 360) 与 $20\mu\text{m}$ 的酸酐官能化的聚乙烯 (Admer QF551) 层, 其在来自 Mylan Optoelectronics, Travin, Vietnam 的 Reifenhauser 热成型生产线上共挤出
Kraton D1161	苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物, 可由 Kraton Polymers, Houston, TX 77032 购得, 商标名称 Kraton D1161。

[0349] 实施例 12

[0350] 通过以 100 米/分钟的速度使用绕线棒涂覆站在涂覆生产线 (Model

Combi-Horizontal,可由Nordmeccanica SPA,Piacenza, Italy取得)上将Elasto-100A(80重量%)和Elasto-100B(20重量%)的混合物涂覆在PET-360基材上而制备聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)层压膜。将经涂覆膜在120℃使用热空气固化,得到良好透明的带有20 μm的无粘性弹性体层的PET基层压膜。该柔软层的硬度测量为32Shore A。当该PET层压膜在室温下层压到经印刷的Epson™ Ultra Premium Photo Paper Glossy片材上时,所得的PET层压膜粘着非常良好。

[0351] 实施例 13

[0352] 以Elasto-100A(65重量%)和Elasto-100B(35重量%)之间的不同比例与实施例1类似地生产聚对苯二甲酸乙二醇酯层压膜,以得到良好透明的带有20 μm的无粘性弹性体层的PET基层压膜。该柔软层的硬度测量为43Shore A。当该PET层压膜在室温下层压到经印刷的Epson™ Ultra Premium Photo Paper Glossy片材上时,所得的PET层压膜粘着非常良好。

[0353] 实施例 14

[0354] 通过使用挤出层压生产线(Lamicor,可由Reifenhauser Troisdorf, Germany取得)在175℃下将KratonD1161共聚物挤出到PET-360基材上而生产聚对苯二甲酸乙二醇酯层压膜。这样得到良好透明的带有20 μm的无粘性弹性体层的PET基层压膜。该柔软层的硬度测量为37Shore A。当该PET层压膜在室温下层压到经印刷的Epson™ Ultra Premium Photo Paper Glossy片材上时,所得的PET层压膜粘着非常良好。

[0355] 实施例 15- 飞镖靶板与飞镖

[0356] 通过在铝片材上产生微米特征和纳米特征而生产飞标靶板,然后将目标印在该片材上。通过将由柔软材料(Kraton D1163)制成的盖帽放置在泡沫棒的末端而制备飞镖。

[0357] 图26显示从录像(DSCN4637)所截取的静态图像。图27显示从其它类似录像(DSCN4639)所截取的静态图像。

[0358] 这些图显示使用上述飞镖靶板以及相关的飞镖。在图26A中,一个人正握着该飞镖靶板,其背面可见。图26B中显示该飞镖靶板的正面。图26C中,已经掷出一根飞镖,并且现在粘在该飞镖靶板上。图26D显示粘在该飞镖靶板上的一根飞镖的特写。该飞镖可轻易地从该飞镖靶板上取下。

[0359] 在图27A中,有四(4)根飞镖在掷出后粘着在该飞镖靶板上;该飞镖靶板由一个支撑物握持。在图27B中,一个人容易地取下这四根飞镖。图27C是一根飞镖的一个特写视图,显示在泡沫棒末端上的柔软盖帽。

[0360] 尽管以上通过各特定实施方案说明本发明,但本发明可以修改而不脱离根据附带权利要求所定义的本发明的精神与本质。

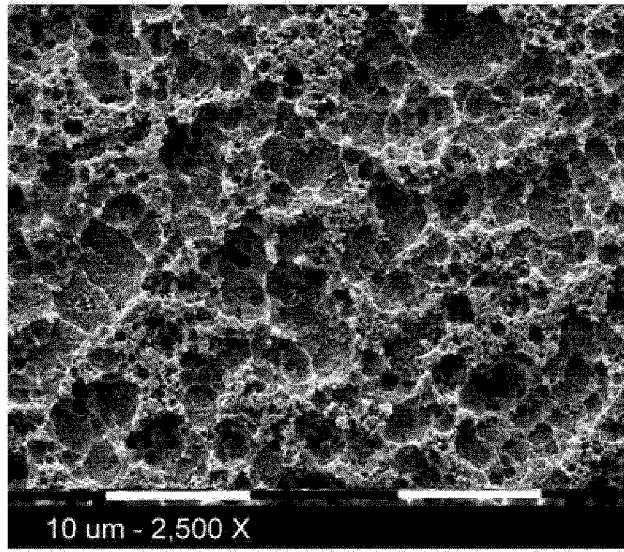


图 1

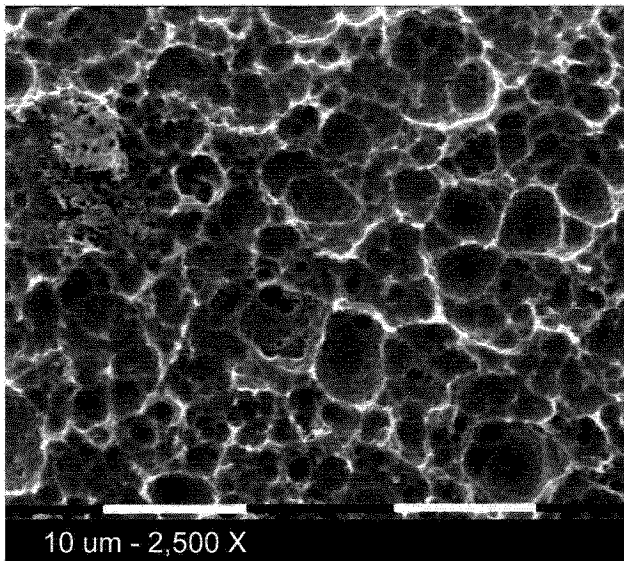


图 2

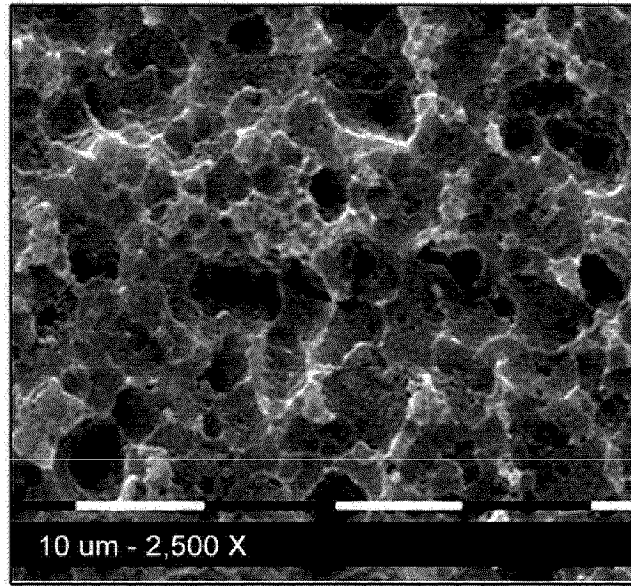


图 3

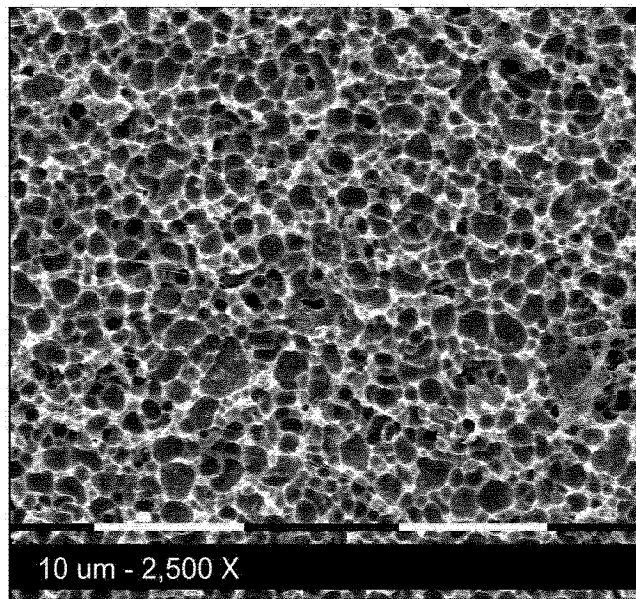


图 4

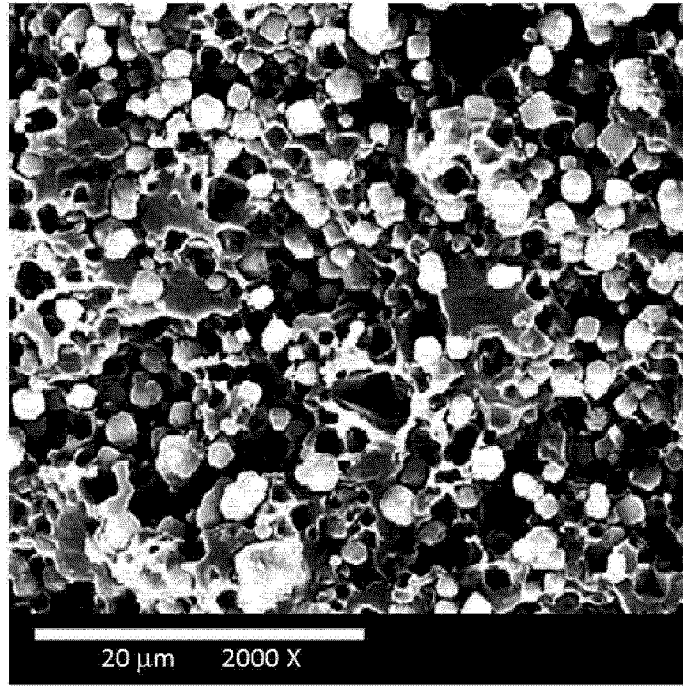


图 5

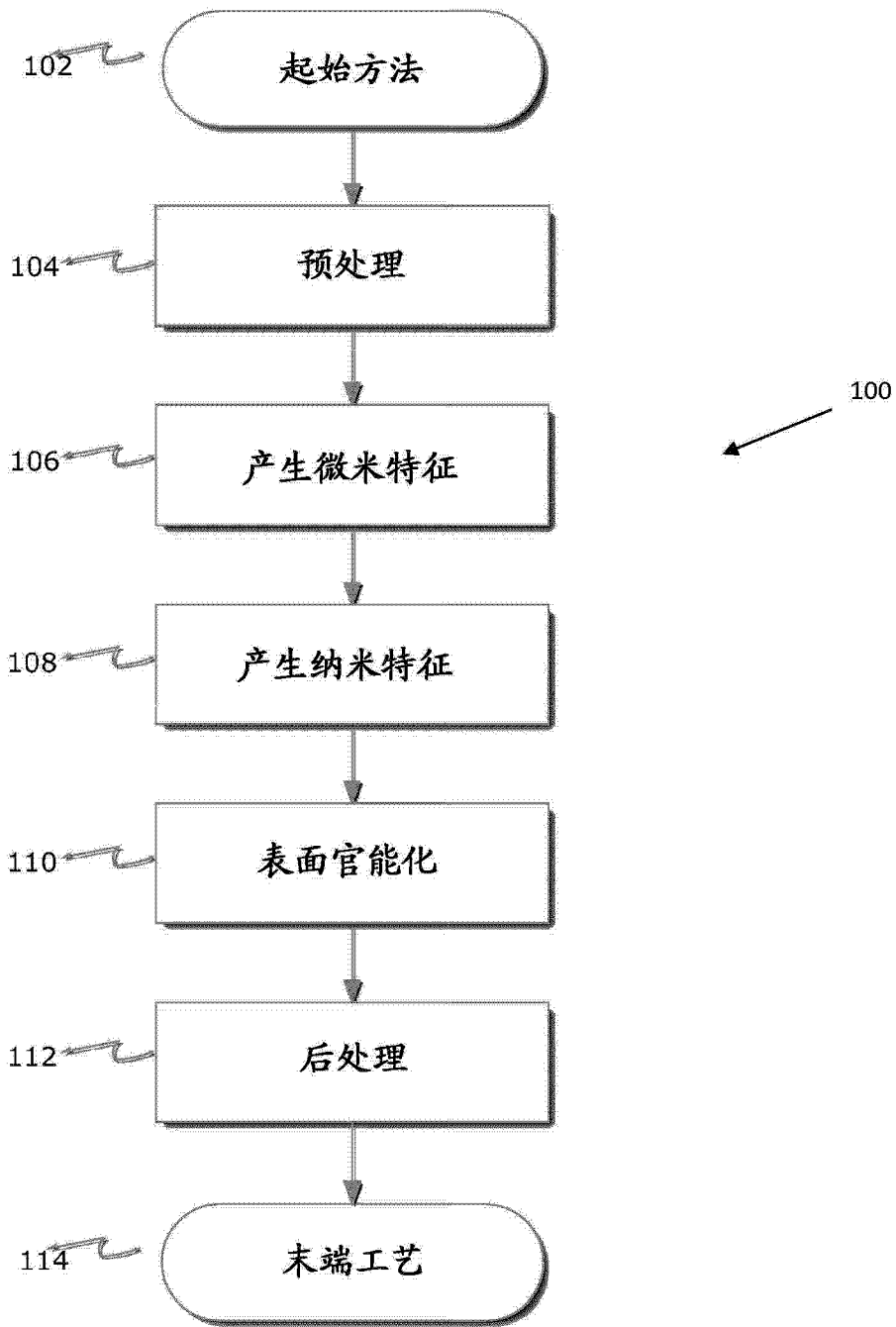


图 6

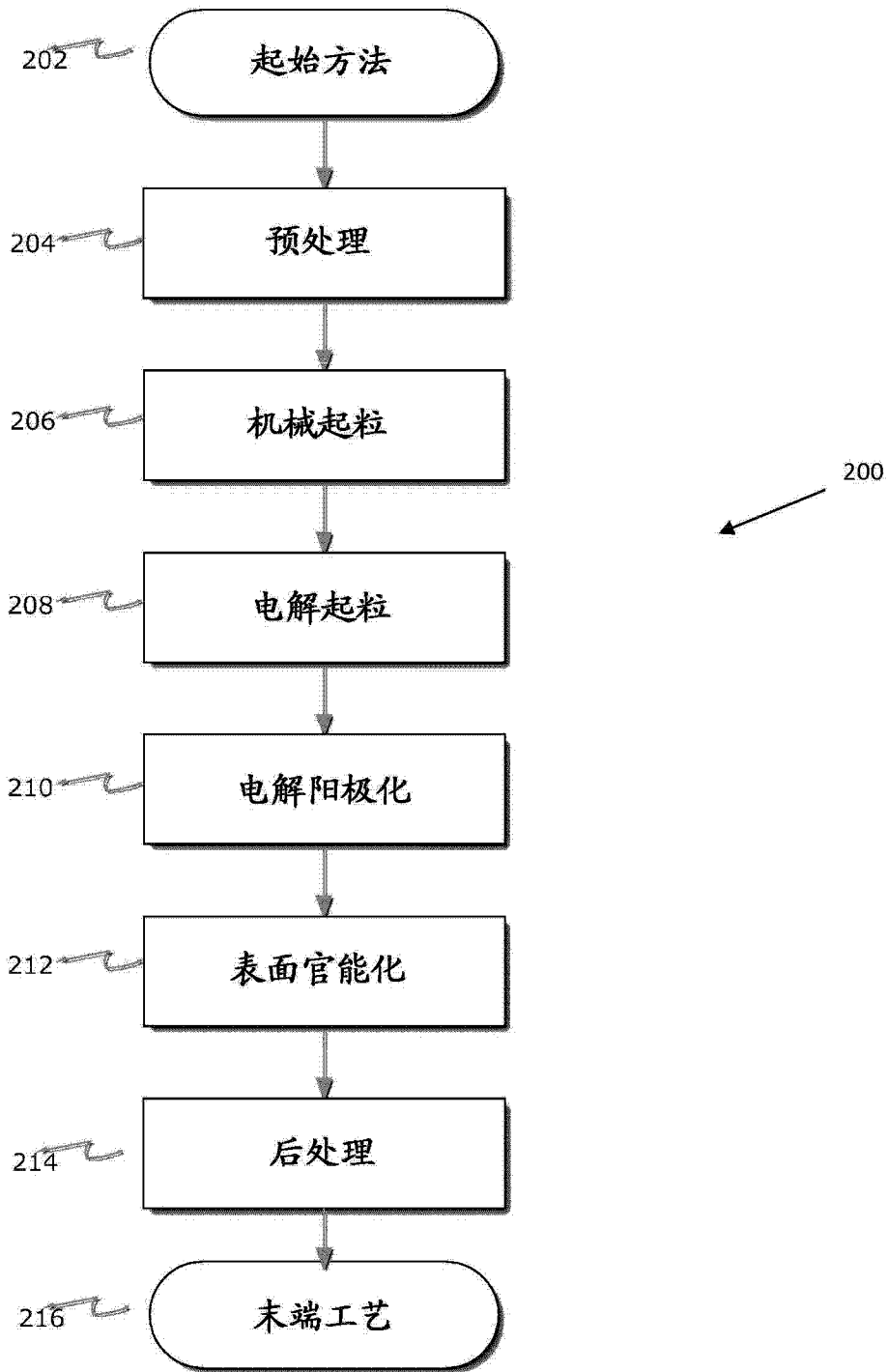


图 7

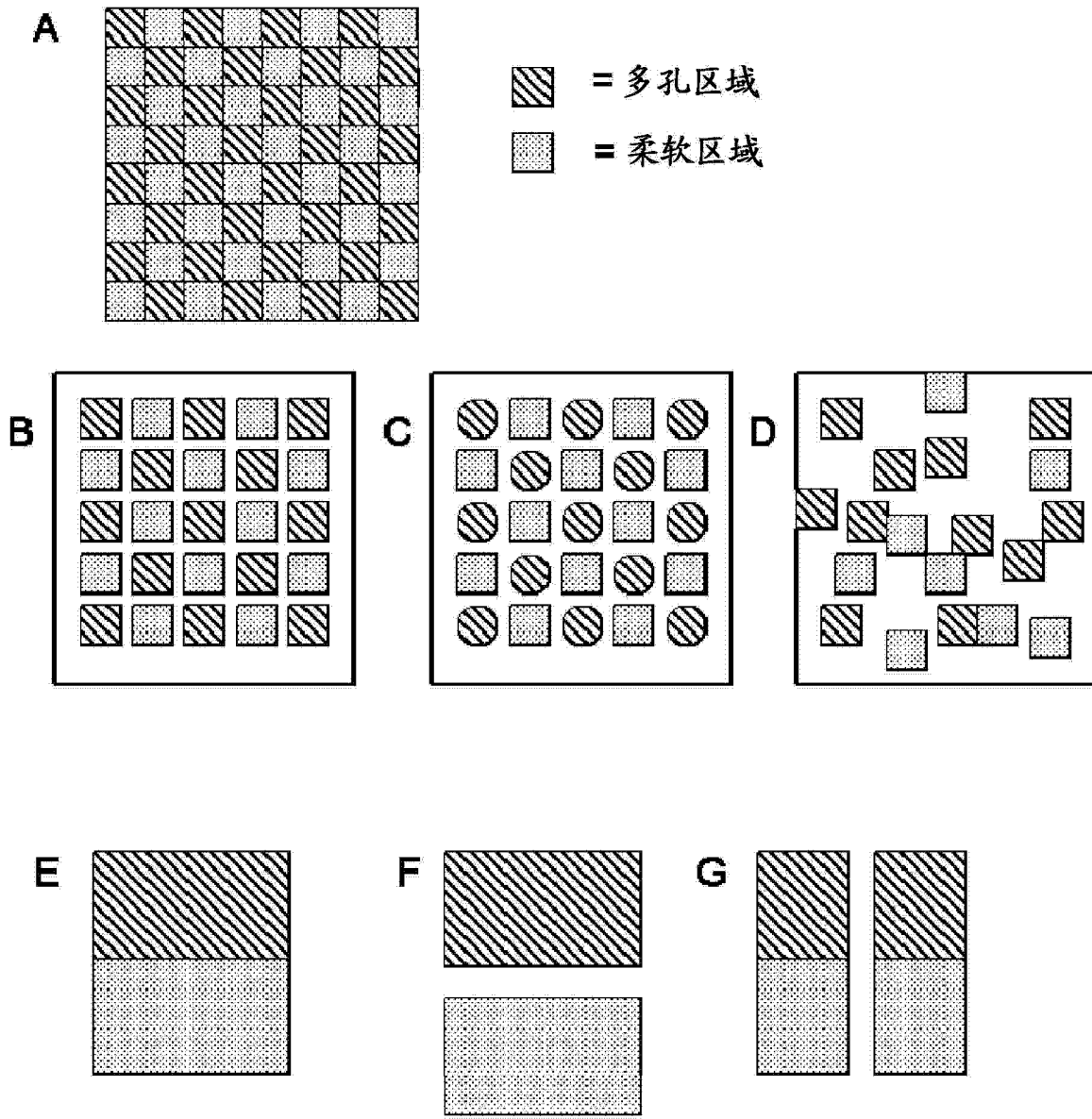


图 8

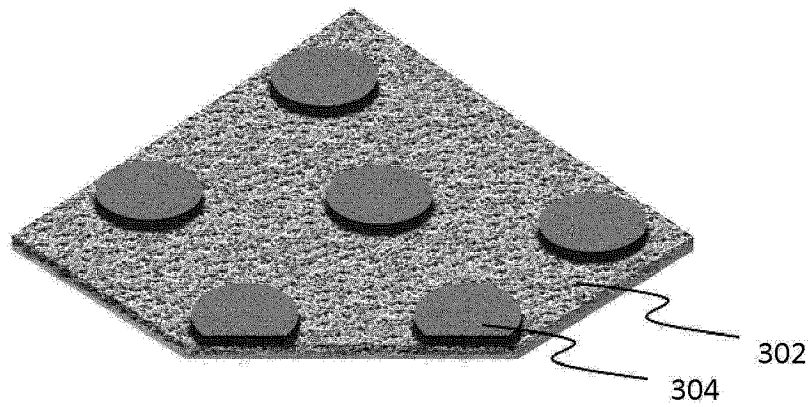


图 9

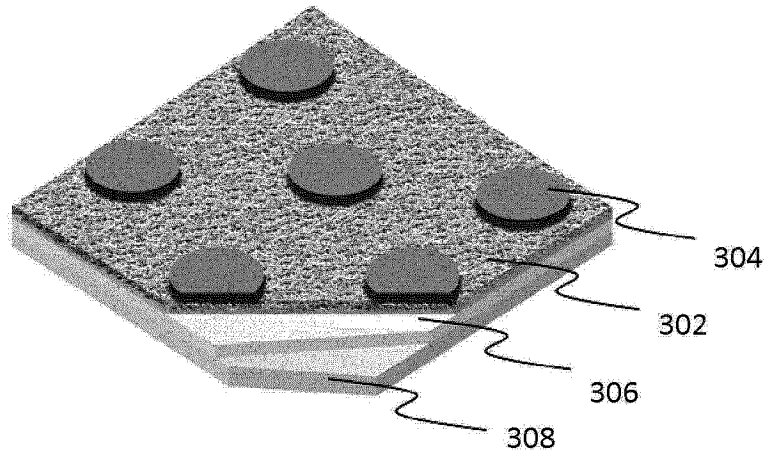


图 10

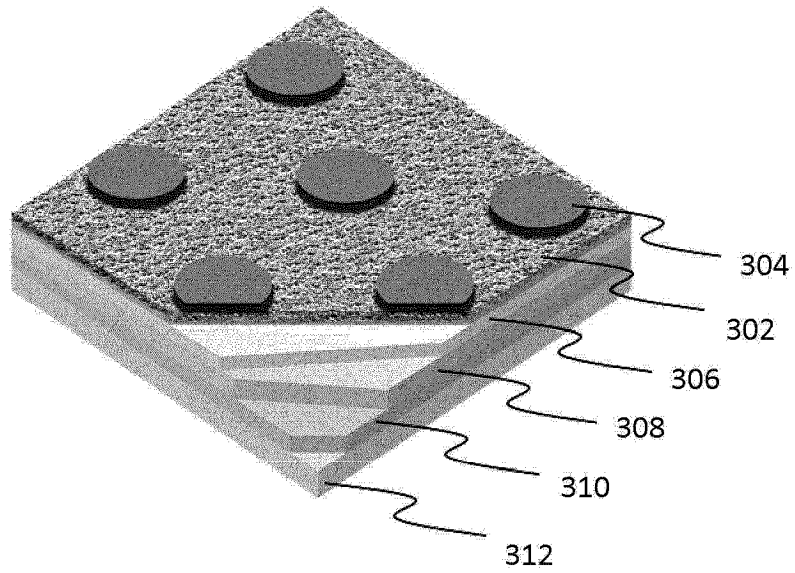


图 11

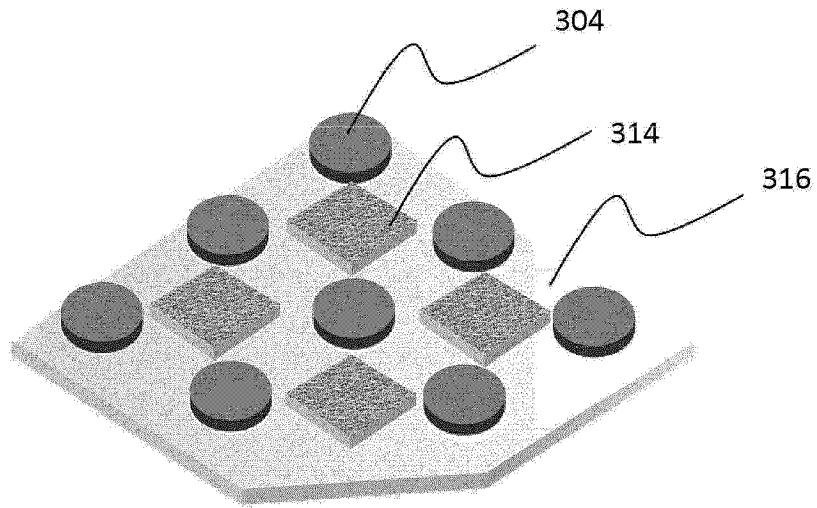


图 12

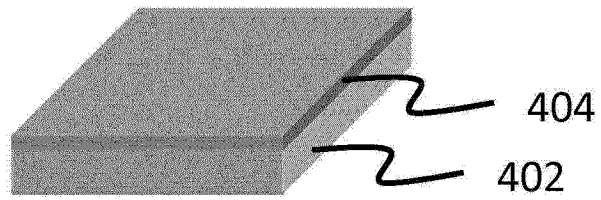


图 13

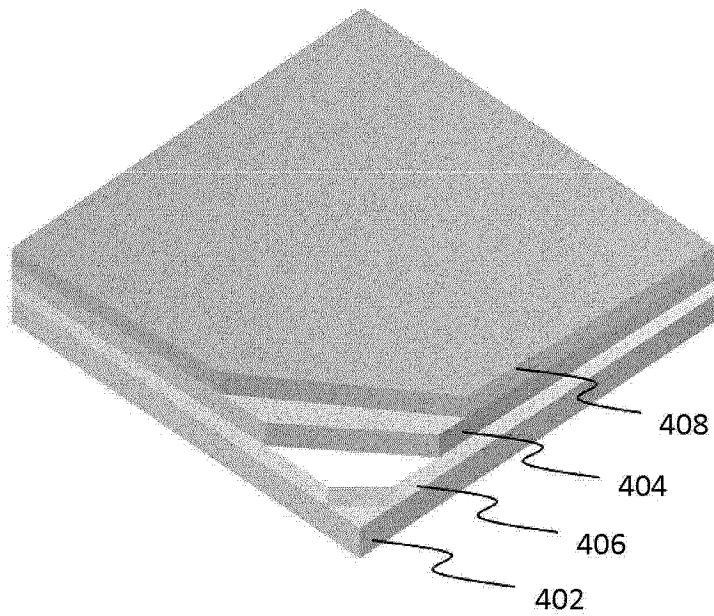


图 14

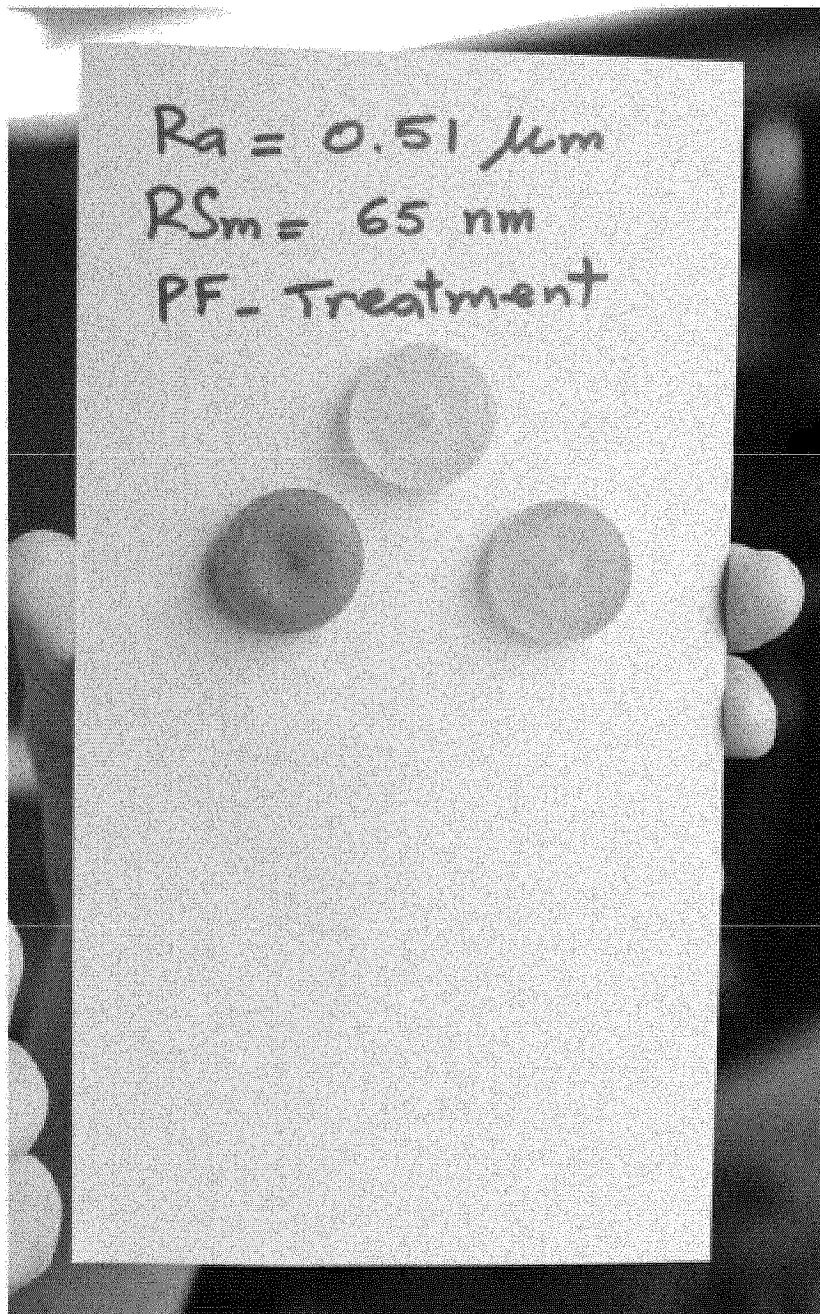


图 15



图 16

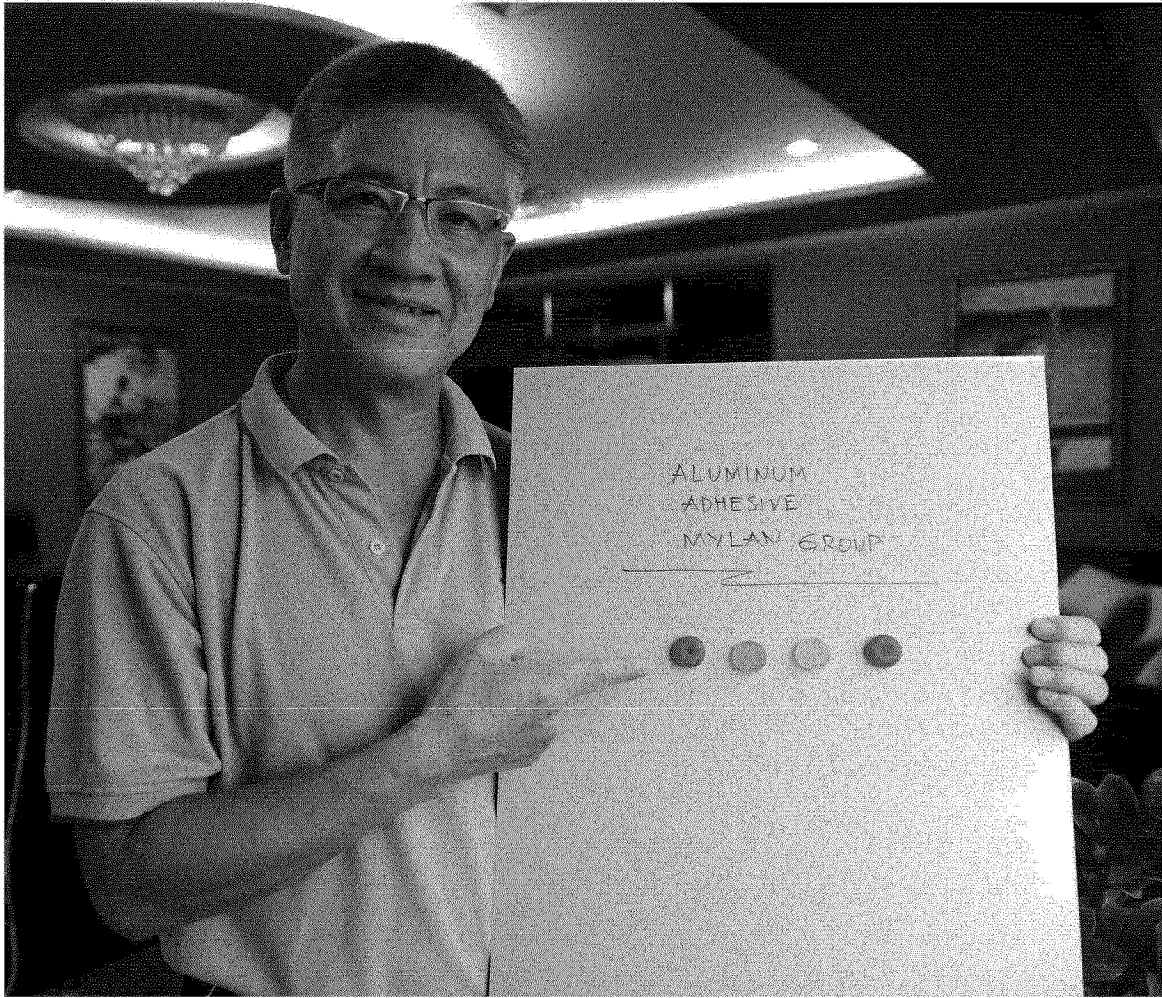


图 17

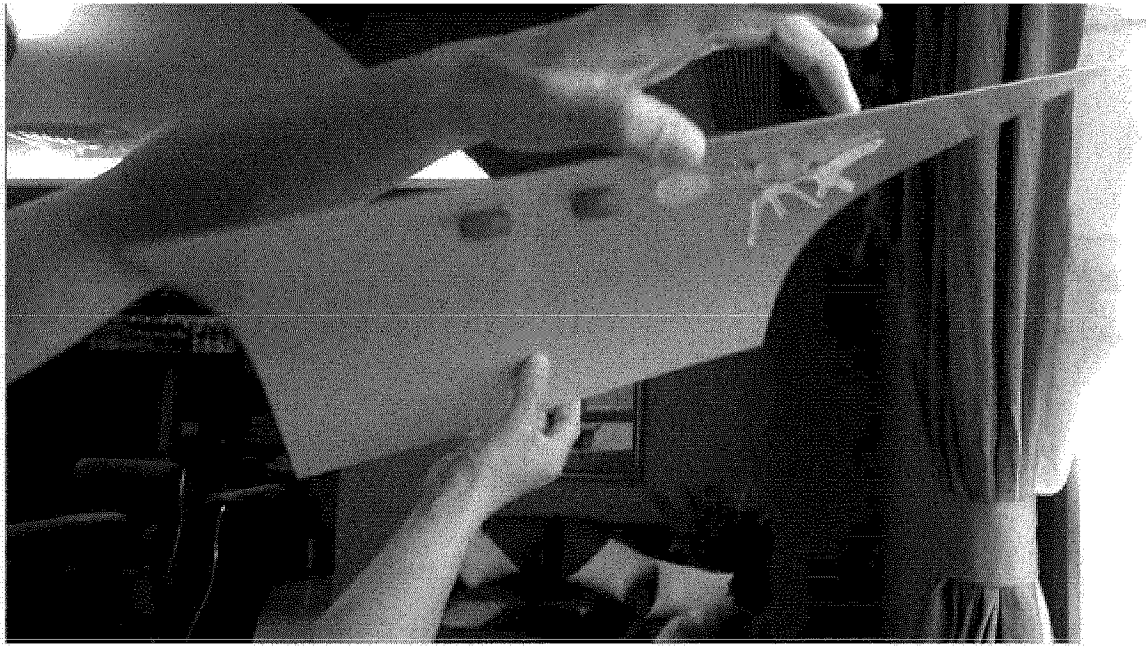


图 18



图 19



图 20

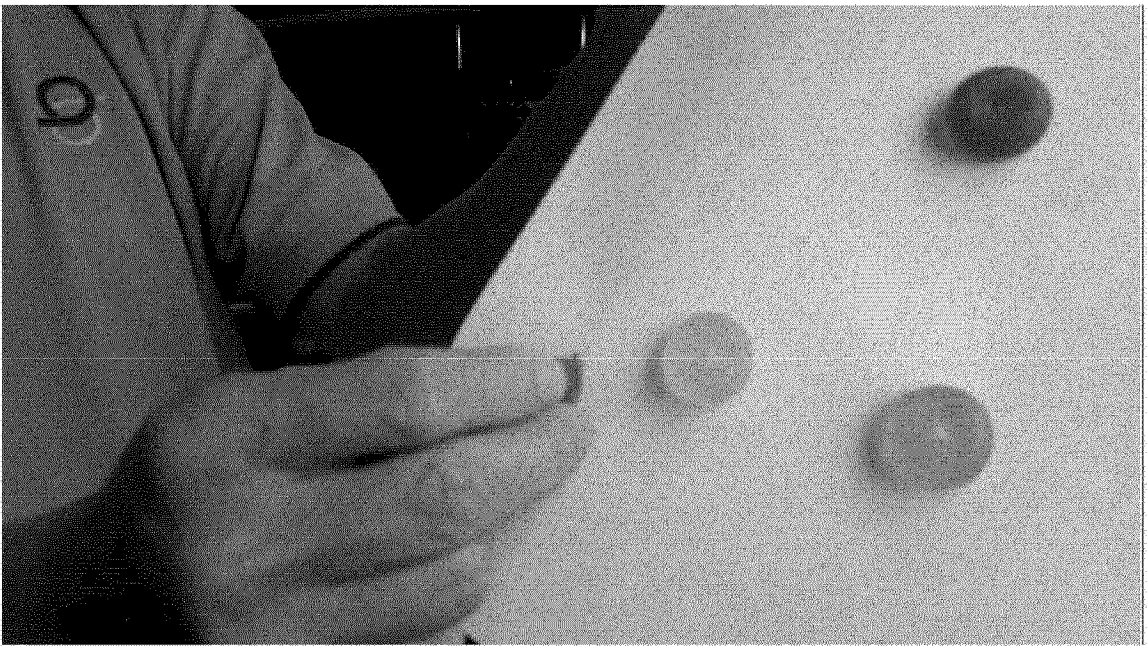


图 21

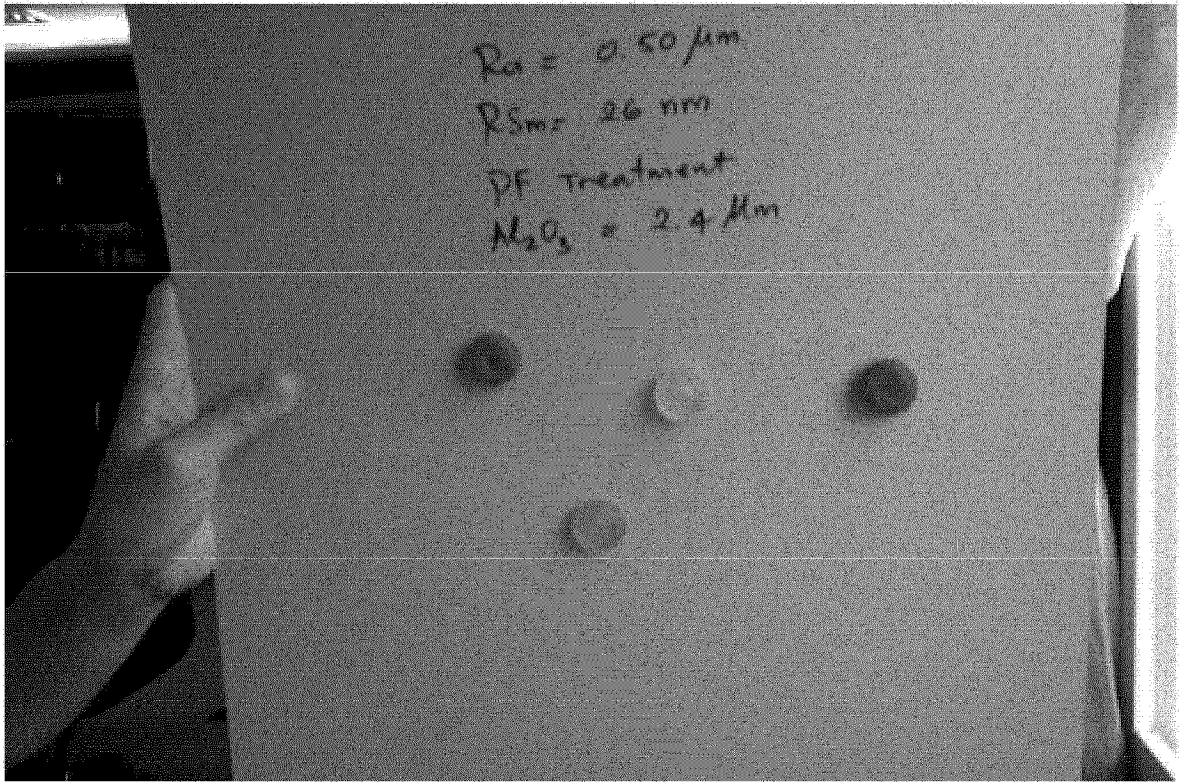


图 22



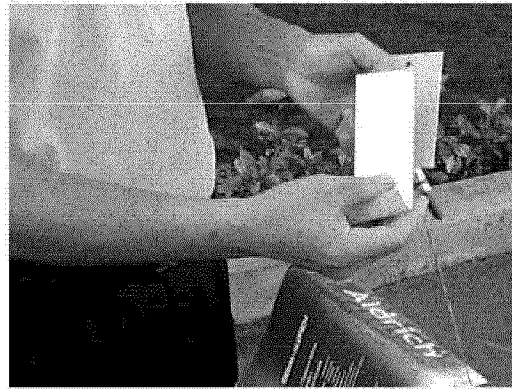
A



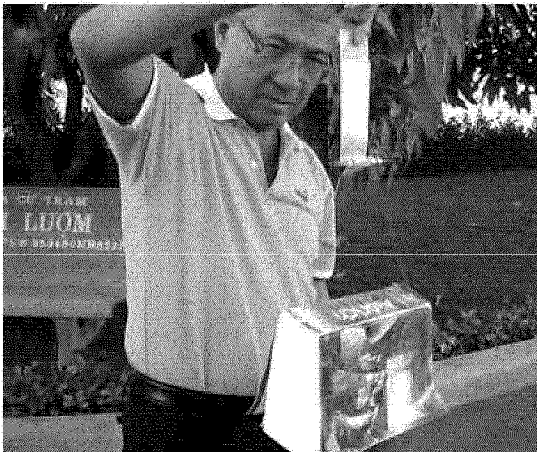
B



C



D



E



F

图 23

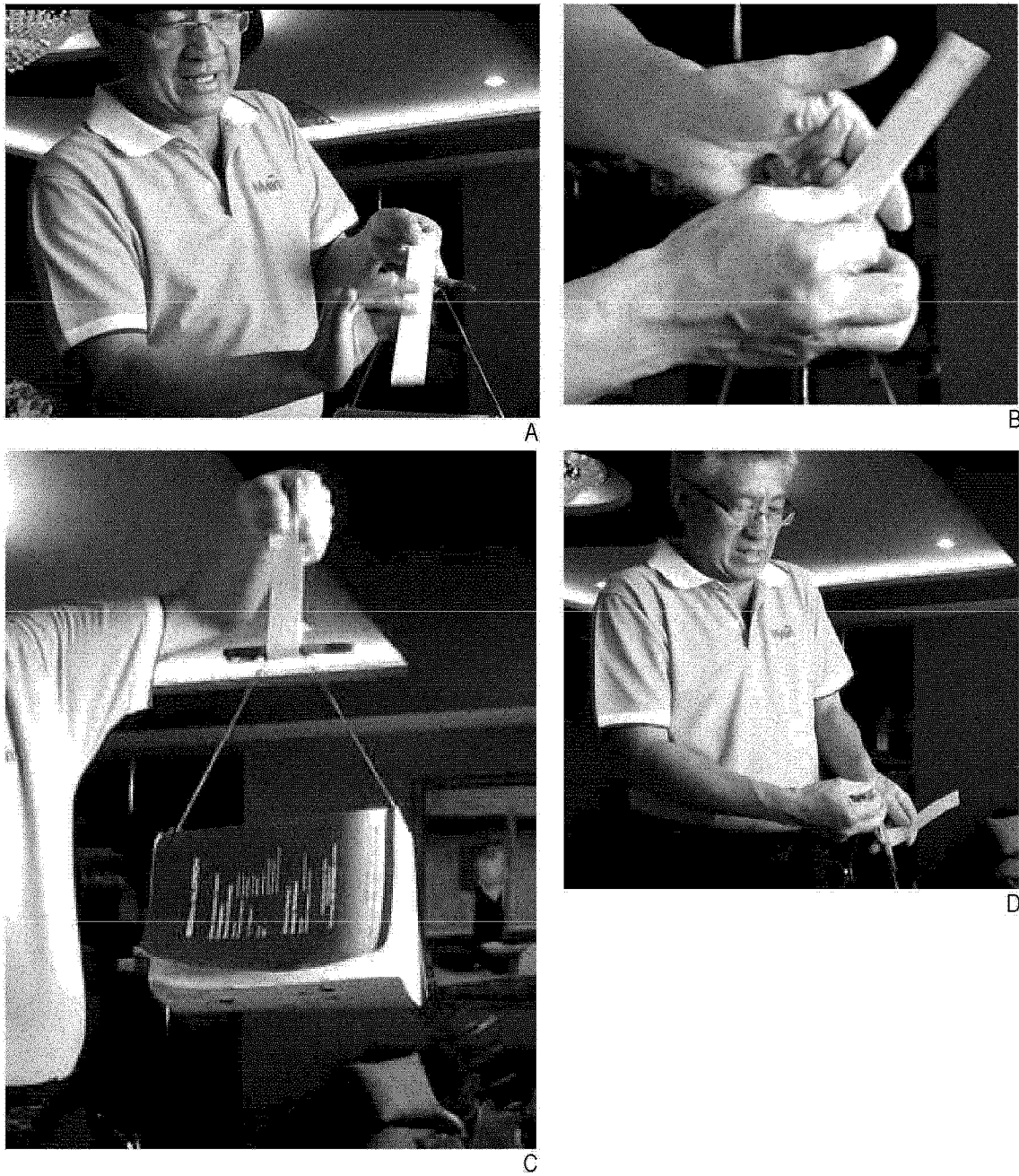


图 24

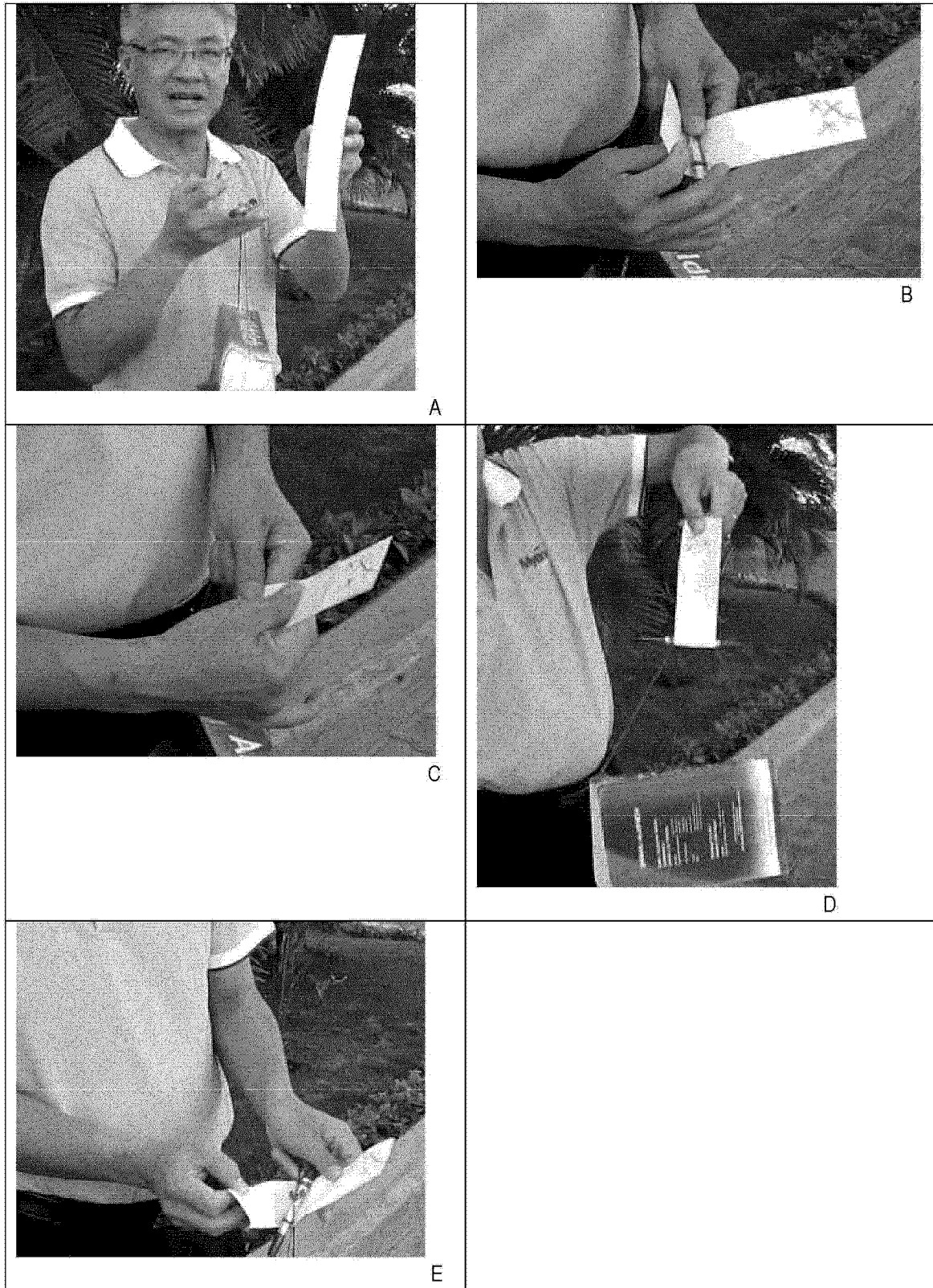
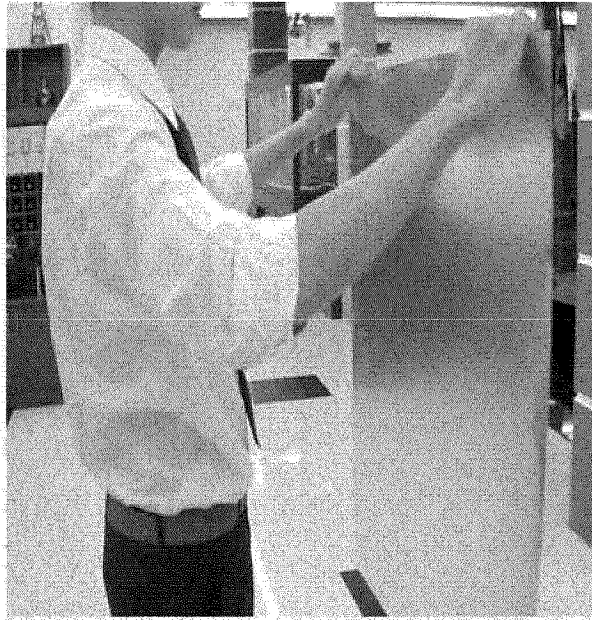
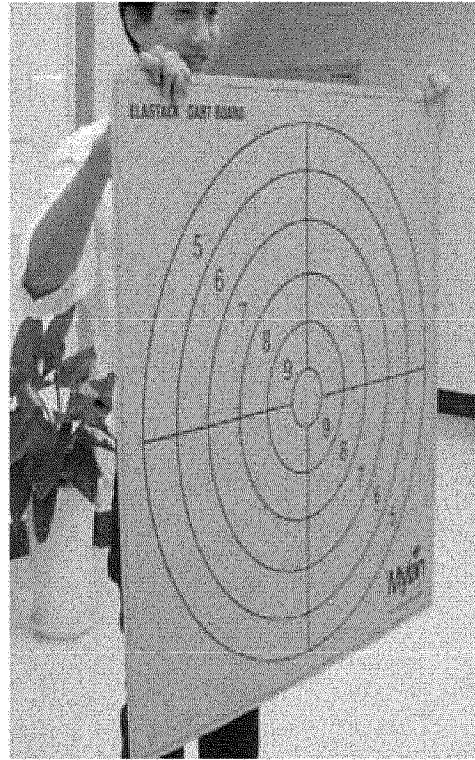


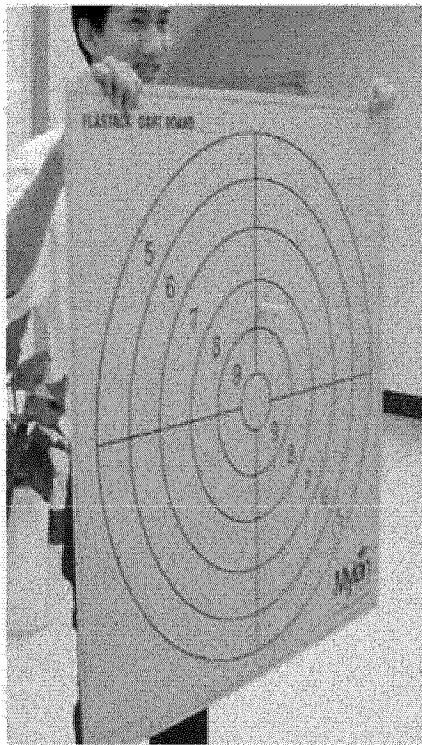
图 25



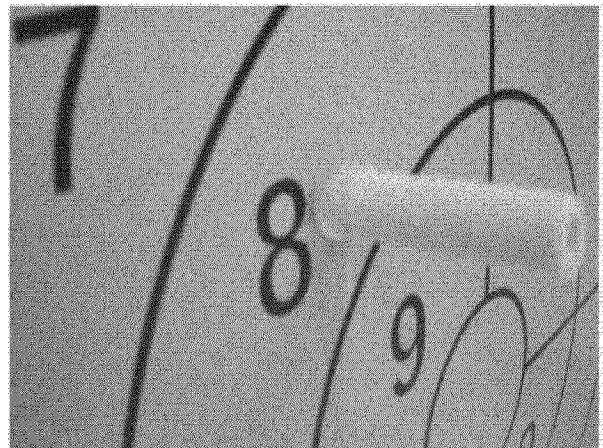
A



B



C



D

图 26

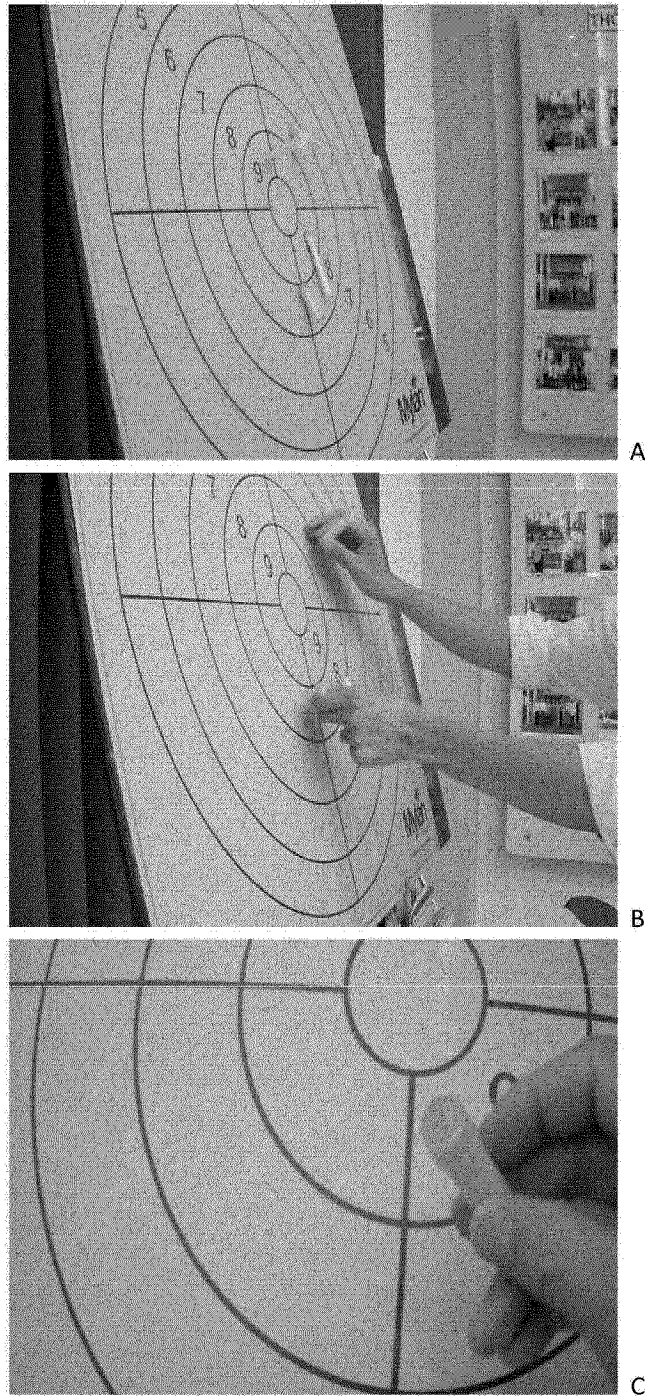


图 27