

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6298042号
(P6298042)

(45) 発行日 平成30年3月20日 (2018. 3. 20)

(24) 登録日 平成30年3月2日 (2018. 3. 2)

(51) Int. Cl.

F I

B 3 2 B 27/06 (2006. 01)**B 0 5 D** 7/24 (2006. 01)**B 8 2 Y** 30/00 (2011. 01)**B 8 2 Y** 40/00 (2011. 01)**G 0 2 B** 1/11 (2015. 01)**B 3 2 B** 27/06**B 0 5 D** 7/24 3 0 3 F**B 8 2 Y** 30/00**B 8 2 Y** 40/00**G 0 2 B** 1/11

請求項の数 7 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2015-503243 (P2015-503243)
 (86) (22) 出願日 平成25年3月11日 (2013. 3. 11)
 (65) 公表番号 特表2015-519218 (P2015-519218A)
 (43) 公表日 平成27年7月9日 (2015. 7. 9)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2013/030147
 (87) 国際公開番号 W02013/148129
 (87) 国際公開日 平成25年10月3日 (2013. 10. 3)
 審査請求日 平成28年2月23日 (2016. 2. 23)
 (31) 優先権主張番号 61/615, 630
 (32) 優先日 平成24年3月26日 (2012. 3. 26)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100146466
 弁理士 高橋 正俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 物品及びその作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

物品であって、

厚さと、第1の主面と、この第1の主面と反対側の第2の主面と、前記厚さ方向に配置された第1の領域と第2の領域とを有する基材であって、前記第1の領域が前記第1の主面に隣接している基材、並びに

前記第1の主面上の高分子材料を含む層を含み、前記高分子材料が前記基材の第1の領域内にも相分離のない均質な領域として存在し、前記第1の領域の厚さが少なくとも0.01マイクロメートルであり、前記高分子材料を含む層がランダムな異方性のナノ構造化表面を呈し、前記ナノ構造化異方性表面が、幅に対する高さの比が2以上であるナノサイズ機構を備える、物品。

【請求項 2】

前記高分子材料を含む層が、前記高分子材料内に分散されたサブマイクロメートル粒子を含む、請求項1に記載の物品。

【請求項 3】

前記サブマイクロメートル粒子が、60nm～90nmの範囲の平均粒径、30nm～50nmの範囲の平均粒径、及び25nm未満の平均粒径で存在し、かつ前記サブマイクロメートル粒子が、前記高分子材料及びサブマイクロメートル粒子の総重量に基づいて、60nm～90nmの範囲の平均粒径では0.25重量%～50重量%、30nm～50nmの範囲の平均粒径では1重量%～50重量%、25nm未満の平均粒径では0.25

重量% ~ 25重量%で存在する、請求項2に記載の物品。

【請求項4】

前記サブマイクロメートル粒子が、60nm ~ 90nmの範囲の平均粒径、30nm ~ 50nmの範囲の平均粒径、及び25nm未満の平均粒径で存在し、かつ前記サブマイクロメートル粒子が、前記高分子材料及びサブマイクロメートル粒子の総体積に基づいて、60nm ~ 90nmの範囲の平均粒径では0.1体積% ~ 35体積%、30nm ~ 50nmの範囲の平均粒径では0.1体積% ~ 25体積%、25nm未満の平均粒径では0.1体積% ~ 10体積%で存在する、請求項2に記載の物品。

【請求項5】

請求項1に記載の物品の作製方法であって、
高分子前駆体と任意の溶媒とを含む組成物を提供することと、
前記高分子前駆体及び任意の溶媒の少なくとも一部分を、基材の第1の主面を通して浸透させ、前記基材の前記第1の主面上に前記組成物の層を提供することと、
前記溶媒を除去することと、
前記高分子前駆体を少なくとも部分的に硬化させて前記高分子材料を含む層を形成すること、とを含む、方法。

10

【請求項6】

請求項2 ~ 4のいずれか一項に記載の物品の作製方法であって、
高分子前駆体、溶媒、及びサブマイクロメートル粒子を含む組成物を提供することと、
前記高分子前駆体及び任意の溶媒の少なくとも一部分を、基材の第1の主面を通して浸透させ、前記基材の前記第1の主面上に前記組成物の層を提供することと、
前記高分子前駆体を少なくとも部分的に硬化させて前記サブマイクロメートル粒子が層内に分散されている高分子材料を含む層を形成することと、
プラズマを用いて前記高分子材料を含む層の少なくとも一部を異方的にエッチングして、ランダムな異方性ナノ構造化表面を形成することと、を含む、方法。

20

【請求項7】

前記高分子材料を含む層が少なくとも100nm ~ 500nmの範囲の深さまでエッチングされる、請求項6に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、2012年3月26日に提出された米国特許仮出願第61/615,630号の利益を請求し、その開示の全文を参照により本願に組み込むものである。

【背景技術】

【0002】

反射防止性、擦り傷防止性、バリア性、帯電防止性、染み汚れ防止性、及び電磁遮蔽性のコーティングのような機能的コーティングは、多様な基材上で使用されることが増えている。ディスプレイや光学デバイスのようなハイエンド市場のアプリケーションでは、コーティングと基材の屈折率及び化学的性質などの固有の性質のミスマッチは、被覆基材の光学性能、接着性能、及び機械的性能に大きく影響する場合がある。

40

【0003】

機能的コーティングと基材との相互作用を改善するために、プライマー処理又は前処理された基材表面が一般に使用される。しかし、前処理は追加のプロセス工程を加えるものであり、それらの有効性は、プライマー材料及び熟成効果の可用性によって制限される場合がある。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0004】

出願者らが発見した相互浸透相間構造において、そのいくつかの実施形態では、屈折率

50

の勾配及びコーティングと基材との強い界面結合を形成するようにコーティング（層）の一部と基材とが共存することができ、有意に改善されたコーティングの質、最小限の界面反射、及びコーティングと基材との間の改善された接着力が観察された。

【 0 0 0 5 】

一態様では、本開示は、厚さと、第 1 及び第 2 の概ね対向する主面と、その厚さを横断する第 1 及び第 2 の領域とを有する材料において、第 1 の領域が第 1 の主面に隣接している、材料、第 1 の主面上の高分子材料を含む層、及び基材と単一の相として第 1 の領域内にもまた存在する高分子材料を含む物品を説明し、第 1 の領域の厚さは、少なくとも 0 . 0 1 マイクロメートル（いくつかの実施形態では、少なくとも 0 . 0 2 5 マイクロメートル、0 . 0 5 マイクロメートル、0 . 0 7 5 マイクロメートル、0 . 1 マイクロメートル、0 . 5 マイクロメートル、1 マイクロメートル、1 . 5 マイクロメートル、又は更には少なくとも 2 マイクロメートル、又は更には 0 . 0 1 マイクロメートル～ 0 . 3 マイクロメートル、0 . 0 2 5 マイクロメートル～ 0 . 3 マイクロメートル、0 . 0 5 マイクロメートル～ 0 . 3 マイクロメートル、0 . 0 7 5 マイクロメートル～ 0 . 3 マイクロメートル、又は 0 . 1 マイクロメートル～ 0 . 3 マイクロメートルの範囲）である。いくつかの実施形態では、層は高分子材料に分散されたナノサイズ相を備える。いくつかの実施形態では、物品は 6 0 度オフ角で、1 % 未満（いくつかの実施形態では、0 . 7 5 % 未満、0 . 5 % 未満、0 . 2 5 % 未満、又は 0 . 2 % 未満）の平均反射率を呈する。6 0 度オフ角で 1 % 未満の平均反射率を呈する物品についての追加の詳細は、2 0 1 2 年 3 月 2 6 日付特許出願の特許出願第 6 1 / 6 1 5 , 6 4 6 号に見出すことができ、この開示は参照により本明細書に組み込まれる。

【 0 0 0 6 】

所望により、本明細書に記載の物品は、第 2 の主面に隣接する第 2 の領域、第 2 の主面上の第 2 の高分子材料を含む第 2 の層、及び、基材と単一の相として第 2 の領域内にもまた存在する第 2 の高分子材料を有し、第 2 の領域の厚さは、少なくとも 0 . 0 1 マイクロメートル（いくつかの実施形態では、少なくとも 0 . 0 2 5 マイクロメートル、0 . 0 5 マイクロメートル、0 . 0 7 5 マイクロメートル、0 . 1 マイクロメートル、0 . 5 マイクロメートル、1 マイクロメートル、1 . 5 マイクロメートル、又は更には少なくとも 2 マイクロメートル、又は更には 0 . 0 1 マイクロメートル～ 0 . 3 マイクロメートル、0 . 0 2 5 マイクロメートル～ 0 . 3 マイクロメートル、0 . 0 5 マイクロメートル～ 0 . 3 マイクロメートル、0 . 0 7 5 マイクロメートル～ 0 . 3 マイクロメートル、又は 0 . 1 マイクロメートル～ 0 . 3 マイクロメートルの範囲）である。いくつかの実施形態では、第 2 の層は、高分子材料に分散されたナノサイズ相を備える。

【 0 0 0 7 】

別の態様において、本開示は、本明細書に説明される物品を製造する方法を説明し、方法は、

高分子前駆体と任意の溶媒とを含む組成物を提供することと、

高分子前駆体及び任意の溶媒の少なくとも一部分を、材料の第 1 の主面を通して材料に浸透させ、材料の第 1 の主面上にその組成物の層を提供することと、

溶媒が存在する場合、（例えば乾燥により）それを除去することと、

高分子マトリックスを提供するために高分子前駆体を少なくとも部分的に硬化することと、を含む。いくつかの実施形態では、組成物は、その内部に分散されたナノサイズ相を更に含む。

【 0 0 0 8 】

別の態様において、本開示は、本明細書に説明される物品を製造する方法を説明し、方法は、

高分子前駆体と任意の溶媒とを含む組成物を提供することと、

高分子前駆体及び任意の溶媒の少なくとも一部分を、材料の第 1 の主面を通して材料に浸透させ、材料の第 1 の主面上にその組成物の層を提供することと、

溶媒が存在する場合、（例えば乾燥により）それを除去することと、

ナノサイズ相が層内に分散されている単一相の高分子材料及び高分子マトリックスを提供するために、材料中の高分子前駆体を少なくとも部分的に硬化することと、

プラズマ（例えば、 O_2 、Ar、 CO_2 、 O_2/Ar 、 O_2/CO_2 、 C_6F_{14}/O_2 、又は C_3F_8/O_2 プラズマ）を用いて高分子マトリックスの少なくとも一部を異方的にエッチングして、ランダムな異方性ナノ構造化表面を形成することと、を含む。

【0009】

本明細書に記載の物品は、例えば、高性能で低干渉縞の反射防止光学物品を作製するために使用され得る。

【0010】

本明細書に記載の物品の実施形態は、例えば、光学的及び光電式のデバイス、ディスプレイ、ソーラー電池、光センサー、眼用着用品、カメラレンズ、及びグレーティングを含む多くの用途に有用である。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】厚さを横断する第1及び第2の領域及びナノサイズの分散相を含む層を備える、本明細書に記載の材料の概略的な断面図である。

【図2】実施例4の断面の透過電子顕微鏡（TEM）デジタル顕微鏡写真である。

【図3】比較実施例の断面の透過電子顕微鏡（TEM）デジタル顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

図1を参照すると、本明細書に記載の物品10は、それぞれ第1及び第2の領域14、12及び高分子材料16を有する材料を備える。

【0013】

第1及び第2の領域を含む材料の例としては、トリアセートセルロース（TAC）、ポリアクリレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、熱可塑性ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、非晶質ポリエステル、ポリ（メチルメタクリレート）、アクリロニトリルブタジエンスチレン、スチレンアクリロニトリル、環状オレフィンコポリマー、ポリイミド、シリコンポリオキサミドポリマー、フルオロポリマー、及び熱可塑性エラストマーのような非晶質のポリマーが挙げられる。ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリエチレン、及びポリエチレンナフタレートのような半結晶質のポリマーもまた、非晶質の皮を作り出すフラッシュランプ又は火災での前処理によって有用となりうる。典型的には、これらの材料は、4マイクロメートル～750マイクロメートルの範囲（いくつかの実施形態では、25マイクロメートル～125マイクロメートルの範囲）の厚さを有する。ディスプレイの光学フィルム用途には、例えば三酢酸セルロース、ポリ（メチルメタクリレート）、ポリカーボネート、及び環状オレフィンコポリマーのような低複屈折高分子基材は、配向によって誘発される偏光、又は、他の光学構成要素（偏光子、電磁波シールド部、又は光学ディスプレイデバイスにおける静電容量式タッチ機能層など）との二色性干渉を最小限に抑える若しくは回避するのに特に望ましい場合がある。

【0014】

前駆体の例としては、少なくとも一つのオリゴマーのウレタン（メタ）アクリレートを含む重合性樹脂が挙げられる。典型的に、オリゴマーのウレタン（メタ）アクリレートは、マルチ（メタ）アクリレートである。用語「（メタ）アクリレート」は、アクリル及びメタクリル酸のエステルを指すために使用され、「マルチ（メタ）アクリレート」は、一般に（メタ）アクリレートポリマーと呼ばれる、「ポリ（メタ）アクリレート」と反対に、1つ又は2つ以上の（メタ）アクリレート基を含有する分子を指す。通常、マルチ（メタ）アクリレートはジ（メタ）アクリレートであるが、他の例としては、トリ（メタ）アクリレート及びテトラ（メタ）アクリレートが挙げられる。

【0015】

ウレタンマルチ（メタ）アクリレートオリゴマーは、例えば、Sartomerから商

10

20

30

40

50

品名「PHOTOMER 6000シリーズ」(例えば、「PHOTOMER 6010」及び「PHOTOMER 6020」)、及び商品名「CN 900シリーズ」(例えば、「CN966B85」、「CN964」、及び「CN972」)で、市販されている。ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーはまた、例えば、商品名「Ebecryl 8402」、「Ebecryl 8807」及び「Ebecryl 4827」でSurface Specialitiesからも入手可能である。ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーはまた、例えば、式OCN-R3-NCOのアルキレン又は芳香族ジイソシアネートの初期反応によって調製することもでき、式中、R3はC2~100アルキレン基又はポリオールを有するアリレン基である。最も多くの場合、ポリオールは、化学式HO-R4-OHのジオールであり、式中、R4はC2~100アルキレン基である。余分に使用されるジイソシアネート又はジオールに依存して、中間生成物はウレタンジイソシアネート又はウレタンジオールである。その後、ウレタンジイソシアネートがヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとの反応を経る場合があるか、又は、ウレタンジオールがイソシアネートエチルメタクリレートなどのイソシアネート官能性(メタ)アクリレートとの反応を経る場合がある。好適なジイソシアネートには、2,2,4-トリメチルヘキシレンジイソシアネート及びトルエンジイソシアネートが挙げられる。アルキレンジイソシアネートが一般的に好ましい。このタイプの特定の好ましい化合物は、2,2,4-トリメチルヘキシレンジイソシアネート、ポリ(カプロラクタム)ジオール、及び2-ヒドロキシエチルメタクリレートから調製することができる。少なくともいくつかの場合では、ウレタン(メタ)アクリレートが好ましい脂肪族である。

10

20

【0016】

重合性樹脂は、少なくとも1つの他のモノマーを含む、放射線硬化性組成物であり得る(即ち、オリゴマーのウレタン(メタ)アクリレート以外)。他のモノマーは、粘度を低減させ、及び/又はサーモメカニカル特性を向上させ、及び/又は屈折率を増加させる。モノマーは、基材内への拡散及び基材との相互浸透もまた促進し、その後に硬化されて、透過電子顕微鏡によって相分離のない均質の領域として特徴付けることができる基材と単一の相を形成することができる。これらの特性を有するモノマーには、アクリルモノマー(すなわちアクリレート及びメタクリレートエステル、アクリルアミド、及びメタクリルアミド)、スチレンモノマー、並びにエチレン性不飽和窒素複素環が挙げられる。Sartomerからの紫外線硬化性アクリレートモノマーの例としては、「SR238」、「SR351」、「SR399」、及び「SR444」が挙げられる。

30

【0017】

好適なアクリルモノマーには、単量体(メタ)アクリレートエステル類が挙げられる。それらには、アルキル(メタ)アクリレート(例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、1-プロピルアクリレート、メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソオクチルアクリレート、エトキシエトキシエチルアクリレート、メトキシエトキシエチルアクリレート、及びt-ブチルアクリレート)が含まれる。また、他の機能性を有する(メタ)アクリレートエステルも挙げられる。このタイプの化合物は、2-(N-ブチルカルバミル)エチル(メタ)アクリレート、2,4-ジクロロフェニルアクリレート、2,4,6-トリプロモフェニルアクリレート、トリプロモフェノキシエチルアクリレート、t-ブチルフェニルアクリレート、フェニルアクリレート、フェニルチオアクリレート、フェニルチオエチルアクリレート、アルコキシ化フェニルアクリレート、イソボルニルアクリレート及びフェノキシエチルアクリレートによって例示される。テトラプロモビスフェノールAジエポキシド及び(メタ)アクリル酸の反応生成物もまた好適である。

40

【0018】

他のモノマーもまた、モノマーのN置換又はN,N-二置換(メタ)アクリルアミド、特にアクリルアミドであってもよい。これらとしては、N-アルキルアクリルアミド及びN,N-ジアルキルアクリルアミド、特にC1~4アルキル基を含有するものが挙げられる。例には、N-イソプロピルアクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、N,N

50

- ジメチルアクリルアミド、N, N - ジエチルアクリルアミドがある。

【0019】

他のモノマーは更に、ポリオールマルチ(メタ)アクリレートであってもよい。そのような化合物は典型的に、2~10の炭素原子を含有する脂肪族ジオール、トリオール、及び/又はテトラオールから調製される。好適なポリ(メタ)アクリレートの例は、エチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオールトリアクリレート(トリメチロールプロパントリアクリレート)、ジ(トリメチロールプロパン)テトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、相当するメタクリレート、及び前述のポリオールのアルコキシ化(通常はエトキシ化)誘導体の(メタ)アクリレートである。少なくとも2つのエチレン性不飽和基を有するモノマーは架橋剤としての働きをすることができる。

10

【0020】

他のモノマーとして使用に適したスチレン化合物には、スチレン、ジクロースチレン、2,4,6-トリクロロスチレン、2,4,6-トリブロモスチレン、4-メチルスチレン及び4-フェノキシスチレンが挙げられる。エチレン性不飽和窒素複素環には、N-ビニルピロリドン及びビニルピリジンが挙げられる。

【0021】

いくつかの実施形態では、第1の領域内に存在する高分子材料は、高分子材料を含む領域の総重量に基づいて5重量%~75重量%の範囲である。

【0022】

20

いくつかの実施形態では、本明細書に記載の材料の主面上の層はナノ分散相を含み、このナノサイズ相はサブマイクロメートル粒子を含む。いくつかの実施形態では、サブマイクロメートル粒子は、1nm~100nm(いくつかの実施形態では、1nm~75nm、1nm~50nm、又は更には1nm~25nm)の範囲の平均粒子サイズを有する。いくつかの実施形態では、サブマイクロメートル粒子は、層の高分子マトリックスに共有結合される。

【0023】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載の物品の層は、ナノ構造の材料を含む。いくつかの実施形態では、ナノ構造の材料は、ランダムな異方性のナノ構造化表面を呈する。

【0024】

30

いくつかの実施形態では、層は、少なくとも500nm(いくつかの実施形態では、少なくとも1マイクロメートル、1.5マイクロメートル、2マイクロメートル、2.5マイクロメートル、3マイクロメートル、4マイクロメートル、5マイクロメートル、7.5マイクロメートル、又は更には少なくとも10マイクロメートル)の厚さを有する。

【0025】

高分子材料は、上述のモノマー材料、及びテトラフルオロエチレン、フッ素化ビニル、フッ素化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、ペルフルオロアコキシ、フッ素化エチレン-プロピレン、エチレンテトラフルオロエチレン、エチレンクロロトリフルオロエチレン、ペルフルオロポリエーテル、ペルフルオロポリオキセタン、ヘキサフルオロプロピレンオキシド、シロキサン、有機ケイ素、シロキシド、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、アクリルアミド、アクリル酸、無水マレイン酸、ビニル酸、ビニルアルコール、ビニルピリジン、ビニルピロリドンから、作製されうる。いくつかの実施形態において、高分子マトリックスは、アクリレート、ウレタンアクリレート、メタクリレート、ポリエステル、エポキシ、フルオロポリマー、又はシロキサンの少なくとも1つを含む。

40

【0026】

ナノサイズ相の例には、サブマイクロメートル粒子が含まれる。いくつかの実施形態では、サブマイクロメートル粒子は、1nm~100nm(いくつかの実施形態では、1nm~75nm、1nm~50nm、又は更には1nm~25nm)の範囲の平均粒子サイズを有する。いくつかの実施形態では、サブマイクロメートル粒子は、層の高分子マトリックスに共有結合される。

50

【0027】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載のナノ構造材料において、ナノサイズ相は、高分子マトリックス及びナノサイズ相の総重量に基づいて1.25重量%未満(いくつかの実施形態では、1重量%未満、0.75重量%未満、0.5重量%未満、又は更には0.35重量%未満)で存在する。

【0028】

本明細書に記載のナノ構造材料のいくつかの実施形態は、60nm~90nmの範囲のサイズ、30nm~50の範囲のサイズ、及び25nm未満のサイズのナノサイズ相を含み、ナノサイズ相は、マトリックス及びナノサイズ相の総重量に基づいて、60nm~90nmの範囲のサイズでは0.25重量%~50重量%(いくつかの実施形態では、1重量%~25重量%、5重量%~25重量%、又は更には10重量%~25重量%)、30nm~50nmの範囲のサイズでは1重量%~50重量%(いくつかの実施形態では、1重量%~25重量%、又は更には1重量%~10重量%)、25nm未満のサイズでは0.25重量%~25重量%(いくつかの実施形態では、0.5重量%~10重量%、0.5重量%~5重量%、又は更には0.5重量%~2重量%の範囲)で存在する。

10

【0029】

本明細書に記載のナノ構造材料のいくつかの実施形態は、60nm~90nmの範囲のサイズ、30nm~50の範囲のサイズ、及び25nm未満のサイズのナノサイズ相を含み、ナノサイズ相は、マトリックス及びナノサイズ相の総体積に基づいて、60nm~90nmの範囲のサイズでは0.1体積%~35体積%(いくつかの実施形態では、0.5体積%~25体積%、1体積%~25体積%、又は更には3体積%~15体積%)、30nm~50nmの範囲のサイズでは0.1体積%~25体積%(いくつかの実施形態では、0.25体積%~10体積%、又は更には0.25体積%~5体積%)、25nm未満のサイズでは0.1体積%~10体積%(いくつかの実施形態では、0.25体積%~10体積%、又は更には0.1体積%~2.5体積%)で存在する。

20

【0030】

本明細書に記載のナノ構造材料のいくつかの実施形態は、1nm~100nmの範囲のサイズのナノサイズ相を含み、ナノサイズ相は、マトリックス及びナノサイズ相の総体積に基づいて、1.25体積%未満の範囲(いくつかの実施形態では1重量%未満)で存在する。

30

【0031】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載のナノ構造化材料は、ランダムな異方性のナノ構造化表面を呈する。ナノ構造化異方性表面は典型的に、少なくとも2:1(いくつかの実施形態においては少なくとも5:1、10:1、25:1、50:1、75:1、100:1、150:1又は更に少なくとも200:1)の高さと幅との比率を有するナノ構造を含む。ナノ構造化異方性表面の代表的なナノ構造としては、ナノピラー若しくはナノカラム、又はナノピラー、ナノカラムを含む連続的なナノ壁部、異方性ナノホール、あるいは異方性ナノポアが挙げられる。好ましくは、ナノ構造体は、機能性層をコーティングした基材に対しておよそ垂直である急勾配の側壁を有する。いくつかの実施形態では、ナノ機構は、分散相材料で末端保護されている。ナノ構造化表面の平均高さは、100nm~500nmであってよく、標準偏差は20nm~75nmの範囲である。ナノ構造の機構は、平面方向において本質的にランダム化されている。

40

【0032】

本明細書に記載のナノ構造化材料のいくつかの実施形態は、ナノサイズ相を備えるナノ構造化材料を有し、ナノサイズ相はサブマイクロメートル粒子を含む。いくつかの実施形態では、サブマイクロメートル粒子は、1nm~100nm(いくつかの実施形態では、1nm~75nm、1nm~50nm、又は更には1nm~25nm)の範囲の平均粒子サイズを有する。いくつかの実施形態では、サブマイクロメートル粒子は、高分子マトリックスに共有結合される。

【0033】

50

マトリックス中に分散したサブマイクロメートル粒子の例は、1マイクロメートル未満の最大寸法を有する。サブマイクロメートル粒子は、ナノ粒子（例えばナノ球体及びナノ立方体）を含む。サブマイクロメートル粒子は、会合若しくは非会合、又は両方であってもよい。

【0034】

サブマイクロメートル粒子は、炭素、金属、金属酸化物（例えば SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、ケイ酸マグネシウム、インジウムスズ酸化物、及びアンチモンスズ酸化物）、炭化物（例えば、 SiC 及び WC ）、窒化物、ホウ化物、ハロゲン化物、フッ化炭素固体（例えば、ポリ（テトラフルオロエチレン））、カーボネート（例えば、炭酸カルシウム）、及びそれらの混合物を含み得る。いくつかの実施形態において、サブマイクロメートル粒子は、 SiO_2 粒子、 ZrO_2 粒子、 TiO_2 粒子、 ZnO 粒子、 Al_2O_3 粒子、炭酸カルシウム粒子、ケイ酸マグネシウム粒子、インジウムスズ酸化物粒子、アンチモンスズ酸化物粒子、ポリ（テトラフルオロエチレン）粒子、又は炭素粒子のうちの少なくとも1つを含む。金属酸化物粒子は、完全に凝結し得る。金属酸化物粒子は結晶質であり得る。

【0035】

いくつかの実施形態では、サブマイクロメートル粒子は、単分散（全てが1つのサイズ又は単峰）であってもよく、あるいは、分布（例えば、二峰性、又はその他の多峰性）を有してもよい。

【0036】

例示的なシリカは、例えば、Nalco Chemical Co. (Naperville, IL) から、商品名2329、2329K、及び2329 PLUS等、商品名「NALCO COLLOIDAL SILICA」で市販されている。代表的なヒュームドシリカとしては、例えばEvonik Degussa Co. (Parsippany, NJ) から商品名「AEROSILシリーズOX-50」、並びに製品番号-130、-150、及び-200などで市販されているもの、並びにCabot Corp. (Tuscola, IL) から商品名「PG002」、「PG022」、「CAB-O-SPERSE 2095」、「CAB-O-SPERSE A105」、及び「CAB-O-SIL M5」などで市販されているものが挙げられる。その他の例示的なコロイドシリカは、例えば、Nissan Chemicalsから商品名「MP1040」、「MP2040」、「MP3040」、及び「MP4040」で入手可能である。

【0037】

いくつかの実施形態においては、サブマイクロメートル粒子は、表面改質される。好ましくは、表面処理は、粒子が重合性樹脂中に良好に分散され、実質的に均質な組成物をもたらすように、サブマイクロメートル粒子を安定化させる。サブマイクロメートル粒子は、安定化された粒子が硬化中に重合性樹脂と共重合又は反応できるように、表面処理剤を用いてその表面の少なくとも一部分で改質され得る。

【0038】

いくつかの実施形態においては、サブマイクロメートル粒子は、表面処理剤で処理される。一般に、表面処理剤は、粒子表面に結合する（共有的に、イオンの、又は強力な物理吸着を介して）第1の末端部、並びに粒子に樹脂との相溶性を与え、及び/又は硬化中に樹脂と反応する、第2の末端部を有する。表面処理剤の例としては、アルコール、アミン、カルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、シラン、及びチタネートが挙げられる。好ましいタイプの処理剤は、金属酸化物表面の化学的性質によりある程度は決定される。シリカに対してはシランが好ましく、ケイ酸質充填剤に対しては他のものが好ましい。ジルコニアのような金属オキシドに対しては、シラン及びカルボン酸が好ましい。表面変性は、モノマーとの混合に続いて又は混合後のいずれかで行うことができる。シランの場合、樹脂へ組み込む前にシランを粒子又はナノ粒子の表面と反応させるのが好ましい。表面改質剤の必要量は、粒子サイズ、粒子タイプ、改質剤の分子量、及び改質剤のタイプのようないくつかの要素に依存する。

【 0 0 3 9 】

表面処理剤の代表的な実施形態としては、化合物、例えばイソオクチルトリ - メトキシ - シラン、N - (3 - トリエトキシシリルプロピル) メトキシエトキシ - エトキシエチルカルバメート (P E G 3 T E S)、N - (3 - トリエトキシシリルプロピル) メトキシエトキシエトキシエチルカルバメート (P E G 2 T E S)、3 - (メタクリロイルオキシ) プロピルトリメトキシシラン、3 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - (メタクリロイルオキシ) プロピルトリエトキシシラン、3 - (メタクリロイルオキシ) プロピルメチルジメトキシシラン、3 - (アクリロイルオキシプロピル) メチルジメトキシシラン、3 - (メタクリロイルオキシ) プロピルジメチルエトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、n - オクチルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ビニルメチルジアクトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ビニルトリ - t - ブトキシシラン、ビニルトリス - イソブトキシシラン、ビニルトリイソプロペノキシシラン、ビニルトリス (2 - メトキシエトキシ) シラン、スチリルエチルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アクリル酸、メタクリル酸、オレイン酸、ステアリン酸、ドデカン酸、2 - (2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ) 酢酸 (M E E A A)、 γ - カルボキシエチルアクリレート、2 - (2 - メトキシエトキシ) 酢酸、メトキシフェニル酢酸、及びこれらの混合物が挙げられる。1つの例示的なシラン表面改質剤は、例えば、O S I S p e c i a l t i e s (C r o m p t o n S o u t h C h a r l e s t o n , W V) から商品名「S I L Q U E S T A 1 2 3 0」で市販されている。シラノール基を含む単官能性シランカップリング剤に関しては、シラン剤は反応し、ナノ粒子表面上でヒドロキシル基との共有結合を形成することができる。シラノール基及びその他の官能基 (例えば、アクリレート、エポキシ及び/又はビニル) を含む二官能性又は複官能性シランカップリング剤については、シラン剤は反応し、高分子マトリックス中のナノ粒子及び官能基 (例えば、アクリレート、エポキシ、及び/又はビニル) の表面上でヒドロキシル基との共有結合を形成することができる。

【 0 0 4 0 】

コロイド状分散系の粒子の表面改質は、様々な方法で達成され得る。そのプロセスは、無機分散液と表面改質剤との混合物を伴う。場合により、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、N, N - ジメチルアセトアミド、及び1 - メチル - 2 - ピロリジノンのような共溶媒をこの時点で添加できる。共溶媒は、表面改質剤並びに表面改質された粒子の溶解度を向上できる。無機ゾル及び表面改質剤を含む混合物は、その後、室温又は高温で、混合あり又はなしで、反応される。一方法では、混合物は約 8 5 で、約 2 4 時間反応されてもよく、表面改質されたゾルとなる。別の方法では、金属酸化物が表面改質されているところでは、金属酸化物の表面処理は、好ましくは、粒子表面への酸性分子の吸収を伴う場合がある。重金属酸化物の表面改質は、好ましくは、室温で行われる。

【 0 0 4 1 】

シランでの $Z r O_2$ の表面改質は、酸性条件下又は塩基性条件下で達成され得る。一実施例では、シランは、酸性条件下にて適した時間、加熱される。そのとき、分散物は、アンモニア水 (又は他の塩基) と組み合わせられる。この方法は、 $Z r O_2$ 表面からの酸対イオンの除去、及びシランとの反応を可能にする。他の方法では、粒子は、分散体から析出され、液相から分離される。

【 0 0 4 2 】

表面改質剤の組み合わせが有用であり得、例えば、薬剤のうちの少なくとも1つは、架橋性樹脂と共重合可能な官能基を有する。例えば、重合基は、エチレン性不飽和基であるか、又は開環重合を受ける環状基であり得る。エチレン性不飽和重合化基は、例えばアク

リレート基又はメタクリレート基、若しくは又はビニル基であることができる。開環重合を起こす環式官能基には一般的に、酸素原子、イオウ原子、又は、窒素原子のようなヘテロ原子、及び好ましくは酸素を含有する3員環（エポキシドなど）を含む。

【0043】

所望により、サブマイクロメートル粒子のうちの少なくともいくつかは、シラノール、及びアクリレート、エポキシ、又はビニル官能基のうちの少なくとも1つを含む少なくとも1つの多官能性シランカップリング剤で官能化される。典型的には、カップリング剤とサブマイクロメートル粒子は溶媒中で混合され、シラノールカップリング剤がサブマイクロメートル粒子の表面上でヒドロキシル基と反応し、昇温（例えば80℃を越す温度）で粒子と共有結合を形成することを可能にする。

10

【0044】

理論による拘束は望まないが、サブマイクロメートル粒子との共有結合を形成するカップリング剤は、サブマイクロメートル粒子間の立体障害を提供して、溶媒中での凝集及び沈降を低減又は防止すると考えられる。例えばアクリレート、メタクリレート、エポキシ、又はビニルなどのカップリング剤上の他の官能基は、コーティングモノマー又はオリゴマー中の及び溶媒中の官能化されたサブマイクロメートル粒子の分散を更に改善することができる。

【0045】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載の物品の層は、更に、サイズが1マイクロメートル~10マイクロメートルの範囲の粒子を0.01重量%~0.5重量%の範囲内で含む。いくつかの実施形態では、本明細書に記載の物品の層は、更に、ワックス、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリスチレン、ポリ乳酸（PLA）、又はシリカの少なくとも1つを含む。これらのマイクロサイズの粒子を、上記のカップリング剤で機能化し、ブレンダー又はソニケーターによってコーティング溶液に分散させることができる。それらの粒子は、典型的には、コーティングの総固体含有量に基づいて0.01~0.5重量%の範囲の量でコーティング樹脂結合剤に添加される。理論により拘束されることは望まないが、それらの粒子はナノ構造化材料の全表面上に「うねり」（波形の突起及び窪み）を形成して、別の材料の表面と接触したときにアンチニュートンリング特性を提供する表面形状を形成することができると考えられる。このアンチニュートン方法を、例えば従来のサブ波長規模の表面格子、多層の反射防止性コーティング、ナノ空洞球体を用いた超低又は低屈折率のコーティング、多孔質のヒュームドシリカ、又は任意の他のナノ孔質コーティング方法などの反射防止技術とともに適用してアンチニュートン反射防止技術を提供してもよい。更なる詳細は、例えば、開示が参照により本明細書に組み込まれる米国特許第6,592,950号（Toshimaら）に見出すことができる。

20

30

【0046】

いくつかの実施形態では、第1及び第2の領域を含む材料は層である。いくつかの実施形態では、この層を基材に付着させる。

【0047】

代表的な基材には、高分子基材、ガラス基材又は窓、及び機能デバイス（例えば有機発光ダイオード（OLED）、ディスプレイ、及び光起電性デバイス）が挙げられる。典型的には、基材は、約12.7マイクロメートル（0.0005インチ）~約762マイクロメートル（0.03インチ）の範囲の厚さを有するが、他の厚さもまた有用であり得る。

40

【0048】

基材用の代表的な高分子材料としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリスチレン、アクリロニトリルブタジエンスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリアクリレート、熱可塑性樹脂ポリウレタン、ポリビニルアセテート、ポリアミド、ポリイミド、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリエチレン、ポリ（メチルメタクリレート）、ポリエチレンナフタレート、スチレンアクリロニトリル、シリ

50

コーン - ポリオキサミドポリマー、フルオロポリマー、三酢酸セルロース、環状オレフィンコポリマー、及び熱可塑性樹脂エラストマーが挙げられる。半結晶性ポリマー（ポリエチレンテレフタレート（PET）など）は、良好な機械的強度及び寸法安定性を必要とする用途に特に望ましい場合がある。他の光学フィルム用途には、低複屈折高分子基材、例えば三酢酸セルロース、ポリ（メチルメタクリレート）、ポリカーボネート、及び環状オレフィンコポリマーは、配向によって誘発される偏光、又は、他の光学構成要素（偏光子、電磁波シールド部、又は光学ディスプレイデバイスにおける静電容量式タッチ機能層など）との二色性干渉を最小限に抑える若しくは回避するのに特に望ましい場合がある。

【0049】

高分子基材は、例えば、溶融押出注型成形、溶融押出成形カレンダー工法、二軸延伸を伴う溶融押出成形、吹込みフィルム加工、及び任意に二軸延伸を伴う溶媒注型成形によって形成され得る。一部の実施形態では、基材は、低いヘイズ（1%未満など）及び低複屈折（光遅延値が50nm未満など）を備える非常に透明（例えば、可視スペクトルにおいて少なくとも90%の透過率）である。一部の実施形態では、基材は微細構造化表面又は充填剤を有し、曇っている、すなわち拡散性外観をもたらす。

【0050】

所望により、基材は偏光子（反射性偏光子又は吸収性偏光子など）である。様々な偏光子薄膜は、例えば全複屈折光学層、部分複屈折光学層又は全等方光学層の何らかの組み合わせから構成される多層光学薄膜など、基材として使用されてもよい。多層光学薄膜は、10個以内の層、数百、又は更には数千の層を有することができる。代表的な多層偏光薄膜としては、ディスプレイパネルにおいて輝度を向上させる及び/又はグレアを低減させるために、液晶ディスプレイ装置などの、広範な用途において使用されるものが挙げられる。偏光薄膜は、サングラスに用いることで光強度及びグレアを低減するタイプであってもよい。偏光薄膜は、偏光薄膜、反射性偏光薄膜、吸収性偏光薄膜、拡散体薄膜、輝度向上フィルム、回転フィルム、ミラーフィルム又はこれらの組み合わせを含み得る。代表的な反射性偏光薄膜としては、米国特許第5,825,543号（Ouder Kirkら）、同第5,867,316号（Carlsonら）、同第5,882,774号（Jonzaら）、同第6,352,761 B1号（Hebrinkら）、同第6,368,699 B1（Gilbertら）、及び同第6,927,900 B2号（Liuら）、米国特許出願第2006/0084780 A1号（Hebrinkら）及び同第2001/0013668 A1号（Neavinら）、並びにPCT公開WO95/17303号（Ouder Kirkら）、WO95/17691号（Ouder Kirkら）、WO95/17692号（Ouder Kirkら）、WO95/17699号（Ouder Kirkら）、WO96/19347号（Jonzaら）、WO97/01440号（Gilbertら）、WO99/36248号（Neavinら）、及びWO99/36262号（Hebrinkら）に報告されており、それらの開示は参照として本明細書に組み込まれる。例示的な反射偏光子フィルムとしては、3M Company（St. Paul, MN）から、商品名「VIKUITI DUAL BRIGHTNESS ENHANCED FILM（DBEF）」、「VIKUITI BRIGHTNESS ENHANCED FILM（BEF）」、「VIKUITI DIFFUSE REFLECTIVE POLARIZER FILM（DRPF）」、「VIKUITI ENHANCED SPECULAR REFLECTOR（ESR）」、及び「ADVANCED POLARIZER FILM（APF）」で市販されているものも挙げられる。代表的な吸光偏光薄膜は、例えば、株式会社サンリッツ（東京、日本）から商品名「LLC2-5518SF」で市販されている。

【0051】

光学薄膜は、少なくとも1つの非光学層（すなわち光学薄膜の光学特性の決定に著しく関与しない層）を有してよい。この非光学層を用いて、例えば、機械特性、化学特性、又は光学特性、引裂き又は穿刺抵抗、耐候性、若しくは耐溶媒性を付与する、又は向上させてよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 2 】

代表的なガラス基材には、例えば融解金属床上に溶融ガラスをフローティングさせることによって作製されるような板ガラス（ソーダ石灰ガラスなど）が挙げられる。液晶ディスプレイガラスのようなディスプレイ用途のガラスについては、ボロシリケートガラス、化学強化ガラスなどもまた有用である。一部の実施形態（建築用途及び自動車用途など）では、ガラスのエネルギー効率を向上させるために、ガラスの表面上に低放射率（低放射）コーティングを含むのが望ましい場合がある。ガラスの電子・光学特性、触媒特性、導電特性を向上させるために、一部の実施形態では他のコーティングも望ましい場合がある。

【 0 0 5 3 】

本明細書に記載の物品の作製方法は、
高分子前駆体と任意の溶媒とを含む組成物を提供することと、
高分子前駆体及び任意の溶媒の少なくとも一部分を、材料の第 1 の主面を通して材料に浸透させ、材料の第 1 の主面上にその組成物の層を提供することと、
溶媒が存在する場合、（例えば乾燥により）それを除去することと、
高分子マトリックスを提供するために高分子前駆体を少なくとも部分的に硬化する、を含む。いくつかの実施形態では、組成物は、その内部に分散されたナノサイズ相を更に含む。いくつかの実施形態では、溶媒は、メトキシプロパノールとメチルエチルケトン、メトキシプロパノールと酢酸エチル、メトキシプロパノールとメチルイソブチルケトン、アセトンとメチルエチルケトン、アセトンと酢酸エチル、アセトンとメチルイソブチルケトン、イソプロパノールとメチルエチルケトン、イソプロパノールと酢酸エチル、及びイソプロパノールとメチルイソブチルケトンを含む（いくつかの実施形態では、60：40～75：25の範囲の重量比で存在する）。

【 0 0 5 4 】

高分子材料のような材料の表面膨潤に影響を与える因子には、可塑化、及び材料と、モノマー並びに任意の溶媒を含むコーティング組成物との間の熱力学的適合性が含まれる場合がある。溶媒質は、溶媒の熱力学的パラメータと高分子材料のそれらとの近さとの尺度である。本明細書において使用される「溶媒」は、有機溶媒（上記のものを含む）及び重合性樹脂中のモノマーの両方を指す。2種類の別個の液体のそれぞれにおいてよりもポリマーコイルがより効果的に溶媒和され、結果的に効果的に高分子材料の表面を膨潤するように、2種類の液体の共溶媒混合液を使用して、共溶媒を含む混合液における重合性前駆体が高分子材料の表面に浸透するのを促進することができる。重合性前駆体の乾燥及び硬化の際、重合性前駆体を更に硬化して、高分子材料の主面の近くに相互浸透相間層を形成することができる。したがって、相互浸透相間層は、基材及び重合性樹脂の両方の成分を含む。相互浸透相間の形成は、材料の主面上の層間のより強い界面結合及び効果的な屈折率を提供して、層と材料との間の界面反射を最小限にし、結果的に、被覆物品のコーティングの質並びに光学的外観を改善する。

【 0 0 5 5 】

別の態様において、本開示は、本明細書に説明される物品を製造する方法を説明し、方法は、

高分子前駆体と任意の溶媒とを含む組成物を提供することと、
高分子前駆体及び任意の溶媒の少なくとも一部分を、材料の第 1 の主面を通して材料に浸透させ、材料の第 1 の主面上にその組成物の層を提供することと、

ナノサイズ相が層内に分散されている単一相の高分子材料及び高分子マトリックスを提供するために、材料中の高分子前駆体を少なくとも部分的に硬化することと、

プラズマ（例えば、 O_2 、 Ar 、 CO_2 、 O_2/Ar 、 O_2/CO_2 、 C_6F_{14}/O_2 、又は C_3F_8/O_2 プラズマ）を用いて高分子マトリックスの少なくとも一部を異方的にエッチングして、ランダムな異方性ナノ構造化表面を形成することと、を含む。いくつかの実施形態では、溶媒は、メトキシプロパノールとメチルエチルケトン、メトキシプロパノールと酢酸エチル、メトキシプロパノールとメチルイソブチルケトン、アセトンと

メチルエチルケトン、アセトンと酢酸エチル、アセトンとメチルイソブチルケトン、イソプロパノールとメチルエチルケトン、イソプロパノールと酢酸エチル、及びイソプロパノールとメチルイソブチルケトンを含む（いくつかの実施形態では、60：40～75：25の範囲の重量比で存在する）。いくつかの実施形態では、ナノ構造化表面は、少なくとも2度、プラズマ処理される（例えば、 O_2 、Ar、 CO_2 、 O_2/Ar 、 O_2/CO_2 、 C_6F_{14}/O_2 、又は C_3F_8/O_2 プラズマ）。いくつかの実施形態では、方法は、円筒形の反応性イオンエッチングを用いるロール・ツー・ロール方式で行われる。いくつかの実施形態では、エッチングは、約1ミリトル（0.13 Pa）～約20ミリトル（約2.67 Pa）の圧力で実行される。

【0056】

いくつかの実施形態では、マトリックスは、少なくとも100 nm～500 nmまでの範囲の深さまでエッチングされる。200 nmを超える、より深いエッチングを可能にするには、高バイアス電圧を用いる高真空下での高方向性のイオン化プラズマエッチングが典型的に必要とされる。有効な方向性の反応性かつ物理的なイオンボンバードメントが、高真空下かつバイアス電圧下で形成されて、プラズマを表面内により深く浸透させる一方で、サイドエッチングを最小限にすることができる。

【0057】

別の態様では、本明細書に記載のナノ構造化材料は、以下の実施例の手順2によって測定したときに、2パーセント未満（いくつかの実施形態においては、1.5パーセント未満、又は更には0.5パーセント未満）の反射を有する。本明細書に記載のナノ構造化材料は、以下の実施例の手順3によって測定したときに、3パーセント未満（いくつかの実施形態においては、2パーセント未満、1.5パーセント未満、又は更には1パーセント未満）のヘイズを有し得る。

【0058】

必要に応じて、本明細書に記載の物品は、米国特許第2011/026454（2011年2月28日出願）及び米国特許出願第61/452,403号並びに同第61/452,430（2011年3月14日出願）（これらの開示は参照により本明細書に組み込まれる）に記載されているように、機能層（すなわち透明な導電層又はガスバリア層のうちの少なくとも1つ）を更に含む。

【0059】

必要に応じて、本明細書に記載の物品は、基材の第2表面上に配置された光学的に透明な接着剤を更に含む。本開示において使用され得る光学的に透明な接着剤は、好ましくは、光学的に透明な接着剤のためのヘイズ及び透過率試験の実施例のセクションで、以下に記載される内容において、25マイクロメートル厚のサンプルで測定されたとき、少なくとも約90%又はそれ以上の光学透過率及び約5%未満又はそれ以下のヘイズ値を呈するものである。適した光学的に透明な接着剤は、帯電防止特性を有してもよく、腐食感受性の層と適合性があってもよく、接着剤を延伸することによって基材から剥離することができてもよい。例示の光学的に透明な接着剤としては、帯電防止性の光学的に透明な感圧性接着剤に関するWO 2008/128073号（Everaertsら）、延伸解放性の光学的に透明な接着剤に関する米国特許出願公開第2009/0229732A1号（Determanら）、インジウムとスズの酸化物と適合性の光学的に透明な接着剤に関する米国特許出願公開第2009/0087629号（Everaertsら）、光学的に透過性の接着剤を有する帯電防止性の光学的構造体に関する米国特許出願公開第2010/0028564号（Everaertsら）、感腐食性の層と適合性の接着剤に関する米国特許出願公開第2010/0040842号（Everaertsら）、光学的に透明の延伸解放性接着テープに関するPCT公開WO 2009/114683号（Determanら）、並びに延伸解放性の接着テープに関するPCT公開WO 2010/078346号（Yamanakaら）が挙げられる。一実施形態では、光学的に透明な接着剤は、約5マイクロメートルまでの厚さを有する。

【0060】

いくつかの実施形態においては、本明細書に記載の物品は、マルチ（メタ）アクリレート、ポリエステル、エポキシ、フルオロポリマー、ウレタン、又はシロキサン（それらの配合物又はコポリマーを含む）のうちの少なくとも1つを含む架橋可能なマトリックス中に分散した、 SiO_2 ナノ粒子又は ZrO_2 ナノ粒子のうちの少なくとも1つ含む、ハードコートを含み。市販されている液体 - 樹脂系材料（典型的に「ハードコート」と呼ばれる）は、マトリックスとして、又はマトリックスの構成要素として使用され得る。このような材料としては、California Hardcoating Co. (San Diego, CA) から商品名「PERMANEW」で市販されているもの、及びMomentive Performance Materials (Albany, NY) から商品名「UVHC」で市販されているものが挙げられる。加えて、Nanoresins AG (Geesthacht Germany) から商品名「NANOCRYL」及び「NANOPOX」で入手可能なものなどの、ナノ粒子を充填された市販のマトリックスを使用することもできる。

10

【0061】

いくつかの実施形態においては、本明細書に記載の物品は、物品の表面に対してポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、塩化ビニルフィルム、又はポリエチレンテレフタレートフィルム等のフィルムの一方向の側の表面の面積全体に形成された剥離可能な接着剤層を有する表面保護接着シート（ラミネートプレマスクフィルム）を、物品の表面に上述のポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、塩化ビニルフィルム又はポリエチレンテレフタレートフィルムを重ねることによって更に含む。

20

【0062】

代表的な実施形態

1 A．厚さと、第1及び第2の概ね対向する主面と、その厚さを横断する第1及び第2の領域とを有する材料において、第1の領域が第1の主面に隣接している材料、第1の主面上の高分子材料を含む層、及び基材と単一の相として第1の領域内にもまた存在する高分子材料を含む物品であり、第1の領域の厚さは、少なくとも0.01マイクロメートル（いくつかの実施形態では、少なくとも0.025マイクロメートル、0.05マイクロメートル、0.075マイクロメートル、0.1マイクロメートル、0.5マイクロメートル、1マイクロメートル、1.5マイクロメートル、又は更には少なくとも2マイクロメートル、又は更には0.01マイクロメートル～0.3マイクロメートル、0.025マイクロメートル～0.3マイクロメートル、0.05マイクロメートル～0.3マイクロメートル、0.075マイクロメートル～0.3マイクロメートル、又は0.1マイクロメートル～0.3マイクロメートルの範囲）である、物品。

30

2 A．前記層が、前記高分子材料内に分散されたナノサイズ相を含む、実施形態1 Aに記載の物品。

3 A．前記ナノサイズ相が、60 nm～90 nmの範囲のサイズ、30 nm～50の範囲のサイズ、及び25 nm未満のサイズで存在し、かつ前記ナノサイズ相は、マトリックス及びナノサイズ相の総重量に基づいて、60 nm～90 nmの範囲のサイズでは0.25重量%～50重量%（いくつかの実施形態では、1重量%～25重量%、5重量%～25重量%、又は更には10重量%～25重量%）、30 nm～50 nmの範囲のサイズでは1重量%～50重量%（いくつかの実施形態では、1重量%～25重量%、又は更には1重量%～10重量%）、25 nm未満のサイズでは0.25重量%～25重量%（いくつかの実施形態では、0.5重量%～10重量%、0.5重量%～5重量%、又は更には0.5重量%～2重量%の範囲）で存在する、実施形態2 Aに記載の物品。

40

4 A．前記ナノサイズ相が、60 nm～90 nmの範囲のサイズ、30 nm～50の範囲のサイズ、及び25 nm未満のサイズで存在し、かつ前記ナノサイズ相が、マトリックス及びナノサイズ相の総体積に基づいて、60 nm～90 nmの範囲のサイズでは0.1体積%～35体積%（いくつかの実施形態では、0.5体積%～25体積%、1体積%～25体積%、又は更には3体積%～15体積%）、30 nm～50 nmの範囲のサイズでは0.1体積%～25体積%（いくつかの実施形態では、0.25体積%～10体積%、

50

又は更には0.25体積%~5体積%)、25nm未満のサイズでは0.1体積%~10体積%(いくつかの実施形態では、0.25体積%~10体積%、又は更には0.1体積%~2.5体積%)で存在する、実施形態2A又は3Aに記載の物品。

5A.前記ナノサイズ相が、1nm~100nmのサイズの範囲で存在し、かつ前記ナノサイズ相が、マトリックスとナノサイズ相の総重量に基づいて1.25重量%未満(いくつかの実施形態では、1重量%、0.75重量%、0.5重量%、又は更には0.35重量%未満)で存在する、実施形態2A~4Aのいずれか1つに記載の物品。

6A.前記ナノスケール層が、サブマイクロメートル粒子を含む、実施形態2A~5Aのいずれか1つに記載の物品。

7A.前記サブマイクロメートル粒子が、1nm~100nm(いくつかの実施形態では、1nm~75nm、1nm~50nm、又は更には1nm~25nm)の範囲の平均粒子サイズを有する、実施形態6Aに記載の物品。

8A.前記サブマイクロメートル粒子が、高分子マトリックスに共有結合されている、実施形態6A又は7Aに記載の物品。

9A.前記サブマイクロメートル粒子のうちの少なくともいくつかは、シラノール、及びアクリレート、エポキシ、又はビニル官能基のうちの少なくとも1つを含む少なくとも1つの多官能性シランカップリング剤で官能化される、実施形態6A~8Aのいずれか1つに記載の物品。

10A.前記サブマイクロメートル粒子が、炭素、金属、金属酸化物、金属炭化物、金属窒化物、又はダイヤモンドのうちの少なくとも1つを含む、実施形態6A~9Aのいずれか1つに記載の物品。

11A.第1の領域内に存在する高分子材料が、前記高分子材料を含む前記領域の総重量に基づいて5重量%~75重量%の範囲で存在する、実施形態1A~10Aのいずれか1つに記載の物品。

12A.前記層が、ランダムな異方性のナノ構造化表面を呈する、実施形態1A~11Aのいずれか1つに記載の物品。

13A.前記ナノ構造化異方性表面が、少なくとも2:1(いくつかの実施形態では、少なくとも5:1、10:1、25:1、50:1、75:1、100:1、150:1、又は更には少なくとも200:1)の高さ対幅比を有するナノサイズ機構を備える、実施形態12Aに記載の物品。

14A.前記層が、1マイクロメートル~10マイクロメートルの範囲のサイズの粒子を0.01重量%~0.5重量%の範囲内で更に含む、実施形態1A~13Aのいずれか1つに記載の物品。

15A.前記層が、ワックス、ポリテトラフルオロエチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ乳酸、又はシリカのうちの少なくとも1つを更に含む、実施形態14Aに記載の物品。

16A.60度オフ角で1%未満(いくつかの実施形態では、0.75%未満、0.5%未満、0.25%未満、又は0.2%未満)の平均反射率を呈する、実施形態1A~15Aのいずれか1つに記載の物品。

17A.前記高分子材料の少なくとも一部が、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロアルコキシ、フッ素化エチレン-プロピレン、エチレンテトラフルオロエチレン、エチレンクロロトリフルオロエチレン、パーフルオロポリエーテル、パーフルオロポリオキセタン、ヘキサフルオロプロピレン酸化物、シロキサン、オルガノシリコン、シロキシド、エチレン酸化物、プロピレン酸化物、ヒドロキシル、ヒドロキシルアミン、アクリルアミド、アクリル酸、無水マレイン酸、ビニル酸、ビニルアルコール、ビニルピリジン、又はビニルピロリドンのうちの少なくとも1つを含む、実施形態1A~16Aのいずれか1つに記載の物品。

18A.前記材料が、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリスチレン、アクリロニトリルブタジエンスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリアクリレート、熱可塑性樹脂ポリウレタン、ポリビニルアセテート、ポリアミド

10

20

30

40

50

、ポリイミド、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリエチレン、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリエチレンナフタレート、スチレンアクリロニトリル、シリコン-ポリオキサミドポリマー、フルオロポリマー、三酢酸セルロース、環状オレフィンコポリマー、又は熱可塑性樹脂エラストマーのうちの少なくとも1つを含む、実施形態1A~17Aのいずれか1つに記載の物品。

19A．前記高分子材料(例えば、架橋可能な材料)が、アクリレート、ウレタンアクリレート、メタアクリレート、ポリエステル、エポキシ、フルオロポリマー、又はシロキサンの中の少なくとも1つを含む、実施形態1A~18Aのいずれか1つに記載の物品。

20A．前記層が、少なくとも500nm(いくつかの実施形態では、少なくとも1マイクロメートル、1.5マイクロメートル、2マイクロメートル、2.5マイクロメートル、3マイクロメートル、4マイクロメートル、5マイクロメートル、7.5マイクロメートル、又は更には少なくとも10マイクロメートル)の厚さを有する、実施形態1A~19Aのいずれか1つに記載の物品。

21A．第1及び第2の領域を含む材料が、層である、実施形態1A~20Aのいずれか1つに記載の物品。

22A．第1及び第2の領域を含む材料の層が、基材の主面に付着されている、実施形態21Aに記載の物品。

23A．前記基材が、偏光子(例えば、反射性偏光子又は吸収性偏光子)である、実施形態1A~22Aのいずれか1つに記載の物品。

24A．前記基材の前記第1の主面が、マイクロ構造化表面を有する、実施形態1A~23Aのいずれか1つに記載の物品。

25A．3%未満(いくつかの実施形態では、2.5%未満、2%未満、1.5%未満、1%、0.75%、0.5%、又は更には0.3%未満)のヘイズを有する、実施形態1A~24Aのいずれか1つに記載の物品。

26A．少なくとも90パーセント(いくつかの実施形態においては、少なくとも94パーセント、95パーセント、96パーセント、97パーセント、98パーセント、99パーセント、又は更には100パーセント)の可視光線透過率を有する、実施形態1A~25Aのいずれか1つに記載の物品。

27A．マルチ(メタ)アクリレート、ポリエステル、エポキシ、フルオロポリマー、ウレタン、又はシロキサンのうちの少なくとも1つを含む、架橋可能なマトリックス中に分散された、 SiO_2 ナノ粒子又は ZrO_2 ナノ粒子のうちの少なくとも1つを含むハードコートに更に含む、実施形態1A~26Aのいずれか1つに記載の物品。

28A．前記層上に配設されたプレマスクフィルムを更に備える、実施形態1A~27Aのいずれか1つに記載の物品。

29A．前記基材の前記第2の表面上に配設される光学的に透明な接着剤を更に含み、前記光学的に透明な接着剤が、少なくとも90%の可視光透過率及び5%未満のヘイズを有する、実施形態1A~27Aのいずれか1つに記載の物品。

30A．前記光学的に透明な接着剤に接着されるガラス基材の主面を更に含む、実施形態29Aに記載の物品。

31A．前記光学的に透明な接着剤に接着された偏光子基材の主面を更に備える、実施形態29Aに記載の物品。

32A．前記光学的に透明な接着剤に接着される触覚センサーの主面を更に備える、実施形態29Aに記載の物品。

33A．前記光学的に透明な接着剤の前記第2の主面上に配設される剥離ライナーを更に備える、実施形態29Aに記載の物品。

1B．実施形態1A~26Aのいずれか1つに記載の物品の作製方法であって、高分子前駆体と任意の溶媒とを含む組成物を提供することと、

前記高分子前駆体及び任意の溶媒の少なくとも一部分を、材料の第1の主面を通して材料に浸透させ、材料の第1の主面上に前記組成物の層を提供することと、

10

20

30

40

50

前記溶媒を（例えば乾燥によって）除去することと、

高分子マトリックスを提供するために高分子前駆体を少なくとも部分的に硬化することと、を含む、方法。

2 B．前記溶媒が存在し、かつそれが、メトキシプロパノールとメチルエチルケトン、メトキシプロパノールと酢酸エチル、メトキシプロパノールとメチルイソブチルケトン、アセトンとメチルエチルケトン、アセトンと酢酸エチル、アセトンとメチルイソブチルケトン、イソプロパノールとメチルエチルケトン、イソプロパノールと酢酸エチル、又はイソプロパノールとメチルイソブチルケトンのうちの少なくとも1つである（いくつかの実施形態では、60：40～75：25の範囲の重量比で存在する）、実施形態1 Bに記載の方法。

10

3 B．前記マトリックスが、少なくとも100 nm～500 nmの範囲の深さまでエッチングされる、実施形態1 B又は2 Bに記載の方法。

1 C．実施形態2 A～26 Aのいずれか1つに記載の物品の作製方法であって、

高分子前駆体、溶媒、及びナノサイズ相を含む組成物を提供することと、

高分子前駆体及び任意の溶媒の少なくとも一部分を、材料の第1の主面を通して材料に浸透させ、材料の第1の主面上にその組成物の層を提供することと、

ナノサイズ相が層内に分散されている単一相の高分子材料及び高分子マトリックスを提供するために、材料中の高分子前駆体を少なくとも部分的に硬化することと、

プラズマを用いて前記高分子マトリックスの少なくとも一部を異方的にエッチングして、ランダムな異方性ナノ構造化表面を形成することと、を含む、方法。

20

2 C．前記溶媒が存在し、かつそれが、メトキシプロパノールとメチルエチルケトン、メトキシプロパノールと酢酸エチル、メトキシプロパノールとメチルイソブチルケトン、アセトンとメチルエチルケトン、アセトンと酢酸エチル、アセトンとメチルイソブチルケトン、イソプロパノールとメチルエチルケトン、イソプロパノールと酢酸エチル、又はイソプロパノールとメチルイソブチルケトンのうちの少なくとも1つである（いくつかの実施形態では、60：40～75：25の範囲の重量比で存在する）、実施形態1 Cに記載の方法。

3 C．前記ナノ構造化表面に2度目のプラズマ処理を行うことを更に含む、実施形態1 C又は2 Cに記載の方法。

4 C．前記方法が、円筒型の反応性イオンエッチングを使用するロール・ツー・ロールで実施される、実施形態1 C～3 Cのいずれか1つに記載の方法。

30

5 C．前記エッチングが、約1ミリトール（約0.13 Pa）～約20ミリトール（約2.67 Pa）の圧力で実行される、実施形態1 C～4 Cのいずれか1つに記載の方法。

6 C．前記プラズマが、 O_2 、Ar、 CO_2 、 O_2/Ar 、 O_2/CO_2 、 C_6F_{14}/O_2 、又は C_3F_8/O_2 プラズマである、実施形態1 C～5 Cのいずれか1つに記載の方法。

【0063】

本発明の利点及び実施形態は、以下の実施例により更に例示されるが、これらの実施例に列挙したその特定の材料及び量、並びに他の条件及び詳細は、本発明を過度に限定すると解釈されるべきではない。特に指示がない限り、部及び割合は全て、重量を基準とする。

40

【実施例】

【0064】

手順1 - ロール・ツー・ロールサンプルのプラズマ処理

参照によりその開示が本明細書に組み込まれるPCT公開第WO2010/078306A2号（Mosesら）の図1に示されている円筒形RIE装置を使用して高分子フィルムを処理した。ドラム電極の幅は42.5インチ（108 cm）であった。ポンピングは、ターボ分子ポンプを用いて実行した。

【0065】

高分子フィルムのロールはチャンバー内に搭載され、フィルムはドラム電極の周囲に巻

50

き付けられ、ドラムの反対側上の巻取りロールに固定された。巻き出し及び巻取り張力は3ポンド(13.3N)に維持された。チャンバーのドアは閉鎖され、チャンバーは基準圧 5×10^{-4} トール(0.067Pa)までポンプ排気された。その後、酸素がチャンバー内に導入された。動作圧は公称5ミリトル(0.67Pa)だった。5000ワットの電力の無線周波エネルギーを、ドラムに適用することによってプラズマが生成された。特定の実施例に記載されている特定のエッチング時間にかけて所望の速度でフィルムが送られるようにドラムを回転した。一片部分のフィルムについて、サンプルが特定の実施例に記載されている特定のエッチング時間にかけて所望の速度で処理されるように、ウェブキャリア又はドラム電極表面のいずれかにサンプルを付着させる。

【0066】

手順2 - 60度オフ角の平均反射率(%)の測定

プラズマ処理された表面の平均反射率(%R)は、UV/VIS/NIR走査分光光度計(マサチューセッツ州WalthamのPerkinElmerから入手した商品名「PERKINELMER LAMBODA 950 URA UV-VIS-NIR SCANNING SPECTROPHOTOMETER」)を用いて測定した。サンプルの裏側に黒のビニルテープを貼付することにより、各フィルムにつき1つのサンプルを調製した。このブラックテープは、ブラックテープとサンプルとの間に捕らえられた気泡がないことを確実にするためにローラーを用いてサンプルの裏側へ積層された。テープの貼付されていない側が開口に面するように機械内にサンプルを配置して、サンプルの前側表面の反射率(正反射)(%)を測定した。60度オフ角で反射率を測定し、400~700nmの波長範囲での平均反射率(%)を算出した。

【0067】

手順3 - 透過率及びヘイズの測定

開示が参照によって本明細書に組み込まれるASTM D1003-11(2011)にしたがって、(BYK Gardinerから商品名「BYK HAZE GARD Plus」で入手した)ヘイズメーターを用いて平均透過率(%)及びヘイズの測定を実行した。

【0068】

コーティングモノマー及び光開始剤

トリメチルオルプロパントリアクリレート(TMPTA)及び1,6-ヘキサンジオールジアクリレート(HDDA)はSartomerから「SR351」及び「SR238」の商品名でそれぞれ入手した。光開始剤はBASF Specialty Chemicalsから「IRGACURE 184」の商品名で入手した。

【0069】

官能化した15nmのSiO₂分散液

光開始剤を含む紫外線硬化性樹脂中に分散された官能化した15nmのSiO₂の分散液は、Momentive Performance Materials(コネチカット州Wilton)から商品名「UVHC8558」で入手した。分散液中の15nmのSiO₂は約20重量%である。

【0070】

官能化した20nmのSiO₂分散液

50重量%の20nmのシリカナノ粒子を含むトリメチルオルプロパントリアクリレート(TMPTA)分散液(Hanse Chemie USA, Inc.(サウスカロライナ州Hilton Head Island)から商品名「NANOCRYL C150」で入手)。

【0071】

コーティング溶液

以下の実施例に使用したコーティング組成物は、以下の表1に記載されている。

【0072】

10

20

30

40

【表 1】

表 1

	コーティング組成物（グラム）			
	組成物 1	組成物 2	組成物 3	組成物 4
UVHC8558	500	100	25	0
351	350	630	682.5	400
238	150	270	292.5	0
Nanocryl C150	0	0	0	100
1-メトキシ-2-プロパノール	1050	1050	1050	400
メチルエチルケトン	450	450	450	0
イソプロパノール	0	0	0	1600
IRGACURE 184	0	0	0	10

10

【0073】

(実施例 1～3)

組成物 1～3 をコーティングダイにポンプで供給し、厚さ 80 マイクロメートルのトリアセテートセルロースフィルム（日本、東京の Fuji Film Corporation から商品名「Fuji TAC film」で入手）上に塗布した。コーティングされた基材を、70 に設定したオープンに通して乾燥し、紫外線源により 60 fpm（18.3 メートル/分）で硬化した。透過電子顕微鏡（TEM）を用いて、フィルムの（内部）領域の相互浸透相間を有するコーティングされたサンプルを観察した。

20

【0074】

(実施例 4)

組成物 1 をコーティングダイにポンプで供給し、厚さ 80 マイクロメートルのトリアセテートセルロースフィルム（ニューヨーク州 Mineola の Island Pyrochemical Industries Corp から商品名「IPI TAC」で入手）上に塗布した。70 に設定したオープンに通してコーティングを乾燥し、紫外線源により 60 fpm（18.3 メートル/分）で硬化した。透過電子顕微鏡（TEM）を用いて、フィルムの（内部）領域の相互浸透相間を有するコーティングされたサンプルを観察した（それぞれ第 1 及び第 2 の領域 24、22 及び高分子材料 26 を有する材料を有する、物品 20 を示す図 2 を参照）。

30

【0075】

(実施例 5～7)

組成物 2 をコーティングダイにポンプで供給し、厚さ 80 マイクロメートルのトリアセテートセルロースフィルム（「Fuji TAC film」）上に塗布した。70 に設定したオープンに通してコーティングを乾燥し、紫外線源により 60 fpm（18.3 メートル/分）で硬化した。この試料を手順 1 により、異なるエッチング時間（150 秒、180 秒、及び 300 秒）で処理した。エッチング後のサンプルを手順 2 及び 3 により評価した。結果を以下の表 2 で報告する。

40

【0076】

【表 2】

表 2

	エッチング時間 (秒)	60度の平均 %R	透過率	ヘイズ
実施例 5	150	0.45	97.3	0.42
実施例 6	180	0.48	97.2	0.44
実施例 7	300	0.52	97.1	0.7

10

【0077】

(実施例 8 ~ 10)

組成物 3 をコーティングダイにポンプで供給し、厚さ 80 マイクロメートルのトリアセテートセルロースフィルム(「Fuji TAC film」)上に塗布した。70 に設定したオープンに通してコーティングを乾燥し、紫外線源により 60 fpm (18.3 メートル/分)で硬化した。この試料を手順 1 により、異なるエッチング時間(150 秒、180 秒、及び 300 秒)で処理した。エッチング後のサンプルを手順 2 及び 3 により評価した。結果を以下の表 3 で報告する。

【0078】

【表 3】

20

表 3

	エッチング時間 (秒)	60度の平均 %R	透過率	ヘイズ
実施例 8	150	1.15	97.3	0.5
実施例 9	180	0.84	97	0.62
実施例 10	300	0.34	97	2.7

【0079】

30

比較例

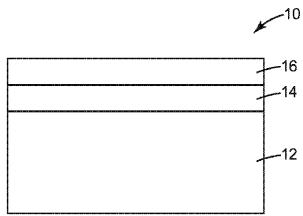
組成物 4 をコーティングダイにポンプで供給し、厚さ 80 マイクロメートルのトリアセテートセルロースフィルム(「IPI TAC FILM」)上に塗布した。120 に設定したオープンに通してコーティングを乾燥し、紫外線源により 60 fpm (18.3 メートル/分)で硬化した。このサンプル上には多くのコーティング不良が目視観察された。サンプルは透過電子顕微鏡(TEM)で検査され、相互浸透相間は(内部)領域に見出されなかった(材料 3 2 及び高分子材料 3 6 を有する物品 3 0 を示す図 3 を参照)。

【0080】

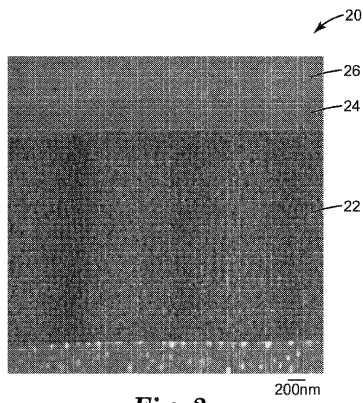
本開示の範囲及び趣旨から外れることなく、本発明の予測可能な修正及び変更が当業者には自明であろう。本発明は、説明を目的として本出願に記載される実施形態に限定されるべきものではない。

40

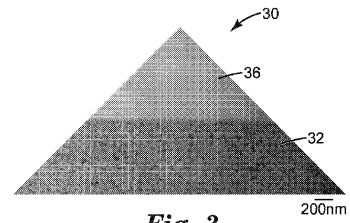
【図 1】

*Fig. 1*

【図 2】

*Fig. 2*

【図 3】

*Fig. 3*

フロントページの続き

(74)代理人 100111903

弁理士 永坂 友康

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(72)発明者 タ ファ ユー

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 モーゼス エム. デイビッド

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 アルバート アイ. エバーアーツ

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 ウィリアム ブレイク コープ

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 鈴木 俊介

東京都世田谷区玉川台2丁目1-33

審査官 相田 元

(56)参考文献 特開2006-106714(JP, A)

国際公開第2010/078071(WO, A1)

特表2008-506152(JP, A)

特開2009-139796(JP, A)

特開2000-185362(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00-43/00

G02B 1/10-1/18

B05D 7/24