

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6129197号
(P6129197)

(45) 発行日 平成29年5月17日 (2017.5.17)

(24) 登録日 平成29年4月21日 (2017.4.21)

(51) Int. Cl.

F I

FO2M 61/18 (2006.01)
FO2M 51/06 (2006.01)
FO2M 61/16 (2006.01)
B29C 43/24 (2006.01)

FO2M 61/18 360D
 FO2M 51/06 U
 FO2M 61/16 P
 FO2M 61/18 360B
 FO2M 61/18 360A

請求項の数 8 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-540088 (P2014-540088)
 (86) (22) 出願日 平成24年11月1日 (2012.11.1)
 (65) 公表番号 特表2015-501402 (P2015-501402A)
 (43) 公表日 平成27年1月15日 (2015.1.15)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/063066
 (87) 国際公開番号 W02013/067184
 (87) 国際公開日 平成25年5月10日 (2013.5.10)
 審査請求日 平成27年10月30日 (2015.10.30)
 (31) 優先権主張番号 61/554,561
 (32) 優先日 平成23年11月2日 (2011.11.2)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74) 代理人 100107456
 弁理士 池田 成人
 (74) 代理人 100128381
 弁理士 清水 義憲
 (74) 代理人 100162352
 弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ノズルの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 第1の材料内に第1の微細構造化パターンを形成するために前記第1の材料を鋳造し、硬化する工程であって、前記第1の微細構造化パターンが複数の離散的微細構造を含む、工程と、

(b) 前記複数の離散的微細構造の少なくとも1つを変形する工程であって、その結果、少なくとも1つの変形した離散的微細構造が生じる、工程と、

(c) 前記第1の材料とは異なる第2の材料内に、前記少なくとも1つの変形した離散的微細構造を含む前記第1の微細構造化パターンを複製して複製構造を作製する工程と、

(d) 前記第1の微細構造化パターンにおいて前記複数の微細構造内の微細構造の頂部が露出するように前記複製構造の第2の材料を平坦化する工程と、

(e) 前記第2の材料内に複数の穴を有し、前記第1の微細構造化パターンの前記複数の微細構造に対応するノズルが得られるように、前記第1の材料を除去する工程と、を含む、ノズルの製造方法。

【請求項 2】

前記複数の離散的微細構造の群を変形する工程を更に含み、その結果、変形した離散的微細構造の群が生じる、請求項1に記載の製造方法。

【請求項 3】

変形が、曲げること又はねじれることを含み、その結果、少なくとも1つの曲がった又はねじれた離散的微細構造が生じる、請求項1に記載の製造方法。

10

20

【請求項 4】

変形が、機械的、熱的、又は熱機械的な手段により生じる、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 5】

(a) 第 1 の材料内に第 1 の微細構造化パターンを形成するために前記第 1 の材料を押出成形する工程であって、前記第 1 の微細構造化パターンが複数の離散的微細構造を含む、工程と、

(b) 前記複数の離散的微細構造の少なくとも 1 つを変形する工程であって、その結果、少なくとも 1 つの変形した離散的微細構造が生じる、工程と、

(c) 前記第 1 の材料とは異なる第 2 の材料内に、前記少なくとも 1 つの変形した離散的微細構造を含む前記第 1 の微細構造化パターンを複製して複製構造を作製する工程と、

(d) 前記第 1 の微細構造化パターンにおいて前記複数の微細構造内の微細構造の頂部が露出するように前記複製構造の第 2 の材料を平坦化する工程と、

(e) 前記第 2 の材料内に複数の穴を有し、前記第 1 の微細構造化パターンの前記複数の微細構造に対応するノズルが得られるように、前記第 1 の材料を除去する工程と、を含む、ノズルの製造方法。

【請求項 6】

前記複数の離散的微細構造の群を変形する工程を更に含み、その結果、変形した離散的微細構造の群が生じる、請求項 5 に記載の製造方法。

【請求項 7】

変形が、曲げることを又はねじることを含み、その結果、少なくとも 1 つの曲がった又はねじれた離散的微細構造が生じる、請求項 5 に記載の製造方法。

【請求項 8】

変形が、機械的、熱的、又は熱機械的な手段により発生する、請求項 5 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本説明は、ノズルの製造方法に関する。具体的には、本説明は、燃料噴射システムの構成部品として使用され得るノズルの製造方法に関する。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0002】

一態様では、本説明は、ノズルの製造方法に関する。本方法は、第 1 の材料内に第 1 の微細構造化パターンを形成するために、第 1 の材料を鋳造し、硬化する第 1 の工程を含む、いくつかの工程を含む。第 1 の微細構造化パターンは、複数の離散的微細構造を含む。鋳造し、硬化する工程は、第 1 の鋳型で第 1 の材料を鋳造することと、第 1 の材料を硬化することと、第 1 の鋳型から第 1 の材料を除去することと、を含んでよい。本方法は更に、第 1 の材料とは異なる第 2 の材料内で第 1 の微細構造化パターンを複製して、複製構造を作製することを含む。次に、複製構造の第 2 の材料は、第 1 の微細構造化パターンの複数の微細構造で微細構造の頂部が露出するように平坦化される。本方法は、次いで、第 1 の材料を除去することを含み、その結果、第 2 の材料内に複数の穴を有し、第 1 の微細構造化パターンの複数の微細構造に対応するノズルが得られる。

【0003】

別の態様では、本説明は、ノズルを製造する別の方法に関する。本方法は、第 1 の材料内に第 1 の微細構造化パターンを形成するため、第 1 の材料を押出成形する第 1 の工程を含む。第 1 の微細構造化パターンは、複数の離散的微細構造を含む。本方法は、更に、第 1 の材料とは異なる第 2 の材料内で第 1 の微細構造化パターンを複製して、複製構造を作製することを含む。次に、複製構造の第 2 の材料は、第 1 の微細構造化パターンの複数の微細構造で微細構造の頂部が露出するように平坦化される。本方法は、次いで、第 1 の材

料を除去することを含み、その結果、第2の材料内に複数の穴を有し、第1の微細構造化パターンの複数の微細構造に対応するノズルが得られる。

【図面の簡単な説明】

【0004】

【図1A】合せて、本説明に記載のノズルの製造方法のフローチャートをもたらす。

【図1B】合せて、本説明に記載のノズルの製造方法のフローチャートをもたらす。

【図1C】合せて、本説明に記載のノズルの製造方法のフローチャートをもたらす。

【図1D】合せて、本説明に記載のノズルの製造方法のフローチャートをもたらす。

【図1E】合せて、本説明に記載のノズルの製造方法のフローチャートをもたらす。

【図2A】初期の鋳造及び硬化工程を示す。

10

【図2B】初期の鋳造及び硬化工程を示す。

【図3】押出成形による微細構造化フィルムの製造に使用される装置の図である。

【図4】微細構造の概略的三次元図である。

【図5】微細構造の概略的三次元図である。

【図6】複数の微細構造を有するフィルムの斜視図である。

【図7】実施例1に従って製造された燃料噴射ノズルの逆光での顕微鏡写真である。

【図8】実施例2に従って製造された燃料噴射ノズルの逆光での顕微鏡写真である。

【図9】実施例3に記載の微細構造群の逆光での顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0005】

20

燃料噴射は一般的に、エンジンの燃焼効率を高め、有害な排気物を減少させるために用いられることから、以前にも増して、燃料噴射は、内燃機関において燃料と空気とを混合するための好ましい方法となっている。燃料噴射器は一般に、加圧下の燃料を噴霧して燃焼させるための複数のノズル貫通穴を備えるノズルを含む。環境基準がますます厳しくなることから、より効率的な燃料噴射器が必要とされている。より効率的な燃料噴射器の探索の結果、参照によってすべての内容が本明細書に組み込まれ、本発明の譲受人に譲渡され所有される国際出願PCT/US2010/043628号(代理人整理番号第65658WO003号)に記載されているような、燃料噴射ノズルの多種多様なサイズ及び形状を研究した。最適なサイズ及び形状の燃料噴射ノズルの探索だけでなく、極めて効率のよいノズルの新しい製造方法の探索に至った。このような製造方法の1つは、上述の国際出願PCT/US2010/043628号に記載されている、二光子過程を用いた構造化から始まる。本説明は、高効率な燃料噴射器に使用されるノズルを提供する、別の新しく効果的な製造方法に関する。

30

【0006】

「ノズル」という用語は、本説明のすべてを通して使用される。「ノズル」という用語は、当該技術分野において種々様々な意味を有し得ることを理解されたい。いくつかの特定の参考文献において、ノズルという用語は広範な定義を有している。例えば、米国特許公開第2009/0308953 A1号(Palestrantら)には、オクルダーチャンバー50を含めて多数の要素を有する「噴霧ノズル」が開示されている。このノズルは、本明細書で提案するノズルの解釈及び定義とは異なるものである。例えば、この説明におけるノズルは、一般に、Palestrantらのオリフィスインサート24に対応する。一般に、この説明におけるノズルは、噴霧噴射システムのうちの、噴霧が最終的に放出される最後の先細部分として理解され得るものであり、例えば、Merriam Webster's dictionaryのノズルの定義(「流体の流れを高速化又は案内するために(ホースなどで)用いられる先細り又は絞りを有する短い管」)を参照されたい。Nippondenso Co., Ltd.(Kariya, Japan)に付与された米国特許第5,716,009号(Ogiharaら)を参照することにより、更なる理解が得られよう。この文献においても、流体噴射「ノズル」は、組立型弁要素10として広義に定義されている(「流体噴射ノズルとして作用する燃料噴射弁10」(Ogiharaらの特許の第4段落、第26~27行を参照))。本明細書で用いる「ノズ

40

50

ル」という用語のここでの定義及び解釈は、第1及び第2のオリフィスプレート130及び132に、また場合によってはスリーブ138（Ogiharaらの図14及び15を参照）に関するものであり、例えば、このスリーブ138は燃料噴霧にすぐ近接して位置する。本明細書で説明するものと似た、「ノズル」という用語の解釈が、Hitachi, Ltd. (Ibaraki, Japan)に付与された、米国特許第5,127,156号（Yokoyamaら）において使用されている。その中で、ノズル10は、「旋回翼」12（図1（II）を参照）など、取り付けられ組み込まれた構造の要素とは別に定義されている。残りの説明及び特許請求の範囲のすべてを通じて「ノズル」という用語が言及されるときに、上で定義した解釈が理解されるべきである。

【0007】

図1A～1Eは、本説明に記載のノズルの製造方法の一実施形態のフローチャートを提供する。図1Aは、第1の材料102内の第1の微細構造化パターン110を示している。第1の微細構造化パターン110は、複数の離散的微細構造104を含む。離散的微細構造は、高さ t_1 を有する。第1の実施形態において、第1の微細構造化パターンは、鑄造及び硬化工程より形成される。このような一工程の簡略図が、図2Aに示される。微細構造化パターン110の凸凹が逆である鑄型200を準備する。一定量の硬化性材料（多くの場合、ポリマー）を鑄型200に流し込む。ある場合には、ポリマーは、シリコン、アクリル、ゴム、又はフルオロポリマーであってもよい。第1の未硬化材料100を鑄型200に流し込んだら、適切な方法でこれを硬化する。例えば、いくつかの実施形態において、第1の材料100は、熱硬化、又は場合によっては紫外線への曝露によって硬化されてもよい。他の形態の放射線を照射するなど当該技術分野において既知であるその他の適切な硬化方法もまた、使用されてよい。硬化が生じたら、図2Bに示すように、第1の微細構造材料102を鑄型200から除去してよい。第1の微細構造材料102は、第1の微細構造化パターン110に配置された微細構造104を含む。一般的に、鑄型と硬化した第1の微細構造材料は、物理的に分離されている（すなわち、鑄型、及び/又は、硬化した第1の微細構造材料を損傷せずに、慎重に双方を引き離すことによって分離されている）。分離は、手作業、又は、ピンセットなどの好適な工具を使用して行ってもよい。これらの工程の結果、図1Aの微細構造材料102が得られてよい。

【0008】

別の実施形態においては、第1の微細構造パターン110を有する図1Aの第1の材料102は、押出成形プロセスによって作製されてよい。押出成形プロセスが行われる正確な方法の拡大図を、図3に示す。図3に示すように、フィルムは特定の寸法で離間配置された一対のローラーの間に挿入され、フィルム302が、押出成形ローラー304によって、ダイ300を通り、リザーバ301より引き出される。フィルム302は、押出成形ローラー304と第2のローラー306との間に挟まれる。フィルム302は表面構造を有する場合、第2のローラー306は、フィルム302上にパターンをエンボス加工するための、所定の表面を提供するパターンローラーであってもよい。例えば、フィルム302がプリズムフィルムとして製造される場合には、第2のローラー306は、その表面の周囲に、フィルム302の上面312に補完的パターンを形成する、複数のプリズム構造308を提供する。パターンローラーは、その値が15cm～60cmの範囲内である直径を有してよい。押出成形ローラー304は、また、フィルムの下面318上にパターンをエンボス加工するために使用されるエンボスパターンを提供してよい。ローラー304と306との間を通過した後、フィルム302は、例えば冷却器320内で冷却され、ローラー304及び306によってエンボス加工されたパターンが維持される。示されている特定の実施形態において、押出成形ローラー304は、フィルム318の下面上の高さにおいて、不規則な変化を有する表面316を有する。

【0009】

上方ローラー306は、多くの異なる種類のエンボスパターンを提供してよい。上方ローラー306で使用され得るエンボスパターンの例には、例えば、輝度上昇フィルムに対応し得るプリズムパターン、レンズ状のフィルム用のレンズ状パターン、半球状のパター

10

20

30

40

50

ンなど、が挙げられる。更に、図3に示すように、上方ローラー306上のプリズム構造は、回転方向に平行な方向ではなく、ローラー306の周囲付近に、回転方向と垂直の方向に配置され得る。上方ローラー306は、また、平坦なフィルムの表面を提供するために滑らかであっても、あるいはフィルム302の上面312上にパターンをエンボス加工するための表面を提供してもよい。押出成形ローラー304の表面は、潜在的に不規則なエンボスパターンを含んでよい。表面312上に、複数の微細構造を形成した後、シートはより扱いやすいサイズの一片にカットされてもよく、図1Aの第1の微細構造化パターン110を有する第1の材料102としてもよい。

【0010】

プリズムの、又は半球状の微細構造に加えて、様々な微細構造パターン、及び形状を備えた他の多くの市販製品も、好適である。例えば、離散的微細構造104は、ポスト又はキノコ状頂部を備えた再閉鎖可能ファスナーのような形状をしてもよい。これらの構造は、本発明の譲受人に譲渡され所有される米国特許第5,845,375号、及び同第6,132,660号に示されるプロセスによって製造され、これらの特許はそれぞれ、参照によって本明細書に組み込まれる。

【0011】

シートのエンボス加工、射出成形、及び圧縮成形を含む、他の試みが、1つ以上の構造化表面を有するフィルムを製造するため用いられてもよい。ある特定の試みにおいて、ウェブに適用される、エンボス加工可能な材料のフィルムは、圧力をかけてパターン表面に押し付け、フィルム上のパターン表面を補完してエンボス加工する。エンボス加工可能な材料は、ポリ(エチレンテレフタレート)(poly(ethyleneterephthalate))のような熱可塑性材料、ナイロン、ポリ(スチレンアクリロニトリル)、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン)のようなポリアミド(polaymides)、ポリプロピレンのようなポリオレフィン、及び可塑化ポリビニルアルコールであってよい。このような実施形態において、フィルムは、エンボス加工されたパターンを材料に凝固させるために、パターン付き表面に対して押し付けられている間、冷却されてよい。この試みが変化した場合では、エンボス加工可能な材料は、パターン付き表面が除去される前に、硬化する、又は部分的に硬化する硬化性ポリマーであり得る。

【0012】

上述のように、図1Aの第1の材料102は、シリコン、アクリル、ゴム、又はフルオロポリマーなどの好適なポリマーであってよい。しかし、第1の材料102は、重合性組成物の反応生成物から形成されたハードコート(hardcoat)組成物として解釈されてもよい。そのようなものとして、本説明全体の中でときに、第1の材料は、「ハードコート」として記載されている。具体的には、第1の材料102は、1つ以上のウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー(複数可)を含む、重合性組成物の反応生成物より形成された、ハードコート組成物であってよい。一般的に、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーはジ(メタ)アクリレートである。「(メタ)アクリレート」という用語は、アクリル、及びメタクリル酸エステルを示すために使用され、「ジ(メタ)アクリレート」という用語は、2つの(メタ)アクリレート基を含む分子を示す。

【0013】

ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーは、「CN 900シリーズ」、例えば「CN 981」及び「CN 981 B 88」などの商品名で、Sartomerから市販されている。ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーはまた、Cytec Industries Inc. (Woodland Park, NJ)及びCognis (Monheim am Rhein, Germany)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、化学式 $\text{OCN}-\text{R}^3-\text{NCO}$ のアルキレン又は芳香族ジイソシアネートとポリオールとの初期反応により調製することもできる。ほとんどの場合、ポリオールは、化学式 $\text{HO}-\text{R}^4-\text{OH}$ のジオールであり、式中、 R^3 は、 C_{2-10} アルキレン又はアリーレン基であり、 R^4 は、 C_{2-100} アルキレン又はアルコキシ基である。この中間生成物は、次いで、ウレタンジオールジイソシアネートであり、これ

10

20

30

40

50

は続いて、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートと反応し得る。好適なジイソシアネートは、2, 2, 4 - トリメチルヘキシレンジイソシアネートなどのアルキレンジイソシアネートを含む。本明細書において使用されるウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーは、好ましくは、脂肪族化合物である。

【0014】

ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーは、硬化したハードコート組成物の柔軟性、及び可撓性に寄与する。好ましい実施形態において、硬化したハードコート組成物の5マイクロメートル厚のフィルムは、亀裂を生じさせずに2mmのマンドレルの周りを曲がり得るほど十分な可撓性を持つ。

【0015】

可撓性に加え、ハードコートは、優れた耐久性及び摩耗耐性を有する。例えば、硬化したハードコートの250マイクロメートル（5ミル）厚のフィルムは、一般的な振動砂摩耗試験の後、10%未満の濁度の変化を示した。

【0016】

ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーの種類及び量は、可撓性と優れた摩耗耐性との相乗バランスを得るために選択された。

【0017】

ハードコート組成物に使用され得る、1つの好適なウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーは、商品名「CN981B88」で、Sartomer Company (Exton, PA) より、入手可能である。この特定の材料は、SR238（1, 6ヘキサジオールジアクリレート）とブレンドされた商品名CN981で入手可能な、脂肪族のウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーである。他の好適なウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーは、「CN9001」及び「CN991」の商品名で、Sartomer Company より入手可能である。供給元の報告による、これらの脂肪族ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーの物理的特性は、以下の表1に明記されている。

【0018】

【表1】

表1：脂肪族ウレタンメタ（アクリレート）オリゴマー（Urethane Meth (Acrylate) Oligomers) の物理的特性

商品名	粘度 60°Cにおけるセンチポアズ	引張強度 (MPa)	伸び(%)	DSCにより測定したガラス転移温度(°C)
CN981	6190	7.67	81	22
CN981B88	1520	10.48	41	28
CN9001	46,500	22.72	143	60
CN991	660	37.08	79	27

【0019】

報告された引張強度、伸び、及びガラス転移温度（T_g）特性は、このようなウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーより調製された、ホモポリマーに基づくものである。これらの具現化されたウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーは、少なくとも20%、及び、一般的に200%以下の伸び、約0～70のガラス転移温度、及び、少なくとも6.89MPa（1,000psi）又は少なくとも34.48MPa（5,000psi）の引張強度を有すると、特徴付けられてよい。

【0020】

これらの具現化されたウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー、及び、同様の物理的特性を有する他のウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーは、ハードコート組成物の固形分重量%に基づき、少なくとも25固形分重量%、26固形分重量%、27固形分重量%、28固形分重量%、29固形分重量%、又は30固形分重量%の濃度において、有効に使用され得る。ハードコート組成物が更に、シリカなどの無機ナノ粒子を含むとき、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーの全濃度は、一般的により高く、約40固形分重量%～約75固形分重量%の範囲になる。ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーの濃

10

20

30

40

50

度は選択されたウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーの物理的特性に基づき調整されてよい。

【 0 0 2 1 】

ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーは、少なくとも1つの、3個又は4個の（メタ）アクリレート基を含む、マルチ（メタ）アクリレートモノマーと結合する。マルチ（メタ）アクリレートモノマーは架橋密度を高め、その結果、主に硬化されたハードコート

【 0 0 2 2 】

好適なトリ（メタ）アクリル含有化合物には、グリセロ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、エトキシ化トリアクリレート（例えば、エトキシ化（3）トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化（6）トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化（9）トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化（20）トリメチロールプロパントリアクリレート）、ペンタエリスリトールトリアクリレート、プロポキシル化トリアクリレート（例えば、プロポキシル化（3）グリセリルトリアクリレート、プロポキシル化（5.5）グリセリルトリアクリレート、プロポキシル化（3）トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシル化（6）トリメチロールプロパントリアクリレート）、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、及びトリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリアクリレートが挙げられる。

【 0 0 2 3 】

化合物を含む高級官能基（メタ）アクリルには、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、エトキシ化（4）ペンタエリスリトールテトラアクリレート、及びペンタエリスリトールテトラアクリレートが挙げられる。

【 0 0 2 4 】

市販の架橋性アクリレートモノマーには、Sartomer Company (Exton, PA) より入手可能なもの、例えば商品名「SR351」で入手可能なトリメチロールプロパントリアクリレート、商品名「SR444」で入手可能なペンタエリスリトールトリアクリレート、商品名「SR399LV」で入手可能なジペンタエリスリトールトリアクリレート、商品名「SR454」で入手可能なエトキシ化（3）トリメチロールプロパントリアクリレート、商品名「SR494」で入手可能なエトキシ化（4）ペンタエリスリトールトリアクリレート、商品名「SR368」で入手可能なトリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリアクリレートが挙げられる。

【 0 0 2 5 】

ハードコートは、更に、化合物を含む1つ以上のジ（メタ）アクリルを含んでよい。例えば、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーは、CN988B88のように、ジ（メタ）アクリレートモノマーとブレンドされたものを購入してもよい。好適なモノマーには、例えば、1,3-ブチレンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサレンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサレンジオールモノアクリレートモノメタクリレート、エチレンジオールジアクリレート、アルコキシル化脂肪族ジアクリレート、アルコキシル化シクロヘキサンジメタノールジアクリレート、アルコキシル化ヘキサレンジオールジアクリレート、アルコキシル化ネオペンチルグリコールジアクリレート、カプロラクトン変性ネオペンチルグリコールヒドロキシピバリン酸ジアクリレート、シクロヘキサンジメタノールジアクリレート、ジエチレンジオールジアクリレート、ジプロピレンジオールジアクリレート、エトキシ化（10）ビスフェノールAジアクリレート、エトキシ化（3）ビスフェノールAジアクリレート、エトキシ化（30）ビスフェノールAジアクリレート、エトキシ化（4）ビスフェノールAジアクリレート、ヒドロキシピバラルデヒド変性トリメチロールプロパンジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエチレンジオール（200）ジアクリレート、ポリエチレンジオール（400）ジアクリレート、ポリエチレンジオール（600）ジアクリレート、プロポキシル化ネオペンチルグリコールジアクリレート、テトラエチレン

10

20

30

40

50

グリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、及びトリプロピレングリコールジアクリレートが挙げられる。

【0026】

図1Aに戻ると、上述の材料を使用し、図2A～Bの鋳造及び硬化のいずれかの方法、又は図3の押出成形方法により、第1の微細構造化パターンが第1の材料102内で形成されると、第1の微細構造化パターン110は複製される。図1Bから判断すると、まず、任意のシード層106は、微細構造化表面上に適用されてよい。第1の材料102の上表面108は、シード層に類似している、薄い導電性シード層106で上表面をコーティングすることによって、金属化されるかあるいは導電性にされる。

10

【0027】

導電性シード層106は、ある用途で望ましいものとなり得る任意の導電性材料を含んでよい。例示的な導電材料には、ポリアセチレン、ポリフェニレンビニレン、ポリアニリン、ポリチオフェン (polythiophene) などのような導電性ポリマーだけでなく、銀、クロム、金、及びチタンが挙げられる。ある場合には、シード層106は、約100nm未満、約50nm未満、又は約40nm未満、又は約30nm未満、又は約20nm未満の厚さを有する。

【0028】

次に、図1Cに概略的に示すように、シード層106は、第1の微細構造化パターンを、第1の材料とは異なる第2の材料で、電気メッキするために使用されており、その結果、第2の材料の層120が得られる。ある場合には、第1の微細構造化パターン110の電気メッキは、層120の最少厚さ t_2 が、微細構造104の高さ t_1 を超えるまで継続される。ある場合には、高さ t_2 は実質的に高さ t_1 と等しい。電気メッキに好適な第2の材料には、銀、不動態化された銀、金、ロジウム、アルミニウム、反射強化アルミニウム、銅、インジウム、ニッケル、クロム、スズ、及びそれらの合金が挙げられる。他の実施形態において、第2の材料は、第1の微細構造化パターン上に堆積されるセラミックであってもよい。そのようなセラミック材料は、例えば、本発明の譲受人に譲渡され所有される米国特許第5,453,104号に記載されているようなゾルゲル法によって、あるいは、本発明の譲受人により譲受され所有される米国特許第6,572,693号、同第6,387,981号、同第6,899,948号、同第7,393,882号、同第7,297,374号、及び同第7,582,685号に記載されているようなセラミック充填高分子組成物又はプレセラミック高分子組成物の光硬化によって形成され得るものであり、これらの特許はそれぞれ、参照によってすべての内容が本明細書に組み込まれる。そのようなセラミック材料は、例えば、シリカ、ジルコニア、アルミナ、チタニア、又は、イットリウム、ストロンチウム、バリウム、ハフニウム、ニオブウム、タンタル、タングステン、ピスマス、モリブデン、スズ、亜鉛、ランタニド元素 (すなわち、包含的に57～71に及び原子番号を有する元素)、セリウム、及びそれらの組合せの酸化物を含んでもよい。

20

30

【0029】

次に、微細構造104の頂部112が露出するまで、層120の上表面122が研削される。この研磨又は研削は、ある用途で望ましいものとなり得る任意の研削法を用いて達成され得る。例示的な研削法には、表面研削及びメカニカルミリングが挙げられる。ある場合には、第1の材料は、第2の材料よりも軟質である。例えば、いくつかの例において、第1の材料はポリカーボネートであり、第2の材料はニッケル合金である。そのような場合、第1の微細構造化パターン110をなす、すべての微細構造の頂部が確実に露出するように、頂部112の小部分が研削プロセスの間に除去され得る。そのような場合、図1Dに概略的に示すように、研削の結果、第2の材料の層124は、第1の微細構造化パターンを平坦化し、第1の微細構造化パターンをなす複数の微細構造内の各微細構造の頂部112を露出させる。第2の材料の層124は、微細構造104の頂部112と実質的に同じ高さである上面126を有している。微細構造は高さ t_3 を有し、この高さは t_1

40

50

よりもわずかに低いものとなり得る。

【0030】

図1A～1Dにおいて、微細構造104は、当初平坦な頂部を有していると図示しているが、この通りである必要はない。多くの実施形態において、微細構造は初期工程において、先の尖った表面を有してもよい。このことは特に微細構造のこの部分が、研削工程の間、最適な平坦化を提供するのに役立つ、犠牲部分としての役割を果たし得ることから、妥当である。参照によってすべての内容が本明細書に組み込まれ、本発明の譲受人に譲渡され所有される米国特許仮出願第61/438,848号(代理人整理番号第67266US002号)を参照することにより、本概念に対する更なる理解が得られよう。

【0031】

次に、図1Eに示すように、第1の材料104を除去し、その結果、第1の微細構造化パターン110の複数の微細構造に対応する、複数の穴132を含む第2の材料の層130が得られる。穴130は、穴入口136及び穴出口134を含む。層130は、第2の材料により形成され、例えばニッケルなどの上述の適切な金属のいずれか、又は、例えばセラミックであってよい。所望により、単独の微細構造、各ベアリングの穴入口136及び穴出口134は、互いに、例えばライン138に沿って互いを分割することによって単体化してもよい。次に、単独の微細構造は、レーザ溶接などのような適切な手段により、所望のパターンで潜在的に再結合してもよい。他の実施形態において、最終パターンが、第1の材料の第1の微細構造化パターンの最終パターンに一致するように、微細構造化パターンは鋳造及び硬化、又は押出成形プロセスを経る。

【0032】

一般的に、第1の材料及び複数の穴を含む第2の材料は、物理的に分離されている(すなわち、鋳型、及び/又は、硬化した第1の微細構造材料を損傷せず、慎重に双方を引き離すことにより分離されている)。分離は、手作業、又は、ピンセットなどの好適な工具を使用して行われてよい。また、例えば第1の材料を、アセトン、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、などの好適な溶媒中で溶解することにより、第1材料を化学的に除去することも可能である。別の方法では、KOH水溶液などのエッチング剤を使用してもよい。第1の材料及び第2の材料はまた、第2の材料を変形する、溶融する、又は別の方法で損傷することなく、第1の材料を好適な温度において、溶融又は燃焼することにより、熱的に分離してもよい。

【0033】

ある場合には、形成された複数の離散的微細構造は、三次元の直線的な形体、三次元の直線的な形体の一部分、三次元の曲線的な形体、三次元の曲線的な形体の一部分、多面体、円錐体、先細の微細構造である離散的微細構造を含む。

【0034】

ある場合には、開示する微細構造は、四面体若しくは六面体などの多面体、角柱、若しくは角錐、又は、切頭体など、そのような形体の一部分若しくは組合せなど、三次元の直線的な形体であってよい。例えば、図4は、微細構造420の概略的三次元図であるが、この微細構造420は、基板410上に配設されており、平面的又は平坦な基部430と、平面的又は平坦な頂部440と、頂部を基部に連結する側部450とを有している。側部450は、小平面460、465及び470など、複数の平面的な又は平坦な小平面を有している。微細構造420は、例えばノズルにおいて使用する穴を製作するための鋳型として使用され得る。

【0035】

ある場合には、開示する微細構造は、球体、非球体、回転楕円体、放物体、円錐体若しくは切頭円錐体、又は円柱体の一部など、三次元の曲線的な形体又はそのような形体の一部であってよい。例えば、図5は、微細構造520の概略的三次元図であるが、この微細構造530は、基板510上に配設されており、平面的又は平坦な基部530と、平面的又は平坦な頂部540と、頂部を基部に連結する曲線側部550とを有している。例示的な微細構造520において、頂部540と基部530とは同じ形状を有している。微細

10

20

30

40

50

構造 5 2 0 は、基部 5 3 0 から頂部 5 4 0 に向かって狭くなるように先細となっている。その結果、頂部 5 4 0 は、基部 5 3 0 よりも小さな面積を有している。微細構造 5 2 0 は、例えばノズルにおいて使用する穴を製作するための鋳型として使用され得る。

【 0 0 3 6 】

他の場合には、図 6 に示されるように、フィルム 6 0 0 の微細構造化パターン 6 1 0 は、細長い複数の微細構造 6 0 4 を含んでよい。例えば、図 6 に示されるように、微細構造はフィルム L の長さに沿う細長いプリズムであってよい。このような場合、微細構造の頂部が研磨されると、穴出口に対応する開口部は、実際には、細長いプリズムの頂部が破線 6 0 6 に沿って除去される、細長いスリットであってよい。

【 0 0 3 7 】

この説明における微細構造は、微細構造の異なる高さにおける開口部の「直径」を有すると解釈されてもよい。この直径は、同じ高さにおける微細構造の縁部同士の最大距離として解釈されてもよい。いくつかの実施形態において、穴入口は、3 0 0 マイクロメートル未満、又は 2 0 0 マイクロメートル未満、又は 1 6 0 マイクロメートル以下、又は 1 4 0 マイクロメートル未満の直径を有し得る。いくつかの実施形態において、穴出口は、3 0 0 マイクロメートル未満、又は 2 0 0 マイクロメートル未満、又は 1 0 0 マイクロメートル未満、又は 4 0 マイクロメートル以下、又は 2 5 マイクロメートル未満の直径を有し得る。図に示すように、ノズルとして機能し得る、本明細書で開示する微細構造は、一体構造であってよい。換言すれば、実際のノズルを形成する微細構造は、共通の単一片の材料から作製され、また最終的に共通の単一片の材料を形成する。これは、場合によって様々な材料で構成される多数の様々な部品の組合せによって形成されるノズルとは異なるものと解釈されてもよい。この点に関して、上記の図に示すように、本明細書で開示するノズルは一体構造であってよい。

【 0 0 3 8 】

ある場合には、微細構造は、意図的に変形され得る（すなわち、曲げられる、ねじられる、など）。このような変形は、これらの微細構造を使用して製造するノズルを通過する流体の流れに作用するように使用され得る。より具体的には、微細構造を変形することにより、結果として製造されるノズルは、所望の方向へ流体の流れを導く、又は燃焼室の流体の所望の角度 / 容積分布をもたらすことができる。微細構造のこのような変形は、熱的手段、機械的手段、又は、熱機械的手段によって達成され得る。例えば、微細構造化された第 1 の材料は、重力、又は他の機械的な力の影響下で、熱されて軟化し、更には潜在的に部分的に溶解して、変形させられてよい。他の実施形態では、微細構造は、所定の角度で機械的な力の作用により物理的に曲げられる。機械的な力の潜在的な適用の例には、微細構造を万力のマンドレル間にはさむこと、又は微細構造の高さより狭い隙間に押し込めることが含まれる。更に別の実施形態では、マイクロポスト状の微細構造は、この構造の高さと直交する平面に沿って加えられる力と接触してよく、この力は下向き（微細構造の高さ方向）に作用する。微細構造の頂部に沿って加えられるこの力は、第 1 の材料の融点より高い温度において、熱い物体と共に加えられてよく、その結果、マイクロポストの先端を溶かし、キノコ状の微細構造が形成される。本発明の方法によって、キノコ状の微細構造からノズルが製造されるとき、キノコ状の微細構造の頂部は、製造されたノズルの入口側に大きな空洞をもたらす。このような空洞は、ノズル用途で閉塞チャンバとしての役割を果たす。

【 0 0 3 9 】

更に別の実施形態では、微細構造群は変形されてもよい。微細構造群のすべて、又はいくつかの単独の微細構造は、変形され得る。ある場合には、いくつかの微細構造は、他の微細構造が第 2 のパターンに変形されている間、あるパターンに変形されていた。微細構造群内のそれぞれ単独の微細構造を、既定の隣接した微細構造との既定の関係の中で変形することは可能である。

【 実施例 】

【 0 0 4 0 】

本発明の目的及び利点は、以下の実施例によって更に例示されるが、これらの実施例において列挙された特定の材料及びその量は、他の諸条件及び詳細と同様に、本発明を過度に制限するものと解釈されるべきではない。以下の実施例はあくまで例示を目的としたものにすぎず、付属の「特許請求の範囲」に対して限定的であることを意図するものではない。特に記載のない限り、すべての化学物質は、Sigma-Aldrich Chemical Company (St. Louis, MO) などの化学物質供給業者から入手されており、あるいは入手可能である。

【0041】

(実施例1)

微細構造化フィルムは、米国特許第5,845,375号(Millerら)に記載されている、下記一般的な方法によって調製した。230の温度において、45ミリの2軸押出機内でエチレン-プロピレンコポリマー(「C700-35N」の商品名で、Dow Chemical Co. [Midland, MI]より入手可能)樹脂を溶解し、押出形成した溶解物にダイを通過させてフィルムを形成した。一對のローラーを通過するように約0.15ミリメートル厚、坪量120g/m²を有する製造されたフィルムを送り、微細構造化ツールに押し付けた。微細構造化ツールをローラーの1つに取り付け、約90~120(194~248°F)に冷却した。微細構造化ツールのローラーは、0.33m/sの表面速度で回転させた。ツールの表面上の微細構造は、約120マイクロメートル辺、及び370マイクロメートル深さの空洞(すなわち、プリズムの穴)を含んだ。空洞は、約520マイクロメートル離れて、ツール表面上のx及びy方向に沿って線状パターンで配置された。押出成形フィルムが、第2のローラーの作用によって微細構造化ツールに押し付けられると、微細構造のパターンは、押出成形ポリプロピレンフィルム内に複製された。一對のローラーから出る、製造されたポリプロピレンフィルム(すなわち、複製)は、フィルム表面から突き出た、(微細構造化ツールの表面上の空洞に対応する)ポストを有した。製造された微細構造化フィルムは、約120マイクロメートル辺、及び370マイクロメートル深さのポストを含んだ。空洞は、約520マイクロメートル離れて、ツール表面上のx及びy方向に沿って線状パターンで配置された。

【0042】

次に、微細構造化フィルムを当該技術分野において周知の、一般的な電気メッキプロセスに従って、Niを用いて電気メッキした。一般的な電気メッキ技術の説明は、例えば、「Modern Electroplating」, Fourth Edition, 2002, John Wiley & Sons, Editors: Mordechai Schlesinger and Milan Paunovicに見ることができる。上記によって製造した微細構造化フィルムの円形(直径約3ミリメートル)部分を取り除き、両面テープを用いて、ステンレス鋼ディスク上に接着する。フィルムの表面は、電子ビーム蒸着による微細構造化フィルム複製上の、薄いAgフィルム(シード層)を堆積させることにより導電性となる。Agの薄層堆積プロセスは、電気メッキ技術の中で、銀鏡反応と呼ばれている。Agコーティングされた、微細構造化フィルム表面上にニッケルを電着させて微細構造を複製した。ニッケル電着は、54.5の温度、3.5~4.5のpH範囲のニッケルスルファミン酸浴で行った。溶液は、0.2%のナトリウムドデシル硫酸界面活性剤を含んだ。ニッケル電着は、4段階で行った。第1段階は、約6時間続き、電流密度は約27アンペア/m²であった。第2段階は4時間続き、電流密度は54アンペア/m²であり、第3段階は4時間続き、電流密度は108アンペア/m²であった。第4段階は、電流密度216アンペア/m²で、34時間続いた。ニッケル電着は、ニッケルの厚さが約500マイクロメートルに到達した時点で完了した。

【0043】

電着の完了後、そのまま定位置にある、微細構造化フィルムを使用して製造されたニッケル複製を平坦化し、精密に研磨して、ニッケル複製内の穴が開き、バリがないように十分に材料を除去した。これは、(Ultra Tec Manufacturing, Inc. [Santa Ana, CA]から入手可能な)グラインダー/ポリッシャーの研

磨治具上で（微細構造化フィルムが下向きの状態で）ワックスを使用して、最初にNiメッキの微細構造化フィルムを付着させることによって達成される。確実にNiメッキの微細構造化フィルムを研磨治具の表面と平行に位置付けるように、細心の注意を払う。治具は、ポリッシャー上に取り付け、次いで、100、150、及び220のグリットサイズの研磨フィルムを順番に使用し、Niメッキの微細構造化フィルムを平坦化して、研磨した。研削は、十分な量のNiが除去され、微細構造化ポリマーのポストの頂部が露出するまで続いた。行われる研削レベルは、製造されたノズルの所望の開口部のサイズに基づいて決定した。Niメッキの微細構造化フィルムを、次いで、9、6、及び3マイクロメートルのダイヤモンドラッピングフィルムを順番に使用して、研磨した。最後に、研磨した（ニッケル）ノズルから微細構造化フィルムを分離した。ノズルは、約120マイクロメートル辺を備える、四角形面を持つ穴を有した。ノズルの穴は、約520マイクロメートル離れて、ツール表面上のx及びy方向に沿って線状パターンで配置した。実施例1のニッケルの燃料噴射ノズルのバックリット顕微鏡写真が、図7に提供されている。

【0044】

（実施例2）

実施例2は、実施例1と概ね同様の方法で調製した。実施例2では、低密度ポリエチレン（LDPE）フィルムは約580マイクロメートルの厚さで提供され、（「TENITE 18」の商品名で、Eastman Chemical Company [King sport, TN]より入手可能な）TENITE 18 DOAと、（「TRITON X100」の商品名で、Dow Chemical Company [Midland, MI]より入手可能な）0.5%の界面活性剤TRITON X100、及びフィルムの外観を白にする少量のTiO₂色素で調製した。高分子フィルムのような高分子層上に、構造化表面、具体的には微細構造化表面を製造する一般的な方法は、参照によって関連部分の内容が本明細書に組み込まれる、米国特許第5,069,403号、及び同第5,133,516号（どちらもMarenticら）に開示されている。米国特許第5,514,120号（Johnstonら）は、本明細書に記載されている、V型フィルムを微細複製するための工具の作製方法を開示している。工具の表面上の微細構造は、互いに平行に走る、線状のV型溝（V-shaped groves）を含んだ。V型溝は、460マイクロメートルの高さ、及び410マイクロメートルのピッチを有した。第2のローラーの作用によって、押出成形フィルムを微細構造化工具に押し付けた時点で、押出成形フィルム内に微細構造を複製した。一対のローラーから出て製造されたLDPE微細構造化フィルム（すなわち、複製）は、微細構造化工具と同じサイズのV型溝を有した。

【0045】

次に、製造された微細構造化フィルムを、Niを用いて電気メッキし、上述の実施例1と同様のプロセスを用いて平坦化し、研磨した。

【0046】

実施例2のノズルは、方形開口部を有した。実施例2のニッケル燃料噴射ノズルの逆光での顕微鏡写真が、図8に提供されている。

【0047】

（実施例3）

この実施例において、ポリカーボネートで作製された中空微細針群は、第1の微細構造化材料として使用されている。微細針群は、本発明の譲受人に譲渡され所有される米国特許出願公開第2009/009537号（DeVoeら）に記載されている、一般的なプロセスを用いて調製した。各微細針群は、900マイクロメートルの高さ、及び、直径約270マイクロメートルの大きな固定端を備えた先細の円錐である、18個の微細針を有する。微細針は、米国特許出願公開第2009/009537号（DeVoeら）の、図10に示される微細針と形が似ている。円錐形は、頂部付近で針を曲げやすくする。この目的は、軸外方向を「向く」ように微細針の先端を曲げることによって、すべての微細針の先端を変形させることである。基材の高さに微細針の高さを加えた合計高さは、約2.52ミリメートル（0.099インチ）である。小型の工具用万力の平滑な顎部間の隙間

は、約 2 . 1 5 9 ミリメートル (0 . 0 8 5 インチ) に設定した。隙間を設定したら、ポリカーボネート微細針群を、手で隙間に押し付けた。群内のすべての針を、同様の物量で曲げた。図 9 は、微細針を曲げた結果を説明する、変形した微細針アレイの顕微鏡写真である。この実施例 3 において、万力及び顎部を互いに平行に設定したが、平行である必要はなかった。ウェブ交差方向の非平行な隙間は、基材の片側にある針よりも大きく曲がった、基材のもう片側にある針をもたらすであろう。

【 0 0 4 8 】

次いで、実施例 1 で使用したプロセスと全く同じプロセスを用いて、変形した微細針の予備形成物に銀スパッタ、ニッケル電気メッキ、及び裏面研磨を施した。

【 0 0 4 9 】

(実施例 4)

実施例 4 は、微細針群の中心部にアルミニウム円柱ロッドを押し付けることによって、微細針群を変形させたこと以外は、実施例 3 とほとんど同じ方法で調製した。円形に配置された群の中心部から外側に向けるように、変形した微細針を先端で曲げた。

【 0 0 5 0 】

次いで、実施例 1 で使用したプロセスと全く同じプロセスを用いて、変形した微細針の予備形成物に銀スパッタ、ニッケル電気メッキ、及び裏面研磨を施した。

10

【 図 1 A 】

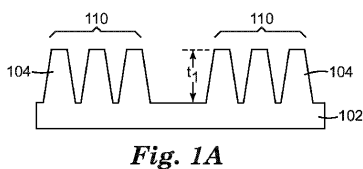


Fig. 1A

【 図 1 B 】

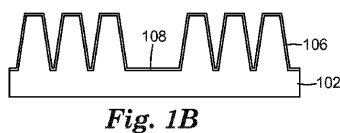


Fig. 1B

【 図 1 C 】

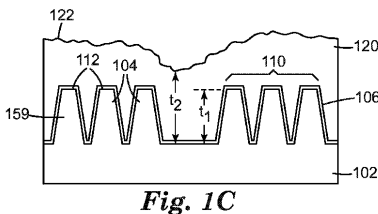


Fig. 1C

【 図 1 D 】

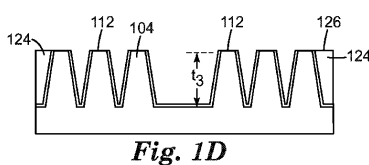


Fig. 1D

【 図 1 E 】

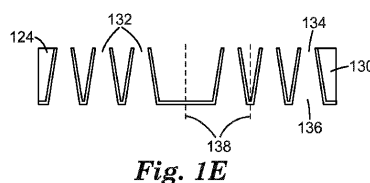


Fig. 1E

【 図 2 A 】

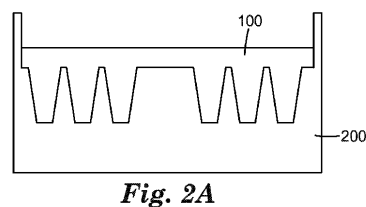


Fig. 2A

【 図 2 B 】

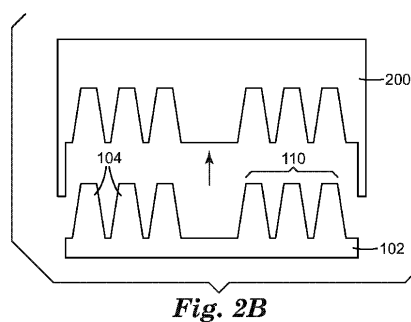
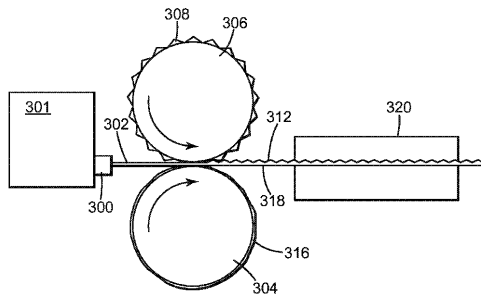
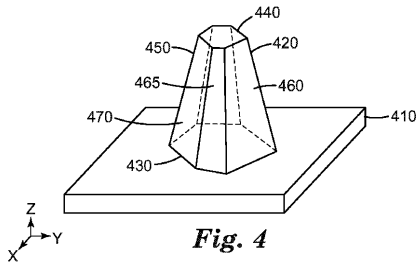


Fig. 2B

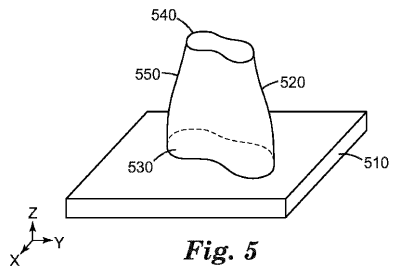
【図 3】

*Fig. 3*

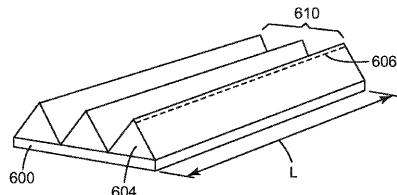
【図 4】

*Fig. 4*

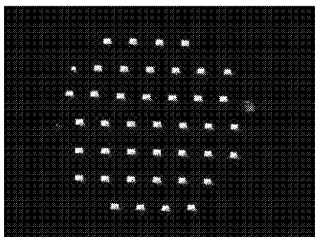
【図 5】

*Fig. 5*

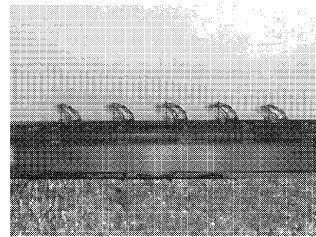
【図 6】

*Fig. 6*

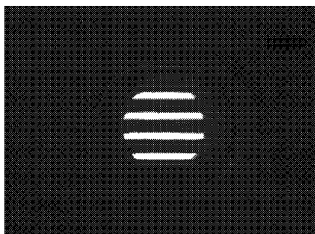
【図 7】

*Fig. 7*

【図 9】

*Fig. 9*

【図 8】

*Fig. 8*

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 F 0 2 M 51/06 S
 F 0 2 M 51/06 R
 F 0 2 M 61/16 M
 F 0 2 M 51/06 L
 F 0 2 M 61/18 3 3 0 Z
 B 2 9 C 43/24

- (72)発明者 ザン, ジュン イン
 アメリカ合衆国, ミネソタ州, ウッドベリー, サバンナ オークス レーン 8 5 2 9
- (72)発明者 ゴーマン, マイケル アール.
 アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
 , スリーエム センター
- (72)発明者 ザン, ハイヤン
 アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
 , スリーエム センター
- (72)発明者 ジョンストン, レイモンド ピー.
 アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
 , スリーエム センター
- (72)発明者 カーペンター, バリー エス.
 アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
 , スリーエム センター
- (72)発明者 クラーク, ジョン シー.
 アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
 , スリーエム センター

審査官 櫻田 正紀

- (56)参考文献 国際公開第2011/014607(WO, A1)
 特表2002-514124(JP, A)
 特開昭59-091016(JP, A)
 特開2005-305971(JP, A)
 特開2010-269480(JP, A)
 特開2001-179136(JP, A)
 特開2002-115627(JP, A)
 特開2006-002720(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 F 0 2 M 6 1 / 1 8
 F 0 2 M 6 1 / 1 6
 F 0 2 M 5 1 / 0 6
 B 2 9 C 4 3 / 2 4