

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-506520

(P2019-506520A)

(43) 公表日 平成31年3月7日 (2019. 3. 7)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 9 D 201/00 (2006. 01)	C O 9 D 201/00	4 D O 7 5
C O 9 D 133/04 (2006. 01)	C O 9 D 133/04	4 F 1 O O
C O 9 D 7/20 (2018. 01)	C O 9 D 7/20	4 J O 3 8
C O 9 D 7/61 (2018. 01)	C O 9 D 7/61	
B O 5 D 5/06 (2006. 01)	B O 5 D 5/06 1 O 4 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 35 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2018-552639 (P2018-552639)
 (86) (22) 出願日 平成28年12月19日 (2016. 12. 19)
 (85) 翻訳文提出日 平成30年8月24日 (2018. 8. 24)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2016/067438
 (87) 国際公開番号 W02017/116786
 (87) 国際公開日 平成29年7月6日 (2017. 7. 6)
 (31) 優先権主張番号 62/271, 489
 (32) 優先日 平成27年12月28日 (2015. 12. 28)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 391008825
 ヘンケル・アクチエンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチエン
 Henkel AG & Co. KGaA
 ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ヘンケルシュトラッセ 67
 Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf, Germany
 (74) 代理人 100106297
 弁理士 伊藤 克博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノコンポジット耐指紋コーティング

(57) 【要約】

ポリマーバインダー組成物、複数のナノ粒子、溶媒、及びポリマーバインダーとは異なるポリマー蒸発性液滴テンプレート剤を含むポリマーコーティング組成物が提供される。コーティング組成物は、広範な基材に噴霧塗布することができる。次いで、塗布されたコーティング組成物を乾燥及び硬化させて、液滴型の形態を示すコーティングとする。コーティングは、走査型電子顕微鏡を用いて見ることができる独特な液滴型の形態を有する非常に効果的な耐指紋コーティングを提供する。該コーティングは、指紋を隠すためにさまざまな表面輪郭を有する基材をコーティングするための費用対効果の高い手段を提供する。



Figure 1A



Figure 1B



Figure 1C

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- A) フィルム形成性ポリマーバインダー組成物；
- B) 複数のナノ粒子；
- C) A) とは異なるポリマーテンプレート剤；及び
- D) 少なくとも 1 種の溶媒

を含む、コーティング組成物。

【請求項 2】

前記ポリマーテンプレート剤が、極性部分と非極性部分の両方を有するコポリマーである、請求項 1 に記載のコーティング組成物。

10

【請求項 3】

前記非極性部分が、アクリル酸のアルキルエステル、メタクリル酸のアルキルエステル、及びそれらの混合物を含むモノマーを含み、ここで前記アルキル基は $C_1 \sim C_{16}$ である、請求項 2 に記載のコーティング組成物。

【請求項 4】

前記極性部分がポリエーテル部分を含む、請求項 2 に記載のコーティング組成物。

【請求項 5】

前記ポリエーテル部分が、ポリエチレングリコールメチルエーテルアクリレート、ポリエチレングリコールメチルエーテルジアクリレート、ポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート、ポリエチレングリコールメチルエーテルジメタクリレート、及びそれらの混合物を含み、ここで前記ポリエーテル部分は、好ましくは $272 \sim 2000$ ダルトンの数平均分子量を有する、請求項 4 に記載のコーティング組成物。

20

【請求項 6】

前記テンプレート剤が、テンプレート剤の総重量を基準として $5 \sim 95$ 重量%のポリエーテル部分を含む、請求項 4 に記載のコーティング組成物。

【請求項 7】

前記ポリマーテンプレート剤が、ジビニルベンゼン、少なくとも 1 種の直鎖脂肪族ジオールのメタクリルジエステル、及びそれらの混合物のうちの 1 又は複数を含む、請求項 2 に記載のコーティング組成物。

【請求項 8】

前記ポリマーテンプレート剤が、アクリル酸のアルキルエステル、ジビニルベンゼン、及びポリエチレングリコールメタクリレートの混合物を含む、請求項 1 に記載のコーティング組成物。

30

【請求項 9】

前記ポリマーテンプレート剤が、成分 A)、B)、及び C) の合計総重量を基準にして $0.1 \sim 5$ 重量%の量で存在する、請求項 1 に記載のコーティング組成物。

【請求項 10】

前記少なくとも 1 種の溶媒が、水、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコール、ケトン、エステル、グリコールエーテル、トルエン、又はそれらの混合物のうちの少なくとも 1 つを含み、ここで前記少なくとも 1 種の溶媒は 0.20 以上の平均蒸発速度を有する、請求項 1 に記載のコーティング組成物。

40

【請求項 11】

前記溶媒が、成分 A)、B)、C)、及び D) の合計総重量を基準として $20 \sim 99$ 重量%の量で存在する、請求項 1 に記載のコーティング組成物。

【請求項 12】

前記複数のナノ粒子が $5 \sim 120$ ナノメートルの平均直径を有する、請求項 1 に記載のコーティング組成物。

【請求項 13】

前記ナノ粒子が、シリカ、チタニア、アルミナ、ジルコニア、セリウム、及びそれらの混合物のうちの少なくとも 1 つを含む、請求項 1 に記載のコーティング組成物。

50

【請求項 14】

前記ナノ粒子が、成分 A)、B)、及び C) の合計総重量を基準にして 5～60 重量%の量で存在する、請求項 1 に記載のコーティング組成物。

【請求項 15】

前記フィルム形成性ポリマーバインダーが、(メタ)アクリルポリマー、ポリウレタンポリマー、ポリエステルポリマー、ポリビニルブチラルポリマー、及びそれらの混合物のうちの 1 つ又は複数を含む、請求項 1 に記載のコーティング組成物。

【請求項 16】

前記フィルム形成性ポリマーバインダーが、成分 A)、B)、及び C) の合計重量の 39.9～94.9 重量%を構成する、請求項 1 に記載のコーティング組成物。

10

【請求項 17】

前記フィルム形成性ポリマーバインダー組成物が、紫外線硬化性ポリマー、熱硬化性ポリマー、及びそれらの混合物のうちの少なくとも 1 つを含み、ここで前記コーティング組成物は、少なくとも 1 種の紫外線硬化性ポリマーが含まれる場合、少なくとも 1 種の光開始剤をさらに含む、請求項 1 に記載のコーティング組成物。

【請求項 18】

前記コーティング組成物が、接着促進剤、スリッパ剤、化粧品添加物、光開始剤、UV 安定化剤、補助架橋剤、及びそれらの混合物のうちの少なくとも 1 つをさらに含む、請求項 1 に記載のコーティング組成物。

【請求項 19】

20

基材上にコーティングを形成する方法であって、以下の工程：

a) 請求項 1～18 のいずれか一項に記載のコーティング組成物を提供する工程；

b) コーティング組成物を液滴形態で基材に塗布し、それによって、未硬化コーティング中で保持される液滴型の形態を有する未硬化コーティングを生成する工程であって、前記コーティング組成物は、1 ミクロン以上の乾燥硬化コーティング厚をもたらすのに十分な量で塗布される、工程；及び

c) 基材上で液滴型の形態を有する未硬化コーティングを硬化させ、それによって、基材上に液滴型の形態を有するコーティングを形成する工程を含む、方法。

【請求項 20】

30

工程 b) が、乾燥硬化コーティング厚が 2 ミクロン以上、好ましくは 10 ミクロン以上となるような量でコーティング組成物を塗布することを含む、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

工程 b) が、コーティング組成物を噴霧塗布して、基材上に非融合性の液滴を形成して液滴型の形態を生成することを含み、ここで前記基材表面は、前記コーティングの付着前にテクスチャ加工されていない、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 22】

工程 c) が、コーティング組成物を乾燥させて溶媒を蒸発させ、次いでフィルム形成性ポリマーバインダー組成物を硬化させて、それによって、基材上に液滴型の形態を有する指紋隠蔽コーティングを形成することを含む、請求項 19 に記載の方法。

40

【請求項 23】

請求項 19 に記載の方法に従って製造された製品。

【請求項 24】

基材表面と、基材表面上に接着している、基材表面上に液滴状に付着して硬化した請求項 1～18 のいずれか一項に記載のコーティング組成物を含むコーティングと、を含み、ここで前記コーティングは、前記基材表面上で液滴型の形態を有している、製品。

【請求項 25】

前記基材表面が、金属、透明プラスチック、不透明プラスチック、ガラス、剥離可能バック材料、フィルム、セラミック材料、複合材料、及びそれらの組み合わせのうちの 1 つを含み、前記基材表面は、前記コーティングの付着前にテクスチャ加工されていない

50

、請求項 2 4 に記載の製品。

【請求項 2 6】

前記基材表面上の前記コーティングが、5 % 以下のピーク正反射率を有する、請求項 2 4 に記載の製品。

【請求項 2 7】

基材表面と、その上に接着している液滴型の硬化ポリマーを含むポリマーコーティングと、該液滴型硬化ポリマー中に分散している複数のナノ粒子と、を含む製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

10

発明の分野

本発明は、一般に、さまざまな基材用のコーティングに関し、より詳細には、基材上に指紋が見えるのを防止するコーティング、並びにかかるコーティングを付着させるための組成物及び方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

発明の背景

複数の産業における進行中の問題は、消費財の表面上に見える指紋の悪影響に対処するのに役立つ方法及びコーティングを開発することである。これらのアプローチは、表面の汚れをより容易に落とすことができるようにすることから、転写をより困難にすること、及びさまざまな表面上の指紋を隠す方法までさまざまである。先行技術の試みの成功は限定されたものである。指紋を隠すことを目的としたテクスチャ加工された表面を生成するための従来技術の方法は高価であり、またプラズマ蒸着及び化学蒸着などの複雑なプロセスを必要とする。先行技術では、指紋に対する利点、特にクリーニングの容易さ又は他の光学特性に対する利点をもたらすのに利用されるテクスチャ加工表面を提供するために数多くのアプローチが取られている。

20

【0 0 0 3】

米国公開第 2 0 1 0 / 0 3 0 4 0 8 6 号は、基材を研磨する工程；アルキルトリクロロシランの熱分解によって、粗面化された表面上に化学的にシリカを生成する工程；そして、次にパーフルオロアルキル系のコーティング材料でオーバーコートして、表面を疎水性にする工程（これが、指紋の付着を低減し、また拭き取りによる簡単な指紋の除去を容易にすると記載されている）の少なくとも 3 つの連続工程によって生成される特殊なコーティング表面テクスチャを記載している。しかしながら、このアプローチは、時間と費用がかかる機械的工程及び化学的工程を含み、そのため、大量生産に適さないものとなっている。

30

【0 0 0 4】

米国公開第 2 0 1 3 / 0 3 2 3 4 6 6 A 1 号は、指紋に耐性のある撥油性（oleophobic）表面を提供するためのコーティング中のガス捕捉機構を開示している。ガス捕捉機構は、永久コーティング組成物でオーバーコートすることができるパターン化マスカントコーティングの適用によってもたらされる。溶解又はエッチングなど、後続の加工工程によりマスキング材料を除去して、ガス捕捉機構をもたらす。同様に、WO 2 0 1 2 8 8 2 0 9 A 2 は、一連のピラー、ワイヤ、ロッド、及び／又はコーン構造を工作することによって提供することができるような、マイクロ及びナノスケールの表面形状を有するオムニフォビック（omni-phobic）な物品を開示している。公開公報 EP 1 5 5 2 4 9 A 1 は、微細構造化ガラス表面に適用すると「耐指紋（anti-fingerprint）」効果をもたらす疎水性及び／又は疎油性のコーティング組成物を開示している。これらの解決策は、必要とされる工程数及びコストのために、大量生産には適さないものとなっている。

40

【0 0 0 5】

米国公開第 2 0 1 0 / 0 0 3 3 8 1 8 号 A 1 は、スタンピング、エンボス加工、又は金

50

型成形によって規定された寸法の幾何形状及び間隔を有する目立たない湾曲した細長いミクロ構造の表面パターンを機械的に適用することを開示している。しかし、このアプローチは、三次元の平坦でない基材における使用には適していない。同様に、米国特許第 8, 246, 896 号 B2 は、金型を必要とする（金型内で塗布及び硬化すると、金型がコーティング中に特定の表面構造を生成する）UV 硬化性組成物を記載している。米国特許第 8, 771, 532 号 B2 は、さまざまなエッチングプロセスによって達成される特定のテクスチャ及び粗さによってもたらされる防眩表面を有するガラス物品を開示している。特定の実施形態では、その後に塗布されるフッ素ベースのコーティング層が含まれ、これは指触による汚れに対する耐性を与えるものと記載されている。米国公開第 2009/0022948 号 A1 には防眩層が開示されており、該層は、コーティング中のポリマーの固有の非相溶性に由来する相分離したポリマードメインをさらに含有するポリマーマトリックスから構成される。米国公開第 2012/0171421 A1 号は、非晶質アルミナと非晶質アルミニウム-酸素-フッ素の 2 つの連続的に塗布された層から構成される金属又はガラス用の耐指紋コーティングを開示している。コーティング層は、マグネトロンスパッタ法によって塗布され、ナノスケールの表面テクスチャをもたらし、PCT 公開公報 WO2006131540 A1 は、得られる光沢面が指紋を含めた汚れを隠すように光沢面を処理する方法を開示している。該プロセスは、汚れや指紋を隠すための基礎となる規定された側面寸法を有する有色の干渉パターンが得られるように、第 1 の層が 10～300 ナノメートルの厚さを有し、後続の層が 100 ナノメートル未満の厚さを有する 4 層もの一連のコーティング層を適用することを含む。後続の層を形成する際に、プラズマを使用してガス状コーティング前駆体を蒸着及び架橋させる。

【0006】

これらの従来技術の解決策はいずれも、コーティング産業において満足のいくものではないことが判明している。したがって、表面に適用するのにコスト及び時間のかかる手順を必要としない、指紋を隠すのに有効なコーティングを付着させるのに有用なコーティング組成物を提供することが必要とされている。望ましくは、コーティング組成物は、広範な基材及び表面輪郭に適用できる。加えて、基材表面上のコーティングは、コーティングされた表面に対して硬度及び防眩性の改善をもたらすことが好ましい。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

一般に、本発明は、組成物の微細な液滴粒子中で相互作用する成分を含み、それによって液滴粒子が基材表面に接触した後の該粒子の融合を低減して、液滴粒子が液滴の形状及び形態を実質的に保持するようにする、コーティング組成物を提供する。いくつかの知られている耐指紋コーティング組成物とは対照的に、本出願人の組成物は、調製及び広範な基材に適用するのにコスト効率が高い。該コーティングは、本発明に従って塗布されると基体表面上の指紋を効果的に隠すが、これは一部には、表面上で一旦乾燥及び硬化されたコーティングの独特な形態に起因している。該形態は、コーティングの固体粒子の液滴型の形態による光散乱に基づき、指紋を検出することを困難にし得る。コーティングはまた、コーティングされた基材に対して硬度、耐スクラッチ性、及び耐磨耗性をもたらす。加えて、硬化したコーティングは、コーティングされた金属表面が人間の手にコーティングされていないと感じられる（すなわち、コーティングされた金属表面が、ポリマー表面ではなく依然として金属のように感じられる）ように、コーティングされた金属表面に特有の触覚性をもたらす。これは、特定の消費財、例えば、消費者が、表面が金属製であり金属のように感じると期待するが、表面の指紋は見えてほしくない携帯型電子機器市場において有益である。

【課題を解決するための手段】

【0008】

一実施形態では、本発明は、A) フィルム形成性ポリマーバインダー組成物；B) 複数のナノ粒子；C) ポリマーバインダー A) とは異なるポリマーテンプレート剤；及び、D

）溶媒を含む液体コーティング組成物である。別の実施形態は、本明細書に開示される液体コーティング組成物を噴霧塗布（*spray applied*）コーティング組成物として使用する方法であり、該コーティング組成物は、基材上に付着した際に液滴型の形態を有し、該形態はコーティング中で、すなわち硬化したコーティング中で保持される。

【0009】

別の実施形態において、本発明は、基材表面と、その上に付着している、フィルム形成性ポリマーバインダー組成物、複数のナノ粒子、及びポリマーバインダー組成物とは異なるポリマーテンプレート剤を含むコーティングと、を含む製品であり、ここで該コーティングは基材上で硬化したときに液滴型の形態を有している。

【0010】

別の実施形態では、本発明は、以下の工程を含む、基材上にコーティングを形成する方法である：a）フィルム形成性ポリマーバインダー組成物、複数のナノ粒子、ポリマーバインダー組成物とは異なるポリマーテンプレート剤、及び溶媒を含む液体コーティング組成物を提供する工程；b）2ミクロン以上の乾燥硬化コーティング厚をもたらす量で、コーティング組成物を基材に液滴形態で噴霧塗布して、未硬化コーティング中で保持される液滴型の形態を有する未硬化コーティングを生成する工程；及び、c）基材上のコーティング組成物を硬化させ、それにより、基材上に液滴型の形態を有するコーティングを形成する工程。

【0011】

別の実施形態では、本発明は、基材表面と、その上に接着している液滴型硬化ポリマーを含むポリマーコーティングと、液滴型硬化ポリマー中に分散している複数のナノ粒子と、を含む製品である。

【0012】

本発明のこれらの及び他の特徴及び利点は、好ましい実施形態の詳細な説明から当業者にはより明らかになるであろう。詳細な説明に添付される図面を下記に説明する。

【0013】

実施例における他、又は特段の記載がない限り、本明細書で使用される、成分の量、反応条件を表すか、又は成分パラメータを規定する全ての数字は、全ての場合において「約」という用語によって修飾されていると理解されるべきである。明細書全体にわたって、明示的な別段の記載がない限り、以下のとおりである：パーセント、「部」、及び比率の値は重量又は質量によるものであり；本発明に関連して所与の目的に好適であるか又は好ましいものとしての材料の群（*group*）又は種類（*class*）の記載は、該群又は種類のメンバーのうちの任意の2以上の混合物も等しく好適であるか又は好ましいという意味を含み；化学用語の構成成分の記載は、明細書中に規定された任意の組み合わせへの添加時の構成成分か、又は、1若しくは複数の新たに添加された構成成分と、他の成分が添加されたときに既に組成物中に存在している1若しくは複数の構成成分と、の間の化学反応によって、組成物中に *in situ* で生成された時の構成成分を指し；イオン形態の構成成分の規定は、組成物全体に、及び組成物に添加された任意の物質に、電気的中性をもたらすのに十分な対イオンの存在をさらに示唆し；したがって、黙示的に規定された任意の対イオンは、可能な限り、イオン形態で明示的に規定されている他の構成成分の中から好ましくは選択されるが；そうでない場合は、かかる対イオンは、本発明の目的に不利に作用する対イオンを回避する他は、自由に選択されてよく；分子量（*MW*）は重量平均分子量であり；分子量（*Mn*）は数平均分子量であり；「モル」という語は「グラムモル」を意味し、そしてその語自体及びその文法上の変形の全ては、その中に存在する原子の種類及び数の全てによって定義される任意の化学種について、該種がイオン性であるか、中性であるか、不安定であるか、仮想のものか、又は実際に明確に定義された分子を有する安定な中性物質であるかどうかにかかわらず使用することができる。

【0014】

さまざまな理由から、本発明に係るコーティング組成物は、従来技術において同様の目的のために組成物中に使用される多くの成分を含まないか、又は実質的に含まないことが

10

20

30

40

50

好ましい。具体的には、下記に列挙する各々好ましくは最小限に減らされた成分に関して独立して、本発明に係る組成物が、以下の構成成分の各々を、1000、500、350、100、80、40、20、10、1、又は0.2ppmを超えない量で含有することが記載順により好ましい：フッ化炭化水素、20ミクロン以上の平均直径を有する水不溶性固体粒子、及び本明細書に記載の好適な溶媒の蒸発速度プロファイルに適合しない蒸発性溶媒又は溶媒混合物。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】図1A（倍率100×）、図1B（倍率250×）、及び図1C（倍率500×）は、Bonderite 5200処理アルミニウム基材上に塗布した本発明に係る組成物ではない比較用コーティングである比較例1の走査型電子顕微鏡（SEM）画像を示す。

10

【図2】図2A（倍率100×）、図2B（倍率250×）、及び図2C（倍率500×）は、Bonderite 5200処理アルミニウム基材上に本発明に従って塗布したコーティングである本発明3AのSEM画像を示す。

【図3】図3A（倍率250×）及び図3B（倍率500×）は、図2A～2Cと同じコーティングのSEM画像を示すが、コーティングの液滴型の形態の三次元的側面をより良好に示すように、SEMのプロセスを変更した。

【図4】図4は、ガラス基材に塗布した本発明に係るコーティングである本発明3Cについての、透過ヘイズのパーセント 対 塗布コーティング厚のグラフを示す。

20

【図5】図5A（倍率250×）及び図5B（倍率500×）は、比較例として噴霧塗布ではなくドローバー塗布によって陽極酸化アルミニウム基材に塗布した本発明に係るコーティングである本発明3AのSEM画像を示す。

【図6】図6A（倍率500×）及び図6B（倍率1000×）は、Bonderite 5200処理アルミニウム基材上に本発明に従って塗布したコーティングである本発明5EのSEM画像を示す。

【図7】図7A（倍率500×）及び図7B（倍率1000×）は、Bonderite 5200処理アルミニウム基材上に本発明に従って塗布したコーティングである本発明5AのSEM画像を示す。

【図8】図8A（倍率500×）及び図8B（倍率1000×）は、Bonderite 5200処理アルミニウム基材上に本発明に従って塗布したコーティングである本発明5BのSEM画像を示す。

30

【図9】図9A（倍率500×）及び図9B（倍率1000×）は、Bonderite 5200処理アルミニウム基材上に本発明に従って塗布したコーティングである本発明5CのSEM画像を示す。

【図10】図10A（倍率500×）及び図10B（倍率1000×）は、Bonderite 5200処理アルミニウム基材上に本発明に従って塗布したコーティングである本発明5DのSEM画像を拡大して示す。

【発明を実施するための形態】

【0016】

40

発明の詳細な説明

本明細書及び特許請求の範囲を通して、「コーティング組成物」という用語は、基材に塗布する前のコーティング配合物を指し、典型的には、塗料組成物は液体であってよい。

「コーティング」という用語は、基材上の乾燥及び硬化したコーティングを指す。用語「液滴型の形態（drop-shaped morphology）」は、本発明のコーティング組成物を使用して本発明の方法によって基材上に生成されるコーティングの形態を記載するために使用される。この液滴型の形態は可視であり、本明細書に記載のように走査型電子顕微鏡を使用してコーティングされた基材を見た場合、100×程度の低い倍率で見ることができる独特の形状によって容易に識別可能である。液滴は、一旦基材表面上に置かれると多量に融合することではなく、たとえ少量の融合があっても、液滴型の形態は

50

保持される。この液滴型の形態は、基材表面への噴霧塗布後の未硬化のコーティング組成物中で可視であり、かつ塗布されたコーティング組成物が基材表面上で硬化してコーティングを形成しても保持される。

【0017】

本発明は、基材に適用するための噴霧可能なコーティング組成物に関し、ここで、乾燥及び硬化したコーティングは、独特の液滴型の形態及び表面テクスチャを有する。コーティングの液滴型の形態により、耐指紋コーティング、防眩コーティング、及び耐スクラッチコーティングにわたる広範な最終用途に使用できるようになる。コーティングにおける液滴型の形態及び表面テクスチャは、蒸発性液滴テンプレート法 (evaporative droplet templating) によってもたらされる。コーティング組成物 10 は、A) フィルム形成性ポリマーバインダー、B) ナノ粒子、C) ポリマーバインダーとは異なるポリマーテンプレート剤、及びD) 溶媒を含む。該コーティング組成物は、コーティング組成物の微細な霧状の (atomized) 液滴を生成し、それらを基材上に投射するプロセス (本明細書では噴霧塗布と称する) によって塗布される。好ましくは、霧状の液滴を形成するために使用されるプロセスは、強制空気又はエアレス霧化噴霧を含む。形成された液滴が基材に移動する間に、液滴は蒸発により溶媒を失う。理論に縛られることを望むものではないが、液滴から溶媒が失われると、ナノ粒子、テンプレート剤、及びポリマーバインダーの強い相互作用が誘発され、基材への付着後、硬化前及び硬化後に、液滴の完全性が維持される。従って、付着したコーティングは、液滴型の形態及び表面テクスチャを有する。液滴は、一旦基材表面上に置かれると融合せず、このことは、液滴が結合して単一の塊を形成しないことを意味する。望ましくは、液滴は、基材表面上で液滴の形状を失うことなく、かつ均一に分布した均一な層を形成することなく、基材表面上にわたって連続したコーティングを形成する。液滴型の形態は、コーティングが基材上で乾燥及び硬化しても保持される。硬化後、非融合性の液滴が基材上で維持されるにもかかわらず、コーティングは、完全に融合し均等に分布した均一なコーティングに見られるのと同じ硬度及び耐摩耗性を保持する。非融合性のコーティングは堅固でないか耐摩耗性でないことが予想されるため、この結果は予想外である。一実施形態では、コーティングは、耐指紋性コーティングとして機能する。乾燥及び硬化したコーティングは、本明細書でさらに詳細に説明するように、液滴型の形態及びテクスチャのために、光沢及びピーク正反射率が非常に低く、このことは、指紋の視認性を制限するのに役立つ。コーティング 30 の別の特質は、その表面テクスチャがコーティングされた基材に独特な触覚性をもたらすことである。一実施形態では、コーティング組成物は、金属基材 (金属、好ましくはステンレス鋼、アルミニウム、マグネシウム、チタン、及びそれらの合金からできている表面を有する基材を意味する) に塗布され、コーティングされた金属基材は、10ミクロンの厚さのコーティングを有していても金属の質感を保持している。コーティングの厚さが増加しても、コーティングによってもたらされる独特な液滴型の形態は維持され、これは、コーティングの形態が厚さに依存しないことを意味する。これは、独特の液滴型、表面テクスチャの形成、及び指紋防止効果を引き起こすための微細な液滴を伴う噴霧法によって基材に塗布しなければならない。コーティング組成物が、基材上に突出した微細液滴の形成を伴わない別の方法、例えば、ドローバー塗布、ローラー塗布、浸漬塗布、又はカーテン塗布などの方法によって塗布されると、同じ構造の液滴型の形態は形成されず、指紋隠微能力がなく、指紋が付きやすい。

【0018】

コーティング組成物は、金属；プラスチック表面 (透明と不透明の両方)；ガラス；剥離可能なバックング材料；フィルム；セラミック材料、これは、基材上の金属酸化物系コーティング、例えば、Al、Mg、Zr、Ti、及びそれらの混合物の酸化物を含むコーティングであり得る；複合材料、並びにそれらの組み合わせを含めた、さまざまな基材に適用することができる。コーティング組成物は、基材に直接噴霧塗布してもよく、又は剥離可能なバックング材料に塗布して、その後基材上にプレスすることができるバックング材料を有するフィルム又はシートを形成してもよい。コーティング組成物を基材に直接塗 50

布することが好ましい。

【0019】

本発明のコーティング組成物及びそれを塗布する方法の1つの重要な利点は、液滴型の形態を示すコーティングを達成するために、コーティングしようとする基材が前処理を必要としないことである。本明細書の背景で論じたように、従来技術のアプローチの多くは、それらの効果を達成するために、コーティングの塗布の前に基材表面のプリテクスチャ加工又は粗面化を必要とする。本発明では、これらの前処理又は粗面化効果はなんら必要とされない。したがって、平滑な基材に塗布したとしても、本発明は、凹凸のある（textured）液滴型の形態を生成することができるが、これは、このことがコーティング組成物及び塗布方法の作用によるものであり、塗布される表面の作用によるものではないからである。本発明のいくつかの実施形態では、コーティングを生成する方法は、コーティングの付着前に、基材表面のエッチング、ホーニング、エンボス加工、パターニング、テクスチャ加工、又は他の方法による粗面化を行わない。望ましくは、液滴型の形態を有するコーティングを生成する方法は、コーティング組成物を成形するのにモールド等を使用して液滴型の形態を生成せず、かつ／又は、液滴の付着後に、コーティングをスタンピング、エンボス加工、又は他の方法で物理的に改変しない。

10

【0020】

加えて、コーティング組成物は、液滴形成、例えば噴霧塗布によって塗布されるため、コーティング組成物を任意の表面輪郭を有する基材に適用することができる。本発明は、指紋を隠すことが望まれる、さまざまな産業、例えば個人用携帯型電子機器において、また家電製品や自動車表面などの幅広い消費財において、用途が見出されるであろう。また、電子機器、コンピュータケース、コンピュータ部品、及びデジタルディスプレイ装置において使用するための筐体への適用としての用途も見いだされる。デジタルディスプレイ用途では、コーティングは、防眩性及び耐スクラッチ性と共に耐指紋性を提供する。

20

【0021】

本開示に係るコーティング組成物は、以下の成分を含み得る：硬化性ポリマーバインダー組成物、これは好ましくは紫外線硬化性ポリマーであるが、熱硬化性ポリマー又はポリマーバインダー前駆体のうちの1又は複数であることもできる；複数のナノ粒子；溶媒系；ポリマーバインダーとは異なる蒸発性液滴テンプレート剤；並びに、任意選択で、コーティング添加剤、例えば、硬化促進剤、スリップ剤、色素を含めた化粧品添加物。ポリマーバインダーがUV硬化性である場合、熱硬化性ポリマーバインダーを硬化させるために光開始剤も組成物に含まれ、またUV安定化添加剤を組成物中で使用してもよい。

30

【0022】

コーティング組成物は、単に、攪拌しながら成分を合わせて混合することによって簡単に調製することができる。混合の順序は、ポリマーバインダー組成物から開始してよく；バインダー成分のうちの1つに既に含まれていない場合にはナノ粒子を添加し；続いて光開始剤（使用される場合）を添加し；溶媒及びテンプレート剤を添加する。

【0023】

コーティング組成物の噴霧塗布後、かつ硬化前に、加熱乾燥を使用してコーティングから溶媒残渣を除去することができ；望ましくは、硬化したコーティングには、残留溶媒が全く、又はほとんど存在しない。用語「蒸発性液滴テンプレート剤」は、本明細書に記載の、液滴法によって基材に塗布した後に融合しない液滴を形成するのを助ける成分のために本発明者らが作り出した用語である。これは、本明細書に示されるような液滴型の形態を有するコーティングをもたらすものである。該用語は、本明細書においてさらに定義され、また本明細書及び特許請求の範囲において、用語「蒸発性液滴テンプレート剤」と「テンプレート剤」は、本明細書に記載される場合、同じものを意味する。

40

【0024】

本発明に係るポリマーバインダー組成物A)は、1又は複数のポリマー及び／又はプレポリマー、望ましくは架橋可能な有機ポリマー及び／又はプレポリマーを含むフィルム形成性組成物である。好ましい実施形態では、フィルム形成性ポリマーバインダー組成物は

50

、1又は複数のUV硬化性ポリマー又はUV硬化性ポリマー前駆体を含む。別の実施形態では、フィルム形成性ポリマーバインダーは、既知の架橋剤の添加によって架橋可能となる熱硬化性ポリマー及びプレポリマーを含むことができる。いくつかの実施形態では、フィルム形成性ポリマーは、UV硬化性ポリマー、UV硬化性ポリマー前駆体、熱硬化性ポリマー、及び熱硬化性プレポリマーから選択される任意の組み合わせを含むことができる。フィルム形成性ポリマーバインダー組成物は、総乾燥コーティング重量を基準として、約40～95重量%、より好ましくは45～85重量%の量で存在してよく、順により好ましくは、その量は、少なくとも40、41、42、43、44、45、46、47、48、49、50、51、52、53、54、55、56、57、58、59、60、61、62、63、64、65、66、又は67重量%、かつ95、94、93、92、91、90、89、88、87、86、85、84、83、82、81、80、79、78、77、76、75、74、73、72、71、70、69、68、又は67重量%以下である。

10

【0025】

好適なポリマーバインダーには、広範囲のフィルム形成性ポリマーが含まれ、これらに限定されるものではないが：(メタ)アクリルポリマー；ポリウレタンポリマー；ポリエステルポリマー；及びポリビニルブチラール樹脂(PVB)などのビニルポリマーが挙げられる。(メタ)アクリルポリマーという用語は、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、及びそれらの混合物の混合物を含むホモポリマー及び/又はコポリマーを記載することが意図される。ポリウレタンポリマーという用語は、ポリマー中にウレタン基を含むポリマーを意味する。ポリエステルポリマーという用語は、ポリマー中にエステル基を含むポリマーを意味する。ビニルポリマーという用語は、ビニル基含有モノマーから誘導されたポリマーを意味する。本明細書及び特許請求の範囲に記載される場合、また当技術分野で知られているように、モノマーという用語は、単一の反復単位のみを意味するものではなく、アクリル酸及びメタクリル酸基などの反応性官能基で終端されたプレポリマー又はオリゴマー主鎖が含まれ得る。これらモノマーの例は全て、本明細書において下記に提供され、また当業者によく理解されている。好ましいUV硬化性フィルム形成性ポリマーバインダーが使用される場合、これはポリマーがペンダント及び/又は末端アクリロイル又はメタクリロイル基を含むことを意味し、これは当技術分野で知られているように官能化プレポリマーとアクリル酸及び/又はメタクリル酸との反応により製造することができる。これらのペンダント及び/又は末端アクリロイル又はメタクリロイル基は、フィルム形成性ポリマーバインダー組成物にUV硬化性機能をもたらす。これらのペンダント及び/又は末端アクリロイル又はメタクリロイル基の間の主鎖構造は、非UV硬化性フィルム形成性ポリマーバインダーについて本明細書に記載されるように多様であり得る。特定の実施形態では、本発明に好適な熱硬化性ポリマーバインダー(ペンダント及び/又は末端アクリロイル又はメタクリロイル基を含まないためにUV硬化性でないものを意味する)は、当技術分野で知られているように、ブロックドイソシアネートなどの補助架橋剤を含めることによって達成することができる。

20

30

【0026】

好ましい実施形態では、コーティング組成物はUV硬化性であり、ポリマーバインダー組成物は、エチレン性不飽和を有するモノマー及び/又はポリマー前駆体の混合物から形成されるUV硬化性フィルム形成性ポリマーを含む。バインダーポリマー前駆体は、UV硬化性ポリマー及び熱硬化性ポリマーのいずれについても、1又は複数のエチレン性不飽和基を有し得る。UV硬化性ポリマーバインダー及び熱硬化性ポリマーバインダーの両方を形成するために使用することができる重合性二重結合を有する好適なアクリレート及びメタクリレートモノマーの例としては、これらに限定されるものではないが：アルキルアクリレート；アルキルメタクリレート；ヒドロキシアルキルアクリレート；ヒドロキシアルキルメタクリレート；2エチルヘキシルアクリレート又は2エチルヘキシルメタクリレートのような置換アルキルアクリレート又はアルキルメタクリレート；イソボルニルアクリレートなどの他のアクリレート及びメタクリレート；並びにそれらの混合物が挙げられ

40

50

る。

【0027】

2つ以上の二重結合を有するアクリレート及びメタクリレートモノマーの他の好適な例としては、これらに限定されるものではないが、ポリアクリレート及びポリメタクリレート官能性モノマー、例えば：エチレングリコールジアクリレート；プロピレングリコールジアクリレート；ジエチレングリコールジアクリレート；ジプロピレングリコ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；トリプロピレングリコールジアクリレート；テトラエチレングリコールジアクリレート；テトラプロピレングリコールジアクリレート；ポリエチレングリコールジアクリレート；ポリプロピレングリコールジアクリレート；エトキシシル化ビスフェノールAジアクリレート；ビスフェノールAジグリシジルエーテルジアクリレート；レゾルシノールジグリシジルエーテルジアクリレート；1，3-プロパ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；1，5-ペンタンジオールジアクリレート；1，6-ヘキサジオールジアクリレート；ネオペンチルグリコールジアクリレート；シクロヘキサジメタノールジアクリレート；エトキシシル化ネオペンチルグリコールジアクリレート；プロポキシシル化ネオペンチルグリコールジアクリレート；エトキシシル化シクロヘキサジメタノールジアクリレート；プロポキシシル化シクロヘキサジメタノールジアクリレート；エポキシポリアクリレート；アリアルウレタンポリアクリレート；脂肪族ウレタンポリアクリレート；ポリエステルポリアクリレート；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート；グリセロールトリ（メタ）アクリレート；エトキシシル化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート；プロポキシシル化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート；トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート；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；エトキシシル化グリセロールトリ（メタ）アクリレート；プロポキシシル化グリセロールトリ（メタ）アクリレート；ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート；メラミントリアクリレート；エポキシノボラックトリアクリレート；脂肪族エポキシトリアクリレート；及びそれらの混合物が挙げられる。また、単独で又は上記モノマーと組み合わせて好適な好ましいテトラアクリレートとしては、これらに限定されるものではないが：ジ-トリメチロールプロパントテトラ（メタ）アクリレート；ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート；エトキシシル化ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート；プロポキシシル化ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート；ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート；エトキシシル化ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート；プロポキシシル化ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート；ジビニルベンゼン；コハク酸ジビニル、フタル酸ジアリル；トリアリルホスフェート；トリアリルイソシアヌレート；トリス（2-アクリロイルエチル）イソシアヌレート；アリアルウレタントテトラ（メタ）アクリレート；脂肪族ウレタントテトラ（メタ）アクリレート；ポリエステルテトラ（メタ）アクリレート；メラミンテトラ（メタ）アクリレート；エポキシノボラックテトラ（メタ）アクリレート；及びそれらの混合物が挙げられる。また、好適なより官能性の大きいアクリレートとしては、これらに限定されるものではないが：ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート；ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート；トリペンタエリスリトールオクタ（メタ）アクリレート；及びそれらの混合物が挙げられる。これらのモノマーを使用して、UV硬化性ポリマーバインダー及び熱硬化性ポリマーバインダーのいずれも形成することができる。

【0028】

本発明で使用されるナノ粒子B)は、金属酸化物シリカ（ SiO_2 ）、チタニア、アルミナ、ジルコニア、セリウム、及びそれらの組み合わせのナノ粒子を含むことができる。好ましくは、ナノ粒子は、5～120ナノメートル（nm）の平均直径を有し、好ましくは、平均直径は、少なくとも5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、25、30、35、40、45、50、55、又は60nm、かつ120、119、118、117、116、115、114、113、112、111、110、109、108、107、106、105、104、103、10

2、101、100、95、90、85、80、75、70、又は65、又は60nm以下である。より好ましくは、平均直径は10～100nm、好ましくは少なくとも10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、25、30、35、40、45、又は50nm、かつ100、99、98、97、96、95、94、93、92、91、90、85、80、75、70、65、60、55、又は50nm以下である。最も好ましくは、平均直径は15～50nm、好ましくは少なくとも15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、又は35nm、かつ50、49、48、47、46、45、44、43、42、41、40又は35nm以下である。シリカナノ粒子には、火炎中で製造されたヒュームドシリカ又は低温ゾルゲル法で製造されたシリカゾルとして知られているものが含まれ得る。ナノ粒子は、固体としてコーティング組成物中に組み込んでもよいが、担体中のナノ粒子の分散液又はコロイド懸濁液を使用してもよい。好ましい担体としては、水、又はアルコール、ケトン、グリコールエーテル、及び芳香族溶媒などの溶媒が挙げられ、ナノ粒子ゾルゲル形成ナノ粒子の担体には、pH調整又はサイズ分布のための添加剤が含まれる。ポリマーバインダーはまた、ナノ粒子のための担体として働くこともできる。一実施形態では、ナノ粒子は、ポリマーバインダー組成物中のコロイド懸濁液であり得る。ナノ粒子は、担体及び／又はポリマーバインダー組成物との相溶性及びそれらへの分散性を高めるために表面改質を含むことができる。ナノ粒子を、界面活性剤、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ヒドロキシル化合物、酸化合物、エーテル化合物、及びイソシアネート化合物で表面改質して、ポリマーバインダー組成物中でのコロイド安定性を向上させるか、バインダーと架橋させるか、又はテンプレート剤との相互作用のレベルを変えることができる。ナノ粒子は、乾燥コーティングの5～60重量%、好ましくは少なくとも5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、25、30、又は35重量%、かつ60、59、58、57、56、55、54、53、52、51、50、49、48、47、46、45、44、43、42、41、40、又は35重量%以下を構成し得る。より好ましくは15～55重量%、好ましくは15、16、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、又は35重量%から55、54、53、52、51、50、49、48、47、46、45、44、43、42、41、40、39、38、37、36、又は35重量%以下である。

【0029】

本発明に従って使用される溶媒成分D)は、1又は複数の溶媒を含むことができる。本発明に係る溶媒成分は、単一の溶媒又は溶媒の混合物を含み得る。本発明における用途が見出される溶媒は、水、アルコール、ケトン、エステル、グリコールエーテル、トルエン、及びそれらの混合物を含むことができる。アルコールの好適な例としては、これらに限定されるものではないが、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、n-ペンタノール、及びそれらの混合物を含めた1～10個の炭素を含むものが挙げられる。好適なケトンとしては、これらに限定されるものではないが、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、及びそれらの混合物が挙げられる。好適なエステルとしては、これらに限定されるものではないが、酢酸n-エチル、酢酸n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、及びそれらの混合物が挙げられる。好適なグリコールエーテルとしては、これらに限定されるものではないが、エチレングリコールのメチル、エチル、及びプロピルエーテルを含めたグリコールエーテル、並びにメチル、エチル、及びプロピルエーテルを含めたプロピレングリコールのグリコールエーテルが挙げられる。本発明における使用のための好ましい溶媒及び溶媒混合物は、溶媒成分をテンプレート剤と、又はポリマーバインダー組成物及びテンプレート剤と組み合わせたときに、「光学的に透明」に見える（すなわち、ヒトの目に透明である）溶液がもたらされるように選択される極性を有するものである。光学的に透明な材料は、典型的には、400～700nmの波長範囲において、少なくとも約90パーセントの視感透過率、約2パーセント未満のヘイズ、及び約1パーセント

未満の不透明度を有する。下記のようなハンセン溶解度パラメータを有する溶媒及び溶媒混合物が好ましい。加えて、溶媒又は溶媒混合物は、テンプレート剤が液滴型の形態を生成するように機能できるように、噴霧塗布の間に十分な揮発性（通常は蒸発速度として表される）を有さなければならない。

【0030】

当技術分野では、溶媒の蒸発速度は、一般に、1.0の値が与えられている酢酸n-ブチルに相対して記録される。本発明における使用に特に好ましい溶媒は、0.20より大きい、好ましくは少なくとも0.2、0.3、0.4、若しくは0.5、又はこれらより大きい蒸発速度を有するものである。より好ましくは、0.50より大きく、好ましくは少なくとも0.50、0.60、0.70、若しくは0.75、又はこれらより大きい。最も好ましくは0.75より大きく、好ましくは少なくとも0.75、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、若しくは1.5、又はこれらより大きい。溶媒の混合物を使用する場合、平均蒸発速度 E_a は、式（I）に従って計算することができる：

【0031】

【数1】

$$E_a = (E_{s1})(W_1) + (E_{s2})(W_2) + (E_{s3})(W_3) \dots + (E_{sn})(W_n) \quad (I)$$

（式中、 E_{s1} は溶媒混合物中の溶媒1の蒸発速度を表し、 W_1 は溶媒混合物中の溶媒1の重量分率を表し、そして溶媒混合物中で使用される各溶媒は、最後の「n」番目の溶媒「n」まで、かつこれを含めて、式（I）に含まれる E_s 及び W を有する。）

【0032】

好ましい溶媒混合物は、平均蒸発速度 E_a が0.20より大きく、好ましくは少なくとも0.2、0.3、0.4、若しくは0.5、又はこれらを超えるものである。より好ましくは0.50より大きく、好ましくは少なくとも0.50、0.60、0.70、若しくは0.75、又はこれらを超える。最も好ましくは0.75をより大きく、好ましくは少なくとも0.75、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、若しくは1.5、又はこれらを超えるものである。

【0033】

溶媒中の材料の溶解挙動を予測する手段として、ハンセン溶解度パラメータが開発されている。極性溶解度パラメータ σ_P は、分子間の双極子分子間力からのエネルギーを反映する。好ましい溶媒及び溶媒混合物は、2.0（ジュール／ cm^3 ）^{1/2}を超えるハンセン極性溶解度パラメータ σ_P を有する。本明細書、特に表2に記載のデータから分かるように、本発明における使用のための好ましい溶媒は、2.0（ジュール／ cm^3 ）^{1/2}を超える、多くは6.0（ジュール／ cm^3 ）^{1/2}から10（ジュール／ cm^3 ）^{1/2}超の範囲のハンセン極性溶解度パラメータ σ_P を有する。好ましくは、溶媒又は溶媒の混合物のハンセン極性溶解度パラメータ σ_P は、少なくとも2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0、11.0、12.0、13.0、14.0、15.0、若しくは16.0（ジュール／ cm^3 ）^{1/2}、又はこれらを超える。本明細書で論じるように、本発明内の溶媒は、単一の溶媒又は多くの溶媒の混合物から構成され得る。好ましい実施形態では、溶媒の混合物が使用される。所与のポリマーバインダーとテンプレート剤の組み合わせについて、極性及び蒸発速度は、溶媒の混合物が蒸発性液滴テンプレート剤効果に作用するように選択することができる。好ましくは、溶媒系は、乾燥及び硬化の前にコーティング組成物の20～99重量%を、そして独立して、順により好ましくは、少なくとも20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、45、50、55、又は60重量%、かつ独立して、記載順により好ましくは99、98、97、96、95、94、93、92、91、90、89、88、87、86、85、84、83、82、81、80、75、70、65、又は62重量%以下を構成する。一旦コーティング組成物が乾燥及び硬化すると、コーティング中には残留溶媒がないか、ほと

んどない。

【0034】

ポリマーバインダーがUV硬化性バインダーである実施形態では、相溶性の光開始剤を組成物中で使用してポリマーバインダー組成物をUV硬化させる。UV硬化性バインダー組成物の場合、フリーラジカル又はカチオン重合を開始させるのに光開始剤が必要である。光開始剤は、UV光源下に置かれると、重合を開始して硬化コーティングをもたらすこと可能なフリーラジカル種又はカチオン種を生成する。コーティング配合物中の適切に選択された光開始剤又は光開始剤の組み合わせは、重合を開始して、コーティングの表面だけでなくバルク内でも硬化をもたらす放射線源（例えば、水銀アークUVランプ）のピーク波長帯域を吸収する。エネルギー硬化性組成物、主にUV光、LED、及び可視光硬化性組成物の分野の当業者であれば、また、好適な光開始剤又は光開始剤の種類を、共開始剤、相乗剤、又は触媒と共に組み合わせて、硬化効率及び性能を著しく改善することを理解している。好ましくは、光開始剤は、コーティング組成物中に、配合物内のUV硬化性材料の総重量を基準として1～6重量%、好ましくは少なくとも1、1.5、2、2.5、又は3重量%、かつ6、5.5、5.0、4.5、4、3.5、又は3重量%以下の量で存在する。

【0035】

本発明に有用な慣用のフリーラジカル光開始剤はそれらの化学基に従って分類され、これらに限定されるものではないが：（1）ヒドロキシアセトフェノン、（2）アルキルアミノアセトフェノン、（3）ベンジルケタール及びジアルコキシアセトフェノン、（4）ベンゾインエーテル、（5）ホスフィンオキシド、（6）アシルオキシイミノエステル、（7）光酸発生剤、（8）光塩基発生剤、（9）2,2-ビス（2-クロロフェニル）-4,4,5,5-テトラフェニル-1,2-ビイミダゾール（BCIM）及びHABI、（10）ベンゾフェノン、（11）有機硫黄化合物、例えばチオール、（12）置換ベンゾフェノン、（13）ベンゾイルホルメートエステル、（14）アントラキノン、（15）カンファーキノン、（16）オキシムエステル、（17）アントラセンペルオキシラジカル、及びそれらの混合物が挙げられる。このような光開始剤の特定の例としては、これらに限定されるものではないが：ベンジルジメチルアミノ-1-（4-モルホリノフェニル）ブタノン-1；ベンジルジメチルケタール；ジメトキシフェニルアセトフェノン； α -ヒドロキシベンジルフェニルケトン；1-ヒドロキシ-1-メチルエチルフェニルケトン；オリゴ-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-（4-（1-メチルビニル）フェニル）プロパノン；ベンゾフェノン；メチルオルトベンゾイルベンゾエート；メチルベンゾイルホルメート；2,2-ジエトキシアセトフェノン；2,2-ジsec.ブトキシアセトフェノン；p-フェニルベンゾフェノン；2-イソプロピルチオキサントン；2-メチルアントラキノン；2-エチルアントラキノン；2-クロロアントラキノン；ベンズアントラキノン；ベンジル；ベンゾイン；ベンゾインメチルエーテル；ベンゾインイソプロピルエーテル； α -フェニルベンゾイン；チオキサントン；ジエチルチオキサントン；1,5-アセトナフタレン；1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン；エチルp-ジメチルアミノベンゾエート；チタノセン；ジベンジリデンケトン；1,2-ジケトン；ケトクマリン；及びそれらの混合物が挙げられる。

【0036】

この発明に有用な典型的なフリーラジカル光開始剤は、以下に挙げる商品名で市販されている：Irgacure（登録商標）184、Irgacure（登録商標）1173、Omni-rad 102、Esacure KIP 150、Esacure KIP EM、Irgacure（登録商標）2959、Omni-rad 669、Irgacure（登録商標）127、Irgacure（登録商標）Micro-PICS、Esacure ONE、Irgacure（登録商標）907、Quadracure MMP-3、Irgacure（登録商標）369、Omni-pol 910、Quadracure BDMD-3、Irgacure（登録商標）379、ベンジルジメチルケタール（BDK）、Irgacure（登録商標）651（DMPA）、ジエトキシア

セトフェノン (DEAP)、Vicure (登録商標) 10、Lucirin (登録商標) TPO、Lucirin (登録商標) TPO-L、Irgacure (登録商標) 819、BAPO、Speedcure (登録商標) PDO、Irgacure (登録商標) PAG (103、203、108、121)、Irgacure (登録商標) oxe 01、Irgacure (登録商標) oxe 02、Esacure 1001M、Trigonal P1、Sandoray (登録商標) 1000、フェニルトリブロモメチルスルホン (BMPs)、トリクロロメチル-S-トリアジン、O-ニトロベンジルカーバメート、Ciba PLA-1、Irgacure (登録商標) 907、Darocure (登録商標) 1173、Ciba PLA-2、Speedcure (登録商標) MBP、Esacure TzT、Genocure (登録商標) MBB、Uvecryl (登録商標) P36、Omni pol BP、Genopol BP-1、Speedcure (登録商標) 7005、Goldcure 2700、Trigonal 12 (PBZ) (4-フェニルベンゾフェノン)、Goldcure 2300、Speedcure (登録商標) BMS、Esacure 1001M (スルホニルケトン)、Irgacure (登録商標) MBF、及び Genocure (登録商標) MBF、TX-A、Irgacure (登録商標) 754、及び 2-エチルアントラキノン。

【0037】

エネルギー硬化性配合物の技術分野の当業者は、実施例中のフリーラジカル光重合性成分をカチオン光重合性モノマー又はオリゴマーに置き換えることができる。そのような発明に有用である可能性のある慣用のカチオン光開始剤は、化学基に従って分類され、これらに限定されるものではないが、(1) スルホニウム塩、(2) ヨードニウム塩；(3) フェロセニウム塩；及びそれらの混合物が挙げられる。

【0038】

このような発明に有用なカチオン光開始剤の典型的な市販の例は、以下に挙げる商品名で入手可能である：Irgacure (登録商標) 250、Irgacure (登録商標) 270、Irgacure (登録商標) PAG 290、Irgacure (登録商標) GSID 26-1、QL cure 211、QL cure 212、SP 150、Sp 170、Omnicat 550、Imnicat 555、Omnicat 650、Esacure 1187、Irgacure MacroCat、Hycure 810、Uvacure (登録商標) 1600、Sarcate CD 1012、Omnicat 440、Omnicat 445、Irgacure (登録商標) 250、UV 9310、Rhodorsil 2047、Rhodorsil (登録商標) 2076、Irgacure (登録商標) 261、Omnicat 320、Omnicat 430、Omnicat 432、Speedcure (登録商標) 937、Speedcure (登録商標) 938、Speedcure (登録商標) 976 及び 992。本発明に有用な分子又はポリマー共開始剤、相乗剤、及び触媒は、化学基に基づいて分類され、これらに限定されるものではないが：(1) 第1級、第2級、及び第3級アミン；(2) アミド；(3) アルファアミノ酸；(4) チオキサントン；(5) チオール、及びそれらの混合物が挙げられる。本発明に有用な特定の例としては、これらに限定されるものではないが：2-エチルヘキシル-p-ジメチルアミノベンゾエート；エチル4-(ジメチルアミノ)ベンゾエート；トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)；メチルジメタノールアミン；ポリ(エチレングリコール)ビス(p-ジメチルアミノベンゾエート)；ポリエチレングリコール-β-(4-(p-アセチルフェニル)ピペラジン)プロピオネート；及びそれらの混合物が挙げられる。

【0039】

本発明に有用な共開始剤、相乗剤、及び触媒の市販の例としては、これらに限定されるものではないが：Genocure (登録商標) EHA、Genocure (登録商標) EPD、Genocure (登録商標) MEDA、Speedcure (登録商標) DM B、Speedcure (登録商標) EDB、Omni rad IADB、Omni pol ASA 及び Omni pol SZ、ITX (イソプロピルチオキサントン)、Kay

10

20

30

40

50

acure DETX (ジエチルチオキサントン)、Speedcure (登録商標) CTX (クロロチオキサントン)、Kayacure RTX (ジメチルチオキサントン)、Kayacure DITX (ジイソプロピルチオキサントン)、Speedcure (登録商標) CPTX (1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン)、Speedcure (登録商標) 7010、Omni pol TX、Genopol TX-1 が挙げられる。

【0040】

本明細書で論じるように、用語「蒸発性液滴テンプレート剤」は、基材上に、本発明のコーティングの独特の液滴型の形態及び／又はコーティング形状を形成する助けとなる、本明細書に記載の成分のために本発明者らが作り出した用語である。該用語は、本項並びに本明細書及び特許請求の範囲においてさらに定義され、用語「蒸発性液滴テンプレート剤」と「テンプレート剤」は、本明細書に記載される場合、同じものを意味する。テンプレート剤は、選択された溶媒及びナノ粒子と相乗的に作用して、本発明のコーティングの独特な液滴型の形態の形成を引き起こす。

【0041】

好ましくは、テンプレート剤 C) は、乾燥及び硬化後のコーティング重量を基準にして 0.1～5.0 重量%、好ましくは少なくとも 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、又は 2.5 重量%、かつ 5.0、4.9、4.8、4.7、4.6、4.5、4.4、4.3、4.2、4.1、4.0、3.9、3.8、3.7、3.6、3.5、3.4、3.3、3.2、3.1、3.0、2.9、2.8、2.7、2.6、又は 2.5 重量% 以下である。より好ましくは 0.2～2 重量%、好ましくは少なくとも 0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、又は 1.3 重量%、かつ 2.0、1.9、1.8、1.7、1.6、1.5、1.4、又は 1.3 重量% 以下である。

【0042】

好適なテンプレート剤 C) は、親水性の部分構造又は部分と疎水性の部分構造又は部分の両方を有する、バインダー A) とは構造的に異なるポリマー材料である。望ましくはテンプレート剤は、極性部分と非極性部分の両方を有するコポリマーであるポリマーテンプレート剤を含み得る。極性部分は、ポリエーテル部分を含み得る。望ましくは、ポリエーテル部分は、ポリエチレングリコールエーテル(メタ)アクリレートをベースとするもの、例えば、ポリエチレングリコールメチルエーテルアクリレート、ポリエチレングリコールメチルエーテルジアクリレート、ポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート、ポリエチレングリコールメチルエーテルジメタクリレート、及びそれらの混合物であり得る。ポリエーテル部分は、好ましくは、下記にさらに記載するように、約 272～2000 ダルトンの数平均分子量を有する。テンプレート剤は、テンプレート剤の総重量を基準として 5～95 重量%のポリエーテル部分を含み得る。望ましくは、非極性部分は、アクリル酸のアルキルエステル、メタクリル酸のアルキルエステル、及びそれらの混合物を含むモノマーを含み、ここで前記アルキル基は C₁～C₁₆ である。

【0043】

好適なテンプレート剤は、上記のようなポリマーバインダー組成物と同様のモノマーから形成することができるが、所与のコーティング組成物では、これらはポリマーバインダー組成物とは構造的に異なる。上述したように、また当技術分野で知られているように、モノマーは単一の反復単位のみであることを意味するものではない。複数のエーテル官能基を含むポリエーテルは、本明細書及び特許請求の範囲においてモノマーとみなされる。望ましくは、テンプレート剤は好ましくはブロックコポリマーである。好ましいポリマーは直鎖又は分岐アクリレート及び／又はメタクリレートコポリマーである。好ましいコポリマーは、アクリル酸及びメタクリル酸のアルキルエステルによって提供されるもののよう な非極性基、並びに親水性モノマーによって提供される極性基から構成されるものであ

る。特に好ましい極性モノマーとしては、アクリレート又は（メタ）アクリレートの間に位置するポリエーテル基を含有するアクリレート及び（メタ）アクリレートなどのポリエーテル系モノマーが挙げられる。好ましいポリエーテルモノマーは、ポリエチレングリコールをベースとするものである。広範囲の分子量のポリエチレングリコール系モノマーが使用され得る。好ましい実施形態では、ポリエチレングリコール系モノマーの分子量（数平均分子量（ M_n ））は、約272ダルトンから約2000ダルトンの範囲、好ましくは少なくとも272、273、274、275、280、285、290、295、300、310、320、330、340、350、360、370、380、390、400、425、450、475、500、525、550、575、600、625、650、675、700、725、750、775、800、825、850、875、900、925、950、975、1000、又は1025ダルトン、かつ2000、1999、1998、1997、1996、1995、1994、1993、1992、1991、1990、1989、1988、1987、1986、1985、1984、1983、1982、1981、1980、1970、1960、1950、1940、1930、1920、1910、1900、1875、1850、1825、1800、1775、1750、1725、1700、1675、1650、1625、1600、1575、1550、1525、1500、1475、1450、1425、1400、1375、1350、1325、1300、1275、1250、1225、1200、1175、1150、1125、1100、1075、1050、又は1025ダルトン以下であり得る。 M_n の最も好ましい範囲は、約400ダルトンから約1000ダルトン、好ましくは少なくとも400、410、420、430、440、450、460、470、480、490、500、510、520、530、540、550、560、570、580、590、600、610、620、630、640、650、660、670、680、690、又は700ダルトン、かつ1000、990、980、970、960、950、940、930、920、910、900、890、880、870、860、850、840、830、820、810、800、790、780、770、760、750、740、730、720、710、又は700ダルトン以下である。ポリエチレングリコール系モノマーは、ポリエチレングリコールメチルエーテルアクリレート、ポリエチレングリコールメチルエーテル（メタ）アクリレートのように単一のエチレン性不飽和基を有していてもよく、又はポリエチレングリコールジアクリレート若しくはポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレートのように2個のエチレン性不飽和基を有していてもよい。本発明の分岐ポリマーテンプレート剤は、ジビニルベンゼンや、直鎖脂肪族ジオールの（メタ）アクリル酸ジエステルなどの、他の二官能性モノマーを組み入れることによって製造することができる。代表的な例としては、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。テンプレート剤のポリエーテル含量は、全モノマーに対する使用されるポリエーテルモノマーの重量%によって制御することができる。好ましい実施形態では、全モノマー重量に基づくポリエーテルモノマーの重量%は、5%～95%の範囲、好ましくは少なくとも5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、25、30、35、40、45、又は50%、かつ95、94、93、92、91、90、89、88、87、86、85、84、83、82、81、80、75、70、65、60、55、又は50%以下である。より好ましくは10%～40%、好ましくは少なくとも10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、又は25%、かつ40、39、38、37、36、35、34、33、32、31、30、29、28、27、26、又は25%以下である。非極性基を含む好ましいモノマーとしては、アクリル酸及びメタクリル酸のアルキルエステルが挙げられ、ここでアルキル基は1～16個の炭素を含む。好ましい実施形態では、非極性基を含むモノマーは、2～8個の炭素の鎖長のアルキルを含む。テンプレート剤の疎水性部分はまた、ポリシロキサンを含んでもよい。また、テンプレート剤は任意選択で他のモノマーを含有してもよく、例えば、アクリレート又はメタクリレートモノマーの残基の組み込みを使用して、UV硬化性

コーティング組成物内でテンプレート剤を反応性にすることができる。いくつかの実施形態では、テンプレート剤は、それ自体と、若しくは本明細書に記載のフィルム形成性ポリマーバインダー組成物の任意のものと、又はそれら両方と架橋可能であり得る。他の実施形態では、テンプレート剤は、それ自体と、又は本明細書に記載のフィルム形成性ポリマーバインダーのいずれとも、架橋可能でない。テンプレート剤が架橋しない場合、テンプレート剤は、一般に、他の添加剤と同様に、フィルムマトリックスの一部として残る。当技術分野で知られている数多くのラジカル重合プロセスを利用して、テンプレート剤の重合を達成することができる。重合は、原液で、溶媒の溶液中で、又は水の溶液中で行ってよく、原液か、又は溶媒系の重合が特に好ましい。本発明に係る蒸発性液滴テンプレート剤の他の好適な例としては、アクリル主鎖を含み（これは、主鎖がアクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、及びそれらの混合物のモノマーから形成されることを意味する）、かつポリマー中の主鎖から分岐している極性ポリエーテルセグメントを有するコポリマーが挙げられる。ポリエーテルセグメントは高度に極性であり、コーティング中のナノ粒子と相互作用し得る。

【0044】

本発明に係るコーティング組成物中に含めることができる好適な任意選択の添加剤としては、当技術分野において知られているような、接着促進剤、スリップ剤、染料を含めた化粧品添加物、ポリマーバインダーがUV硬化性である場合に使用されるUV光開始剤が挙げられ、熱硬化性ポリマーバインダーはしばしばUV安定化添加剤を含む。

【0045】

基材表面上の独特の液滴型の形態を有するコーティングの形成は、望ましくは、コーティングが液滴の形状、望ましくは霧状のしぶきとして塗布されるように行われ得る。ローラー塗布、ドローバー塗布、浸漬塗布、カーテンコーティング、又はスピンコーティングなどの別のプロセスにより基材に配合物を塗布した場合は、コーティング中に液滴型の形態が形成されない。好ましい実施形態では、任意の種類の霧化噴霧系を利用することができる。該系は、強制空気式又はエアレス式の噴霧系であってよい。コーティング組成物の霧状の微細液滴の形成をもたらすものであれば、他の霧化プロセスも利用することができる。望ましくは、本発明に係る塗布されたコーティングの液滴型の形態は、直径1～100ミクロン、望ましくは少なくとも1、2、3、4、5、10、15、20、25、30、35、40、45、又は50ミクロン、かつ100、99、98、97、96、95、90、85、80、75、70、65、60、55、又は50ミクロン以下のサイズの液滴型の形状を有する。より望ましくは、液滴型の形態は、直径5～50ミクロン、望ましくは少なくとも5、6、7、8、9、10、15、20、又は25ミクロン、かつ50、49、48、47、46、45、40、35、30、又は25ミクロン以下のサイズを有する液滴を示す。塗布されたコーティングの液滴型の形態は、本明細書に記載のように、本発明に係るコーティングのSEM図面において非常に容易に見ることができる。本明細書に提示した実施例では、コーティングは、1.2ミリメートルのノズルを備えたBinks Trophyシリーズの高容量低圧（HVLP）ガンを使用して40psiのライン圧を使用して塗布した。乾燥したコーティングの厚さは、2～10ミクロン、及びそれを超える広範な範囲、望ましくは少なくとも2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、又は20ミクロンであり得る。次いで、コーティングされた基材を加熱し、ポリマーバインダーをバインダーに合わせて硬化させるが、これは、熱硬化、UV硬化、湿気硬化等を意味する。400～700nmの波長の可視光、200～400nmの波長の紫外線（UV）光、100～200nmの特定波長の単色真空UV光、80～300kVの範囲の加速電子ビームからのエネルギー、及びそれらの組み合わせなどの広域スペクトルの電磁放射を、アクリレート、メタクリレート、エポキシ、及びチオールなどの重合性基を含有するモノマー、オリゴマー、及びポリマーの重合及び硬化に使用することができる。放射線重合及び硬化のメカニズムは、組成物中の重合性基及び開始種に依存して、フリーラジカル重合、カチオン重合、又は両者の組み合わせであり得る。商業的規模では、UV硬化は、その特定の利点のために、他

の技術に比べて、最も実用的で広く使用されている放射線硬化技術である。可視及びUV光硬化性組成物は、UV及び可視光放射線のスペクトルに応答して重合を開始する光開始剤を含む。UV硬化における用途が見いだされる慣用のランプは、中圧水銀ランプ（H及びH＋ランプ）、ドープ処理中圧水銀ランプ（近可視光スペクトルのVランプ、及びDランプ）、低圧水銀ランプ、及び高圧水銀ランプである。一般に、水銀ランプは、特定の波長帯域の周辺にピーク強度を有する広域スペクトルの出力を生成する。半導体系UV光発光ダイオード（UV-LED）は、UV硬化のための特定の波長の非常に狭く単一のスペクトルバンドを生成するUVランプの一種であり、特定の用途に使用することができる。また、高エネルギー準単色真空UVエキシマランプも知られている。

【0046】

試験方法

以下の手順を使用してコーティングに指紋を付けた：試験者は、額を指先で拭い、次いで指先を基材上に押し付けた。指紋の視認性を視覚的に試験し、そして0～4のスケールにランク付けしたが、ここで、0は、すべての角度で視認できず、4はすべての角度で視認できる。視認可能な指紋を除去するための拭き取り回数を以下のとおり試験した：指紋を紙布で拭き取り、指紋を見えなくするのに必要な拭き取り動作の回数を記録した。光沢、ピーク正反射率（Rspec）、反射ヘイズ、及び画像鮮明度（DOI）をElcometer 408 Gloss及びDOIメーターを用いて測定した。光沢値はグロス単位で、Rspecはパーセントで記録する。DOI測定値は、表面から反射される画像の鮮明度の指標である。一部のサンプルの透過ヘイズを、Byk-Gardner-GmbH製のHaze-gard-i装置を使用して測定した。コーティングの硬度をASTM D3363に従って測定し、一方接着性はASTM D3359-93によって測定した。最終的な評価は、コーティングされた表面の触覚性のランク付けであり、これはコーティングされた表面が人間の手にどのように感じられたかを意味する。コーティングされた基材が金属基材のように感じられたか、又はコーティングされた金属基材のように感じられたか。これはコーティングされた基材に触れることによって行われ、本実施例では基材はアルミニウム基材であったので、金属基材のように感じられたかポリマーコーティングのように感じられたかはyes又はnoと表現される。

【実施例】

【0047】

本発明を、いくつかの例によってより詳細にここに説明する。

【0048】

一連のテンプレート剤を以下のように調製した。攪拌機、濃縮器、及び窒素導入口を備えた500mlの3つ首丸底フラスコに、記載のと通りの数平均分子量（Mn）を有するアクリル酸n-ブチル、ポリ（エチレングリコール）メタクリレート（PEGMA）を添加し、ジビニルベンゼン、トルエン、及びジ（4-tert-ブチルシクロヘキシル）ペルオキシジカーボネートを、下記表1に特定される量で添加した。混合物を攪拌下及び窒素ブランケット下で75℃に加熱した。次いで、トルエン中の予め溶解したジ（4-tert-ブチルシクロヘキシル）ペルオキシジカーボネート溶液（トルエン20g中、ジ（4-tert-ブチルシクロヘキシル）ペルオキシジカーボネート0.9g）を、反応器に2時間計量供給した。添加完了後、反応器を75℃でさらに1時間保持した。2回分のトルエン中のジ（4-tert-ブチルシクロヘキシル）ペルオキシジカーボネート溶液（トルエン5g中、ジ（4-tert-ブチルシクロヘキシル）ペルオキシジカーボネート0.15g）を30分ずらして別々に反応器に添加した。重合が完了するまで、反応混合物を維持した。各ポリマー溶液を冷却してからコーティング組成物中に添加した。

【0049】

【表 1】

表 1

テンプレート剤	アクリル酸 n-ブチル (g)	PEGMA Mn = 500 (g)	PEGMA Mn = 950 (g)	ジビニル ベンゼン (g)	トルエン (g)	ジ(4-tert- ブチルシクロヘ キシル) ペルオキ シジカーボネート (g)
1A	35	15		0.075	123	0.3
1B	35		15	0.075	123	0.3
1C	30	20		0.075	123	0.3
1D	40	10		0.1	123	0.3

10

【0050】

本発明においてテンプレート剤として作用することが判明した追加のポリマー溶液には、本明細書においてテンプレート剤 2 A 及び 2 B と称するテンプレート剤が含まれた。両方とも市販のポリマーであり、2 B はポリマー中に UV 硬化性官能基を含んでいる。ポリマーは、ポリエーテルマクロマーで変性したポリアクリレート主鎖を含む。両方とも 100 % の活性濃度を有する。

20

【0051】

下記表 2 に記載の量の溶媒を合わせることによって、溶媒 1 と称する溶媒ブレンドを調製した。また本明細書に記載の蒸発速度の値（酢酸 n-ブチルの速度が 1.0）、及び各成分のハンセン極性パラメータも示す。

【0052】

【表 2】

表 2

成分	グラム	蒸発速度	ハンセン極性パラメータ (ジュール/ cm^3) ^{1/2}
アセトン	300	6.3	10.4
イソプロパノール	108	1.7	6.1
メチルイソブチルケトン	108	1.6	6.1
プロピレングリコールメ チルエーテル	84	0.7	6.3
合計	600		

30

40

【0053】

次に、本発明に係る一連のコーティング組成物である本発明 3 A ～ 3 C 及び本発明 5 A ～ 5 E、並びに比較例のコーティング組成物（明細書全体を通して比較例 1 と表記する）を、マグネチックスターラーバーを使用して混合することによって調製し、下記表 3 及び表 4 に列挙した成分を列挙した順序で添加した。ナノシリカ変性三官能性ウレタンアクリレート及びナノシリカ変性ポリエーテルアクリレートは共に 50 重量 % のシリカ含有量を有し、シリカは 20 nm の公称粒子サイズを有していた。

50

【 0 0 5 4 】

【 表 3 】

表 3

成分 (グラム)	比較例 1	本発明 3 A	本発明 3 B	本発明 3 C
ナノシリカ変性三官能性ウレタン アクリレート	120.0	120.0	60.0	
ナノシリカ変性三官能性ポリエーテル アクリレート				60.0
脂肪族ポリエステルウレタンジアクリレート			12.9	12.1
ウレタンアクリレート、30%ヘキサジオ ールジアクリレート (HDDA) 中			11.8	
ポリエステル変性アクリレートオリゴマー				11.1
高Tg単官能性モノマー			10.7	10.1
トリシクロデカンジメタノール ジアクリレート			10.7	10.1
ジペンタエリスリトールペンタアクリレート			7.5	7.1
三官能性酸エステル			5.4	5.0
2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル -プロパン-1-オン (光開始剤)	3.0	3.0	4.5	5.1
溶媒 1	78.0	78.0	67.6	59.2
テンプレート剤 2 B	0.0	1.3	1.3	1.2

【 0 0 5 5 】

【 表 4 】

表 4

成分 (グラム)	本発明 5 A	本発明 5 B	本発明 5 C	本発明 5 D	本発明 5 E
ナノシリカ変性三官能性 ウレタンアクリレート	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0
2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェ ニル-プロパン-1-オン (光開始剤)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
溶媒 1	76.1	75.8	76.0	76.0	78.0
テンプレート剤	2.5 1A	2.9 1B	2.6 1C	2.6 1D	0.7 2A

10

20

30

40

50

【0056】

各コーティング組成物を、1.2mmノズルを備えたBinks TrophyシリーズHVLPガン、及び40psiのライン圧を使用して空気霧化噴霧によって清浄アルミニウムパネルに塗布して、別段の記載がない限り、乾燥及び硬化後、10ミクロンの塗布コーティング厚を得た。2種類の処理アルミニウムパネルを記載のとおり利用した。いくつかの実験では、アルミニウムパネルは、52℃の加熱水性アルカリクリーナー中に5分間浸漬後、水洗することにより清浄化し、次いでASTM D2651に従ってエッチング後、水洗し、次いでASTM D3933に従って陽極酸化したアルミニウム6061パネルであった。処理したパネルを水ですすぎ、次いで乾燥させてから、コーティング組成物を塗布した。これらのパネルを陽極酸化アルミニウムパネルと称した。他のパネルは、20%の濃度に調整して140°Fに維持したBonderite C-AK 6849 Aeroアルカリクリーナーに浸漬することにより清浄化したアルミニウム6061パネルであった。浸漬時間は210秒であり、その後パネルを60秒間すすぎ、続いてBonderite M-NT 5200クロムフリー化成コーティング（3重量%の活性濃度）に60秒間浸漬した後、60秒間の温水リンス及び強制空気乾燥を行った。これらのパネルを、Bonderite 5200アルミニウムパネルと称した。コーティング組成物を噴霧塗布した後、パネルを71℃の温度で10分間電気オーブン中で加熱して溶媒を乾燥させ、その後、H+UVバルブを備えたUVオーブンにより、1700mJ/cm² UV Cの露光で硬化させ、それによりコーティングを形成した。

10

【0057】

硬化させたコーティングを日立3500 SEM/EDXを使用して走査型電子顕微鏡（SEM）にかけた。いくつかのサンプルでは、SEMは、後方散乱電子検出を使用して高真空モードで15keVで行い、他のサンプルでは、二次電子検出を使用して低真空モードで15keVで行った。結果を、本明細書に記載のさまざまな図に示す。また、硬化させたコーティングを、以下に関して本明細書に記載の一連の評価に供した：指紋視認性、指紋を除去するための拭き取り回数、光沢、Rspec、DOI、反射ヘイズ、硬度、クロスハッチ（X-hatch）接着性、及び金属の感触。結果を下記表5A、5B、及び6に示す。表5Aのデータは、陽極酸化アルミニウムの基材から得られたものであり、一方表5B及び6のデータは、Bonderite 5200アルミニウムパネルで得られたものである。

20

30

【0058】

【表 5 A】

表 5 A

試験	比較例 1 陽極酸化 アルミニ ウム	本発明 3 A 陽極酸化 アルミニ ウム	本発明 3 B 陽極酸化 アルミニ ウム	本発明 3 C 陽極酸化 アルミニ ウム
指紋視認性	4	0	0	0
除去のための拭き取り回数	6	0	0	0
光沢（グロス単位）	160	7	7	28
R s p e c	91%	1%	1%	2%
鉛筆硬度	9H	9H	9H	9H
クロスハッチ接着性	100%	100%	100%	100%
金属の感触	No	Yes	Yes	Yes

10

20

【0059】

【表 5 B】

表 5 B

試験	比較例 1 B o n d e r i t e 5 2 0 0 A l	本発明 3 A B o n d e r i t e 5 2 0 0 A l
指紋視認性	4	0
除去のための拭き取り回数	6	NA
光沢（グロス単位）	99	10
画像鮮明度（DOI）	49	28
反射ヘイズ	92%	24%
R s p e c	91%	2%
鉛筆硬度	9H	9H
クロスハッチ接着性	100%	100%
金属の感触	No	Yes

30

40

【0060】

【表 6】

表 6

試験	本発明 5 A	本発明 5 B	本発明 5 C	本発明 5 D	本発明 5 E
指紋視認性	0	1	2	1	1
除去のための拭き取り回数	0	2	2	2	3
光沢（グロス単位）	35.0	22.0	27.0	59.0	18.0
R s p e c	2.6%	1.5%	2.2%	4.4%	1.4%
鉛筆硬度	9H	9H	9H	9H	9H
クロスハッチ接着性	100%	100%	100%	100%	100%
金属の感触	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes

10

【0061】

結果は、本発明に係るコーティングの基材上の指紋を隠す顕著な能力を示す。指紋は、本発明に従ってコーティングされた基材上では見えず、本発明 3 A～C 及び本発明 5 は非常に効果的であった。指紋は、本発明に従ってコーティングされていない基材上では非常に明確であった。光沢及びピーク正反射率の値によって示されるように、本発明に係るコーティングは、比較例のコーティングよりも、反射性のはるかに低くかつ光沢が小さく、この低い反射率及び光沢は、コーティング上の指紋を隠す働きをする。好ましくは、ピーク正反射率は 5 % 以下、好ましくは 4. 5 %、4. 0 %、3. 5 %、3. 0 %、2. 5 %、又は 2 % 未満である。試験結果はまた、本発明に係るコーティングが、本発明に係るコーティングの液滴型の形態にもかかわらず、硬度及び耐スクラッチ性を維持していることを示した。加えて、本発明に係るコーティングの全てが、コーティングされた金属ではなく、金属基材のように感じる触覚の結果をもたらした。表 5 B に報告した結果に示されるように、本発明のコーティングはまた、画像鮮明度及び反射ヘイズを大きく減少させた。

20

30

【0062】

B o n d e r i t e 5 2 0 0 処理アルミニウム又は陽極酸化アルミニウムパネルのいずれかにコーティングした一連のコーティング組成物を日立 3 5 0 0 S E M / E D X を使用して走査型電子顕微鏡（S E M）にかけた。いくつかのサンプルでは、S E M は、後方散乱電子検出を使用して高真空モードで 1 5 k e V で行い、別のサンプルでは、二次電子検出を使用してより深い走査深度で低真空モードで 1 5 k e V で行った。

【0063】

図 1 A～1 C は、比較例のコーティングである比較例 1 を示し、これは本発明に係るものではなく、B o n d e r i t e 5 2 0 0 アルミニウムパネル上に 1 0 ミクロンの乾燥コーティング厚でコーティングされている。図 1 A は倍率 1 0 0 ×、1 B は 2 5 0 ×、そして 1 C は 5 0 0 × である。S E M は、後方散乱電子検出を使用して高真空モードで 1 5 k e V で行った。コーティングは、明確な特徴が無く、全視野にわたって均一な融合したテクスチャを示す。

40

【0064】

図 2 A～図 2 C は、本発明に係るコーティングである本発明 3 A を示し、これは、B o n d e r i t e 5 2 0 0 アルミニウムパネル上に 1 0 ミクロンの乾燥コーティング厚でコーティングされている。図 2 A は倍率 1 0 0 ×、2 B は 2 5 0 ×、そして 2 C は 5 0 0 × である。S E M は、後方散乱電子検出を使用して高真空モードで 1 5 k e V で行った。図 1 A～1 C に示された画像とは対照的に、これらは、本発明に係るコーティングの独特な液滴型の形態を示す。コーティング全体が、視野全体にわたって液滴型の形態を示す。液

50

滴型は、液滴が、微小液滴として基材に投射された後に融合しないために生じる。これらは、その液滴形状及びサイズをほぼ保持している。液滴型の形態は、非常に乱反射の大きい表面、及び液滴内に高い内部反射を生成する。これは、表面の光沢、R s p e c、D O I、及び反射ヘイズの低下として現れる。好ましくは、本発明に係る塗布されたコーティングの液滴型の形態は、直径1～100ミクロン、好ましくは少なくとも1、2、3、4、5、10、15、20、25、30、35、40、45、又は50ミクロン程度、かつ100、99、98、97、96、95、90、85、80、75、70、65、60、55、又は50ミクロン以下のサイズの液滴型の形状を有する。より好ましくは、液滴型の形態は、直径5～50ミクロン、好ましくは少なくとも5、6、7、8、9、10、15、20、又は25ミクロン程度、かつ50、49、48、47、46、45、40、35、30、又は25ミクロン以下のサイズの液滴を示す。液滴型の形態は、本明細書に記載の本発明に係るコーティングのSEM図面において非常に容易に見ることができる。

10

【0065】

図3A及び3Bは、図2A～2Cと同じサンプルからのSEMであるが、SEMは、二次電子検出を使用して、より深い走査深度で、低真空モードで15keVで行った。この方法は、液滴型の形態の三次元構造を明らかにする。図3Aは倍率250×であり、3Bは倍率500×である。液滴型は明らかに目に見え、非常に独特で特徴的である。この液滴型の形態は、指紋を隠し、また防眩コーティングとして機能する能力に寄与するものであると考えられる。液滴型の形態の構造は、入射光と相互作用して多くの散乱を引き起こし、これが、光沢、D O I、R s p e c、及び反射ヘイズの非常に低い値に寄与し、このことが指紋を隠すのに役立つと考えられる。

20

【0066】

図6A及び図6Bは、Bonderite 5200処理アルミニウム上に10ミクロンの乾燥コーティング厚でコーティングした本発明のコーティングである本発明5Eを示す。図6Aは倍率500×であり、図6Bは倍率1000×である。SEMは、後方散乱電子検出を使用して高真空モードで15keVで行った。SEM画像は、本発明の独特な液滴型の形態を明らかに示し、これは、このコーティングが指紋を隠し、また低い光沢及びR s p e cを示す能力と合致している。

【0067】

図7A及び図7Bは、Bonderite 5200処理アルミニウム上に10ミクロンの乾燥コーティング厚でコーティングした本発明のコーティングである本発明5Aを示す。図7Aは倍率500×であり、7Bは1000×である。SEMは、後方散乱電子検出を使用して高真空モードで15keVで行った。SEM画像は、本発明の独特な液滴型の形態を明確に示し、このことは、このコーティングの、指紋を隠し、また低い光沢及びR s p e cを示す能力と合致している。

30

【0068】

図8A及び8Bは、Bonderite 5200処理アルミニウム上に10ミクロンの乾燥コーティング厚でコーティングした本発明のコーティングである本発明5Bを示す。図8Aは倍率500×であり、図8Bは1000×である。SEMは、後方散乱電子検出を使用して高真空モードで15keVで行った。SEM画像は、本発明の独特な液滴型の形態を明確に示し、これは、このコーティングの、指紋を隠し、また低い光沢及びR s p e cを示す能力と合致している。

40

【0069】

図9A及び9Bは、Bonderite 5200処理アルミニウム上に10ミクロンの乾燥コーティング厚でコーティングした本発明のコーティングである本発明5Cを示す。図9Aは倍率500×であり、図9Bは1000×である。SEMは、後方散乱電子検出を使用して高真空モードで15keVで行った。SEM画像は、本発明の独特な液滴型の形態を明確に示し、これは、このコーティングの、指紋を隠し、また低い光沢及びR s p e cを示す能力と合致している。

【0070】

50

図10A及び図10Bは、Bonderite 5200処理アルミニウム上に10ミクロンの乾燥コーティング厚でコーティングした本発明のコーティングである本発明5Cを示す。図10Aは倍率500×であり、図10Bは1000×である。SEMは、後方散乱電子検出を使用して高真空モードで15keVで行った。SEM画像は、本発明の独特な液滴型の形態を明確に示し、これは、このコーティングの、指紋を隠し、また低い光沢及びRspecを示す能力と合致している。

【0071】

図4は、ガラス基材にさまざまな厚さで塗布した本発明のコーティングである本発明3Cについての、コーティング厚の関数としての透過ヘイズのグラフを示す。各厚さにおいて、透過率ヘイズ%を本明細書に記載のように記録した。この図は、透過率ヘイズ%の増加が直線的であり、コーティング厚に正比例することを示している。このことは、各厚さにおける形態が同じであること、言い換えれば、液滴型の形態がコーティング厚に依存しないことを示唆している。このデータはまた、本発明を防眩コーティングとして利用できることも示す。

【0072】

さらなる例では、本発明に係るコーティング組成物（上記表3、5A、及び5Bにおいて本発明3Aと称する）を、噴霧塗布ではなくドローバー塗布法によって陽極酸化アルミニウムパネルに塗布した。コーティング厚は、スプレー塗布サンプルの場合のように10ミクロンであり、乾燥及び硬化の工程は同じとした。次いで、コーティングされたサンプルを、本明細書に記載されるようにさまざまなパラメータについて試験し、本明細書に記載されるようにSEMによって評価した。試験結果を下記表7に示す。SEMは、後方散乱電子検出を使用して高真空モードで15keVで行い、その結果を図5A及び5Bに示す。噴霧霧化を行わない場合、コーティング組成物内の溶媒の蒸発は、主としてフィルム形成後に起こる。これらの条件下では、液滴型の形態は形成されず、指紋隠蔽能力は失われた。図5A及び5Bに示すように、それぞれ250×及び500×の倍率で、画像に液滴型の形態は見られなかった。代わりに、図1A～1Cの比較対照画像のように見え、ここでコーティング組成物は基材全体にわたって完全にかつ均一に分布し、融合しており、液滴型の形態は全く見られない。同様に、表7に示すデータは、指紋隠蔽特性の喪失を示す。光沢は非常に高く、テンプレート剤を含まない比較例にかなり近く、ピーク正反射率（Rspec）も同様に非常に高かった。指紋は非常に目立ち、コーティングに対する金属触覚性はなかった。このデータは、本発明の成功のための噴霧塗布の重要性を示している。

【0073】

【表7】

表 7

試験	ドローバーによって塗布した コーティング 本発明3A
指紋視認性	3
除去のための拭き取り回数	4
光沢（グロス単位）	97.6
Rspec	89.0%
金属の感触	No

【0074】

次の一連の実験では、結果を得るための溶媒の重要性を、溶媒1を使用するのではなく、使用した溶媒が100%エチレングリコールブチルエーテルであった他は、本発明3A

と同様のコーティング組成物を調製することによって調査した。配合は、下記表 8 に示すとおりとした。コーティング組成物を陽極酸化アルミニウムパネルに噴霧塗布し、本明細書に記載のように乾燥及び硬化させた。溶媒 1 との比較として、100%エチレングリコールブチルエーテル溶媒の蒸発速度はわずか 0.09 であり、望ましいレベルである 0.2 をはるかに下回る。このハンセン極性溶解度パラメータ σP は 5.1 (ジュール/cm³)^{1/2} である。次いで、パネルを、下記表 9 に示すように指紋隠蔽パラメータについて、また本明細書に記載の SEM によって評価した。

【0075】

【表 8】

表 8

成分	g
ナノシリカ変性三官能性ウレタンアクリレート (シリカ含量 50%)	120.0
2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン (光開始剤)	3.0
溶媒 エチレングリコールブチルエーテル	78.0
テンプレート剤 2B	1.3

【0076】

【表 9】

表 9

試験	値
指紋視認性	3
除去のための拭き取り回数	1
光沢	112%
R s p e c	54.6%
金属の感触	No

【0077】

表 9 の結果は、100%エチレングリコールブチルエーテルの新しい溶媒では、指紋隠蔽特性が損なわれたことを示している。指紋の視認性は、光沢及びピーク正反射率の値と同様に非常に高くなった。触覚もコーティングから失われた。示されていないが、SEM 分析も同様に、液滴型の形態の完全な損失を示した。SEM にナノ構造は見られず、その代わりにコーティングは均一であった。この挙動についての 1 つの説明としては、エチレングリコールブチルエーテル 100% の溶媒は蒸発速度が 0.09 と非常に低く、これは、噴霧送達の際に溶媒をある程度蒸発させるには低すぎるため、蒸発性液滴テンプレート法におけるテンプレート剤の強力な相互作用が誘発されない。この蒸発の遅延は、テンプレート剤の存在にもかかわらず、コーティング組成物を融合させ得る。

【0078】

上記の発明は、関連する法的基準に従って記載されているため、その説明は本質的に限定ではなく例示的なものである。開示された実施形態に対する変形及び変更は、当業者には明らかとなり得、本発明の範囲内に入る。従って、本発明に与えられる法的保護の範囲は、以下の特許請求の範囲を検討することによってのみ決定することができる。

【図 1 A】

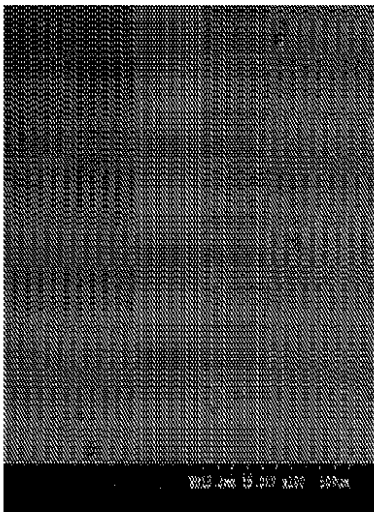


Figure 1A

【図 1 B】

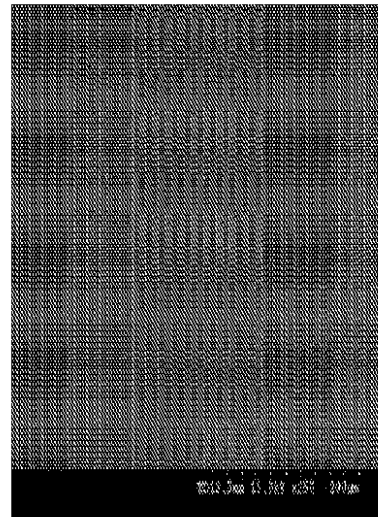


Figure 1B

【図 1 C】

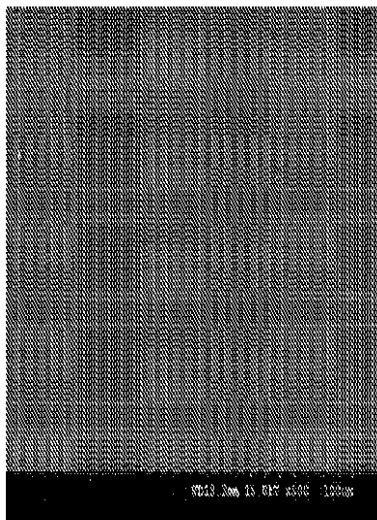


Figure 1C

【図 2 A】

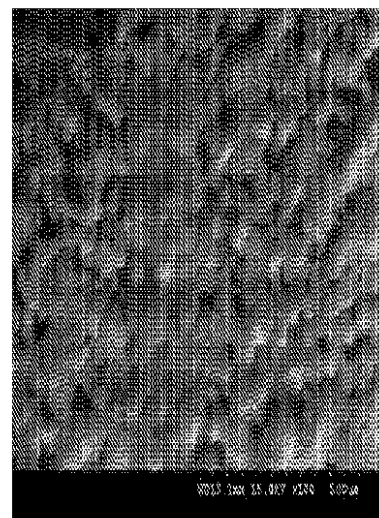


Figure 2A

【図 2 B】

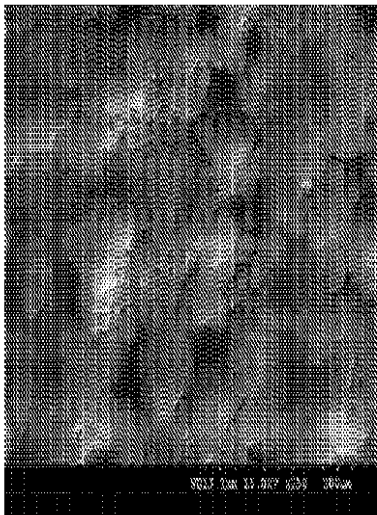


Figure 2B

【図 2 C】

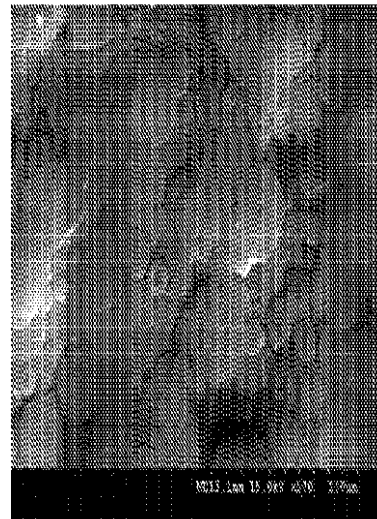


Figure 2C

【図 3 A】

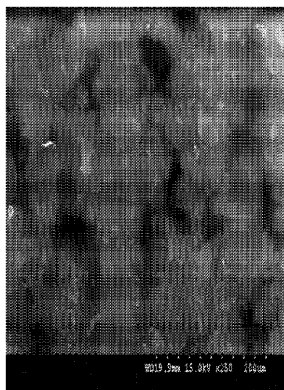


Figure 3A

【図 3 B】

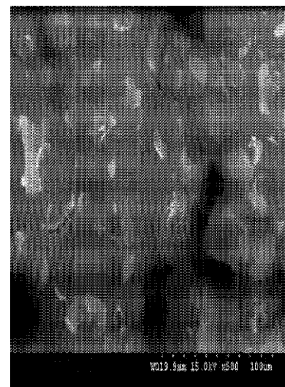
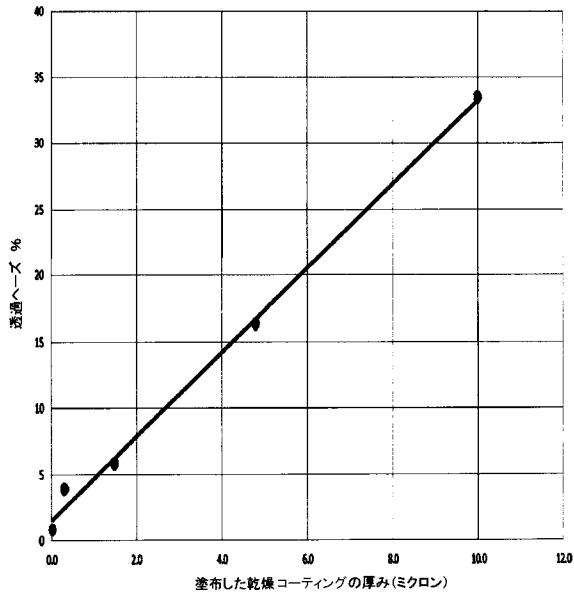


Figure 3B

【図 4】



【図 5 A】

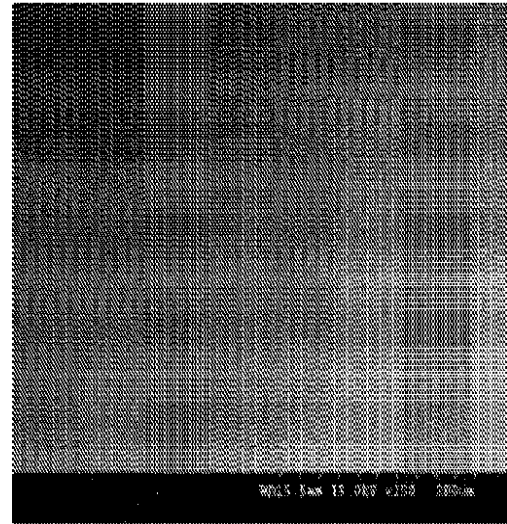


Figure 5A

【図 5 B】

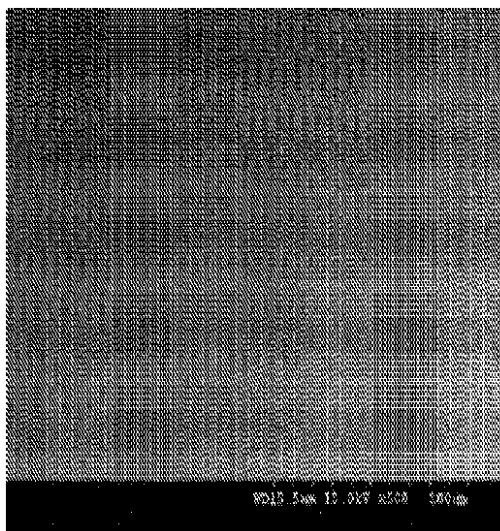


Figure 5B

【図 6 A】

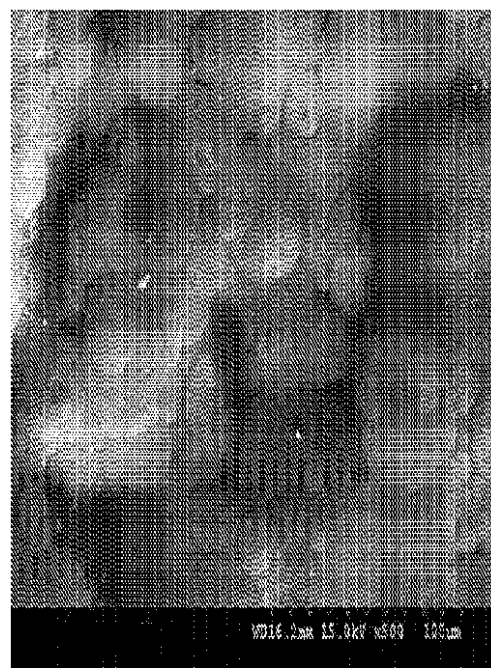


Figure 6A

【図 6 B】



Figure 6B

【図 7 A】

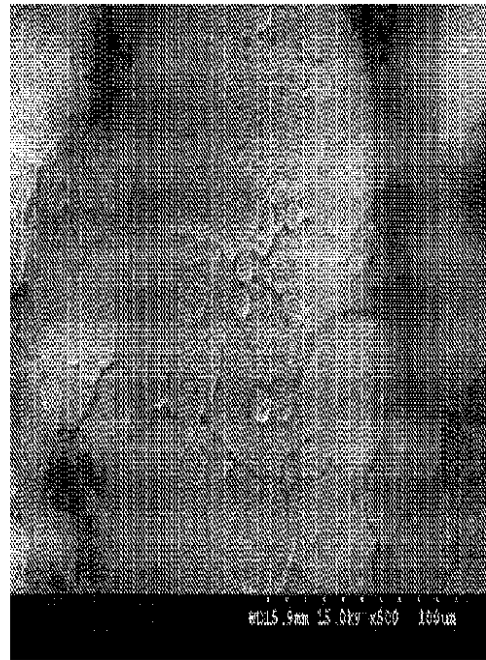


Figure 7A

【図 7 B】

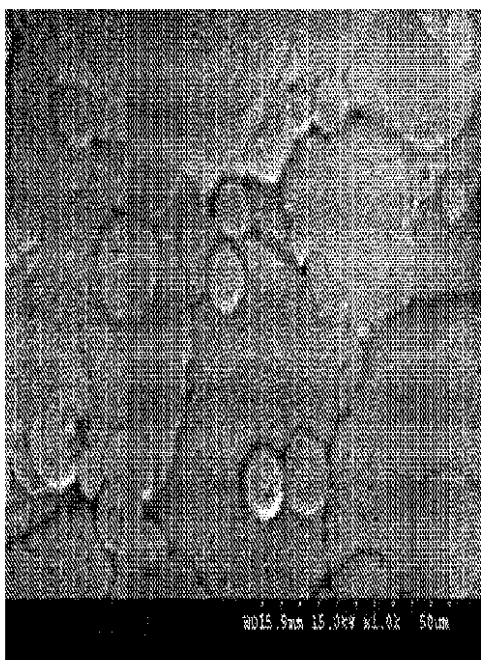


Figure 7B

【図 8 A】

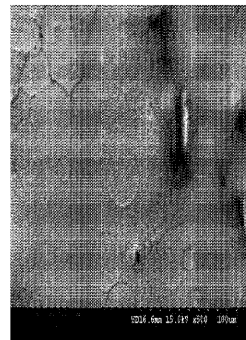


Figure 8A

【図 8 B】

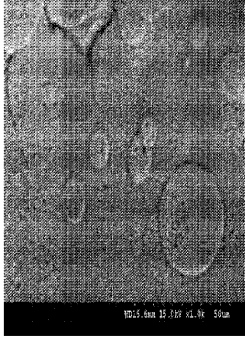


Figure 8B

【図 9 A】

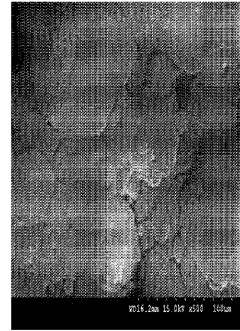


Figure 9A

【図 9 B】

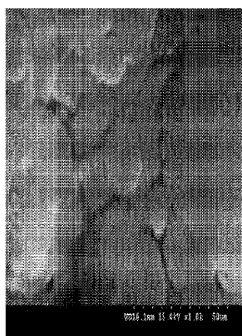


Figure 9B

【図 10 A】

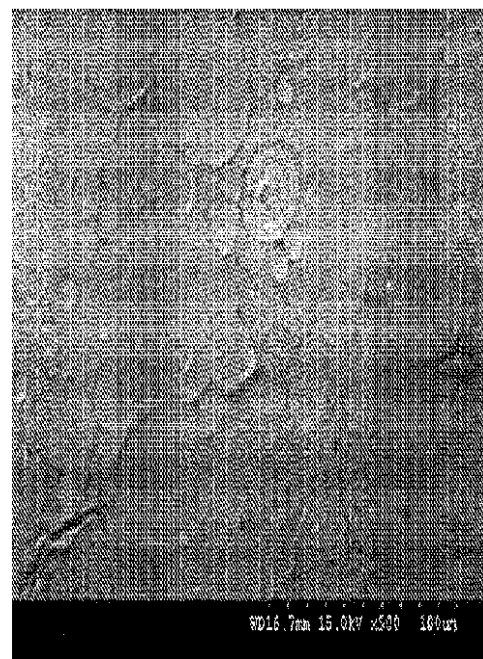


Figure 10A

【図 10 B】

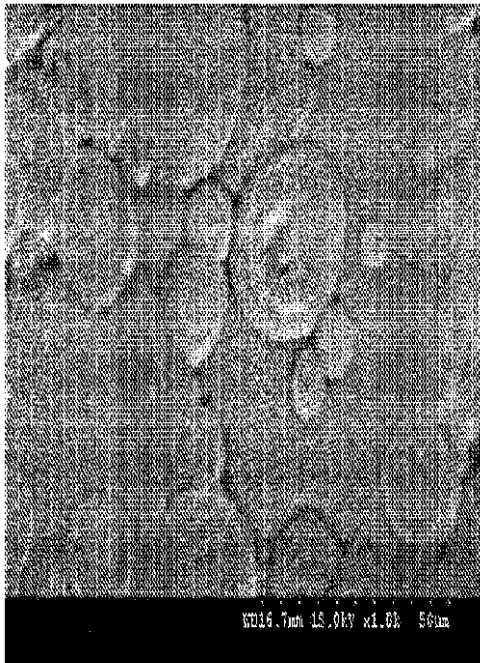


Figure 10B

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 2016/067438
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C09D 5/00 (2006.01)</i> <i>C09D 133/12 (2006.01)</i> <i>C09D 133/08 (2006.01)</i> <i>B82Y 30/00 (2011.01)</i> <i>B82Y 40/00 (2011.01)</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09D 5/00, 133/12, 133/08, B82Y 30/00, 40/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) PatSearch (RUPTO internal), USPTO, PAJ, Esp@cenet, DWPI, EAPATIS, PATENTSCOPE		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2015/031603 A1 (CORNING INCORPORATED) 05.03.2015, par. [0004], [0081], [0006], [0021], [0030], example 1	1-18
A		19-27
Y	EP 2944671 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 18.11.2015, par. [0007], [0019], [0025], [0034], [0035], [0038], [0039], [0040], [0046], [0059]	1-18
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 March 2017 (10.03.2017)		Date of mailing of the international search report 04 May 2017 (04.05.2017)
Name and mailing address of the ISA/RU: Federal Institute of Industrial Property, Berezhkovskaya nab., 30-1, Moscow, G-59, GSP-3, Russia, 125993 Facsimile No: (8-495) 531-63-18, (8-499) 243-33-37		Authorized officer I. Eliseeva Telephone No. 8-499-240-25-91

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
B 3 2 B 3/30 (2006.01) B 3 2 B 3/30

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ

(72)発明者 ハーカル、 ウメシュ ディー.
 インド 4 2 2 0 0 6 マハーラーシュートラ州 ナシク オボジット フェイム シアター ナシク プーナ ハイウェイ シバジ ナガー アビッシュ ナガー-2 ビルディング 2 フラット ナンバー 1 3 ケアオブ シリ. ハーカル、 ディーパック アール.

(72)発明者 ジーママン、 ジョン
 アメリカ合衆国 4 8 1 8 0 ミシガン州 テイラー ポルク 7 5 4 7

(72)発明者 マッギー、 ジョン ディー.
 アメリカ合衆国 4 8 0 9 8 ミシガン州 トロイ バレービュー ドライブ 2 3 9 7

(72)発明者 ドナルドソン、 グレゴリー ティー.
 アメリカ合衆国 4 8 3 1 2 ミシガン州 スターリング ハイッ ブライアーストーン ドライブ 1 3 1 9 1

(72)発明者 ドゥ、 リービン
 アメリカ合衆国 4 8 0 9 8 ミシガン州 トロイ ドレクセル ドライブ 4 1 8 9

Fターム(参考) 4D075 AA01 BB24Z BB26Z CA02 CA34 CB03 DB01 DB13 DB14 DB31
 DC18 DC21 DC24 EA19 EA21 EB14 EB19 EB22 EB35 EB37
 EB38 EC03 EC30 EC37 EC53 EC60
 4F100 AA19B AA20B AA21B AA27B AB01A AD00A AG00A AK01A AK23B AK25B
 AK41B AK51B AT00A BA02 DD01B DE01B EH46B EJ08B JN01A JN02A
 JN06B
 4J038 CC012 CE071 CG001 CG142 CH042 CH142 DD001 DG001 GA01 HA066
 HA216 HA446 JA03 JA18 JA25 JA32 JA53 KA04 MA07 MA08
 NA01 PA06 PA17 PA19 PC02 PC03 PC05 PC08