

(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2014-501295

(P2014-501295A)

(43) 公表日 平成26年1月20日 (2014.1.20)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)		
C 0 8 J	7/04	(2006.01)	C 0 8 J	7/04	C F F E	4 F 0 0 6
B 3 2 B	27/00	(2006.01)	B 3 2 B	27/00	Z	4 F 1 0 0
B 3 2 B	27/40	(2006.01)	B 3 2 B	27/00	1 0 1	
			B 3 2 B	27/40		

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2013-544632 (P2013-544632)	(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成23年12月12日 (2011.12.12)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成25年6月14日 (2013.6.14)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/064318		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(87) 国際公開番号	W02012/082576		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日	平成24年6月21日 (2012.6.21)		フィス ボックス 33427, スリーエ
(31) 優先権主張番号	61/423, 676		ム センター
(32) 優先日	平成22年12月16日 (2010.12.16)	(74) 代理人	100099759
(33) 優先権主張国	米国 (US)		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	100111903
			弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 相互貫入ポリマー層

(57) 【要約】

相互貫入ポリマー層を有する構造が記載される。相互貫入層 (230) は、第1の成分 (211) と第2の成分 (212) との混合物を含み、第1の成分及び第2の成分の濃度は、相互貫入層の厚さにわたって逆に変化する。相互貫入表面層 (210、220) と相互貫入接着層 (230) の両方が記載される。相互貫入層を形成する方法も開示される。

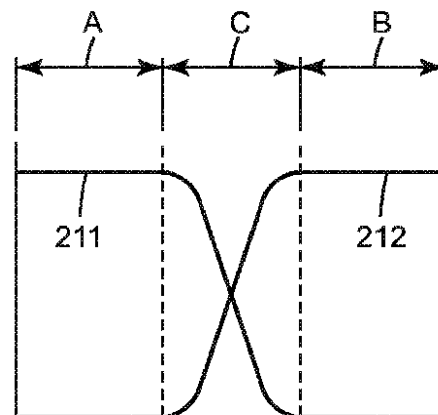


Fig. 3

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

第 1 の成分を含む第 1 の層と、前記第 1 の層と一体になった相互貫入層と、を備える物品であって、前記相互貫入層が、前記第 1 の成分と第 2 の成分との混合物を含み、前記第 1 の成分及び前記第 2 の成分の濃度が、前記相互貫入層の厚さにわたって逆に、かつ連続的に変化する、物品。

【請求項 2】

前記相互貫入層の厚さが、少なくとも 10 ナノメートルである、請求項 1 に記載の物品。

【請求項 3】

前記相互貫入層の厚さが、前記第 1 の層の厚さの 80 % 以下である、請求項 2 に記載の物品。

【請求項 4】

前記相互貫入層の厚さが、10 ~ 200 nm (境界値も含む) である、請求項 3 に記載の物品。

【請求項 5】

前記相互貫入層の厚さが、10 ~ 50 nm (境界値も含む) である、請求項 4 に記載の物品。

【請求項 6】

前記相互貫入層の厚さが、50 ~ 150 nm (境界値も含む) である、請求項 4 に記載の物品。

【請求項 7】

相互貫入層が、前記相互貫入層の厚さにわたって前記第 1 の成分と前記第 2 の成分とを含む表面層である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 8】

相互貫入層が、前記第 1 の層と前記第 2 の成分を含む第 2 の層との間に配置された接着層である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 9】

前記第 2 の層が連続層である、請求項 8 に記載の物品。

【請求項 10】

前記第 2 の層が不連続層である、請求項 8 に記載の物品。

【請求項 11】

前記第 1 の成分が前記第 2 の層に存在せず、前記第 2 の成分が前記第 1 の層に存在しない、請求項 8 に記載の物品。

【請求項 12】

前記第 1 の成分がポリウレタンを含む、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 13】

前記第 2 の成分がシリコンを含む、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 14】

前記第 2 の成分がフッ素化されている、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 15】

前記第 2 の成分がアクリレートを含む、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 16】

前記第 2 の成分がシリカナノ粒子を含む、請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 17】

前記相互貫入層が微細構造化される、請求項 1 ~ 16 のいずれか一項に記載の物品。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

10

20

30

40

50

本開示は、相互貫入ポリマー層を有する構造に関する。相互貫入表面層と相互貫入接着層の両方が記載される。相互貫入層を形成する方法も開示される。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0002】

簡潔に、一態様では、本開示は、第1の成分を含む第1の層と、第1の層と一体になった相互貫入層とを備える物品を提供する。相互貫入層は、第1の成分と第2の成分との混合物を含み、第1の成分及び第2の成分の濃度は、相互貫入層の厚さにわたって逆に変化する。

【0003】

いくつかの実施形態において、相互貫入層の厚さは、少なくとも5ナノメートルである。いくつかの実施形態において、相互貫入層の厚さは、第1の層の厚さの80%以下である。いくつかの実施形態において、相互貫入層の厚さは、10~200nm(境界値も含む)、例えば、10~50nm(境界値も含む)、例えば、20~50nm(境界値も含む)である。いくつかの実施形態において、相互貫入層の厚さは、30~150nm(境界値も含む)、例えば、50~150nm(境界値も含む)である。

【0004】

いくつかの実施形態において、相互貫入層は、表面層である。いくつかの実施形態において、第1の成分は、相互貫入層の厚さにわたって存在する。

【0005】

いくつかの実施形態において、相互貫入層は、第1の層と第2の成分を含む第2の層との間に配置された接着層である。いくつかの実施形態において、第1の成分は、第2の層に存在せず、第2の成分は、第1の層に存在しない。

【0006】

いくつかの実施形態において、第1の成分は、ポリウレタンを含む。いくつかの実施形態において、第2の成分は、シリコンを含む。いくつかの実施形態において、第2の成分は、フッ素化されている。いくつかの実施形態において、第2の成分は、アクリレートを含む。いくつかの実施形態において、第2の成分は、シリカナノ粒子を含む。

【0007】

上記の本開示の概要は、本発明のそれぞれの実施形態を説明することを目的としたものではない。本発明の1つ以上の実施形態の詳細を以下の説明文においても記載する。本発明の他の特徴、目的、及び利点は、その説明文から、また特許請求の範囲から明らかとなるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】 先行技術に従う代表的な多層物品を図示。

【図2】 図1の先行技術に従う代表的な多層物品の接着界面における組成プロファイルを図示。

【図3】 本開示のいくつかの実施形態による代表的な物品を図示。

【図4】 図3の代表的な多層物品の相互貫入接着層にわたる組成プロファイルを図示。

【図5】 実施例1のために得られた元素深さプロファイル。

【図6】 実施例2-1のために得られた元素深さプロファイル。

【図7】 実施例2-3のために得られた元素深さプロファイル。

【図8】 実施例2-6のために得られた元素深さプロファイル。

【図9】 ライナーを5回再利用した後に実施例4のために得られた元素深さプロファイル。

【図10】 ライナーを10回再利用した後に実施例4のために得られた元素深さプロファイル。

【図11】 ライナーを15回再利用した後に実施例4のために得られた元素深さプロファイル。

10

20

30

40

50

【図 1 2】実施例 7 のために得られた元素深さプロファイル。

【図 1 3】実施例 1 6 のために得られた元素深さプロファイル。

【発明を実施するための形態】

【0009】

概して、多層物品は、様々な用途に幅広く使用されている。例えば、多くの場合、機械的強度、光学特性、及び厚さ等の所望のバルク特性、並びに印刷受容性、光学特性、環境抵抗等の所望の表面特性の両方を提供する単一の材料を見つけるのは困難である。典型的には、第 1 の層がバルク特性を提供するために使用される一方で、第 1 の層に接着される第 2 の層は、所望の表面特性を提供するために使用される。

【0010】

望ましい表面特性を付与するために第 2 の層が単独で提供される適用において、多くの場合、できるだけ薄い層を提供することに利点がある。しかしながら、溶媒からの希釈溶液コーティング、真空蒸着、及びスパッタコーティング等の薄い層を提供するための多くの技術は、概して、複雑であり、かなりの費用を上乗せする。加えて、これらの技術は、隣接層間に鋭くて不連続な界面をもたらし、層状構成体の接着性、一体性、及び全体的性能を損ない得る脆弱な境界界面をもたらし得る場合がある。

【0011】

第 1 の層と第 2 の層とを合わせるための多種多様の方法、例えば、コーティング及び積層法が利用可能であるが、第 2 の層からの第 1 の層の望ましくない分離は、依然として共通の問題である。2 つの層の間の接着状態を改善させるために、例えば、表面処理剤、下塗剤、接着剤等の使用を含む、多種多様の技術が採用されている。しかしながら、そのような製品を生産する費用及び複雑性の増大に加えて、これらのアプローチは、依然として、特に異なる材料間、例えば、高表面エネルギー材料と低表面エネルギー材料との間の接着不良をもたらし得る。

【0012】

本発明者らは、均一の表面層をポリマー基材上に適用することができる方法を開発した。概して、表面層は、表面層と基材の両方の成分を含む相互貫入接着層によって、基材に強力に接着される。いくつかの実施形態において、本方法は、溶媒を含まず、真空の使用を必要としない。いくつかの実施形態において、連続ウェブベースのプロセスを使用してもよい。

【0013】

いくつかの実施形態において、ナノサイズの厚さの相互貫入層、例えば、10 ~ 200 nm (境界値も含む) を得ることができる。いくつかの実施形態において、より薄い層、例えば、10 ~ 50 nm (境界値も含む)、例えば、20 ~ 50 nm (境界値も含む) が有用であり得る。いくつかの実施形態において、相互貫入層は、30 ~ 150 nm (境界値も含む)、例えば、50 ~ 150 nm (境界値も含む) であり得る。

【0014】

これらの相互貫入接着層の更なる特徴は、組成物が接着層にわたる厚さの関数として連続的に変化することである。この特徴は、不連続な界面で生じ得る屈折率が急激に変化するのではなく、厚さの関数として屈折率が連続的に変化する組成物を有する層をもたらし得る。いくつかの実施形態において、この特徴は、光学素子の分野において重要な波及効果を有する。

【0015】

本明細書で使用される「相互貫入ポリマー網」という用語は、熱硬化性相互貫入ポリマー網 (多くの場合、文献において単に相互貫入ポリマー網と称される)、熱可塑性相互貫入ポリマー網、及び偽の相互貫入ポリマー網を指す。従来の熱硬化性相互貫入ポリマー網は、2 種の熱硬化性ポリマーを含み、例えば、熱硬化性の重合性ポリマー前駆体を熱硬化性フィルム又は塗料上にコーティングすることによって形成され得る。同様に、熱可塑性相互貫入ポリマー網は、2 種の熱可塑性ポリマーを含み、例えば、熱可塑性の重合性ポリマー前駆体を熱可塑性フィルム上にコーティングすることによって形成され得る。偽の相

10

20

30

40

50

互貫入ポリマー網は、典型的には、少なくとも１種の熱可塑性ポリマー及び少なくとも１種の熱硬化性ポリマーを含む。そのような偽の相互貫入ポリマー網は、例えば、熱可塑性の重合性ポリマー前駆体を熱硬化性フィルム上にコーティングすることによって、又は例えば、熱硬化性の重合性ポリマー前駆体を熱可塑性フィルム上にコーティングすることによって形成され得る。

【００１６】

既知の方法によって作製された典型的な多層物品が図１に示される。多層物品１００は、第２の層１２０に接着された第１の層１１０からなる。概して、第１の層１１０と第２の層１２０との間の界面１３０は鋭く、第１の層１１０を含む成分から第２の層１２０を含む成分への急激な段階的組成変化を伴う。

10

【００１７】

本開示のいくつかの実施形態に従う多層物品が図２に示される。多層物品２００は、第２の層２２０に接着された第１の層２１０を備える。相互貫入接着層２３０は、第１の層２１０と第２の層２２０との間に形成される。相互貫入接着層２３０は、第１の層２１０の少なくとも第１の成分２１１及び第２の層２２０の少なくとも第２の成分２２１を含む相互貫入網を備える。

【００１８】

界面１３０における急な組成移行とは対照的に、相互貫入接着層２３０の境界線は、あまり明確ではない。図３に示されるように、線２１２によって示される第１の成分２１１の濃度は、第１の層２１０のバルクから、相互貫入接着層２３０を通り、第２の層２２０に向かって次第に減少する。同様に、線２２２によって示される第２の成分２２１の濃度は、第２の層２２０のバルクから、相互貫入結合層２３０を通り、第１の層２１０に向かって次第に減少する。

20

【００１９】

図３に示されるように、第１及び第２の成分の濃度は、接着層にわたって連続的に、かつ逆に変化し、急激な組成変化又は屈折率等の組成によって変化する急激な特性変化をもたらさない。対照的に、急激な組成変化は、図１に示される構造等の構造における単一の界面で生じるか、又は２つの基材の間で分離した接着層を用いるシステムにおける多数の界面で生じる。

【００２０】

いくつかの実施形態において、相互貫入層は、表面層であり得る。図４に示されるように、物品３００は、第１の層３１０と、相互貫入表面層３４０とを備える。相互貫入表面層３４０は、第１の層３１０の少なくとも第１の成分３１１と少なくとも第２の成分３２１とを含む相互貫入網を備える。そのような表面層を形成する方法が以下に記載される。いくつかの実施形態において、図４に示されるように、第１の層３１０の第１の成分３１１は、物品３００の露出面３０５に存在する。いくつかの実施形態において、第１の成分３１１を含まない表皮層が露出面３０５に存在し得る。

30

【実施例】

【００２１】

【表 1】

表 1：材料の一覧

ライナー	説明	供給元
A	PETフィルム上の有標紫外線硬化型シリコーン（「UV10」）	CP Films, Inc.
B	PETライナー上の有標シリコーン（「4HLK」）	Mitsubishi
C	二軸延伸ポリプロピレン（BOPP）フィルム上の ヨードニウム触媒紫外線硬化型シリコーン	3M Company
D	ポリテレフタル酸エステル（PET）フィルム上の ヨードニウム触媒紫外線硬化型フルオロシリコーン	3M Company
E	ポリコーティング紙上の 白金触媒熱硬化型フルオロシリコーン	3M Company
F	錫触媒凝縮硬化型シリコーン（「T10」）	CP Films, Inc.
G	PET上の非フィブリル化PTFE含有コーティング	本明細書に記載の方法
H	PET上のフィブリル化PTFE含有コーティング	本明細書に記載の方法
I	PET上のフィブリル化PTFE含有コーティング	本明細書に記載の方法
J	アクリルハードコート	本明細書に記載の方法
K	親水性ナノシリカ含有層	本明細書に記載の方法

10

【0022】

ポリウレタン調製手順。6.0gの多官能イソシアネート（DEMODUR N330 0A、Bayer Corp.）と7.2gのポリエステルジオール（K-FLEX 188、King Industries）とを合わせ、SPEEDMIXER（Flaktec, Inc. Landrum SC）を用いて3450rpmで15秒間混合することによって、ポリウレタン前駆体混合物を調製した。

20

【0023】

二重ライナーコーティング手順。125マイクロメートルに設定された間隙を有するノッチバーコーティング装置を用いて、結果として得られた混合物を2つの基材の間にコーティングした。混合物を室温条件下で最低16時間硬化させた。その後、結果として得られた硬化ポリウレタンフィルムから2つの基材を除去した。

30

【0024】

単一ライナーコーティング手順。125マイクロメートルに設定された間隙を有するノッチバーコーティング装置を用いて、結果として得られた混合物を基材上にコーティングした。混合物の一方の表面が基材に接触し、他方の表面が空気に露出された状態で、混合物を室温条件下で最低16時間硬化させた。その後、結果として得られた硬化ポリウレタンフィルムから基材を除去した。

【0025】

XPS手順。フィルムの表面を、X線光電子分光法（「XPS」、化学分析用電子分光法「ESCA」としても知られている）を用いて試験した。XPSにおいて、集束X線ビームは、後にそれらのエネルギー及び強度について特徴付けられる光電子を生成する試料を照射する。光電子のエネルギーは、特定の元素及びそれらの化学的状態に特有のものである。XPSは、試験片表面上の最も外側の3～10ナノメートル（「nm」）の分析を提供する。それは、水素及びヘリウムを除き、周期表中の全ての元素に対して感度がよく、ほとんどの種について0.1～1原子%の濃度範囲の検出限界を有している。全てのスペクトルを、単色アルミニウムK- α 線励振源、及び一定バスエネルギーモードで動作される半球形電子エネルギー分析器を使用する、PHI VersaProbe 5000（商標）XPSシステム（Ulvac-PHI Inc., Chanhassen, Minnesota, USA）を用いて取得した。分析中の計器真空槽の底面圧を、全ての分析において、約 2×10^{-6} パスカル（「Pa」）で測定した。

40

【0026】

光電子放出スペクトルを、生成された深さプロファイルのそれぞれの段階において調査

50

モードで記録した。これらの調査スペクトルを、 117.4 eV のパスエネルギー及び1データ点につき1段階当たり 0.50 eV （1データ点につき100ミリ秒（「ms」）の滞留時間）を用いて、結合エネルギーの $0\sim1200$ 電子ボルト（「eV」）について取得した。全てのスペクトルを、 20 度の許容立体角を有する試料表面に対して測定された 45 度の光電子収集（テークオフ）角を用いて記録した。アルミニウムK- α 線源を 50 ワットの電力で動作させ、分析したそれぞれの試料上に 200 マイクロメートル（「 μm 」）の直径 \times 線ビームを生成した。

【0027】

Ulvac-Phiモデル番号06-C60 C_{60}^{+} （「C60+」）イオン銃を用いて表面を連続的にスパッタエッチングし、適切なXPSスペクトルを記録することによって、それぞれの試料の元素深さプロファイルを得た。このプロセスを何度も繰り返すことによって、プロファイル（濃度対スパッタリング時間）が生成された。スパッタリング時間が、除去される材料の厚さに直接関連するため、プロファイルは、深さに対する試料の元素組成を表す。全てのC60+深さプロファイルを、1万電子ボルト（「KeV」）の一次ビームエネルギー、及び3ミリメートル（「mm」） \times 3mmのビームラスター面積を有する10ナノアンペア（「nA」）ビーム電流を用いて取得した。C60+イオン銃を、試料表面に対して測定された 18 度の入射角で装着した。シリコンウエハー上に沈着させた 100 nm のPMA薄膜上で測定したとき、C60+エッチ速度は 10 nm/分 であった。

【0028】

実施例1（EX-1）。ポリウレタン前駆体混合物を、ポリウレタン調製手順に従って調製し、二重ライナーコーティング手順に従ってライナーAの2つの試料の間にコーティングした。試料を、それぞれのライナー試料のシリコンコーティングされた表面が硬化中に混合物と接触するように整列させた。

【0029】

ライナーを除去した後、元素深さプロファイルをXPS手順に従って得た。図5に示されるように、窒素（「N」）及びシリコン（「Si」）の原子濃度を、スパッタリング時間に対してプロットした。窒素がウレタンの特徴的な成分である一方で、シリコンは、シリコン剥離材料の特徴的な成分である。図5に示されるように、ポリウレタンとシリコンの両方を含有する相互貫入ポリマー層は、実施例1の表面（すなわち、0秒間のエッチング時間）から約 20 nm の深さ（ 120 秒間のエッチング時間）まで延在する。窒素の表面濃度は、 5.6 原子パーセントであった。

【0030】

実施例2-1～2-7。ポリウレタンの硬化速度をジブチル錫ジラウレート触媒（DABCO T12、Air Products, Inc.）の増加量を添加することによって加速させたことを除いて、ポリウレタン調製手順に従って混合物を調製した。試料を実施例2-Nとし、ここで、Nは、添加したジブチル錫ジラウレート触媒の液滴の数に等しい。それぞれの液滴は、約 0.03 g の触媒を含有した。したがって、例えば、実施例2-1が1滴（約 0.03 g ）の触媒を含有した一方で、実施例2-7は、7滴（約 0.21 g ）の触媒を含有した。

【0031】

実施例EX-2-1～2-6の組成物を用いて作製されたフィルムを、二重ライナーコーティング手順に従ってライナーAの2つの試料の間にコーティングした。XPSスペクトルを、C60+スパッタリング時間の関数として収集した。それぞれの場合において、窒素及びシリコンプロファイルは、フィルムの表面から深さ約 $15\sim20\text{ nm}$ まで延在する相互貫入表面層を示す。深さ 10 nm 及び 100 nm での相互貫入層の表面上の原子パーセント窒素が、表2に要約される。実施例EX-2-1、2-3、及び2-6の深さプロファイルは、それぞれ、図6、図7、及び図8に示される。実施例EX-2-7があまりにも早く硬化したため、コーティングすることができず、フィルムを生成することはできなかった。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 2 】

【 表 2 】

表 2：触媒濃度の関数としての相互貫入接着層の厚さ

実施例	触媒		シリコンの深さ		原子パーセント窒素			深さ プロファイル
	滴	グラム	エッチング時間(秒)	(nm)	表面	10nm	100nm	
実施例-1	0	0	120	20	5.6	8.7	9.5	図5
実施例2-1	1	0.03	90	15	5.5	7.3	8.5	図6
実施例2-2	2	0.06	90	15	4.1	7.9	9.1	---
実施例2-3	3	0.09	130	22	4.4	7.2	8.9	図7
実施例2-4	4	0.12	120	20	4.1	7.9	8.9	---
実施例2-5	5	0.15	120	20	7.4	8.4	9.0	---
実施例2-6	6	0.18	90	15	4.7	6.6	8.9	図8

10

【 0 0 3 3 】

実施例 3。他方の表面を硬化中に空気にさらした状態で、単一ライナーコーティング手順に従ってウレタンを 1 つのライナー A 基材のみにコーティングしたことを除いて、ポリウレタンフィルムを実施例 EX 2 - 1 (1 滴の触媒) と同一の様式で調製及び分析した。スパッタリング時間の関数としての XPS スペクトルは、シリコンが空気露出面上に存在しなかった一方で、相互貫入接着層がシリコン剥離材料と接触して硬化した表面の近くに形成されたことを示した。相互貫入層は、約 10 ~ 20 nm (約 90 ~ 120 秒間のスパッタリング時間) の深さまでシリコンを含有し、表面原子窒素含有量は 5 . 1 % であった。

20

【 0 0 3 4 】

実施例 4。一連のポリウレタンフィルムを、実施例 EX 2 - 1 で使用した手順に従って調製した。計 17 個のポリウレタンフィルムを、二重ライナーコーティング手順に従って調製した。第 1 の試料の調製に使用した同一の 2 つのライナー A 基材を、それぞれのその後の試料のために再利用した。ポリウレタンフィルムの表面組成及び深さプロファイルを、5 回 (図 9)、10 回 (図 10)、及び 15 回 (図 11) 後に測定した。

30

【 0 0 3 5 】

図 9 及び図 10 を参照して、シリコン濃度は、5 回の再利用後に、相互貫入表面層が 15 ~ 20 nm の厚さ、及び表面に 5 . 9 原子パーセントの窒素を有することを示した。10 回の再利用後、10 ~ 15 nm の厚さと、表面に 8 . 8 原子パーセントの窒素とを有する相互貫入表面層が検出された。15 回の再利用までには (図 11 を参照のこと)、シリコン含有量の急上昇及び表面における窒素の不在によって示されるように、ポリウレタンフィルムの表面への大規模なシリコン移行があった。17 回の再利用までには、かなりの量のシリコンが前回の再利用までにライナー A 基材から除去されたため、ウレタンをライナー A の裸の PET 基材から剥離することはできなかった。

【 0 0 3 6 】

40

実施例 5 ~ 8、及び比較例 CE - 1

表 3 に要約されるように、ライナー A 基材のうちの 1 つをライナー B、C、D、又は E に置き換えたことを除いて、ポリウレタンフィルムを、実施例 EX 2 - 1 (1 滴の触媒) で使用した手順に従って調製した。ライナーを除去し、硬化ポリウレタンフィルムの露出面を XPS 手順に従って分析した。表 3 に要約されるように、相互貫入層は、ウレタン (窒素プロファイルによって示される) と剥離材料 (実施例 5 及び実施例 6 のシリコンプロファイル、並びに実施例 7 及び実施例 8 のシリコン及びフッ素プロファイルによって示される) の両方を含有した。実施例 7 の窒素、シリコン、及びフッ素の深さプロファイルが、図 12 に示される。

【 0 0 3 7 】

50

【表 3】

表 3：実施例 5～8 及び比較例 C E－1 の概要

実施例	ライナー	剥離	時間 (s)	深さ (nm)	原子パーセント窒素		
					表面	10 nm	100 nm
5	B	有標、市販のシリコンライナー	130～150	20～25	5.6	7.0	8.5
6	C	ヨードニウム触媒 紫外線硬化型シリコン	130～150	25～30	5.6	6.4	8.2
7	D	ヨードニウム触媒 紫外線硬化型フルオロシリコン	280～300	45～50	0.5	2.0	8.8
8	E	白金触媒 熱硬化型フルオロシリコン	130～150	25～30	6.9	11.0	13.0

10

【0038】

比較例 1 の 4 つの試料をライナー F を用いて調製し、錫触媒、凝縮硬化型シリコン、及び XPS スペクトルを収集した。3 つの試料は、外端 150 nm にシリコンを示さなかった。1 つの試料は、ある程度のシリコンを示したが、2～5 nm のみの深さまでであった。錫はウレタンの既知の触媒であるが、白金及びヨードニウムはウレタンの既知の触媒ではない。シリコン中の錫の存在は、ウレタンの硬化を加速させた可能性があり、上述の実施例 2 - 7 において過剰な量の錫触媒を添加した際の作用と同様に、相互貫入網の形成を阻止する。

20

【0039】

実施例 9。二重ライナーコーティング手順においてライナー A 基材のうちの 1 つを 50 マイクロメートル厚の二軸延伸ポリプロピレン (BOPP) フィルムに置き換えたことを除いて、ポリウレタンフィルムを、実施例 EX 2 - 1 (1 滴の触媒) で使用した手順に従って調製した。BOPP フィルムを除去し、硬化ポリウレタンフィルムの露出面を XPS 手順に従って分析した。50～60 nm 厚 (250～300 秒間のエッチング時間) の相互貫入表面層が形成された。相互貫入層は、ウレタン (窒素プロファイルによって示される) と炭化水素 (炭素プロファイルによって示される) の両方を含有した。

【0040】

30

比較例 2。二重ライナーコーティング手順においてライナー A 基材のうちの 1 つを 50 マイクロメートル厚の高密度ポリエチレン (HDPE) フィルムに置き換えたことを除いて、ポリウレタンフィルムを、実施例 EX 2 - 1 (1 滴の触媒) で使用した手順に従って調製した。HDPE フィルムを除去し、硬化ポリウレタンフィルムの露出面を XPS 手順に従って分析した。相互貫入表面層の形跡は見られなかった。非晶質シリコン及び BOPP 材料とは異なり、HDPE は結晶質である。

【0041】

実施例 10。数滴の非硬化シリコン流体 (BYK - 331) を、ポリカーボネートフィルムの表面に塗布した。均一な薄い層のシリコン流体を提供するために表面を拭き取った。その後、二重ライナーコーティング手順においてライナー A 基材のうちの 1 つをシリコン流体でコーティングされたポリカーボネートフィルムに置き換えたことを除いて、ポリウレタンフィルムを、実施例 EX 2 - 1 (1 滴の触媒) で使用した手順に従って調製した。ポリカーボネートフィルムを除去し、硬化ポリウレタンフィルムの露出面を XPS 手順に従って分析した。ウレタンとシリコンの両方を含む 20～30 nm 厚 (80～110 秒のエッチング時間) の相互貫入表面層が検出された。

40

【0042】

実施例 11～13。テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、及びビニリデンのポリマー (Dyneon LLC, Oakdale, Minnesota の THV 200 として入手可能な 32 重量%の固体フルオロポリマーラテックス) (900 g) を、352.9 g のテトラフルオロエチレンホモポリマー (Dyneon LLC の PTF

50

E 5032として入手可能な20.4重量%の固体水分散液)とブレンドした。ブレンド比は、固体含有量に基づいて80:20重量%であった。ラテックスブレンド(1252.9g)を、MgCl₂・6H₂O溶液(2500gの脱イオン水中60gのMgCl₂)で凝固させ、熱水(70℃)で洗浄し、130℃で16時間乾燥させた。

【0043】

続いて、乾燥したフルオロポリマーブレンド(10g)を、室温で振盪することによって、MEK溶媒(190g)中に5重量%で溶解した。調製したフルオロポリマー分散液を、5重量%のメタノール中の3-(2アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシランと合わせた。フルオロポリマーブレンド含有量対アミノシランの比率は、95:5重量%であった。

【0044】

結果として得られたコーティング溶液を、3番メイヤーバーを用いて通常のPETフィルム上にコーティングした。材料を従来の空気浮遊オープン内で乾燥させ、続いて、結果として得られたコーティングを、オープン内に120℃で10分間設置した。その結果、ライナーGとされる非フィブリル化フルオロポリマーでコーティングされたPETフィルムになった。

【0045】

ライナーGのフルオロポリマーコーティングをペーパータオルで磨いた。これによって、ライナーHとされるフィブリル化フルオロポリマー試料がもたらされた。このプロセスを、より低いフルオロポリマーコーティング重量を用いて繰り返した。結果として得られたフィブリル化フルオロポリマー試料をライナーIとする。

【0046】

表4に要約されるように、ライナーA基材のうちの1つをポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を含む基材に置き換えたことを除いて、ポリウレタンフィルムを、実施例EX 2-1(1滴の触媒)で使用した手順に従って調製した。PTFE含有基材を除去し、硬化ポリウレタンフィルムの表面をXPS手順に従って分析した。表4に要約されるように、ウレタン(窒素濃度によって示される)とPTFE(フッ素濃度によって示される)の両方を含む表面層は、それぞれの場合において検出された。

【0047】

【表4】

表4：実施例11～13の概要

実施例	ライナー	フルオロポリマー	時間 (s)	深さ (nm)	原子パーセント窒素		
					表面	10nm	100nm
11	G	非フィブリル化	80~100	15~20	7.4	7.5	9.0
12	H	フィブリル化	400~425	65~70	3.6	6.8	9.0
13	I	フィブリル化	300~325	45~50	7.1	7.4	9.2

【0048】

実施例14。ライナーJの調製。60重量%の固体含有量を有する50:50の酢酸エチル/ヘプタンのブレンド中50/50/0.4のモノマー比で、アクリル酸イソステアリル(Osaka Organic Chemical Industry Ltd.からのNK ESTER ISA)、アクリル酸ステアリル(NK ESTER STA)、及びEBECRYL P36光開始剤(アクリレート化ベンゾフェノン誘導体、Daicel-UCB Co., Ltd)を装填することによって、アクリルハードコートを開製した。その後、0.3部の開始剤V-601(2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート))を装填し、続いて、容器内の内容物を窒素ガスで10分間バージした。容器を密封し、50℃で維持された一定温度の回転槽内に設置した。反応は24時間続いた。

【0049】

二重ライナーコーティング手順においてライナー A 基材のうちの 1 つをアクリルポリマーハードコートでコーティングされた P E T フィルム (ライナー J) に置き換えたことを除いて、ポリウレタンフィルムを、実施例 E X 2 - 1 (1 滴の触媒) で使用した手順に従って調製した。ライナー J を除去し、硬化ポリウレタンフィルムの露出面を X P S 手順に従って分析した。ウレタン (窒素濃度によって示される) とアクリレート (酸素濃度によって示される) の両方を含む 3 0 ~ 3 5 n m 厚の相互貫入表面層が検出された。

【 0 0 5 0 】

実施例 1 5。ライナー K の調製。丸底フラスコ中で、N a l c o C h e m i c a l C o . から市販されている 1 1 9 5 g の N A L C O 2 3 2 7 シリカゾル (4 0 パーセントが固体であり、平均粒子直径が 2 0 ナノメートルの p H 9 . 3 のコロイド状シリカ粒子を有するアンモニウムイオン安定化分散液)、A l d r i c h C h e m i c a l C o . から市販されている 1 1 8 g の N , N - ジメチルアクリルアミド、A l d r i c h C h e m i c a l C o から市販されている 1 2 0 g の 3 - (トリメトキシシリル) プロピルメタクリレートカップリング剤、及び 7 6 1 g のペンタエリスリトールトリアクリレート (S R 4 4 4 - S A R T O M E R C O M P A N Y , W E S T C H E S T E R , P A) を混合した。続いて、丸底フラスコを、浴温を 5 5 に設定した状態で、B u c h i L a b o r a t o r y A G , F l a n i l , S w i t z e r l a n d から市販されている B U C H I R 1 5 2 R o t a v a p o r の真空ライン上に載置した。5 0 パーセントの脱イオン水 / 5 0 パーセントの不凍液の冷蔵混合物を、冷却コイルを通して再循環させた。蒸留速度が 1 分当たり 5 滴未満に減少するまで (約 2 時間)、揮発性成分を 2 5 トール (3 . 3 3 k P a) の減圧下で除去した。結果として得られた材料 (1 4 6 4 グラム) は、N , N - ジメチルアクリルアミドとペンタエリトリールトリアクリレートモノマーとの混合物中のアクリレート化シリカ粒子の透明液体分散液 (セラマー組成物) であった。この混合物に、1 2 8 2 g のイソプロパノール、8 7 g の水、2 9 g の T I N U V I N 2 9 2 ヒンダードアミン、及び 3 6 g の I R G A C U R E 1 8 4 光開始剤を添加した。最終組成物は、約 5 0 % の固体を含有し、濁った琥珀色の外見である。

【 0 0 5 1 】

結果として得られた組成物を、3 番巻線バー (R . D . S . W e b s t e r N . Y .) を用いてライナー J 上にコーティングした。コーティングされたフィルムを、1 6 4 m J / c m 2 の紫外線 (U V) 放射エネルギー密度を有する F u s i o n S y s t e m C o r p o r a t i o n 製の高圧水銀ランプ (H 型) を用いて硬化させて、ライナー K とされる剥離ライナーフィルム上に硬化したハードコートを得た。

【 0 0 5 2 】

二重ライナーコーティング手順においてライナー A 基材のうちの 1 つをライナー K に置き換えたことを除いて、ポリウレタンフィルムを、実施例 E X 2 - 1 (1 液の触媒) で使用した手順に従って調製した。硬化ポリウレタンフィルムに接着したナノシリカ含有アクリルポリマーを残してライナー K を除去した。結果として得られた物品は、3 つのはっきりと異なる領域を示した。

【 0 0 5 3 】

最も外側の層は、シリカナノ粒子を有するアクリルハードコートであり、ウレタンフィルムへのハードコートの少なくとも一部のバルク移行を示した。純粋なポリウレタン支持層も存在した。これらの層の間で、ウレタンとシリカ含有ハードコートの両方を含有した相互貫入接着層が検出された。

【 0 0 5 4 】

最も外側の層を A r + でエッチングし、相互貫入層及びウレタン層を C 6 0 + でエッチングしたことを除いて、試料を X P S 手順に従って分析した。ウレタン (窒素濃度によって示される)、アクリレート (酸素濃度によって示される)、及びシリカ (シリコン濃度によって示される) を含む 1 5 0 n m 厚 (1 0 , 0 0 0 ~ 1 1 , 0 0 0 秒のエッチング時間) の相互貫入接着層が検出された。相互貫入接着層を、ポリウレタンとナノシリカ含有アクリレートポリマーの表面層との間に設置した。表面層は、検出可能な窒素を含有せず

、ウレタンがナノシリカ含有アクリルポリマー層の最も外側の表面には存在しないことを示した。

【0055】

実施例16。2部分のメルカプタン硬化エポキシ接着剤(3M Companyから入手可能なDP100)を、ポリウレタン前駆体混合物の代わりに使用して、二重ライナーコーティング手順に従って試料を調製した。基材はともにライナーAであった。エポキシを一晩硬化させ、その後、ライナーAを除去し、エポキシフィルムの露出面を分析した。図13に示されるように、ウレタン(窒素濃度によって示される)とエポキシ(メルカプタン硬化剤由来の硫黄濃度によって示される)の両方を含む23~30nm厚の相互貫入表面層が検出された。

10

【0056】

実施例17。微細構造化相互貫入ポリマー層

微細構造化ライナーを、一方の面が低密度ポリエチレンでコーティングされ、他方の面が高密度ポリエチレンでコーティングされたポリコーティングされたクラフト紙を用いて調製した。この基材を、錫を含まないシリコン剥離材料でコーティングした。国際公開第2009/131792 A1号に従って、試料をエンボス加工して、25マイクロメートルの深さ及び192マイクロメートルのピッチを有するピラミッド構造のパターンを得た。

【0057】

13.4gの多官能イソシアネート(DEMODUR N3300A)、15.0gのポリエステルジオール(K-FLEX 188)、1.25gの色素分散液(K-FLFLEX 188ポリエステルジオール中に分散した10重量%のカーボンブラック)、及び0.035gのジブチル錫ジラウレート触媒(DABCO T12)を合わせることで、ポリウレタン前駆体混合物を調製した。基材のうちの1つとして微細構造化シリコンコーティングされた剥離ライナーを用いて、硬化ポリウレタンフィルムを二重ライナーコーティング手順に従って調製した。結果として得られた硬化ポリウレタンフィルムは、ライナーの微細構造特徴に対応する微細構造化表面を有した。ウレタンフィルムの微細構造化表面をXPS手順を用いて分析して、相互貫入表面層の存在を確認した。データ

20

比較例3。ポリウレタン前駆体を様々な基材上にキャストし、ウレタンを基材と接触させながら硬化させることによって、前述の実施例を調製した。上に示されるように、相互貫入接着層が形成された。比較のために、熱可塑性のポリエステル系ポリウレタンポリマー(HuntzmanのA65)を評価した。ポリマーポリウレタンを240の真空オープン内で融解し、ノッチバーコーティング機を用いて、2つの錫を含まないシリコンでコーティングされた剥離ライナー(Mitsui PlasticsのCERAPPEL WD/WHF)の間に塗布した。熱板をコーティング機の台の下に設置し、フィルムのキャスト前に台を加熱するために最高設定にした。結果として得られた試料をXPS手順を用いて分析した。厚さ6~8nmのみのシリコン層の表面が検出された。この層は、1.7原子パーセント未満の窒素を含有した。10nm未満の厚さと低い原子パーセント窒素がともに、ナノサイズの相互貫入層の欠如を示す。

30

【0058】

本開示の様々な物品を、多種多様の用途において使用することができる。相互貫入ポリマー網界面の存在を、界面接着改善及び/又は制御、指紋防止、並びに特定の特性最適化のための表面エネルギー修正を含むいくつかの分野に適用することができる。本開示の様々なプロセスによって生成される薄い層を使用することで、より厚い表面層の適用に関連した金銭上及び材料特性上の不利点を伴うことなく、表面特性を調整することを可能にする。相互貫入ポリマー網界面の存在を用いて、レンズ、マイクロレンズ、反射防止用途、導光コア用の可塑性クラディング低インデックス表皮、より高い透過率の光学積層体、勾配インデックスレンズ等に好適な所望の光学特性を得ることもできる。他の潜在用途には、例えば、太陽電池、光学表示、及び眼科用途が含まれる。

40

【0059】

50

本発明の範囲及び趣旨から逸脱しない本発明の様々な変更や改変は、当業者には明らかとなるであろう。

【 図 1 】

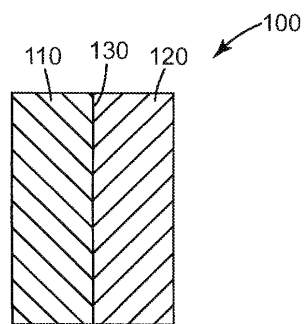


Fig. 1
先行技術

【 図 2 】

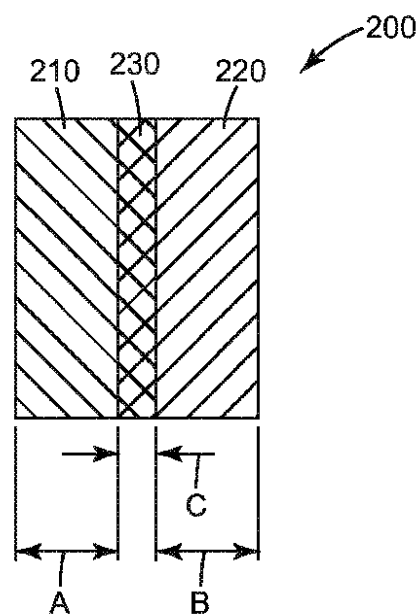
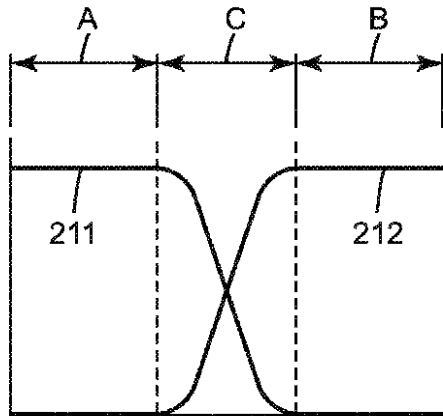
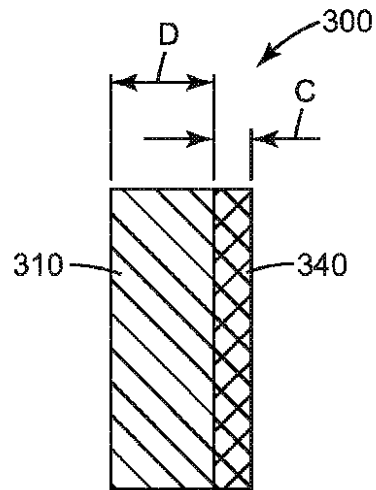


Fig. 2

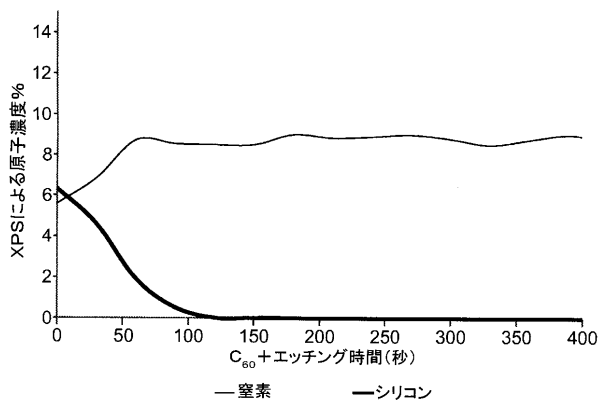
【 図 3 】

**Fig. 3**

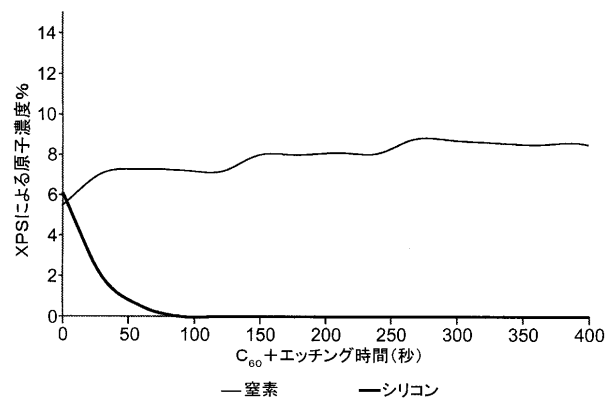
【 図 4 】

**Fig. 4**

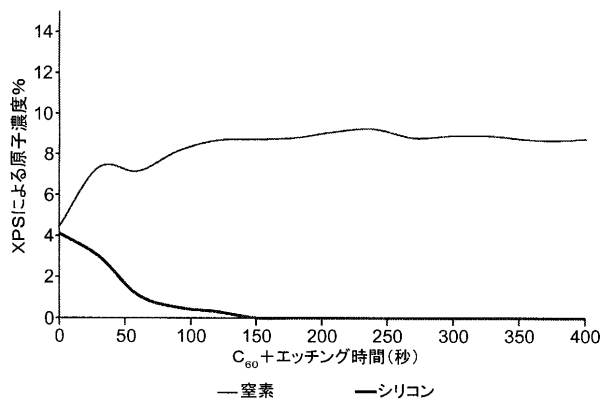
【 図 5 】

**Fig. 5**

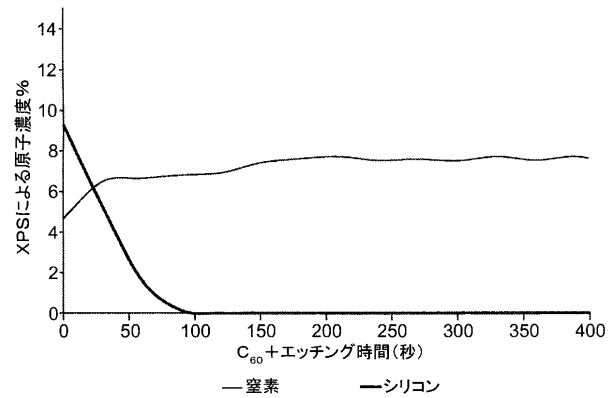
【 図 6 】

**Fig. 6**

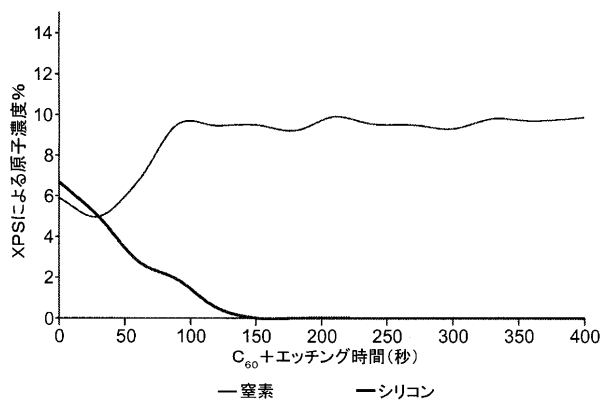
【 図 7 】

*Fig. 7*

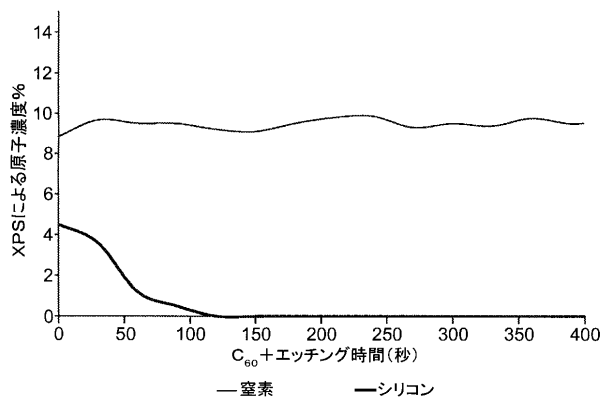
【 図 8 】

*Fig. 8*

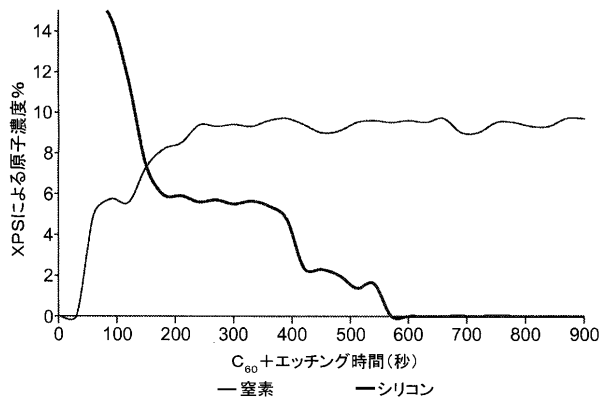
【 図 9 】

*Fig. 9*

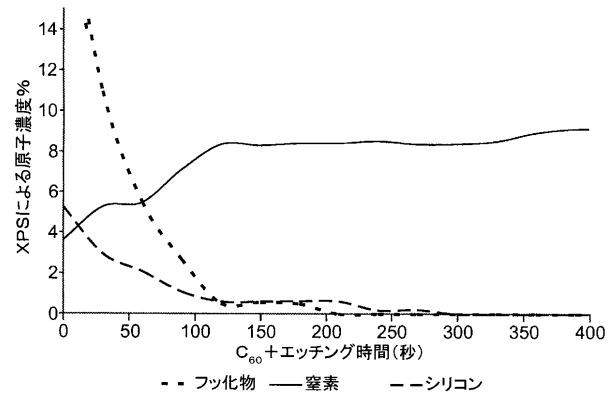
【 図 1 0 】

*Fig. 10*

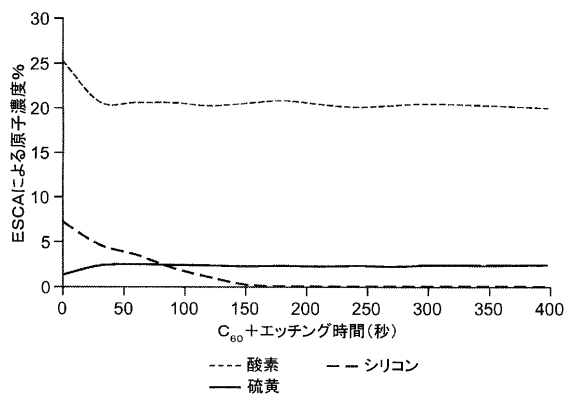
【図 1 1】



【図 1 2】



【図 1 3】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2011/064318

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08J7/16 ADD.		
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) C08J		
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 practical, search terms used) EP0-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DESAI NEIL P ET AL: "Surface Physical Interpenetrating Networks of Poly(ethylene terephthalate) and Poly(ethylene oxide) with Biomedical Applications", MACROMOLECULES, vol. 25, no. 1, 1992, pages 226-232, XP002671781, page 226, right-hand column, line 15 - line 37 page 227, left-hand column, line 28 - line 51 page 227, right-hand column, line 4 - line 10 page 228, left-hand column, line 12 - line 38 page 231, right-hand column, line 28 - line 61 figure 1 ----- -/--	1-17
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> 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		Date of mailing of the international search report
19 March 2012		29/03/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Attalla, Giancarlo

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2011/064318

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DESAI NEIL P ET AL: "Solution technique to incorporate polyethylene oxide and other water-soluble polymers into surfaces of polymeric biomaterials", BIOMATERIALS, vol. 12, 1991, pages 144-153, XP002671783, left-hand column, line 3 - line 12; figure 4 -----	1
X	CHIRILA TRAIAN V ET AL: "Interpenetrating polymer network (IPN) as a permanent joint between the elements of a new type of artificial cornea", JOURNAL OF BIOMEDICAL MATERIALS RESEARCH, vol. 28, 1994, pages 745-753, XP002671782, paragraphs "Preparation of SPIN on PET", "Preparation of SPIN on Pellethane", "Preparation of SPIN on PMMA", "ESCA determinations" figure 2 -----	1
X	ZHAO CHUN-TIAN ET AL: "Novel interpenetrating polymer networks of polypropylene/poly(n-butyl acrylate)", POLYMER, vol. 39, no. 2, 1998, pages 275-281, XP002671784, page 277, left-hand column, line 17 - right-hand column, line 13; figure 2 -----	1
A	WO 98/55128 A1 (PHARMACIA & UPJOHN [US]; WANG YADING [US]; BOXTEL ROBERT VAN [US]; ZHO) 10 December 1998 (1998-12-10) page 11, line 6 - line 10; figures 3,4; example 1 -----	1-17
A	WO 2008/052568 A1 (NANON AS [DK]; ALM MARTIN [DK]; BENTER MAIKE [DK]; JENSEN ANNE MARIE []) 8 May 2008 (2008-05-08) page 3, line 30 - page 4, line 13 page 6, line 12 - page 7, line 9; claims 45,46; example 1 -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2011/064318

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9855128	A1	10-12-1998	AT 368070 T 15-08-2007
		AU 7702898 A 21-12-1998	
		DE 69838144 T2 10-04-2008	
		EP 1035855 A1 20-09-2000	
		JP 4458557 B2 28-04-2010	
		JP 2002511112 A 09-04-2002	
		JP 2008029851 A 14-02-2008	
		US 6011082 A 04-01-2000	
		US 6251965 B1 26-06-2001	
		WO 9855128 A1 10-12-1998	
WO 2008052568	A1	08-05-2008	EP 2081984 A1 29-07-2009
		US 2010040870 A1 18-02-2010	
		WO 2008052568 A1 08-05-2008	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(74)代理人 100146466

弁理士 高橋 正俊

(74)代理人 100160543

弁理士 河野上 正晴

(72)発明者 マイケル エー . ジョンソン

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 , 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 トーマス ビー . ガルシュ

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 , 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 ゲイリー エー . コルバ

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 , 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 ジェイシュリー セス

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 , 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 カンタ クマール

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 , 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

F ターム(参考) 4F006 AA37 AB39 BA01

4F100 AA20B AK01A AK01B AK17B AK25B AK41A AK52B AL05A AL05B BA01

BA02 BA44 DE01B GB41 GB90 JA20A JA20B JK01 JK14 YY00A

YY00B