

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2023-60834
(P2023-60834A)

(43)公開日 令和5年4月28日(2023.4.28)

(51)国際特許分類 F I テーマコード(参考)
C 0 8 F 2/44 (2006.01) C 0 8 F 2/44 A 4 J 0 1 1

審査請求 有 請求項の数 10 O L 外国語出願 (全36頁)

| | | | |
|-------------------|-----------------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願2022-165934(P2022-165934) | (71)出願人 | 519372065 デュボン エレクトロニクス インコーポ レイテッド |
| (22)出願日 | 令和4年10月17日(2022.10.17) | | |
| (31)優先権主張番号 | 17/504,019 | | |
| (32)優先日 | 令和3年10月18日(2021.10.18) | | |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 | 米国(US) | (71)出願人 | 591016862 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー Rohm and Haas Elect ronic Materials LLC アメリカ合衆国、マサチューセッツ 0 1752、マールボロ、フォレスト・ス トリート 455 |
| | | (74)代理人 | 110000589 |

最終頁に続く

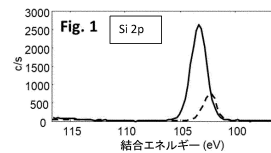
(54)【発明の名称】 ハードコート用途向けUV硬化樹脂組成物

(57)【要約】 (修正有)

【課題】ハードコート用途向けUV硬化樹脂組成物を提供する。

【解決手段】1種以上の多官能性(メタ)アクリレートモノマーと、1種以上のSi含有(メタ)アクリレートモノマーと、1種以上のUVラジカル開始剤と、表面硬化を改善するための1種以上のモノマーと、ナノ粒子と、1種以上の有機溶媒とを含む、光学ディスプレイ用のハードコートにおいて使用するための化学線硬化性(メタ)アクリル組成物が開示される。この組成物から製造されたコーティングされたハードコート物品は、ディスプレイ用途で使用するための改善された特性を示す。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

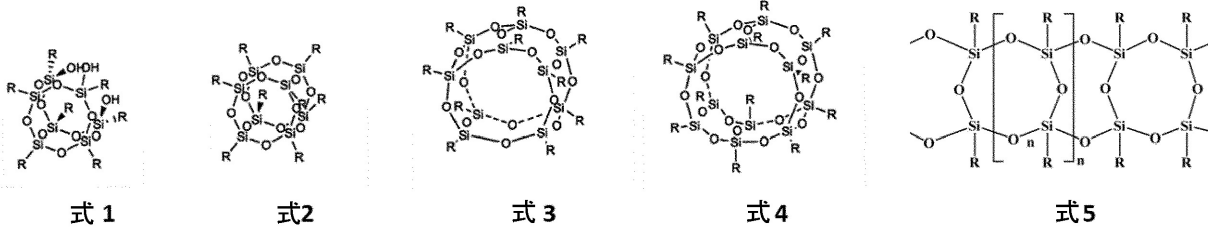
【請求項 1】

(a) 1 種以上の多官能性 (メタ) アクリレートモノマー; (b) 1 種以上の Si 含有 (メタ) アクリレートモノマー; (c) 1 種以上の UV ラジカル開始剤; (d) 表面硬化を改善するための 1 種以上のモノマー; (e) ナノ粒子; 及び (f) 1 種以上の有機溶媒; を含有する、光学ディスプレイ用のハードコートにおいて使用するための化学線硬化性 (メタ) アクリル組成物。

【請求項 2】

前記 1 種以上の Si 含有 (メタ) アクリレートモノマーが、次の式 1、式 2、式 3、式 4、及び式 5 のうちの 1 つ以上を有する多面体オリゴマーシルセスキオキサンからなる群から選択される、請求項 1 に記載の化学線硬化性 (メタ) アクリル組成物:

【化 1】



(式中、R は、各存在において同じであるか異なり、水素、重水素、ハロゲン、シアノ、置換若しくは無置換のパーフルオロ ($C_1 \sim C_{30}$) アルキル、部分的にフッ素化若しくは全フッ素化されたポリエーテル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、若しくは類似のヘテロ環から誘導されたポリエーテル、置換若しくは無置換の ($C_1 \sim C_{30}$) アルキル、置換若しくは無置換の ($C_1 \sim C_{30}$) アルキル、置換若しくは無置換の重水素化された ($C_1 \sim C_{30}$) アルキル、置換若しくは無置換の ($C_2 \sim C_{30}$) アルケニル、置換若しくは無置換の重水素化された ($C_2 \sim C_{30}$) アルケニル、置換若しくは無置換の ($C_2 \sim C_{30}$) アルキニル、置換若しくは無置換の重水素化された ($C_2 \sim C_{30}$) アルキニル、置換若しくは無置換の ($C_3 \sim C_{30}$) シクロアルキル、置換若しくは無置換の重水素化された ($C_3 \sim C_{30}$) シクロアルキル、置換若しくは無置換の ($C_6 \sim C_{60}$) アリール、置換若しくは無置換の重水素化された ($C_6 \sim C_{60}$) アリール、置換若しくは無置換のトリ ($C_1 \sim C_{30}$) アルキルシリル、置換若しくは無置換の重水素化されたトリ ($C_1 \sim C_{30}$) アルキルシリル、置換若しくは無置換のトリ ($C_6 \sim C_{30}$) アリールシリル、置換若しくは無置換の重水素化されたトリ ($C_6 \sim C_{30}$) アリールシリル、置換若しくは無置換のジ ($C_1 \sim C_{30}$) アルキル ($C_6 \sim C_{30}$) アリールシリル、置換若しくは無置換の重水素化されたジ ($C_1 \sim C_{30}$) アルキル ($C_6 \sim C_{30}$) アリールシリル、置換若しくは無置換の ($C_1 \sim C_{30}$) アルキルジ ($C_6 \sim C_{30}$) アリールシリル、置換若しくは無置換の重水素化された ($C_1 \sim C_{30}$) アルキルジ ($C_6 \sim C_{30}$) アリールシリル、置換若しくは無置換のモノ - 若しくはジ - ($C_6 \sim C_{30}$) アリールアミノ、又は置換若しくは無置換の重水素化されたモノ - 若しくはジ - ($C_6 \sim C_{30}$) アリールアミノからなる群から選択され; 或いは、隣接する置換基に結合して、重水素を含んでいても含んでいなくてもよい置換若しくは無置換の ($C_3 \sim C_{30}$) の単環式又は多環式の脂肪族環又は芳香族環を形成していてもよく、それらの炭素原子は、N、O、及び S から選択される少なくとも 1 つのヘテロ原子で置き換えられていてもよい)。

【請求項 3】

R が、各存在において同じであるか異なり、1 つ以上の (メタ) アクリレート基と、置換若しくは無置換 ($C_6 \sim C_{30}$) アルキル基を含むチオール化合物と反応した 1 つ以上の (メタ) アクリレート基とを含む、請求項 2 に記載の化学線硬化性 (メタ) アクリル組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 4】

表面硬化を改善するための前記 1 種以上のモノマーが、エーテル、ポリエーテル、アミン、チオール、シラン、ホスフィン、ホスファイト、及びボランを含むモノマーからなる群から選択される、請求項 1 に記載の化学線硬化性（メタ）アクリル組成物。

【請求項 5】

前記組成物が、モノマーの固形分の総重量を基準として 0.5 ~ 5 重量%の 1 種以上のチオール含有モノマーを含む、請求項 4 に記載の化学線硬化性（メタ）アクリル組成物。

【請求項 6】

前記組成物が 0.05 ~ 2.5 重量%のナノ粒子を含み、前記ナノ粒子が懸濁された酸化ケイ素ナノ粒子及び懸濁された酸化アルミニウムナノ粒子からなる群から選択される、請求項 1 に記載の化学線硬化性（メタ）アクリル組成物。

10

【請求項 7】

前記 1 種以上の有機溶媒が、ケトン、エーテル、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、芳香族アルコール、アルカノール、エステル、及びこれらの組み合わせ（1 種以上の有機溶媒中に複数の官能基が含まれる組み合わせを含む）からなる群から選択される、請求項 1 に記載の化学線硬化性（メタ）アクリル組成物。

【請求項 8】

(a) 1 種以上の多官能性（メタ）アクリレートモノマー；(b) イソシアヌレート基を含む任意選択的な 1 種以上の（メタ）アクリレートモノマー；(c) 6 ~ 24 個の（メタ）アクリレート基を有する任意選択的な 1 種以上の脂肪族ウレタン（メタ）アクリレート官能性オリゴマー；(d) 1 種以上の Si 含有（メタ）アクリレートモノマー；(e) 1 種以上の UV ラジカル開始剤；(f) 表面硬化を改善するための 1 種以上のモノマー；(g) ナノ粒子；及び(h) 1 種以上の有機溶媒；を含む化学線硬化性（メタ）アクリレート組成物からハードコート物品を製造する方法であって；フィルム又はコーティングを形成するために組成物をモールド又は基材に塗布すること、50 ~ 200 の温度に加熱するなどして任意選択的に有機溶媒を除去すること、前記フィルム又はコーティングを化学線で硬化すること、前記フィルム又はコーティングを酸化性環境に暴露すること、前記フィルム又はコーティングに高度にフッ素化された化合物の追加の層を設けること、及び 80 ~ 150 の温度で前記フィルムを熱硬化することであって硬化温度が 100 未

20

30

【請求項 9】

前記コーティングされたハードコート物品が、5 μm の総ハードコート厚さに対して 5 ~ 90 nm の厚さの表面層を含み；前記表面層が、フッ素、炭素、ケイ素、及び酸素を含み；前記表面層が、ハードコート組成物の不揮発性の未硬化成分に対してケイ素を多く含む組成を有し；前記表面層が、フッ素化指紋防止剤をさらに含み；前記コーティングされたハードコート物品が 115 ° 以上の水接触角を示す；請求項 8 に記載の方法から製造されたコーティングされたハードコート物品。

【請求項 10】

前記コーティングされたハードコート物品が、市販の研磨装置を使用する 7000 サイクルの耐引掻き試験を行った後に 110 ° より大きい水接触角を示し、且つ初期コーティングが目に見える筋又は他の目に見える光学コーティングの欠陥を有さない、請求項 9 に記載のコーティングされたハードコート物品。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、紫外線（UV）硬化コーティングにおいて使用するための組成物に関する。より詳しくは、本発明は、マルチエチレン性不飽和（メタ）アクリレートの UV 硬化反応混合物を含む組成物に関し、そのような UV 硬化反応混合物は、優れた耐指紋性及び耐

50

磨耗性を有する光学的に透明なハードコートとしての使用に特に適している。

【背景技術】

【0002】

スマートフォン及び他のモバイル又はポータブルデバイスは、ガラス又は透明なプラスチックフィルムから製造された露出した表示面を備えたタッチセンサを有する光学ディスプレイを備えている。これらのディスプレイ表面は、耐衝撃性又は耐摩耗性が不十分である。ディスプレイの表示面は、使用中にひび割れ、引掻き傷、摩耗、及び汚れを生じやすく、これによりディスプレイの解像度や鮮やかさが失われ、場合によっては判読不能又は動作不能になる場合がある。そのようなディスプレイを保護するために、ハードコートと、ベース基材と、光学接着剤とを含む多層保護フィルム又はコーティングが使用されてきた。ハードコートは、硬度、耐引掻き性、及び指紋除去を提供し、ベース基材は耐衝撃性を提供し、接着剤はフィルムをデバイスの画面にしっかりと取り付ける。

10

【0003】

近年、フレキシブルな湾曲したディスプレイがスマートフォンに登場し、ディスプレイ上面を保護するためのフレキシブルな及び/又は湾曲したハードコートフィルムの需要が一部で高まっている。そのようなハードコートフィルムは、多くの方法によって製造することができる。しかしながら、従来のハードコートフィルムは、一般的に、これらのより高度なディスプレイで使用するには硬すぎ、また光学ディスプレイを保護するには柔らかすぎため、表面がかなり傷つきやすく、結果としてディスプレイデバイスの全体的な光学品質が低下する可能性がある。

20

【0004】

Khudyakovらの(特許文献1)には、(a)モノマーの50~95重量%のウレタンアクリレートオリゴマーなどの放射硬化性オリゴマーと、(b)光開始剤と、(c)モノマーの5~50重量%の量の反応性希釈剤の混合物であって(i)少なくとも1種の一官能性又は二官能性の反応性希釈剤モノマー及び(ii)少なくとも1種の多官能性の反応性希釈剤を含む反応性希釈剤の混合物と、を含むUV硬化性コーティング組成物が開示されている。この組成物は、光ファイバー用のハードコートを提供する。2つ以上のウレタン結合を含むウレタンオリゴマーである二官能性ウレタンアクリレートが開示されている。この組成物は、フラット光学ディスプレイを保護するためのハードコートのように機能するフレキシブルな又は湾曲したフィルムの製造に使用するために必要とされる十分な硬度と可撓性の組み合わせを提供できない。

30

【0005】

(特許文献2)には、(a)少なくとも1つの(メタ)アクリレート基を有するポリマー、オリゴマー、又はモノマーと、(b)(メタ)アクリレート官能基を除くエチレン性不飽和官能基を有するオリゴマー又はモノマーと、(c)伸長促進剤と、を含有する放射硬化性バインダー組成物が開示されている。伸長促進剤は、放射に曝露すると(メタ)アクリレートではないオリゴマー又はモノマーと反応することができる硫黄含有伸長促進剤であってよい。この組成物は、フラット光学ディスプレイを保護するためのハードコートのように機能するフレキシブルな又は湾曲したフィルムの製造に使用するために必要とされる十分な硬度と可撓性の組み合わせを提供できない。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許第6,489,376号明細書

【特許文献2】米国特許第6,265,476号明細書

【特許文献3】米国特許出願公開第2014-0120469号明細書

【特許文献4】米国特許第8,921,441B2号明細書

【特許文献5】米国特許第8,163,357号明細書

【非特許文献】

【0007】

50

【非特許文献1】Chem. Rev. 2014, 114, 557-589

【非特許文献2】Progress in Organic Coatings 77 (2014) 1789-1798

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本研究の目的は、高い耐指紋性及び優れた引掻き傷及び摩耗に対する耐久性も提供する、高い硬度を有する光学ディスプレイフレキシブルハードコートの製造に使用するための組成物を提供することである。耐指紋性は、表面の水接触角(WCA)を測定することで評価することができる。100°を超えるWCAは、一般的に多くの用途で基準量の耐久性を提供すると見なされる。耐引掻き性は、様々な方法で測定できるものの、典型的な試験は、ハードコート層の上にスチールウール(SW)のパッドを通過させ(規定された接触サイズ、圧力、速度などを使用)、WCAの変化を決定することを含む。典型的な不具合の基準は、100°を下回ることである。クラス最高の性能を提供するフレキシブルなハードコートは、初期WCAが115°以上(平らで剛性を有する携帯電話に使用される処理済ガラスのWCAと同様)であり、スチールウール引掻き試験後のWCAの低下が最小限であることによって特徴付けられる。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

アクリレートベースのUV硬化性ハードコートにおいて大きいWCAと耐引掻き性を達成するための典型的なアプローチは、高度にフッ素化されたアクリレート官能化界面活性剤を所定のハードコート配合物に添加することである。表面エネルギーは、界面活性剤をコーティングプロセス中にハードコート層の表面に移動させる。複数のそのような界面活性剤が市販されており、現在、この配合物のアプローチは、フレキシブルなハードコート物品で高い初期WCAと耐引掻き性を達成するための標準的な方法である。典型的には、これらの界面活性剤のフッ素含有量が比較的高いと、最終コーティングのWCAが増加する。しかしながら、このアプローチは典型的な有機配合溶媒への界面活性剤の溶解度によって最終的に制限され、実際に実現可能な最も大きいWCAは110°+/-1°である。

20

【0010】

さらに大きい初期WCAを達成するために、フッ素系界面活性剤を含まないで配合された硬化したハードコート上に高度にフッ素化されたシラン試薬(「AF」又は「指紋防止」剤とも呼ばれる)を別の層として付加し、約116°の初期WCAを達成することも可能である。しかしながら、これらの高度にフッ素化された市販のシラン試薬は、ガラス表面に含まれるシラノール基の反応によってガラス表面を官能化するように元々設計されているため、ハードコートへのこのような高度にフッ素化された層の接着性は一般的には不十分である。その結果、別個にコーティングされたフッ素化された層を含むアクリレートハードコートは、スチールウール引掻き試験でかなり早く破損する。従って、処理されたガラス表面と同様のWCA(すなわち115°以上)と優れた耐引掻き性とを備えたプラスチックハードコートが明確に必要とされている。この要求を満たすためには、プラスチックハードコート(通常はアクリレートベース)と高度にフッ素化されたシラン試薬との間の良好な接着を達成することが重要である。

30

40

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】実施例10に記載のシラン表面のプラズマ処理の前(破線)及び後(実線)において、それぞれシラン表面層で検出されたケイ素の量を示すXPSトレースである。

【図2】実施例10に記載のシラン表面のプラズマ処理の前(破線)及び後(実線)において、それぞれシラン表面層で検出された炭素の量を示すXPSトレースである。

【図3】実施例10に記載のスチールウール引掻き試験を4,000サイクルを超えて実施する前(破線)及び実施した後(実線)に、指紋防止層も含むシラン表面層で検出され

50

たケイ素の量を示すXPSトレースである。

【図4】実施例10に記載のスチールウール引掻き試験を4,000サイクルを超えて実施する前(破線)及び実施した後(実線)に、指紋防止層も含むシラン表面層で検出されたフッ素の量を示すXPSトレースである。

【図5】ハードコート組成物の不揮発性未硬化成分の混合物に最初に含まれるケイ素含有量に対してケイ素が濃縮された組成を有する層を含む表面層と、耐指紋層とを含む、実施例10のハードコート物品のTEM断面である。

【図6】深さの関数としてハードコート中の相対的な原子濃度を示す実施例10のXPS深さプロファイルであり、ゼロのスパッタリング時間がハードコート空気表面に対応する。

10

【発明を実施するための形態】

【0012】

本開示の少なくとも1つの実施形態を詳細に説明する前に、本開示は、その用途を以下の説明に記載される構成の詳細及び構成要素又は工程若しくは方法論の配置に限定されないことを理解されたい。本開示は、他の実施形態を実行可能である、又は種々の方法で実施若しくは実行することが可能である。さらに、本明細書で用いられる専門語及び専門用語は、説明を目的としており、限定するものと見なすべきではないことを理解されたい。

【0013】

本明細書で特に定義されない限り、本開示に関連して用いられる技術用語は、当業者によって共通して理解される意味を有するものとする。さらに、文脈上異なる解釈を要する場合を除き、単数形用語は複数形を含むものとし、複数形用語は単数形を含むものとする。

20

【0014】

本明細書で言及される全ての特許、公開特許出願及び非特許文献は、本開示が属する技術分野の当業者の水準を示すものである。本出願の任意の部分で参照される全ての特許、公開特許出願及び非特許文献は、参照により、各個々の特許又は文献が参照により組み込まれると具体的且つ個別に示される場合と同じ程度で、その全体が明示的に本明細書に組み込まれる。

【0015】

本明細書で開示される全ての物品及び/又は方法は、本開示を考慮すれば過度の実験を行うことなく作製及び実施することができる。本開示の物品及び方法は、好ましい実施形態の観点から説明されているが、当業者には、本開示の概念、趣旨及び範囲から逸脱することなく、本明細書に記載される物品及び/又は方法、並びに方法の工程、又は一連の工程に変更が加えられ得ることが明らかになるであろう。当業者に明白な全てのこうした同様の代替物及び修正も、本開示の趣旨、範囲及び概念に含まれるものと見なされる。

30

【0016】

本開示に従って用いられる場合、以下の用語は、特に断りのない限り、以下の意味を有するものとして理解される。

【0017】

用語「含む(comprising)」に関連して使用する場合、用語「1つの(a又はan)」の使用は、「1つ(one)」を意味し得るが、「1つ以上(one or more)」、「少なくとも1つ(at least one)」、及び「1又は2つ以上(one or more than one)」の意味とも一致する。用語「又は」の使用は、代替物が相互排他的である場合にのみ、代替物を指すと明示的に示されていない限りは「及び/又は」を意味するものとして使用されるが、本開示は代替物及び「及び/又は」のみを指す定義を支持する。本出願全体を通して、用語「約」は、ある値が、定置装置の誤差の固有の変動、その値を決定するのに用いられる方法、又は研究対象間に存在する変動を含むことを示すために用いられる。例えば、限定するものではないが、用語「約」が使用される場合、指定される値は、プラス又はマイナス12%、又は11%、又

40

50

は10%、又は9%、又は8%、又は7%、又は6%、又は5%、又は4%、又は3%、又は2%、又は1%で変動し得る。用語「少なくとも1つ」の使用は、1、のみならず、1、2、3、4、5、10、15、20、30、40、50、100等が挙げられるがこれらに限定されない1を超える任意の量を含むことが理解されよう。用語「少なくとも1つ」は、それが伴われる用語に応じて、100若しくは1000又はそれ以上まで拡大され得る。加えて、100/1000の量は、より低い下限又はより高い上限が十分な結果を生む場合もあるため、限定的と見なされるべきではない。さらに、用語「X、Y、及びZのうちの少なくとも1つ」の使用は、X単独、Y単独、及びZ単独、並びにX、Y、及びZの任意の組み合わせを含むと理解されるであろう。

【0018】

本明細書で使用するとき、「含む (comprising)」（並びに「含む (comprise)」及び「含む (comprises)」等「含む (comprising)」の任意の形態)、「有する (having)」（並びに「有する (have)」及び「有する (has)」等「有する (having)」の任意の形態)、「含む (including)」（並びに「含む (includes)」及び「含む (include)」等「含む (including)」の任意の形態)、「又は」含有する (containing)」（並びに「含有する (contains)」、「含有する (contain)」等「含有する (containing)」の任意の形態) という語は、包含的又はオープンエンドであり、追加の列挙されていない要素又は方法工程を除外しない。本明細書で使用するとき、用語「又はこれらの組み合わせ」及び「及び/又はこれらの組み合わせ」は、用語に先行して列挙される項目の全ての順列及び組み合わせを指す。例えば、「A、B、C又はこれらの組み合わせ」は、以下の：A、B、C、AB、AC、BC又はABC、及び、特定の内容において順番が重要である場合は、また、BA、CA、CB、CBA、BCA、ACB、BAC又はCABのうちの少なくとも1つを含むことが意図される。この例を続けると、1つ以上の項目又は用語の繰り返しを含む組み合わせ、例えば、BB、AAA、AAB、BBC、AAAABCC、CBBAAA、CABABB等が明示的に含まれる。当業者であれば、文脈から明らかでない限り、典型的には、いかなる組み合わせにおいても項目又は用語の数に制限がないことが理解されよう。

【0019】

本明細書で使用するとき、用語「実質的に」は、続いて説明される状況が完全に起こること、又は、続いて説明される状況が、大きな範囲若しくは程度で起こることを意味する。

【0020】

以下の詳細な説明を目的として、任意の操作実施例 (operating examples)、又はその他の指示がある場合を除き、本明細書及び特許請求の範囲で用いられる例えば成分の量を表す数は、いかなる場合も用語「約」によって修飾されると理解されるべきである。明細書及び添付の特許請求の範囲に記載された数値パラメータは、本発明を実施する中で得られるべき所望の特性に応じて変動し得る近似値である。

【0021】

「化学線」という用語は、1つ以上の化学種又は生物種に吸収されると光化学反応又は光生物学反応を生じさせることができる電磁放射を指す。

【0022】

用語「脂環式」は、芳香族ではない環状基を指す。この基は飽和であっても又は不飽和であってもよいが、芳香族性を示さない。

【0023】

用語「アルキル」は、1~50個の炭素から成る飽和直鎖又は分岐鎖炭化水素基を指す。これは、置換及び非置換の炭化水素基の両方をさらに含む。この用語はさらに、ヘテロアルキル基を含むことが意図されている。

【0024】

用語「芳香族化合物」は、 $4n+2$ の非局在化電子を有する少なくとも1つの不飽

10

20

30

40

50

和環状基を含む有機化合物を指す。この用語は、炭素及び水素原子のみを有する芳香族化合物、並びに環状基内の炭素原子の1つ以上が窒素、酸素、硫黄などといった別の原子によって置換されているヘテロ芳香族化合物の両方を包含することが意図されている。

【0025】

用語「アリール」又は「アリール基」は、芳香族化合物から1つ以上の水素（「H」）又は重水素（「D」）を除去することによって形成される部分を指す。アリール基は、単数の環（単環式）であってもよく、又は一緒に縮合若しくは共有結合した複数の環（二環式又はそれ以上）を有してもよい。「炭素環アリール」は、芳香族環中に炭素原子のみを有する。「ヘテロアリール」は、少なくとも1つの芳香族環中に1個以上のヘテロ原子を有する。

10

【0026】

用語「アルコキシ」は、式中のRがアルキルである基 - ORを指す。

【0027】

用語「アリールオキシ」は、式中のRがアリールである基 - ORを指す。

【0028】

特に明記しない限り、全ての基は、置換又は非置換であり得る。アルキル又はアリール等の、しかしそれらに限定されない、任意選択的に置換された基は、同じ又は異なるものであり得る1つ以上の置換基で置換され得る。好適な置換基としては、アルキル、アリール、ニトロ、シアノ、 $-N(R')(R'')$ 、ハロ、ヒドロキシ、カルボキシ、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、ヘテロアリールオキシ、アルコキシカルボニル、パーフルオロアルキル、パーフルオロアルコキシ、アリールアルキル、シリル、シロキシ、シロキサン、チオアルコキシ、 $-S(O)_2-$ 、 $-C(=O)-N(R')(R'')$ 、 $(R')(R'')N$ -アルキル、 $(R')(R'')N$ -アルコキシアルキル、 $(R')(R'')N$ -アルキルアリールオキシアルキル、 $-S(O)_s$ -アリール（式中、 $s = 0 \sim 2$ である）又は $-S(O)_s$ -ヘテロアリール（式中、 $s = 0 \sim 2$ である）が挙げられる。各 R' 及び R'' は、独立して、任意選択的に置換されたアルキル、シクロアルキル又はアリール基である。 R' 及び R'' は、それらが結合している窒素原子と一緒に、特定の実施形態では環系を形成することができる。置換基はまた、架橋基であってもよい。

20

【0029】

用語「カルバメート」は、イソシアネート基 $RNCO$ とアルコール $R'OH$ 又は他の活性水素との反応生成物であるウレタンすなわち $(-RNCOOR'-)$ 基を指す。

30

【0030】

用語「コーティング」は、通常は「基材」と称される対象の表面に塗布される被膜を指す。コーティングは、所与の状況に適切な最終用途に応じて、様々な厚さ及びその他の特性を有し得る。いくつかの非限定的な実施形態では、コーティング/基材の組み合わせが単一のユニットとして用いられ、いくつかの実施形態では、独立した使用のためにコーティングが基材から除去される。いくつかの非限定的な実施形態では、こうして除去されたコーティングは、フィルム、薄膜、光学薄膜等と称される。コーティングは、 $380 \sim 700 \text{ nm}$ の波長範囲にわたって少なくとも80%、及び好ましくは少なくとも85%の平均光線透過率を示す場合は、光学的に透明であると見なされる。

40

【0031】

用語「ハードコート」は、当業者であれば習熟している任意の数の試験によって決定される特定の硬度特性を示すコーティングを指す。いくつかの非限定的な実施形態では、「鉛筆硬度」は、かかる尺度の1つである。特定のコーティングの測定硬度は、そのコーティングが利用され得る分野の当業者には一般に知られている特定の用途のために、程度の差はあるが適切にさせることができる。本明細書で使用される用語「コーティングされたハードコート物品」は、通常「基材」と呼ばれる物体の1つ以上の表面に設けられるハードコート層を指す。具体的に言及されてはいないものの、アンチグレア層や反射防止層などの追加の層が、コーティングされたハードコート物品の一部である可能性があり、ハ

50

ードコート上又はハードコートと基材との間に位置する可能性がある。

【0032】

用語「共溶媒」は、難溶性化合物の溶解度を増加させることを意図した、一次溶媒に添加される物質を指す。アルコール類は、当業者に公知である多数の用途において疎水性分子を溶解させるための共溶媒として使用され得る。いくつかの非限定的な実施形態では、共溶媒は、それらが組成物、混合物又は配合剤の溶媒成分の0.05重量%～30重量%を含むような量で溶媒に添加される。

【0033】

用語「架橋剤」又は「架橋試薬」は、分子又はポリマー上の特定の官能基に化学結合することが可能な2つ以上の反応性末端を含有する分子を指す。架橋分子又はポリマーは、1つ以上の共有結合によって化学的に一体に接合される。

10

【0034】

用語「硬化する(curing)」は、その間に化学反応又は物理作用が起こり、より固い、頑丈な、又はより安定した結合又は物質をもたらすプロセスを指す。高分子化学では「硬化する」は、特に、ポリマー鎖の架橋を介したポリマーの強化又は固化を指す。硬化プロセスは、電子ビーム、熱及び/又は化学的添加剤によってもたらされ得る。

【0035】

芳香族種又は脂環式環に適用される場合の用語「縮合(した)」は、単一の原子、2個の隣接原子又は3個以上の原子を共有し得る2つ以上の接合環を含有する芳香族種又は脂環式種を指す。

20

【0036】

用語「ガラス転移温度(又は T_g)」は、非晶質ポリマー又は半結晶ポリマーの非晶質領域内で不可逆性変化が発生して、材料が硬質、ガラス質又は脆性の状態から可撓性又は弾性の状態へと突然変化する温度を指す。微視的には、ガラス転移は、正常なコイル状の静止ポリマー鎖が自由に回転するようになり、相互に通過できる場合に発生する。 T_g は、示差走査熱量測定法(DSC)、熱機械分析法(TMA)、若しくは動的機械分析法(DMA)、又は他の方法を用いて測定され得る。用語「計算されたガラス転移温度(又は計算された T_g)」は、重量パーセント w_1 及び w_2 のモノマー1及び2を含むポリマー組成物について、下記Flory-Fox式：

【数1】

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$

30

から得られた T_g を指す。

【0037】

用語「マトリックス」は、例えば電子装置を形成する際に、その上に1つ以上の層が配置される土台を指す。非限定的な例としては、ガラス、ケイ素及びその他が挙げられる。

40

【0038】

用語「(メタ)アクリレート」は、アクリレート、メタクリレート、及びこれらの混合物のいずれかを指す。

【0039】

用語「モノマー」は、重合中に同じか又は異なる種類の1種以上のモノマーと化学結合してポリマーを形成する分子を指す。

【0040】

本明細書において使用される、マルチエチレン性不飽和(メタ)アクリレート組成物中の「エチレン性不飽和基の数」という用語は、モノマー又はオリゴマーの供給業者の製

50

品文献による、そのモノマー中の(メタ)アクリレート基の数を指す。そのような数が得られない場合には、NMR分光法などの任意の一般的な分光分析技術によって決定される(メタ)アクリレート基の数を指す。

【0041】

用語「非極性」は、共有結合した原子間での電子の分布が均等であり、従って原子間に正味電荷が存在しない分子、溶媒、又は他の種を指す。いくつかの実施形態では、非極性分子、溶媒又は他の種は、構成原子が同じか又は同様の電気陰性度を有する場合に形成される。

【0042】

用語「オリゴマー」は、3~200、いくつかの非限定的な実施形態では少なくとも5、いくつかの非限定的な実施形態では少なくとも7、いくつかの非限定的な実施形態では175以下、いくつかの非限定的な実施形態では150以下の重合モノマー単位を有する分子を指す。

10

【0043】

用語「極性」は、共有結合した原子間の電子の分布が均等ではない、分子、溶媒、又は他の種を指す。従って、こうした種は、顕著に異なる電気陰性度によって特性決定される原子間の結合から生じ得る大きな双極子モーメントを示す。

【0044】

用語「ポリマー」は、共有化学結合によって接続された1つ以上のタイプのモノマー残基(繰り返し単位)を含む大分子を指す。この定義によれば、ポリマーは、モノマー単位の数がより一般的にはオリゴマーと呼ばれ得る非常に少ない数から非常に多い数までの範囲であり得る化合物を包含する。ポリマーの非限定的な例としては、ホモポリマー並びにコポリマー、ターポリマー、テトラポリマー及びより高次の類似体等の非ホモポリマーが挙げられる。

20

【0045】

用語「プロトン性」は、酸性水素原子を含有し、そのため水素供与体として作用することのできる溶媒の一部類を指す。一般的なプロトン性溶媒としては、ギ酸、n-ブタノール、イソプロパノール、エタノール、メタノール、酢酸、水、プロピレングリコールメチルエーテル(PGME)及びその他が挙げられる。プロトン性溶媒は、単独で用いられてよい、又は様々な組み合わせで用いられてもよい。

30

【0046】

用語「一塩基性」は、単一酸性水素を含有する1クラスのプロトン性溶媒を指す。

【0047】

用語「反応したイソシアネート(カルバメート)含有量」は、ウレタンを形成した任意のカルバメート(-NCOO-)基を意味し、ウレタン中のNCO部位と1個の余剰酸素の重量を含むが、ポリマージアール又はその成分などカルバメートの対応するヒドロカルビル又は活性水素置換基を含まない。

【0048】

用語「満足できる」は、材料の特性又は特徴に関する場合、特性又は特徴が使用中の材料に対する全ての要件/要求を満たすことを意味することを意図する。

40

【0049】

本明細書で使用される「固体」という用語は、その物理的状态に関わらず、使用条件で揮発しない水及びアンモニア以外の任意の物質を指し、全てのオリゴマー、モノマー、及び不揮発性添加剤を含む。「固体」には、水と揮発性溶媒は含まれない。従って、使用中の条件下で揮発しない液体反応物は「固体」とは見なされない。

【0050】

用語「溶解性」は、所与の温度において溶媒に溶解することのできる溶質の最大量を指す。いくつかの実施形態では、溶解性は、任意の数の定性的又は定量的方法によって測定又は評価され得る。

【0051】

50

用語「基材」は、剛性を有するか、熱成形可能であるか、可撓性を有することができるベース材料を指し、1つ以上の材料の1つ以上の層を含んでいてもよく、これらとしては、限定するものではないが、ガラス、ポリマー、金属、若しくはセラミック系材料、又はこれらの組み合わせを挙げることができる。基材は、電子構成部品、回路又は導電性部材を含んでいても又は含んでいなくてもよい。

【0052】

本明細書で使用する時、用語「フレキシブル基材」は、破壊、永久変形、ヘイズ形成、折り目形成、破損、亀裂形成などを伴わずに 2 mm の半径の周囲で多数回にわたって屈曲若しくは成形することのできる基材を指す。フレキシブル基材についての1つの適切な試験は、基材が 1 Hz の周波数で半径 2 mm の周囲で 100,000 回以上の曲げサイクルに耐えられるかどうかである。例示的なフレキシブル基材としては、ポリイミド基材、ポリエチレン-テレフタレート基材、ポリエチレンナフタレート基材、ポリカーボネート基材、ポリ(メチルメタクリレート)基材、ポリエチレン基材、ポリプロピレン基材、環状オレフィンコポリマー基材、ポリスルホン基材、ポリアミド基材、及びそれらの組み合わせが挙げられるが、それらに限定されない。基材の厚さは特に限定されない。

10

【0053】

本明細書で使用する時、用語「揮発性物質」は、温度及び圧力の考慮された標準条件下で容易に蒸発され得る液体であることが多い物質を指す。

【0054】

本明細書で使用する時、用語「熱酸発生剤」は、加熱されると 2.0 以下の pK_a を有する 1 種又は複数種の強酸を生成できる 1 種又は複数種の化合物を指す。非限定的な一実施形態では、熱酸発生剤は塩を含み、ここで揮発性塩基(例えばピリジン)は超酸(例えばスルホン酸塩)を中和し、混合物が塩の分解熱及び緩衝性塩基(*buffering base*)の沸点を上回って加熱されると、緩衝剤が除去されて強酸が産生される。別の非限定的な実施形態では、熱酸発生剤は、加熱すると化学変化して強酸を生成する熱不安定な緩衝剤を含む。電子機器及びディスプレイ用途における熱酸発生剤の使用は、例えば、(特許文献3)に記載されている。様々な熱酸発生剤が市販されている。

20

【0055】

置換基結合が以下に示す1つ以上の環を通過する構造：

【化1】



30

においては、置換基 R は、1つ以上の環上の任意の利用可能な位置で結合し得ることが意味される。

【0056】

語句「～に隣接した」は、デバイス中の層に言及するために用いられるとき、1つの層が別の層の直接隣りにあることを必ずしも意味しない。他方で、語句「隣接する R 基」は、化学式中で互いに隣りにある R 基(即ち、結合によって連結された原子上にある R 基)に言及するために用いられる。典型的な隣接する R 基を以下に示す：

40

【化2】



【0057】

本明細書で用いる全てのパーセンテージ、比率及び割合は、特に指定のない限り、重

50

量に基づく。全作業は、他に特に明記しない限り、室温（20～25）で実施される。

【0058】

本明細書の全体にわたって用いるところでは、以下の略語は、文脈が別の意味を明確に示さない限り、以下の意味を有するものとする： = 摂氏度、g = グラム、nm = ナノメートル、 μm = ミクロン = マイクロメートル、mm = ミリメートル、sec. = 秒、及びmin. = 分。特に明記しない限り、全ての量は、重量パーセント（「重量%」）であり、全ての比は、モル比である。全ての数値範囲は、そのような数値範囲が合計100%になるように制約されることが明らかである場合を除いて、包含的であり、且つ任意の順で組み合わせ可能である。特に明記しない限り、全てのポリマー及びオリゴマー分子量は、重量平均分子量（「Mw」）であり、ポリスチレン標準と比較してゲル浸透クロマトグラフィーを用いて測定される。

10

【0059】

第1、第2、第3等の用語は、様々な要素、成分、領域、層及び/又は区域を記述するために本明細書において使用され得るが、これらの要素、成分、領域、層及び/又は区域は、これらの用語によって限定されるべきでないことも理解されるであろう。これらの用語は、1つの要素、成分、領域、層又は区域を別の要素、成分、領域、層又は区域から区別するために用いられるにすぎない。従って、第1の要素、成分、領域、層又は区域は、本発明の教示から逸脱することなく、第2の要素、成分、領域、層又は区域と称され得る。同様に、用語「トップ」及び「ボトム」は、互いに対するものであるにすぎない。要素、成分、層等が逆にされる場合、逆にされる前に「ボトム」であったものは、逆にされた後に「トップ」であろうこと及び逆も同様であることが十分に理解されるであろう。要素が別の要素の「上にある」又は「上に配置されている」と言われる場合、それは、他の要素上に直接にあり得るか、又は介在要素がそれらの間に存在し得る。対照的に、要素が別の要素「上に直接にある」又は「上に直接配置されている」と言われる場合、介在要素は、存在しない。

20

【0060】

本発明は、(a) 1種以上の多官能性(メタ)アクリレートモノマー；(b) 1種以上のSi含有(メタ)アクリレートモノマー；(c) 1種以上のUVラジカル開始剤；(d) 表面硬化を改善するための1種以上のモノマー；(e) ナノ粒子；及び(f) 1種以上の有機溶媒；を含有する、光学ディスプレイ用のハードコートにおいて使用するための化学線硬化性(メタ)アクリル組成物を提供する。

30

【0061】

本発明はさらに、(a) 1種以上の多官能性(メタ)アクリレートモノマー；(b) イソシアヌレート基を含む1種以上の(メタ)アクリレートモノマー；(c) 6～24個の(メタ)アクリレート基を有する1種以上の脂肪族ウレタン(メタ)アクリレート官能性オリゴマー；(d) 1種以上のSi含有(メタ)アクリレートモノマー；(e) 1種以上のUVラジカル開始剤；(f) 表面硬化を改善するための1種以上のモノマー；(g) ナノ粒子；及び(h) 1種以上の有機溶媒；を含有する、光学ディスプレイ用のハードコートにおいて使用するための化学線硬化性(メタ)アクリル組成物を提供する。

【0062】

いくつかの非限定的な実施形態では、化学線硬化性(メタ)アクリレート組成物は、1種以上の多官能性(メタ)アクリレート反応性モノマーを含み；いくつかの非限定的な実施形態では2種以上の多官能性(メタ)アクリレート反応性モノマー；いくつかの非限定的な実施形態では3種以上の多官能性(メタ)アクリレート反応性モノマー；いくつかの非限定的な実施形態では4種以上の多官能性(メタ)アクリレート反応性モノマーを含む。

40

【0063】

いくつかの非限定的な実施形態では、1種以上の多官能性(メタ)アクリレートモノマーは、芳香族多官能性(メタ)アクリレートモノマー、脂肪族多官能性(メタ)アクリレートモノマー、及びこれらの組み合わせからなる群から選択され；いくつかの非限定的

50

な実施形態では、1種以上の多官能性(メタ)アクリレートモノマーは、芳香族多官能性(メタ)アクリレートモノマーであり；いくつかの非限定的な実施形態では、1種以上の多官能性(メタ)アクリレートモノマーは、脂肪族多官能性(メタ)アクリレートモノマーである。いくつかの非限定的な実施形態では、1種以上の多官能性(メタ)アクリレートモノマーは、三官能性(メタ)アクリレートモノマー、四官能性(メタ)アクリレートモノマー、五官能性(メタ)アクリレートモノマー、六官能性(メタ)アクリレートモノマー、及びそれより多い官能性の(メタ)アクリレートモノマーからなる群から選択される。いくつかの非限定的な実施形態では、1種以上の多官能性(メタ)アクリレートモノマーは、脂肪族四官能性(メタ)アクリレートモノマー、脂肪族五官能性(メタ)アクリレートモノマー、脂肪族六官能性(メタ)アクリレートモノマー、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される。いくつかの非限定的な実施形態では、1種以上の多官能性(メタ)アクリレートモノマーは、芳香族四官能性(メタ)アクリレートモノマー、芳香族五官能性(メタ)アクリレートモノマー、芳香族六官能性(メタ)アクリレートモノマー、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される。

10

【0064】

いくつかの非限定的な実施形態では、1種以上の多官能性(メタ)アクリレートモノマーは、主にジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(SartomerのSR399及びSR399LV)、又は超分岐ポリエステルアクリレート(SartomerのCN2301、CN2302、CN2303、CN2304、CN2300)、トリメチロールプロパンリアクリレート、トリメチロールプロパン(EO)₃リアクリレート、トリメチロールプロパン(EO)₆リアクリレート、トリメチロールプロパン(EO)₉リアクリレート、トリメチロールプロパン(EO)₁₅リアクリレート、グリセリン(PO)₃リアクリレート、ペンタエリスリトールリアクリレート、トリメチロールプロパン(PO)₃リアクリレート、ペンタエリスリトール(EO)_nテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールリアクリレート、三官能ポリエステルアクリレート、四官能ポリエステルアクリレート、六官能ポリエステルアクリレート、ジペンタエリスリトール(EO)_nヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトール(EO)_nペンタアクリレート、ジペンタエリスリトール(PO)_nヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトール(PO)_nペンタアクリレート、及びこれらの組み合わせの混合物からなる群から選択される。EO及びPOは、それぞれエチレンオキシド及びプロピレンオキシドの重合した単位を表す。

20

30

【0065】

本明細書に開示の光学ディスプレイ用ハードコートにおいて使用するための化学線硬化性(メタ)アクリル組成物のいくつかの非限定的な実施形態では、組成物は、モノマー固形分の総重量を基準として1種以上の多官能性(メタ)アクリレートモノマーを1~99重量%；いくつかの非限定的な実施形態では5~95重量%；いくつかの非限定的な実施形態では9~80重量%；いくつかの非限定的な実施形態では9~70重量%；いくつかの非限定的な実施形態では9~60重量%；いくつかの非限定的な実施形態では、10~50重量%；いくつかの非限定的な実施形態では、15~45重量%含む。

40

【0066】

いくつかの非限定的な実施形態では、化学線硬化性(メタ)アクリレート組成物は、イソシアヌレート基を含む1種以上の(メタ)アクリレートモノマーを含み；いくつかの非限定的な実施形態ではイソシアヌレート基を含む2種以上の(メタ)アクリレートモノマー；いくつかの非限定的な実施形態ではイソシアヌレート基を含む3種以上の(メタ)アクリレートモノマー；いくつかの非限定的な実施形態ではイソシアヌレート基を含む4種以上の(メタ)アクリレートモノマーを含む。

【0067】

50

いくつかの非限定的な実施形態では、イソシアヌレート基を含む1種以上の(メタ)アクリレートモノマーは、1, 3, 5-トリス(2-ヒドロキシエチル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオンの誘導体からなる群から選択される。

【0068】

いくつかの非限定的な実施形態では、イソシアヌレート基を含む1種以上の(メタ)アクリレートモノマーは、2-プロペン酸, 1, 1', 1''-[(2, 4, 6-トリオキソ-1, 3, 5-トリアジン-1, 3, 5(2H, 4H, 6H)-トリイル)トリ-2, 1-エタンジイル]エステル(Photomer(登録商標)4356); 2-プロペン酸, 1, 1'-[[ジヒドロ-5-(2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 6-トリオキソ-1, 3, 5-トリアジン-1, 3(2H, 4H)-ジイル]ジ-2, 1-エタンジイル]エステル; 2-プロペン酸, 2-メチル-, 1, 1', 1''-[(2, 4, 6-トリオキソ-1, 3, 5-トリアジン-1, 3, 5(2H, 4H, 6H)-トリイル)トリ-2, 1-エタンジイル]エステル; ヘキサン酸, 6-[(1-オキソ-2-プロペン-1-イル)オキシ]-, 2-[テトラヒドロ-2, 4, 6-トリオキソ-3, 5-ビス[2-[(1-オキソ-2-プロペン-1-イル)オキシ]エチル]-1, 3, 5-トリアジン-1(2H)-イル]エチルエステル; ヘキサン酸, 6-[(1-オキソ-2-プロペン-1-イル)オキシ]-, 1, 1', 1''-[(2, 4, 6-トリオキソ-1, 3, 5-トリアジン-1, 3, 5(2H, 4H, 6H)-トリイル)トリ-2, 1-エタンジイル]エステル; 2-プロペン酸, 2-メチル-, 1, 1', 1''-[(2, 4, 6-トリオキソ-1, 3, 5-トリアジン-1, 3, 5(2H, 4H, 6H)-トリイル)トリス[6, 1-ヘキサンジイルイミノ-カルボニルオキシ[2-[[(1-オキソ-2-プロペン-1-イル)オキシ]メチル]-2, 1-エタンジイル]]]エステル; ポリ(オキシ-1, 2-エタンジイル), , , - [(2, 4, 6-トリオキソ-1, 3, 5-トリアジン-1, 3, 5(2H, 4H, 6H)-トリイル)トリス(6, 1-ヘキサンジイリミノカルボニル)]トリス[- [(2-メチル-1-オキソ-2-プロペン-1-イル)オキシ]-; 2-プロペン酸, 2-[テトラヒドロ-3, 5-ビス(2-オキシラニルメチル)-2, 4, 6-トリオキソ-1, 3, 5-トリアジン-1(2H)-イル]エチルエステル; 2-プロペン酸, 2-メチル-, 2-[テトラヒドロ-3, 5-ビス(2-オキシラニルメチル)-2, 4, 6-トリオキソ-1, 3, 5-トリアジン-1(2H)-イル]エチルエステル; 2-プロペン酸, 及び2-メチル-, 1, 1'-[[ジヒドロ-5-(2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 6-トリオキソ-1, 3, 5-トリアジン-1, 3(2H, 4H)-ジイル]ジ-2, 1-エタンジイル]エステルからなる群から選択される。

【0069】

本明細書に開示の光学ディスプレイ用ハードコートにおいて使用するための化学線硬化性(メタ)アクリル組成物のいくつかの非限定的な実施形態では、組成物は、モノマー固形分の総重量を基準として、1種以上のイソシアヌレート基含有(メタ)アクリレートモノマーを1~50重量%; いくつかの非限定的な実施形態では2~40重量%; いくつかの非限定的な実施形態では3~30重量%; いくつかの非限定的な実施形態では10~30重量%; いくつかの非限定的な実施形態では15~25重量%含む。

【0070】

本明細書に開示の組成物の1種以上の多官能性(メタ)アクリレートモノマー及び1種以上のイソシアヌレート含有(メタ)アクリレートモノマーの分子量及び量は、本開示に従って行われるコーティングの製造方法、及びグラビアコーティングやスロットダイコーティングなどの大規模コーティング作業のために一般的に行われる方法の条件において組成物の粘度が作業性を維持するように制限されることに留意すべきである。

【0071】

いくつかの非限定的な実施形態では、化学線硬化性(メタ)アクリレート組成物は、6~24個の(メタ)アクリレート基を有する1種以上の脂肪族ウレタン(メタ)アクリレート官能性オリゴマーを含み: いくつかの非限定的な実施形態では、6~24個の(メ

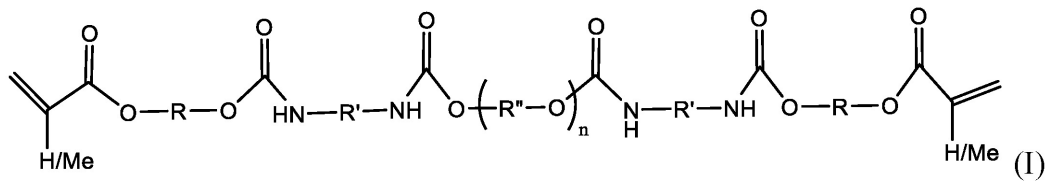
タ) アクリレート基を有する 2 種以上の脂肪族ウレタン(メタ)アクリレート官能性オリゴマー; いくつかの非限定的な実施形態では 6 ~ 24 個の(メタ)アクリレート基を有する 3 種以上の脂肪族ウレタン(メタ)アクリレート官能性オリゴマー; いくつかの非限定的な実施形態では 6 ~ 24 個の(メタ)アクリレート基を有する 4 種以上の脂肪族ウレタン(メタ)アクリレート官能性オリゴマーを含む。

【0072】

様々なウレタン(メタ)アクリレート官能性オリゴマーを、本明細書に開示の組成物において使用することができる。いくつかの非限定的な実施形態では、そのようなオリゴマーは、以下の式 I の化合物の脂肪族バージョンとすることができ、式中、(メタ)アクリレート基は末端に位置することで合計 6 ~ 24 個の(メタ)アクリレートを与え、R、R'、及び R'' は、直鎖又は分岐のジオール、トリオール、ポリオールから独立して選択され、オリゴマー内のそれらの配列を特別に考慮することなく同じであっても異なってもよい:

10

【化3】



20

【0073】

いくつかの非限定的な実施形態では、脂肪族ウレタン(メタ)アクリレート官能性オリゴマーは、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン(H12MDI)などの脂肪族ジイソシアネート、又は脂肪族トリイソシアネート(三量体イソシアヌレートなど)、又は二量体ウレトジオン構造、アロファネート構造、ビウレット構造、6-(イミノ)-1,3,5-オキサジアジナン-2,4-ジオン構造から構成される脂環式イソシアネートのうちの1種以上と、直鎖又は分岐のジオール、トリオール、ポリオール、チオール、又は一級若しくは二級アミンとの反応生成物であるウレタンを含む。さらに、いくつかの非限定的な実施形態では、脂肪族ウレタン(メタ)アクリレート官能性オリゴマーは、一部又は全部のイソシアネート基とヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとの反応生成物を含む。

30

【0074】

いくつかの非限定的な実施形態では、本発明による脂肪族ウレタン(メタ)アクリレート官能性オリゴマーは、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート中に残留イソシアネート又は未反応ヒドロキシアルキル基を含まない。

【0075】

いくつかの非限定的な実施形態では、本発明による脂肪族ウレタン(メタ)アクリレート官能性オリゴマーは、1,3-ビス(6-イソシアナトヘキシル)-5-(5-イソシアナトペンチル)-1,3,5-トリアジナン-2,4,6-トリオンから誘導される。

40

【0076】

本明細書に開示の化学線硬化性(メタ)アクリル組成物のいくつかの非限定的な実施形態では、6 ~ 24 個の(メタ)アクリレート基を有する 1 種以上の脂肪族ウレタン(メタ)アクリレート官能性オリゴマーは、500 ~ 10000; いくつかの非限定的な実施形態では 750 ~ 7500; いくつかの非限定的な実施形態では 1000 ~ 5000 の分子量を有する。

【0077】

いくつかの非限定的な実施形態では、6 ~ 24 個の(メタ)アクリレート基を有する

50

1種以上の脂肪族ウレタン(メタ)アクリレート官能性オリゴマーは、Ebecryl 1290、1291、5129、8301-R、8602、8702、220(Allnex)、Miramer PU622、MU9800、SC2152、U360、PU5000NT、PU610NT、PU620NT、PU662NT、PU6140NT(Miwon)、UV-1700B、UV-6300B、UV-7600B、UV-7605B、UV-7610B、UV-7630B、UV-7640B、UV-7650B(Nippon Gohsei)、Kayarad DPCA-20、Kayarad DPCA-30、Kayarad DPCA-60、Kayarad DPCA-120(Nippon Kayaku)からなる群から選択される。

【0078】

本明細書に開示の化学線硬化性(メタ)アクリル組成物のいくつかの非限定的な実施形態では、組成物は、モノマー固形分の総重量を基準として5~50重量%;いくつかの非限定的な実施形態では5~45重量%、いくつかの非限定的な実施形態では10~45重量%;いくつかの非限定的な実施形態では、15~45重量%の、6~24個の(メタ)アクリレート基を有する1種以上の脂肪族ウレタン(メタ)アクリレート官能性オリゴマーを含む。

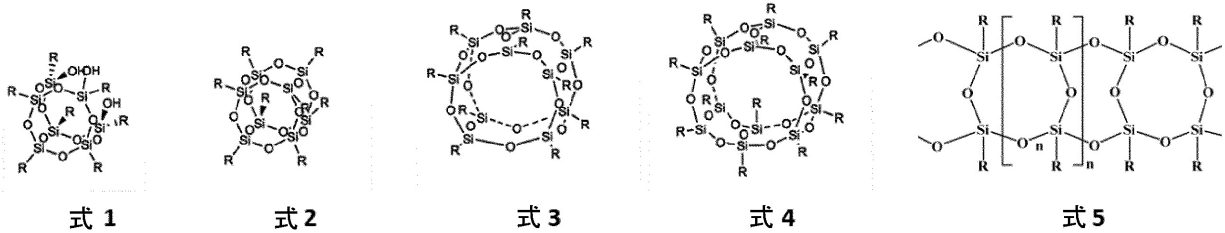
【0079】

いくつかの非限定的な実施形態では、化学線硬化性(メタ)アクリレート組成物は、1種以上のSi含有(メタ)アクリレートモノマー;いくつかの非限定的な実施形態では2種以上のSi含有(メタ)アクリレートモノマー;いくつかの非限定的な実施形態では3種以上のSi含有(メタ)アクリレートモノマー;いくつかの非限定的な実施形態では4種以上のSi含有(メタ)アクリレートモノマーを含む。

【0080】

いくつかの実施形態では、1種以上のSi含有(メタ)アクリレートモノマーは、次の理想化された式1、式2、式3、式4、及び式5のうちの一つ以上を有する多面体オリゴマーシルセスキオキサンからなる群から選択される:

【化4】



(式中、Rは、各存在において同じであるか又は異なり、水素、重水素、ハロゲン、シアノ、置換若しくは無置換のパーフルオロ(C₁~C₃₀)アルキル、部分的にフッ素化若しくは全フッ素化されたポリエーテル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、若しくは類似のヘテロ環から誘導されたポリエーテル、置換若しくは無置換の(C₁~C₃₀)アルキル、置換若しくは無置換の重水素化された(1~C₃₀)アルキル、置換若しくは無置換のC₂~C₃₀)アルケニル、置換若しくは無置換の重水素化された(C₂~C₃₀)アルケニル、置換若しくは無置換の(C₂~C₃₀)アルキニル、置換若しくは無置換の重水素化された(C₂~C₃₀)アルキニル、置換若しくは無置換の(C₃~C₃₀)シクロアルキル、置換若しくは無置換の重水素化された(C₃~C₃₀)シクロアルキル、置換若しくは無置換の(C₆~C₆₀)アリール、置換若しくは無置換の重水素化された(C₆~C₆₀)アリール、置換若しくは無置換のトリ(C₁~C₃₀)アルキルシリル、置換若しくは無置換の重水素化されたトリ(C₁~C₃₀)アルキルシリル、置換若しくは無置換のトリ(C₆~C₃₀)アリールシリル、置換若しくは無置換の重水素化されたトリ(C₆~C₃₀)アリールシリル、置換若しくは無置換のジ(C₁~C₃₀)アルキル(C₆~C₃₀)アリールシリル、置換若しくは無置換

10

20

30

40

50

の重水素化されたジ ($C_1 \sim C_{30}$) アルキル ($C_6 \sim C_{30}$) アリールシリル、置換若しくは無置換の ($C_1 \sim C_{30}$) アルキルジ ($C_6 \sim C_{30}$) アリールシリル、置換若しくは無置換の重水素化された ($C_1 \sim C_{30}$) アルキルジ ($C_6 \sim C_{30}$) アリールシリル、置換若しくは無置換のモノ - 若しくはジ - ($C_6 \sim C_{30}$) アリールアミノ、又は置換若しくは無置換の重水素化されたモノ - 若しくはジ - ($C_6 \sim C_{30}$) アリールアミノからなる群から選択され；或いは、隣接する置換基に結合して、重水素を含んでいても含んでいなくてもよい置換若しくは無置換の ($C_3 \sim C_{30}$) の単環式又は多環式の脂肪族環又は芳香族環を形成していてもよく、それらの炭素原子は、N、O、及びSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子で置き換えられていてもよい。

【0081】

10

いくつかの非限定的な実施形態では、Rは、各存在において同じであるか又は異なり、1つ以上の(メタ)アクリレート基と、(無)置換 ($C_6 \sim C_{30}$) アルキル基を含むチオール化合物、アルコール、アミン、シリコーン、ホスフィン、又は炭素中心求核剤と反応した1つ以上の(メタ)アクリレート基とを含む。いくつかの非限定的な実施形態では、 S_i に基づく(メタ)アクリレートモノマー中の ($C_6 \sim C_{30}$) アルキル基を含むチオール化合物と反応した(メタ)アクリレート基の大多数又は平均は、1～nの範囲であり、nは所定の多面体シルセスキオキサン構造中の頂点の最大数を表す。いくつかの非限定的な実施形態では、Rは、化学線で硬化可能な官能基である。いくつかの非限定的な実施形態では、Rは、化学線で硬化性ではない官能基である。いくつかの非限定的な実施形態では、Rは、十分な酸化条件の存在下で部分的又は全体的に容易に分解されて揮発性生成物を生成する官能基である。

20

【0082】

2種以上の S_i 含有(メタ)アクリレートモノマーを用いるいくつかの非限定的な実施形態では、 S_i 含有(メタ)アクリレートモノマーのうちの少なくとも1種はUV硬化可能である。2種以上の S_i 含有(メタ)アクリレートモノマーを含むいくつかの非限定的な実施形態では、 S_i 含有(メタ)アクリレートモノマーのうちの少なくとも1種はUV硬化性ではない。

【0083】

いくつかの非限定的な実施形態では、1種以上の S_i 含有(メタ)アクリレートモノマーは、式2に基づく多面体シルセスキオキサンからなる群から選択され、式中、Rはビニル含有基若しくは(メタ)アクリレート含有基、又は好ましくはチオール化合物、若しくはアルコール、アミン、シリコーン、ホスフィン、若しくは炭素中心求核剤と反応した(メタ)アクリレート含有基である。より好ましくは、多面体シルセスキオキサン中に含まれる(メタ)アクリレート当量の30～70%がモル基準で反応しており、得られる多面体シルセスキオキサンは可能な異性体の統計的混合物である。

30

【0084】

本明細書に開示の化学線硬化性(メタ)アクリル組成物のいくつかの非限定的な実施形態では、組成物は、モノマー固形分の総重量を基準として0.1～50重量%；いくつかの非限定的な実施形態では0.2～40重量%；いくつかの非限定的な実施形態では0.25～20重量%；いくつかの非限定的な実施形態では1～10重量%の1種以上の S_i 含有(メタ)アクリレートモノマーを含む。

40

【0085】

いくつかの非限定的な実施形態では、化学線硬化性(メタ)アクリレート組成物は、1種以上のUVラジカル開始剤を含み；いくつかの非限定的な実施形態では2種以上のUVラジカル開始剤；いくつかの非限定的な実施形態では3種以上のUVラジカル開始剤；いくつかの非限定的な実施形態では4種以上のUVラジカル開始剤を含む。

【0086】

いくつかの非限定的な実施形態では、1種以上のUVラジカル開始剤は、アリールアルキルケトンやアリールアリールケトンなどのケトンからなる群から選択され、アルキル化三級アミンから誘導されるものなどの相乗剤と組み合わせられる。例は、ベンジルケタ

50

ール、ヒドロキシアセトフェノン、アミノアセトフェノン、ホスフィンオキシド、ベンゾフェノン、ギ酸ベンジル (benzyl formate)、チオキサントン、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイルである。

【0087】

いくつかの非限定的な実施形態では、1種以上のUVラジカル開始剤は、ベンゾフェノン、ベンジル(1,2-ジケトン)、(2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-[4-(4-ホルホルニル)フェニル]-1-ブタノン)、2,4,6-トリメチル-ベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン)、オリゴマー状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、ジヒドロ-5-(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-オキソプロピル)-1,1,3-トリメチル-3-(4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-オキソプロピル)フェニル)-1H-インデン、及びビス-ベンゾフェノンからなる群から選択され、或いは好ましくはオリゴマー状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、ジヒドロ-5-(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-オキソプロピル)-1,1,3-トリメチル-3-(4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-オキソプロピル)フェニル)-1H-インデン、及び-[4-ベンゾイルフェノキシ]-アセチル]-[[2-(4-ベンゾイルフェノキシ)-アセチル]オキシ]-ポリ(オキシ-1,4-ブタンジイル)からなる群から選択される。

【0088】

本明細書に開示の化学線硬化性(メタ)アクリル組成物のいくつかの非限定的な実施形態では、組成物は、モノマー固形分の総重量を基準として0.5~40重量%;いくつかの非限定的な実施形態では1~25重量%;いくつかの非限定的な実施形態では2~10重量%;いくつかの非限定的な実施形態では4~8重量%の1種以上のUVラジカル開始剤を含む。

【0089】

いくつかの非限定的な実施形態では、化学線硬化性(メタ)アクリレート組成物は、その表面でのハードコート硬化反応に対する大気酸素の影響を低減することができる1種以上のモノマー又は添加剤を含み、そのため表面硬化の程度が改善される。適切な化合物は、エーテル、ポリエーテル、アミン、チオール、シラン、又は(非特許文献1)に記載されている他の物質などの水素供与体から選択される。適切な化合物には、さらにホスフィン、ホスファイト、及びボランが含まれる。

【0090】

本明細書に開示の化学線硬化性(メタ)アクリル組成物のいくつかの非限定的な実施形態では、組成物は、その表面でのハードコート硬化反応に対する大気酸素の影響を低減することができる1種以上のモノマー又は添加剤を、モノマー固形分の総重量を基準として0.25~25重量%;いくつかの非限定的な実施形態では0.5~15重量%;いくつかの非限定的な実施形態では0.5~10重量%;いくつかの非限定的な実施形態では0.5~5重量%含む。

【0091】

いくつかの非限定的な実施形態では、化学線硬化性(メタ)アクリレート組成物は、表面硬化の程度を改善するための1種以上のチオール含有モノマーを含み;いくつかの実施形態では表面硬化の程度を改善するための2種以上のチオール含有モノマーを含み;いくつかの実施形態では3種以上のチオール含有モノマーを含み;いくつかの実施形態では4種以上のチオール含有モノマーを含む。

【0092】

いくつかの非限定的な実施形態では、1種以上のチオール含有モノマーは、脂肪族又は芳香族チオールからなる群から選択される。いくつかの非限定的な実施形態では、チオール含有モノマーは、3-メルカプトプロパン酸、3-メルカプトブタン酸、2-メルカプト酢酸、又はそれらのそれぞれの異性体由来の2つ以上のチオール官能基を含む。

【 0 0 9 3 】

いくつかの非限定的な実施形態では、1種以上のチオール含有モノマーは、プロパン酸，3-メルカプト-；プロパン酸，3-メルカプト-，1，1'-（1，2-エタンジイル）エステル；プロパン酸，3-メルカプト-，1，1'-[2-エチル-2-[(3-メルカプト-1-オキソプロポキシ)メチル]-1，3-プロパンジイル]エステル；プロパン酸，3-メルカプト，オクタデシルエステル；プロパン酸，3-メルカプト-，1，1'-[2-[[(3-メルカプト-1-オキソプロポキシ)-2，2-ビス[(3-メルカプト-1-オキソプロポキシ)メチル]プロポキシ]-メチル]-2-[(3-メルカプト-1-オキソプロポキシ)メチル]-1，3-プロパンジイル]エステル；プロパン酸，3-メルカプト-，1，1'-[2，2-ビス[(3-メルカプト-1-オキソプロポキシ)メチル]-1，3-プロパンジイル]エステル；プロパン酸，3-メルカプト-，1，1'，1''-[（2，4，6-トリオキソ-1，3，5-トリアジン-1，3，5（2H，4H，6H）-トリイル）トリ-2，1-エタンジイル]エステル；プロパン酸，3-メルカプト-，1，1'-[2-[(3-メルカプト-1-オキソプロポキシ)メチル]-2-メチル-1，3-プロパンジイル]エステル；プロパン酸，3-メルカプト-，1，1'-[オキシビス（2，1-エタンジイルオキシ-2，1-エタンジイル）]エステル；プロパン酸，3-メルカプト-，1，1'-（1，4-ブタンジイル）エステル；ブタン二酸，2-メルカプト-，1，4-ビス（3-メチルブチル）エステル；ペンタン酸，3-メルカプト-；システイン，N-（1-オキソオクチル）-；ブタン酸，3-メルカプト-，1，1'-[2，2-ビス[(3-メルカプト-1-オキソプロポキシ)メチル]-1，3-プロパンジイル]エステル；ブタン二酸，2-メルカプト-，1，4-ビス（2-メルカプトエチル）エステル；ヘキサン酸，3，6-ジメルカプト-；ブタン酸，3-メルカプト-，1，1'-[2-エチル-2-[(3-メルカプト-1-オキソプロポキシ)メチル]-1，3-プロパンジイル]エステル；ペンタン酸，3-メルカプト-，エチルエステル；1，2，3-プロパントリカルボン酸，2-メルカプト，1，2，3-トリメチルエステル；酢酸，2-メルカプト，3-メトキシブチルエステル；酢酸，2-メルカプト-，1，1'-[2-エチル-2-[[（2-メルカプトアセチル）オキシ]メチル]-1，3-プロパンジイル]エステル；ペンタン酸，3-メルカプト-，1，1'-（1，2-エタンジイル）エステル；酢酸，2-メルカプト，2-エチルヘキシルエステル；酢酸，2-メルカプト-，1，1'-（1，2-エタンジイル）エステル；酢酸，2-メルカプト-，1，1'-（1，4-ブタンジイル）エステル；酢酸，2-メルカプト-，1，1'-[2，2-ビス[[（2-メルカプトアセチル）オキシ]メチル]-1，3-プロパンジイル]エステル；酢酸，2-メルカプト，オクチルエステル；酢酸，2-メルカプト-，2-メトキシエチルエステル；酢酸，2-メルカプト-，2-（2-メトキシエトキシ）エチルエステル；酢酸，2-メルカプト-，1，1'，1''-[（1，2，3-プロパントリイル）エステル]；酢酸，2-メルカプト，1，2，6-ヘキサントリオールとのエステル（3：1）；酢酸，2-メルカプト-，1，1'-（2-ヒドロキシ-1，3-プロパンジイル）エステル；酢酸，2-メルカプト-，1，1'-[2-[[（2-メルカプトアセチル）オキシ]メチル]-2-メチル-1，3-プロパンジイル]エステル；酢酸，メルカプト-，2，2-ジメチル-1，3-プロパンジイルエステル（9CI）酢酸，メルカプト-，（1-メチルエチリデン）ジ-4，1-シクロヘキサジイルエステル（9CI）；酢酸，メルカプト-2，2-ジメチル-1-（1-メチルエチル）-1，3-プロパンジイルエステル（9CI）；プロパン酸，2-メルカプト-，1，1'-[（2，4，6-トリオキソ-1，3，5-トリアジン-1，3，5（2H，4H，6H）-トリイル）トリ-2，1-エタンジイル]エステル；並びに（メルカプトプロピル）メチルシロキサンを含むホモポリマー及びコポリマーからなる群から選択される。

【 0 0 9 4 】

本明細書に開示の化学線硬化性（メタ）アクリル組成物のいくつかの非限定的な実施形態では、組成物は、モノマー固形分の総重量を基準として0.25～25重量%；いく

つかの非限定的な実施形態では、0.5～15重量%；いくつかの非限定的な実施形態では0.5～10重量%；いくつかの非限定的な実施形態では0.5～5重量%の1種以上のチオール含有モノマーを含む。

【0095】

いくつかの非限定的な実施形態では、本明細書に開示の化学線硬化性（メタ）アクリレート組成物は、好ましくは0.05～2.5重量%、より好ましくは0.1～1重量%の量で1つ以上のタイプのナノ粒子を含む。

【0096】

1つの非限定的な実施形態では、本明細書に開示した配合剤において有用であるナノ粒子は、一般に市販で入手できる。それらは、様々な平均粒径、表面処理、及び溶媒系又は反応性希釈剤で入手することができる。

10

【0097】

硬化性樹脂組成物の1つの非限定的な実施形態では、ナノ粒子は、シリカ；別の非限定的な実施形態では、酸化ジルコニウム、又は酸化アルミニウム；別の非限定的な実施形態では、シリカと酸化ジルコニウムとの混合物である。1つの非限定的な実施形態では、ナノ粒子は、形状がほぼ球形であるが、非球形の形状、例えばロッド形又は楕円形もまたあり得る。1つの非限定的な実施形態では、ナノ粒子は、その製造方法に基づいて、コロイドではなく溶融又はヒュームドと説明される。1つの非限定的な実施形態では、ナノ粒子の表面は置換基により官能化される。これらの置換基は、樹脂組成物中に含まれる官能基と化学線硬化又は熱硬化の条件下で化学的に反応できる官能基（例えば、エポキシ、アクリレート、アミノ、ビニルエーテル等）を含み得るが、さらにかかる条件下で化学的に不活性である官能基（例えば、アルキル、アリール、ハロゲン等）も含み得る。1つの非限定的な実施形態では、化学的反応性置換基及び化学的不活性置換基の混合物が、所定のナノ粒子の表面上に存在する。

20

【0098】

硬化性樹脂組成物の1つの非限定的な実施形態では、ナノ粒子は、2種以上のタイプのナノ粒子の混合物を含み；また別の非限定的な実施形態では、この2種以上の異なるタイプのナノ粒子は、相互に10%以下；また別の非限定的な実施形態では5%以下；また別の非限定的な実施形態では1%以下しか相違しない直径を有する。こうした組成物中の2種以上のタイプのナノ粒子は、用語「類似の直径を有する」によって言及することができる。1つの非限定的な実施形態では、2種以上のタイプのナノ粒子は、同一官能基を用いて官能化される。1つの非限定的な実施形態では、2種以上のタイプのナノ粒子は、異なる官能基を用いて官能化される。

30

【0099】

1つの非限定的な実施形態では、ナノ粒子サイズが類似した平均粒径であるが粒子の表面上に存在する置換基の量及び化学的性質が異なる、ナノ粒子の混合物を使用することができる。さらに、混合物は、化学線硬化又は熱硬化条件下で化学的に不活性な置換基のみを有するナノ粒子、及び化学線硬化又は熱硬化条件下で化学的に反応する置換基のみを有するナノ粒子、を含むことができる。

【0100】

非限定的な一実施形態では、ナノ粒子は、透過型電子顕微鏡法によって決定される10～500nm、好ましくは10～100nm、より好ましくは20～60nmの平均直径を有し得る。別の非限定的な実施形態では、所定の平均直径の2つ以上のナノ粒子が凝集して凝集体を形成し得る。別の非限定的な実施形態では、これらの凝集体の平均サイズは、透過型電子顕微鏡法によって決定された場合に500nm未満である。別の非限定的な実施形態では、ナノ粒子の凝集体を分解するために超音波処理などの処理を適用することができる。

40

【0101】

ナノ粒子の混合物が本硬化性樹脂組成物において使用され得ることは理解されるであろう。ナノ粒子の混合物の1つの例は、シリカ及び酸化ジルコニウムナノ粒子の混合物等

50

の2種以上のナノ粒子の混合物である。ナノ粒子のこうした混合物は、20 nmのシリカ及び20 nmの酸化ジルコニウムの混合物等の同一又は類似の平均粒径を有する2種以上のナノ粒子の混合物又は10 nmのシリカ及び50 nmの酸化ジルコニウムの混合物等の異なる平均粒径を有する2種以上のナノ粒子の混合物であり得る。ナノ粒子の混合物のまた別の例は、2種以上の同一のナノ粒子の混合物であるが、10 nmの平均粒径を有する第1シリカナノ粒子と50 nmの平均粒径を有する第2シリカナノ粒子との混合物等の異なる平均粒径を有する混合物である。

【0102】

非限定的な一実施形態では、ナノ粒子は、分散剤若しくは界面活性剤、又は樹脂組成物中の粒子の分散を改善する他の薬剤で処理されていてもよい。好ましい分散剤は、ホスフェート、ホスホネート、ホスフィネート、及びホスファイト、これらそれぞれの塩、酸、及び有機エステルなどのリン含有分子に基づくものである。

10

【0103】

ナノ粒子の上記の実施形態のいずれも、それらが相互に排他的ではない限り、1つ以上の他の実施形態と組み合わせることができる。例えば、ナノ粒子がシリカである実施形態は、ナノ粒子が官能化されている実施形態と組み合わせることができる。当業者であれば、どの実施形態が相互に排他的であるかを理解し、その結果、本出願によって想定される実施形態の組み合わせを容易に決定できるであろう。

【0104】

いくつかの非限定的な実施形態では、化学線硬化性(メタ)アクリレート組成物は、1種以上の有機溶媒；いくつかの実施形態では2種以上の有機溶媒；いくつかの実施形態では3種以上の有機溶媒；いくつかの実施形態では4種以上の有機溶媒を含む。

20

【0105】

いくつかの非限定的な実施形態では、1種以上の有機溶媒は、ケトン、エーテル、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、芳香族アルコール、アルカノール、ラクトン、アミド、エステル、フェノールエーテル、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される。溶媒は、1つの鎖に複数の官能基の組み合わせ、例えばエーテル官能基とヒドロキシル官能基とを含むベンゼン環、又は追加のアルコール基も含む脂肪族エーテルを含み得る。

【0106】

いくつかの非限定的な実施形態では、1種以上の有機溶媒は、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、メチルイソブチルケトン、2-ペンタノン、2-ヒドロキシイソ酪酸メチルエステル(「HBM」)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(「PGME」)、乳酸エチル、メチルシクロペンタノール、 γ -ブチロラクトン、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、3-エトキシプロピオン酸エチル(「EEP」)、1,2-ジメトキシベンゼン、プロピオン酸ベンジル、安息香酸n-ブチル、及びその他の溶媒からなる群から選択される。

30

【0107】

本明細書に開示の化学線硬化性(メタ)アクリル組成物のいくつかの非限定的な実施形態では、組成物は、組成物の総重量を基準として1~99重量%；いくつかの非限定的な実施形態では5~95重量%；いくつかの非限定的な実施形態では10~90重量%；いくつかの非限定的な実施形態では25~75重量%の1種以上の有機溶媒を含む。

40

【0108】

本明細書に開示の化学線硬化性(メタ)アクリル組成物のいくつかの非限定的な実施形態では、組成物は、一次溶媒(すなわち配合溶媒のブレンドにおいて51~100重量%を占める)と二次溶媒(すなわち配合溶媒のブレンドにおいて0~49重量%を占める)とを含む。好ましい一次溶媒は、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート(PGMEA)、2-ヒドロキシイソ酪酸メチルエステル(HBM)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、乳酸エチル、メチルイソブチルケトン、2-ペンタノン、シクロペンタノールである。好ましい二次溶媒は、 γ -ブチロラクトン、3-エトキ

50

シプロピオン酸エチル（E E P）、1, 2 - ジメトキシベンゼン、プロピオン酸ベンジル、安息香酸 n - ブチルである。

【0109】

いくつかの非限定的な実施形態では、本明細書に開示の化学線硬化性（メタ）アクリレート組成物は、任意選択的には1種以上の添加剤を含む。いくつかの非限定的な実施形態では、添加剤は、フッ素化添加剤及びシリコン含有添加剤、例えば離型剤、スリッパ剤、指紋防止剤、酸化防止剤、加水分解防止剤など、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される。本明細書に開示の化学線硬化性（メタ）アクリル組成物のいくつかの非限定的な実施形態では、組成物は、モノマー固形分の総重量を基準として0.01～10重量%；いくつかの非限定的な実施形態では0.05～5重量%；いくつかの非限定的な実施形態では0.1～2重量%の1種以上の添加剤を含む。

【0110】

いくつかの非限定的な実施形態では、酸化防止剤は、フェノール、ホスファイト、ホスフェート、チオエステル、アミニック、アミノキシラジカル、官能基、又は例えば（特許文献4）及び（非特許文献2）に記載の他の化学成分からなる群から選択される。

【0111】

いくつかの非限定的な実施形態では、加水分解防止剤は、アセタール、ビニルエーテル、ビニルエステル、無水物、又はカルボジイミド官能基に基づく分子からなる群から選択される。そのような加水分解防止剤の非限定的な例としては、ピス（2, 6 - ジイソプロピルフェニル）カルボジイミド、Bruggolen H3337（Brueggemann）、Eustab HS - 700（Eutec Chemical）、Stabaxol（登録商標）1LF（Lanxess）、Stabaxol（登録商標）KE9193（Lanxess）、Stabaxol（登録商標）P（Lanxess）、Stabaxol（登録商標）P200（Lanxess）、Stabaxol（登録商標）P100（Lanxess）、Stabaxol（登録商標）P110（Lanxess）、Stabilizer 7000（Raschig）、Stabilizer 9000（Raschig）が挙げられる。

【0112】

本明細書に開示の化学線硬化性（メタ）アクリレート組成物に関する上記実施形態のいずれも、それらが相互に排他的ではない限り、1つ以上の他の実施形態と組み合わせることができる。例えば、組成物が6～24個の（メタ）アクリレート基を有する1種以上の脂肪族ウレタン（メタ）アクリレート官能性オリゴマーを5～50重量%含む実施形態は、組成物が指紋防止剤を含有する実施形態と組み合わせることができる。当業者であれば、どの実施形態が相互に排他的であるかを理解し、その結果、本出願によって想定される実施形態の組み合わせを容易に決定できるであろう。

【0113】

本発明は、さらに、（a）1種以上の多官能性（メタ）アクリレートモノマー；（b）イソシアヌレート基を含む任意選択的な1種以上の（メタ）アクリレートモノマー；（c）6～24個の（メタ）アクリレート基を有する任意選択的な1種以上の脂肪族ウレタン（メタ）アクリレート官能性オリゴマー；（d）1種以上のSi含有（メタ）アクリレートモノマー；（e）1種以上のUVラジカル開始剤；（f）表面硬化を改善するための1種以上のモノマー；（g）ナノ粒子；及び（h）1種以上の有機溶媒；を含む化学線硬化性（メタ）アクリレート組成物からハードコート物品を製造する方法であって；フィルム又はコーティングを形成するために組成物をモールド又は基材に塗布すること、50～200の温度に加熱するなどして任意選択的に有機溶媒を除去すること、フィルム又はコーティングを化学線で硬化すること、フィルム又はコーティングを酸化性環境に暴露すること、フィルム又はコーティング（好ましくはシリコン反応性基を含む）に高度にフッ素化された化合物の追加の層を設けること、及び80～200の温度でフィルムを熱硬化することであって硬化温度が100未満の場合は相対湿度が好ましくは50%以上であること、を含む方法を提供する。

【0114】

ハードコート物品の製造方法について、(a) 1種以上の多官能性(メタ)アクリレートモノマー；(b) イソシアヌレート基を含む任意選択的な1種以上の(メタ)アクリレートモノマー；(c) 6～24個の(メタ)アクリレート基を有する任意選択的な1種以上の脂肪族ウレタン(メタ)アクリレート官能性オリゴマー；(d) 1種以上のSi含有(メタ)アクリレートモノマー；(e) 1種以上のUVラジカル開始剤；(f) 1種以上のチオール含有モノマー；及び(g) 1種以上の有機溶媒；を含む化学線硬化性(メタ)アクリレート組成物に関連する実施形態は、組成物自体の文脈で本明細書に記載されているものと同じである。

【0115】

本明細書に開示の化学線硬化性(メタ)アクリレート組成物からハードコート物品を製造する方法のいくつかの非限定的な実施形態では、フィルム又はコーティングを形成するためにモールド又は基材に組成物を塗布する任意の適切な手段を採用することができる。これらとしては、限定するものではないが、ドロウダウンバーコーティング、ワイヤーバーコーティング、スリットコーティング、フレキシ印刷、インプリント、スプレーコーティング、ディップコーティング、スピンドコーティング、フラッドコーティング、スクリーン印刷、インクジェット印刷、グラビアコーティング、スロットダイコーティングなど、及びこれらの組み合わせが挙げられる。本方法では、任意の適切な基材を使用することができ、好ましくは、そのような基材は、フレキシブルディスプレイで使用される任意のものである。適切な基材としては、限定するものではないが、ポリ(エチレンテレフタレート)(PET)などのポリエステル、ポリイミド、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリ(環状オレフィン)、ポリ(フッ化ビニル)、ガラスなどが挙げられる。他の適切な基材は、当業者に一般に公知である。モールド又は基材への組成物の塗布は、一般に、組成物及び使用されるモールド又は基材を考慮して適切な温度で行われる。いくつかの非限定的な実施形態では、組成物は20～150；いくつかの非限定的な実施形態では30～150；いくつかの非限定的な実施形態では40～150；いくつかの非限定的な実施形態では50～150の温度で塗布される。

【0116】

モールド又は基材への組成物の塗布に続いて、有機溶媒を任意選択的にコーティングから除去することができる。いくつかの非限定的な実施形態では、この乾燥工程は、20～250；いくつかの非限定的な実施形態では50～200；いくつかの非限定的な実施形態では75～150；いくつかの非限定的な実施形態では80～120の温度で行うことができる。乾燥工程の適切な継続時間は、一般的には、コーティングの性質、コーティングの厚さ、及び必要に応じた他の要因に応じて、当業者が評価することができる。いくつかの非限定的な実施形態では、この乾燥工程は、約30秒間；いくつかの非限定的な実施形態では約60秒間；いくつかの非限定的な実施形態では約90秒間；いくつかの非限定的な実施形態では約120秒間；いくつかの非限定的な実施形態では120秒を超える継続時間、行われる。

【0117】

本組成物のコーティングを硬化させるために、任意の適切な化学線を使用することができる。例示的な化学線は、100～780nmの範囲の波長を有する任意の放射であり、いくつかの非限定的な実施形態ではUVなど100～400nmの範囲に最大ピークを有する化学線である。いくつかの非限定的な実施形態では、化学線は、高圧UVランプ、中圧UVランプ、フュージョンUVランプ、及びLEDランプによって供給される。いくつかの非限定的な実施形態では、本組成物から形成されたフィルムは、Dランプを備えたFusion Systems UVベルトシステム装置(Heraeus Noble Light American, LLC, Gaithersburg, MD)を用いて、0.24m/sの速度でUVA、UVB、UVC、及びUVVの領域でそれぞれ480、120、35、及び570mJ/cm²のUV線量に曝露することによって硬化される

10

20

30

40

50

【0118】

硬化工程に続いて、硬化したコーティング又はフィルムが酸化環境に曝露され、それによってコーティング表面に酸化層が優先的に発達する。これは、硬化したフィルム又はコーティングを酸素プラズマ雰囲気、オゾン、短波長紫外光（例えば（特許文献5）に記載）、電子ビーム放射、又は同様の手段に曝露することによって達成することができる。露光時間は優先的には300秒以下である。

【0119】

非限定的な実施形態では、酸化環境への曝露により、コーティングの空気側から見て、X線光電子分光法（XPS）によって決定した場合に、（5μmの総ハードコート厚さに対して）コーティングの最初の100nm深さ内の相対的な酸素含有量が増加する。別の非限定的な実施形態では、酸化環境への曝露により、透過型電子顕微鏡（TEM）又は原子間力顕微鏡（AFM）によって決定される相対的な表面粗さが増加する。別の非限定的な実施形態では、コーティングの空気側から見て、X線光電子分光法（XPS）によって決定した場合に、（5μmの総ハードコート厚さに対して）コーティングの最初の100nm深さ内の原子組成は、ハードコート組成物の不揮発性未硬化成分の混合物に最初に含まれるケイ素と酸素の含有量に対してケイ素と酸素が濃縮された組成と、それに対応して炭素が減少した組成を有する。

【0120】

表面酸化工程に続いて、高度にフッ素化された化合物の1つ以上の追加の層が、上で作製されたフィルム又はコーティング上に設けられる。そのような化合物の非限定的な例としては、シリコン反応性基を含む高度にフッ素化された化合物、又はシリコン反応性基と脂肪族又は芳香族炭化水素とを含む非フッ素化化合物が挙げられる。いくつかの非限定的な実施形態では、高度にフッ素化されたシラン化合物は、ペルフルオロポリエーテルに基づくシラン：：Shin-Etsu Subelyn（登録商標）KY-1900シリーズ、例えばKY-1901、及びKY-100シリーズ、例えばKY-108（Shin-Etsu）、Optool DSX、Optool UD120、Optool UD509（Daikin Industries, Ltd.）；ペルフルオロアルカンに基づくシラン：：シラン，トリエトキシ（3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - トリデカフルオロオクチル） - ；シラン，トリエトキシ（3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - トリデカフルオロオクチル） - ；シラン，（3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10 - ヘプタデカフルオロデシル）トリメトキシ - ；シラン，トリメトキシ（3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - トリデカフルオロオクチル） - ；シラン，トリクロロ（3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - トリデカフルオロオクチル） - ；シラン，トリクロロ（3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10 - ヘプタデカフルオロデシル） - ；シラン，トリメトキシ（3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6 - ノナフルオロヘキシル） - ；及びシラン，トリエトキシ（3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6 - ノナフルオロヘキシル） - からなる群から選択される。

【0121】

いくつかの非限定的な実施形態では、適用される高度にフッ素化されたシラン化合物は、フッ素化ポリエーテル又はフッ素化炭化水素などの適切な揮発性溶媒で最初に希釈される。

【0122】

高度にフッ素化された化合物の1つ以上の追加の層が設けられた後、コーティングしたままの状態のコーティング又はフィルムに対して熱硬化工程が行われる。いくつかの非限定的な実施形態では、熱硬化は、20～200 で、好ましくは1時間以下行われる。別の非限定的な実施形態では、熱硬化は、50～95%の範囲の相対湿度レベルで行われる。別の非限定的な実施形態では、熱安定化された基材が使用される。別の非限定的な実

施形態では、硬化は酸素を含まない雰囲気で行われる。これらの硬化条件の個々の要素は、相互に排他的でない限り組み合わせることができ、例えば60℃且つ相対湿度90%で1時間硬化することができる。

【0123】

高度にフッ素化された化合物の1つ以上の追加の層の塗布及び硬化の後、コーティングの空気側から見て、X線光電子分光法(XPS)によって決定した場合に、(5µmの総ハードコート厚さに対して)コーティングの最初の100nm深さ内の原子組成は、最初はフッ素が相対的に多く、続いて主に酸素を多く含む層が続く、次に炭素、次にケイ素又はフッ素、次にフッ素又はケイ素(その順番)が続く。100nmをはるかに超える深さでは、原子組成は主に炭素、酸素、窒素を多く含み、ケイ素とフッ素がほとんどなくなる。

10

【0124】

本明細書に開示の化学線硬化性(メタ)アクリレート組成物からハードコート物品を製造する方法に関する上記実施形態のいずれも、それらが相互に排他的ではない限り、1つ以上の他の実施形態と組み合わせることができる。例えば、乾燥工程が50℃~200℃の温度で行われる実施形態は、高度にフッ素化されたシラン化合物がパーフルオロポリエーテルに基づくシランからなる群から選択される実施形態と組み合わせることができる。当業者であれば、どの実施形態が相互に排他的であるかを理解し、その結果、本出願によって想定される実施形態の組み合わせを容易に決定できるであろう。

【0125】

本発明は、さらに、本明細書に開示の通りに作製されたコーティングされたハードコート物品を提供する。コーティングされたハードコート物品については、化学線硬化性(メタ)アクリレート組成物及びハードコート物品を製造する方法に関連する実施形態は、本明細書で上述したものと同一である。

20

【0126】

本明細書に開示のコーティングされたハードコート物品に関連する特性は、一般的に光学ディスプレイ用途において有用である。多くのそのような特性は、当業者に一般的に知られている測定方法によって評価することができる。

【0127】

本明細書に開示のハードコート物品上のシラン表面層の厚さは、通常、TEM又はXPSによって測定することができる。本明細書に開示のハードコート物品のいくつかの非限定的な実施形態では、シラン表面層の厚さは、1~200nm;いくつかの非限定的な実施形態では2~150nm;いくつかの非限定的な実施形態では3~100nm;いくつかの非限定的な実施形態では3~90nm;いくつかの非限定的な実施形態では5~50nmである。

30

【0128】

本明細書に開示のハードコート物品上の表面層に関する静的水接触角は、通常静滴法によって測定することができる。本明細書に開示のハードコート物品のいくつかの非限定的な実施形態では、本明細書に開示のハードコート物品上のシラン表面層に関する水接触角は、110°以上;いくつかの非限定的な実施形態では111°以上;いくつかの非限定的な実施形態では112°以上;いくつかの非限定的な実施形態では113°以上;いくつかの非限定的な実施形態では114°以上;いくつかの非限定的な実施形態では115°以上;いくつかの非限定的な実施形態では116°以上;いくつかの非限定的な実施形態では117°以上;いくつかの非限定的な実施形態では118°以上;いくつかの非限定的な実施形態では119°以上;いくつかの非限定的な実施形態では120°以上;いくつかの非限定的な実施形態では121°以上;いくつかの非限定的な実施形態では122°以上;いくつかの非限定的な実施形態では123°以上;いくつかの非限定的な実施形態では124°以上;いくつかの非限定的な実施形態では、125°以上である。

40

【0129】

本明細書に開示のハードコート物品の表面層に関するヘイズは、通常、例えばBYK

50

- GardnerによるHaze - Gard Plus装置、モデル4725を使用して、ASTM D1003に従って測定することができる。ハードコート物品の透過率も同様に測定することができる。本明細書に開示のハードコート物品のいくつかの非限定的な実施形態では、本明細書に開示のハードコート物品上のシラン表面層に関するヘイズは、5%未満；いくつかの実施形態では4%未満；いくつかの実施形態では3%未満；いくつかの実施形態では2%未満；いくつかの実施形態では1%未満；いくつかの実施形態では0.5%未満である。

【0130】

本明細書に開示のコーティングされたハードコート物品の上記実施形態のいずれも、それらが相互に排他的ではない限り、1つ以上の他の実施形態と組み合わせることができる。例えば、コーティングされたハードコート物品が厚さ5~90nmのシラン表面層を有する実施形態は、コーティングされたハードコート物品が125°を超える水接触角を示す実施形態及びハードコート物品のシラン表面層に関するヘイズが1%未満である実施形態と組み合わせることができる。当業者であれば、どの実施形態が相互に排他的であるかを理解し、その結果、本出願によって想定される実施形態の組み合わせを容易に決定できるであろう。

【0131】

本明細書に開示のハードコート物品の表面層に関する耐引掻き性は、通常、当業者に公知の多数の方法によって評価することができる。非限定的な一実施形態では、Taber Reciprocating Abrader #5900を使用することができる。一片のハードコートでコーティングされた基材をガラスパネル上で平らにし、3M Magic (商標)テープを使用してガラスパネルに接着する。スチールウール片(2x2cm、Bonstarの#0000、PET Melinex (登録商標)462上を1kgfで50サイクル、40サイクル/分で引掻きの長さ4cmでスライドすることによって前処理済み)をハードコートの上に置き、1kgf、40サイクル/分、引掻きの長さ4cmを使用して、最大10,000サイクルでハードコート上をスライドさせる。最後に、ハードコート表面の静的水接触角を、ハードコート上の研磨領域と非研磨領域の両方で測定する。2つの領域の同様のWCAは、優れた耐引掻き性を反映する。逆に、摩耗後のWCAの減少は、表面層の耐摩耗性が相対的に低いことを示す。静的水接触角は、静滴法を使用して、23°でKruss DSA 100で測定される。コーティング上に置かれる液滴の量は2µLであり、1100マイクロリットル/分で分配される。報告される値は、摩耗した領域の中央1/3又はその他の決定された対象領域に沿って配置された複数の個々の液滴の平均であり、線形のベースラインが想定される。本明細書に開示の他の特性も、この方法及び関連する方法によって、研磨の前後に評価することができる。例えば、耐引掻き性が高い表面層は、一般的に、これらの摩耗条件にさらされた後でも目に見える筋や欠陥がない。

【0132】

透過型電子顕微鏡法(TEM)を使用して最終的なハードコート物品の特性評価をするためには、サンプルを小さな試験片へと切断し、Buehler Epoxi cure 2エポキシに包埋し、次いで35°のクライオウエットダイヤモンドナイフを備えた99nmのステップサイズで0.4mm/秒で作動するマイクロトムを使用して切断することができる。断面は、室温で作製して水に浮かべるか、-90°でエタノール中に作製してから水に注ぎ入れることができる。その後、断片をカーボン支持フィルム付きの200メッシュの薄板銅TEMグリッド上に持ち上げ、ろ紙を使用して残留水分を拭き取り、その後周囲条件で乾燥させることができる。TEM画像は、コンデンサーアパーチャー2と、対物アパーチャー3と、高コントラストアパーチャー2と、20eVのエネルギーフィルタースリットとを有し、Gatan OneViewカメラを備えた、200kVの加速電圧で動作するJEOL JEM 2200FS TEMを用いて取得することができる。

【0133】

X線光電子分光法(XPS)を使用するハードコート物品の表面の化学組成の特徴評

価については、分析は、Physical Electronics Versapro be II装置を用いて、AlK アノード単色X線源を用いて、45°の出口角度（約7nmのサンプリング深さ）で行うことができる。深さ方向分析は、Arガスクラスタライオンビームを用いて、10kV20nAの条件で、3mm×3mmのスパッタクレーターを使用して行うことができる。分析領域は200×200μm²とすることができる。

【0134】

本明細書に開示のハードコート物品のいくつかの非限定的な実施形態では、本明細書に開示のハードコート物品上のシラン表面層に関する水接触角は、市販の研磨装置を使用する7000サイクルの耐引掻き試験を行った後に100°より大きく；いくつかの非限定的な実施形態では101°より大きく；いくつかの非限定的な実施形態では102°より大きく；いくつかの非限定的な実施形態では103°より大きく；いくつかの非限定的な実施形態では104°より大きく；いくつかの非限定的な実施形態では105°より大きく；いくつかの非限定的な実施形態では106°より大きく；いくつかの非限定的な実施形態では107°より大きく；いくつかの非限定的な実施形態では108°より大きく；いくつかの非限定的な実施形態では109°より大きく；いくつかの非限定的な実施形態では110°より大きい。本明細書に開示のハードコート物品のいくつかの非限定的な実施形態では、コーティングは、市販の研磨装置を使用する3000サイクルの耐引掻き試験を行った後に目に見える筋又は欠陥を有さない。

10

【0135】

本発明は、さらに、本明細書に開示のコーティングされたハードコート物品を含むディスプレイデバイスを提供する。いくつかの非限定的な実施形態では、ディスプレイデバイスは、OLED、AMOLED、PMOLED、フレキシブルOLED、巻き取り可能なOLED、及び折り畳み可能なOLEDからなる群から選択される。

20

【0136】

本明細書に記載されたものと同様の又は同等の方法及び材料は、本発明の実施又は試験において使用できるが、適切な方法及び材料を以下に記載する。さらに、材料、方法及び実施例は、例示のためのものに過ぎず、限定することを意図されていない。本明細書に記載される全ての刊行物、特許出願、特許及び他の参照文献は、参照によりそれらの全体として本明細書に組み込まれる。

【実施例】

30

【0137】

本明細書に記載する概念は、特許請求の範囲に記載される本発明の範囲を限定するものではない以下の実施例においてさらに例示される。

【0138】

実施例1～4：Si含有アクリレートモノマーM1～4の合成

Si含有アクリレートモノマーM1、M2、M3、M4の合成の基本手順：：Si含有アクリレートモノマーM1～4は、POSS（登録商標）MA0736（Hybrid Plastics、CAS1620202-27-8、下のスキーム1に示す構造）と、1-メトキシ-2-プロパノール（「PGME」、CAS107-98-2）とを、Teflon（商標）撹拌子が入っているガラス容器内で15分間混合して均一混合物を得ることによって合成した。1-ドデカンチオール（CAS112-55-0）を添加し、得られた混合物を20 で5分間撹拌して、均一な混合物を得た。1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-ウンデク-7-エン（「DBU」、CAS6674-22-2）を混合物に添加し、容器を密閉し、20、300rpmで3分間撹拌を続けた。その後、酢酸（CAS64-19-7）を反応混合物に添加し、10分間撹拌した。次いで、反応混合物のpH値が7未満であることを確認した。続いて、反応混合物をシリカ-アルミナ粉末（シリカ-アルミナ触媒担体、グレード135、CAS1335-30-4）のプラグ、5μmのナイロンフィルター、及び1μmのPTFEシリンジフィルターを通して濾過することで最終生成物を得た。その同一性を¹H-NMR分光法を使用して確認した。

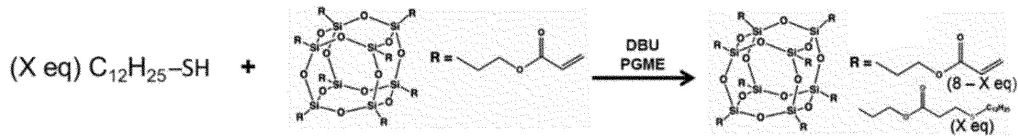
40

50

【 0 1 3 9 】

スキーム 1 における Si 含有アクリレートモノマー M 1 ~ 4 の合成に使用した原料の相対量が表 1 に報告されている。

【 化 5 】



スキーム 1 . モノマー M 1 (X = 3)、M 2 (X = 4)、M 3 (X = 5)、及び M 4 (X = 6) の合成 10

【 0 1 4 0 】

【 表 1 】

| 化学物質 | 表 1 | | | | | | | |
|------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|
| | 実施例 1: モノマー M1 (X=3) | | 実施例 2: モノマー M2 (X=4) | | 実施例 3: モノマー M3 (X=5) | | 実施例 4: モノマー M4 (X=6) | |
| | 質量 (g) | モル | 質量 (g) | モル | 質量 (g) | モル | 質量 (g) | モル |
| MA0736 | 120.29 | 0.091 | 120.29 | 0.091 | 120.29 | 0.091 | 120.29 | 0.091 |
| 1-ドデカンチオール | 55.26 | 0.273 | 73.67 | 0.364 | 92.09 | 0.455 | 110.51 | 0.546 |
| PGME | 803.92 | - | 803.92 | - | 803.92 | - | 803.92 | - |
| DBU | 1.52 | 9.96x10 ⁻³ | 1.52 | 9.96x10 ⁻³ | 1.52 | 9.96x10 ⁻³ | 1.52 | 9.96x10 ⁻³ |
| 酢酸 | 0.66 | 0.011 | 0.66 | 0.011 | 0.66 | 0.011 | 0.66 | 0.011 |

20

【 0 1 4 1 】

以下の実施例において、以下の材料を使用した：

【 0 1 4 2 】

SR399 (Sartomer) : : ジペンタエリスリトールのテトラ -、ペンタ -、及びヘキサ - アクリレートエステルの混合物。最終配合物中の固形分の 10 ~ 25 重量 %。

30

【 0 1 4 3 】

Photomer (登録商標) 4356 (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)、最終配合物中の固形分の 18 ~ 25 重量 %。

【 0 1 4 4 】

Omnirad 184 (1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン) 又は KTO 46 (ジフェニル (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) ホスフィンオキシドと、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオフェノンと、2 , 3 - ジヒドロ - 6 - (2 - ヒドロキシ) - 2 - メチル - 1 - オキソプロピル) - 1 , 1 , 3 - トリメチル - 3 - [4 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - オキソプロピル) フェニル] - 1 H - インデンと、2 , 3 - ジヒドロ - 5 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - オキソプロピル) - 1 , 1 , 3 - トリメチル - 3 - [4 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - オキソプロピル) フェニル] - 1 H - インデンと、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾフェノンと、2 - メチルベンゾフェノンとの混合物)。最終配合物中の固形分の 1 ~ 10 重量 %。

40

【 0 1 4 5 】

Ebecryl (商標) LED02 : : エトキシ化トリメチロールプロパンのトリアクリレートエステルとペンタエリスリトールテトラキス (3 - メルカプトプロピオネート) との混合物。最終配合物中の固形分の 1 ~ 20 重量 %。

【 0 1 4 6 】

Nanobyk 3601 (BYK) : : (1 - メチル - 1 , 2 - エタンジイル) ビス [オキシ (メチル - 2 , 1 - エタンジイル)] ジアクリレート中に懸濁させたアルミナ

50

ナノ粒子。最終配合物中の固形分の0.1~2重量%。

【0147】

Si含有化合物：：POSS（登録商標）MA0736又はOL1170（Hybrid Plastics）、又はモノマーM1~4。最終配合物中の固形分の0.1~2重量%。

【0148】

Ebecryl（商標）8602：：ペンタエリスリトールのトリ及びテトラアクリレートエステルと、ジペンタエリスリトールのヘキサアクリレートエステルと、ペンタエリスリトールと1,3-ビス（6-イソシアナトヘキシル）-5-（5-イソシアナトペンチル）-1,3,5-トリアジナン-2,4,6-トリオン）との反応生成物と、の混合物。最終配合物中の固形分の30~55重量%。

10

【0149】

溶媒：一次溶媒としてのプロピレングリコールメチルエーテルアセテート（PGMEA）（すなわち配合溶媒のブレンドにおいて51~100重量%を占める）、及び二次溶媒としての3-エトキシプロピオン酸エチル（すなわち配合溶媒のブレンドにおいて0~49重量%を占める）。配合物全体の40~99重量%。

【0150】

Optool DAC-HP（Daikin Industries, Ltd.）-比較例のみ：：1-メトキシ-2-プロパノール及び1,1,2,2,3,3,4-ヘプタフルオロシクロペンタン中のアルコール末端基を有するアクリル化パーフルオロポリエーテルを含むフルオロポリマー。

20

【0151】

KY-1901（Shin Etsu Silicones of America Inc.）-溶媒Novec7200（3M）中のパーフルオロポリエーテルシラン化合物（20重量%）。

【0152】

酸化防止剤：：（特許文献4）又は（非特許文献2）に記載されている、フェノール、ホスファイト、ホスフェート、チオエステル、アミニック、アミノキシラジカル、官能基、又は他の化学成分に基づく添加剤。最終配合物中の固形分の0~2重量%。

【0153】

加水分解防止剤：：アセタール、ビニルエーテル、ビニルエステル、無水物、又はカルボジイミド官能基に基づく分子。加水分解防止剤の例としては、ビス（2,6-ジイソプロピルフェニル）カルボジイミド、Bruggolen H3337（Brueggemann）、Eustab HS-700（Eutec Chemical）、Stabaxol（登録商標）1 LF（Lanxess）、Stabaxol（登録商標）KE9193（Lanxess）、Stabaxol（登録商標）P（Lanxess）、Stabaxol（登録商標）P200（Lanxess）、Stabaxol（登録商標）P100（Lanxess）、Stabaxol（登録商標）P110（Lanxess）、Stabilizer 7000（Raschig）、Stabilizer 9000（Raschig）が挙げられる。最終配合物中の固形分の0~2重量%。

30

40

【0154】

実施例5：：配合物A-1：：配合物A-1は、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート（39.59重量%、Sigma-Aldrich）中で、Ebecryl（商標）8602（26.65重量%、Allnex）、Photomer（登録商標）4356（11.85重量%、IGM Resins）、Sartomer SR399（8.88重量%、Arkema）、Ebecryl（商標）LED02（8.88重量%、Allnex）、KTO46（2.96重量%、IGM Resins）、及び1種以上のSi含有化合物（POSS（登録商標）MA0736（CAS1620202-27-8、Hybrid Plasticsなど）、POSS（登録商標）OL1170（1,3,5,7,9,11,13,15-オクタビニル-2,4,6,8,10,12,1

50

4, 16, 17, 18, 19, 20, 21 - トリデカオキサ - 115, 315, 5, 7, 9, 11, 13, 15 - オクタシラヘキサクロロ [9.5.1.11, 3.13, 9.15, 15.17, 13] ヘンイコサン、Hybrid Plastics)、又はモノマー M1 ~ 4; 0.59 重量%、固体又は PGM E 中の原液として添加) を混ぜ合わせることににより調製した。得られた均一な混合物を濾過し (孔径 0.2 μm 、Whatman (商標))、次いで NANOB Y K 3601 (0.59 重量%、BYK USA Inc.) を添加し、得られた混合物を濾過した (孔径 1.0 μm 、Whatman (商標))。プロピレングリコールメチルエーテルアセテートと必要に応じて別の共溶媒とでさらに希釈することにより、最終配合物の濃度範囲を 20 ~ 59 重量% の固形分に調整した。

【0155】

10

実施例 6 : : 配合物 A - 2 : : 配合物 A - 2 は、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート (39.59 重量%、Sigma - Aldrich) 中で、Ebecryl (商標) 8602 (26.65 重量%、Allnex)、Photomer (登録商標) 4356 (11.85 重量%、IGM Resins)、Sartomer SR399 (8.88 重量%、Arkema)、Ebecryl (商標) LED02 (8.88 重量%、Allnex)、KTO46 (2.96 重量%、IGM Resins)、及びモノマー M2 (0.59 重量%、PGM E 中の原液として添加) を混ぜ合わせることににより調製した。その後、得られた均一な混合物を濾過し (孔径 0.2 μm 、Whatman (商標))、次いで NANOB Y K 3601 (0.59 重量%、BYK USA Inc.) を添加し、得られた混合物を濾過した (孔径 1.0 μm 、Whatman (商標))。プロピレングリコールメチルエーテルアセテートでさらに希釈することにより、最終配合物の濃度範囲を 40 重量% の固形分に調整し、次いで EEP を添加して、それが配合物中の全溶媒含有量の 3.90 重量% を占めるようにした。

20

【0156】

実施例 8 : 配合物 C : : 配合物 C は、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート (166.67 重量部、Sigma - Aldrich) 中で、Ebecryl (商標) 8602 (45 重量部、Allnex)、Photomer (登録商標) 4356 (20 重量部、IGM Resins)、Sartomer SR399 (15 重量部、Arkema)、Ebercryl (商標) LED 02 (15 重量部、Allnex)、KTO46 (5 重量部、IGM Resins) を混合することによって調製した。得られた混合物を濾過し (孔径 0.2 μm 、Whatman (商標))、次いで OPTOOL DAC - HP (1 重量部、Daikin Industries, Ltd.) 及び NANOB Y K - 3601 (1 重量部、BYK USA Inc.) を添加し、得られた混合物を濾過した (孔径 1.0 μm 、Whatman (商標))。最終配合物の濃度範囲は、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート (Sigma - Aldrich)、メチルイソブチルケトン (Sigma - Aldrich)、又は 2 - ペンタノン (Sigma - Aldrich) のいずれかでさらに希釈することにより、固形分 20 ~ 59 重量% に調整した。

30

【0157】

ハードコート物品の作製のための基本手順 : ハードコート物品は、前述した配合物から以下の一般的な方法で作製した : PET Melinex (登録商標) 462 (厚さ 2 ミル ; Tekra, LLC) を、使用前に濾過された実験室の空気によって洗浄した。室温で基材上に配合物をキャストするために自動 Elcometer ドローダウンコーターを使用した。より詳しくは、5 μm の望みのコーティング厚さを得るために、異なるギャップを有するドローダウンバーを使用した。堆積したコーティングをドラフト内のステンレス鋼製ホットプレート上で 90 で 3 分間加熱し、その後 Fusion UV F300 S 光源 (照度約 3000 mW/cm^2) を備えた Fusion LC6B ベンチトップコンベアシステムを使用して UV 硬化した。各フィルムは、各回毎分 47 フィートでランプを 1 回、2 回、又は 4 回通過した。47 fpm でのエネルギー密度についての平均値は、UV A、UV B、UV C、及び UV V 領域でそれぞれおよそ 480、120、35、及び

40

50

570 mJ/cm²である。フィルムの厚さは、Mitsutoyoのマイクロメーターを使用して確認した(マイクロメーターは測定前に再度ゼロ調整し、その後、所定のフィルムの複数の位置で測定した)。配合物Cについては、このようにして最終ハードコート物品を得た。配合物A-1及びA-2については、このようにして得たハードコート物品をその後Nordson AP-300プラズマシステム(RF出力250W、ベース圧力250mTorr、処理圧力300mTorr、N₂ 0sccm、O₂ 100sccm、プラズマ時間300秒)で処理し、処理した物品は処理後12時間以内に使用した。このように処理したハードコート物品を、3M Magic(商標)テープを使用してケイ素ウェハー(直径200mm、厚さ725µm)上に取り付け、スピコート(Laurell WS-650MZ-8NPPB)上に置いた。高度にフッ素化されたシラン(Shin-Etsu Subelyn(登録商標)KY-1901)の市販の溶液を、フッ素化溶媒Opteon(商標)SF10(The Chemours Company FC, LLC)又はVertrel(商標)MCA(The Chemours Company FC, LLC)を使用してさらに25倍に希釈し、これをハードコート物品上にスピキャストした(コーティング条件: 250~750rpm)。次いで、処理したハードコートを、ドラフト内のステンレス鋼製ホットプレート上で150℃で1時間硬化した。任意選択的に、追加の指紋防止層を有する最終的なハードコート物品を、SF10又はVertrel MCAで湿らせたティッシュで拭き、余分な未硬化シラン剤を除去した。エリプソメトリーを使用し、シランAF層の厚さは5~100nmの範囲であると推定された。

10

20

【0158】

耐引掻き性試験を用いた性能評価の基本手順:

Taber Reciprocating Abrader #5900を使用して、全てのハードコート物品の耐引掻き性を評価した。一片のハードコートでコーティングされた基材をガラスパネル上で平らにし、3M Magic(商標)テープを使用してガラスパネルに接着した。スチールウール片(2x2cm、#0000、PET Meline x(登録商標)462上を1kgfで50サイクル、40サイクル/分で引掻きの長さ4cmでスライドすることによって前処理済み)をハードコートの上に置き、1kgf、40サイクル/分、引掻きの長さ4cmを使用して、最大10,000サイクルまでハードコート上をスライドさせた。最後に、ハードコート表面の静的な水接触角を、ハードコート上の研磨領域と非研磨領域の両方で測定した。静的な水接触角は、静滴法を使用して、23℃でKrus DSA 100で測定した。コーティング上に置かれる液滴の量は2µLであり、1100マイクロリットル/分で分配した。報告された値は、摩耗した領域の中央1/3又はその他の決定された対象領域に沿って配置された複数の個々の液滴の平均であり、線形のベースラインを想定した。

30

【0159】

実施例10:(配合物A-1+モノマーM2の耐引掻き性): Si含有化合物としてモノマーM2を含有するハードコート配合物A-1を、前述の手順に従って調製した。基本手順に従って、ハードコート物品を作製した。次いで、作製したハードコート物品の少量のアリコートを使用して、ハードコート物品の化学的表面組成と、酸素含有プラズマへのハードコート物品の表面の曝露に反応してその表面組成がどのように変化したかを明らかにした。より具体的には、XPSを利用して、前記ハードコートアリコートを酸化プラズマ環境に曝露することに反応したハードコート物品表面近くのケイ素及び炭素含有量の変化を調べた。ケイ素と炭素のXPS結果をそれぞれ図1及び2に示す。ハードコート物品表面近くのケイ素含有量はプラズマ処理に反応して増加した一方で、炭素含有量は減少した。さらに、ケイ素ピークはより高い結合エネルギーにシフトし、Si含有モノマーM2がSiO_x様物質に変化したことが示された。次いで、基本手順に従って、KY-1901(Shin-Etsu)に基づく追加の指紋防止層を、作製したハードコート物品上に堆積した。得られた物品は、117°の初期水接触角を示した。追加の指紋防止層と前述したケイ素を多く含む層とを含むハードコート物品の表面層の厚さを理解するために、得

40

50

られたハードコート物品のアリコートでTEM断面観察を行った。結果は図5に示されている。これは、空気-表面界面からさらに離れて位置しているハードコート物品の残りの部分と比較して、最終的なハードコート物品(「HC」と表示)の表面の一部として、厚さ 56 ± 35 nmのはっきりとした表面層(「SL」と表示)の存在を明確に示した。さらに、最終的なハードコート物品のアリコートの元素組成をXPSを使用して調査した。図6のように、ハードコート物品を深さ方向にプローブし、空気とハードコートの界面から開始すると、ハードコートの組成が大幅に変化したことが示される。酸素、フッ素、及びケイ素の相対濃度は、全てハードコート物品の表面近くで最も高い値に到達し、その後減少した。逆に、炭素と窒素の相対濃度は、ハードコート物品の表面から遠く離れた場所で最も高い値を示した。これらの結果は、ハードコート物品中にはっきりとした表面層が存在することをさらに示した。基本手順に従って、追加の指紋防止層を含むハードコート物品でスチールウール摩耗試験を行い、7,000サイクル後に 115° の水接触角値を得た。別のサンプルで同じスチールウール摩耗試験を10,000サイクルを行うと、水接触角の値は 116° になった。さらに、同じスチールウール摩耗試験をもう1つの別のサンプルで4,000サイクルを超えて実施し、XPSを使用してハードコートサンプルの化学的組成の変化を明らかにした。より具体的には、XPSを利用して、ハードコートサンプルに対して行った引掻き試験に回答したハードコート物品表面近くの炭素及びフッ素の含有量の変化を具体的に調べた。XPSの結果を図3及び4に示す。これらから、ハードコート物品表面近くの炭素及びフッ素の量は、共にスチールウール引掻き試験に回答してほとんど又はまったく変化せず、そのためスチールウール引掻き試験でハードコート物品表面がほとんど又は全くダメージを受けていないことが示される。

【0160】

実施例11：(配合物A-2+モノマーM2の耐引掻き性)：Si含有化合物としてモノマーM2を含有するハードコート配合物A-2を、前述した手順に従って調製した。基本手順に従って、ハードコート物品を作製し、KY-1901(Shin Etsu)に基づく追加の指紋防止層をその上に堆積させた。得られた物品は 117° の初期水接触角を示した。基本手順に従ってスチールウール摩耗試験を行い、7,000サイクル後に 114° の水接触角の値を得た。

【0161】

実施例12：(配合物A-1+モノマーM1の耐引掻き性)：Si含有化合物としてモノマーM1を含有するハードコート配合物A-1を、前述した手順に従って調製した。基本手順に従って、ハードコート物品を作製し、KY-1901(Shin Etsu)に基づく追加の指紋防止層をその上に堆積させた。得られた物品は 127° の初期水接触角を示した。基本手順に従ってスチールウール摩耗試験を行い、7,000サイクル後に 113° の水接触角の値を得た。

【0162】

比較例1：(市販のPOSS(登録商標)OL1170を用いた配合物A-1の耐引掻き性) Si含有化合物としてオクタピニル多面体オリゴマーシルセスキオキサン(POSS(登録商標)OL1170、Hybrid Plastics)を含有するハードコート配合物A-1を、前述した手順に従って調製した。基本手順に従って、ハードコート物品を作製し、KY-1901(Shin Etsu)に基づく追加の指紋防止層をその上に堆積させた。得られた物品は 125° の初期水接触角を示した。基本手順に従ってスチールウール摩耗試験を行い、7,000サイクル後に 100° 未満の水接触角の値を得た。

【0163】

比較例2：(市販のPOSS(登録商標)MA0736を用いた配合物A-1の耐引掻き性) Si含有化合物としてPOSS(登録商標)MA0736(Hybrid Plastics)を含有するハードコート配合物A-1を、前述した手順に従って調製した。基本手順に従って、ハードコート物品を作製し、KY-1901(Shin Etsu)に基づく追加の指紋防止層をその上に堆積させた。得られた物品は 125° の初期水接

触角を示した。基本手順に従ってスチールウール摩耗試験を行い、7,000サイクル後に100°未満の水接触角の値を得た。

【0164】

比較例3：（モノマーM3を用いた配合物A-1の耐引掻き性）

Si含有化合物としてモノマーM3を含有するハードコート配合物A-1を、前述した手順に従って調製した。基本手順に従って、ハードコート物品を作製し、KY-1901（Shin Etsu）に基づく追加の指紋防止層をその上に堆積させた。得られた物品は116°の初期水接触角を示した。基本手順に従ってスチールウール摩耗試験を行い、7,000サイクル後に100°未満の水接触角の値を得た。

【0165】

比較例4：（POSS（登録商標）混合物を用いた配合物A-1の耐引掻き性） Si含有化合物としてモノマーM2とPOSS（登録商標）OL1170とを含むハードコート配合物A-1（重量比1：1）を、前述した手順に従って調製した。基本手順に従って、ハードコート物品を作製し、KY-1901（Shin Etsu）に基づく追加の指紋防止層をその上に堆積させた。得られた物品は133°の初期水接触角を示した。基本手順に従ってスチールウール摩耗試験を行い、7,000サイクル後に100°未満の水接触角の値を得た。

【0166】

比較例5：（配合物Cの耐引掻き性）：ハードコート配合物Cを、前述した手順に従って調製した。得られた物品は111°の初期水接触角を示した。基本手順に従ってスチールウール摩耗試験を行い、7,000サイクル後に100°未満の水接触角の値を得た。耐引掻き試験の結果は表2に報告されている。

【0167】

【表2】

| 項目 | ハードコート配合物 | Si-含有 アクリレートモノマー | WCA 初期 [°] | 7,000サイクルの 引掻き試験後の WCA [°] | プラズマ処理 前後のヘイズ [%] | 透過率 [%] |
|-------|-----------|--------------------------|---------------|----------------------------------|--------------------------|------------|
| 比較例1 | A-1 | OL1170 | 125 | < 100 | 0.7 ± 0.1 / 0.7 ± 0.1 | 試験せず |
| 比較例2 | A-1 | MA0736 | 113 | < 100 | 0.5 ± 0.1 / 0.5 ± 0.1 | 試験せず |
| 比較例3 | A-1 | M3 | 116 | < 100 | 0.7 ± 0.1 / 0.7 ± 0.1 | 試験せず |
| 比較例4 | A-1 | OL1170 + M2 (1:1 w/w) | 133 | < 100 | 0.8 ± 0.1 / 1.3 ± 0.1 | 91.4 ± 0.3 |
| 比較例5 | C | - | 111 | < 100 | 0.4 ± 0.1 / 試験せず | 試験せず |
| 実施例10 | A-1 | M2 | 117 | 115 116 (10,000サイクル) | 0.6 ± 0.1 / 0.6 ± 0.1 | 90.7 ± 0.3 |
| 実施例11 | A-2 | M2 | 117 | 114 | 試験せず | 試験せず |
| 実施例12 | A-1 | M1 | 127 | 113 | 0.5 ± 0.1 / 3 ± 0.1 | 試験せず |

10

20

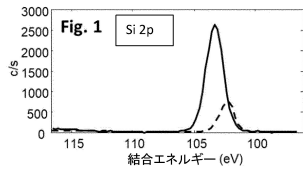
30

40

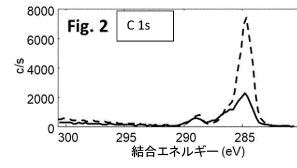
50

【 図面 】

【 図 1 】

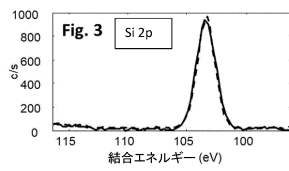


【 図 2 】

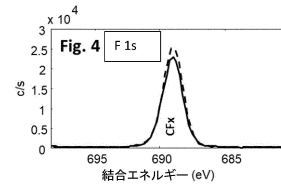


10

【 図 3 】



【 図 4 】



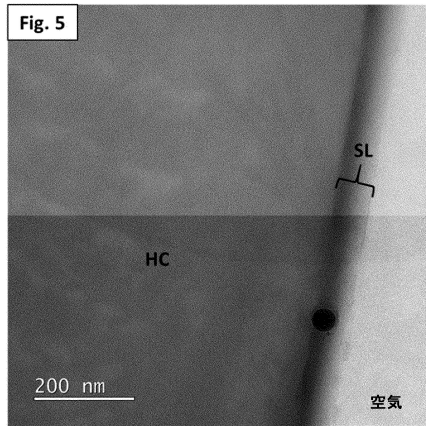
20

30

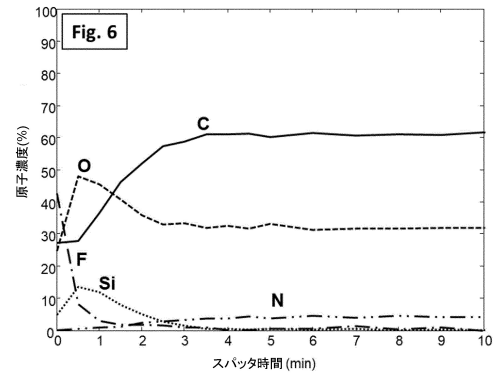
40

50

【 図 5 】



【 図 6 】



10

20

30

40

50

【 外国語明細書 】

[2023060834000017.pdf](#)

[2023060834000018.pdf](#)

[2023060834000019.pdf](#)

[2023060834000020.pdf](#)

 フロントページの続き

- 弁理士法人センダ国際特許事務所
- (72)発明者 マイケル、ムルツァー
アメリカ合衆国 オハイオ州 43113 サークルビル, デュポン ロード 800
- (72)発明者 ケネス、ヘルナンデス
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ, フォレスト ストリート 455
- (72)発明者 アンドリュー、ステラ
カナダ オンタリオ州 N2L 1A2 ウォーターラー, フォーサイズ ドライブ 184, ユニット A
- (72)発明者 ルーチア、プー
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ, フォレスト ストリート 455
- (72)発明者 チエチエン、チャン
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ, フォレスト ストリート 455
- (72)発明者 トーイェン、ワン
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ, フォレスト ストリート 455
- (72)発明者 インチエ、ツェン
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ, フォレスト ストリート 455
- F ターム (参考) 4J011 AA05 AC04 CA01 CC10 PA04 PA13 PB22 PC02 PC08 QA07
QA18 QA23 QA25 QA43 SA04 SA14 SA16 UA02 VA01 WA02