

(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2019-505626

(P2019-505626A)

(43) 公表日 平成31年2月28日(2019.2.28)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>C09D 201/00</b>	(2006.01)	C09D 201/00
<b>C09D 5/32</b>	(2006.01)	C09D 5/32
<b>C09D 7/48</b>	(2018.01)	C09D 7/48
<b>C09D 7/62</b>	(2018.01)	C09D 7/62
<b>C09D 4/02</b>	(2006.01)	C09D 4/02

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-532739 (P2018-532739)	(71) 出願人	505005049 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー
(86) (22) 出願日	平成28年12月13日 (2016.12.13)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133 -3427, セントポール, ポストオ
(85) 翻訳文提出日	平成30年6月29日 (2018.6.29)		フィス ボックス 33427, スリーエ ム センター
(86) 國際出願番号	PCT/US2016/066369	(74) 代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
(87) 國際公開番号	W02017/112459	(74) 代理人	100107456 弁理士 池田 成人
(87) 國際公開日	平成29年6月29日 (2017.6.29)	(74) 代理人	100128381 弁理士 清水 義憲
(31) 優先権主張番号	62/270,652	(74) 代理人	100162352 弁理士 酒巻 順一郎
(32) 優先日	平成27年12月22日 (2015.12.22)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】紫外線吸収ハードコート

## (57) 【要約】

紫外線吸収ハードコート及びその前駆体であって、結合剤と、ハードコートの総重量に基づいて1重量%～90重量%の範囲のナノ粒子と、を含む、紫外線吸収ハードコート及びその前駆体。本明細書に記載するハードコートは例えば、光学ディスプレイ(例えば、陰極線管(CRT)及び発光ダイオード(LED)ディスプレイ)、携帯情報端末(PDA)、携帯電話、液晶ディスプレイ(LCD)パネル、タッチ感知スクリーン、取り外し可能なコンピュータスクリーン、窓用フィルム、及びゴーグルに有用である。

【選択図】図2a

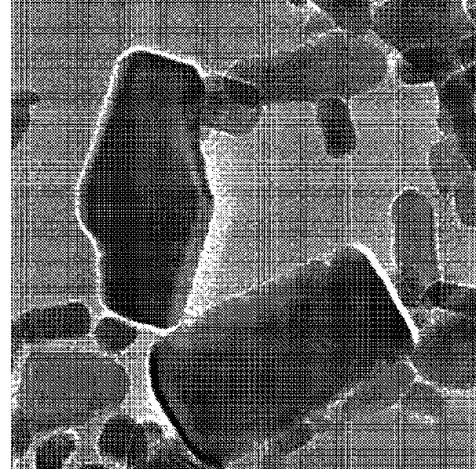


Fig. 2a

40nm

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

紫外線吸収ハードコートであって、  
結合剤と、  
前記ハードコートの総重量に基づいて 1 重量 % ~ 90 重量 % の範囲の ZnO ナノ粒子の  
混合物と、  
を含む、紫外線吸収ハードコート。

**【請求項 2】**

前記 ZnO ナノ粒子が 10 nm ~ 100 nm の範囲の平均粒径を有する、請求項 1 に記載の紫外線吸収ハードコート。

**【請求項 3】**

前記 ZnO ナノ粒子がその表面にシリカコーティングを有する、請求項 1 又は 2 に記載の紫外線吸収ハードコート。

**【請求項 4】**

前記シリカコーティングが 5 nm ~ 50 nm の範囲の平均厚さを有する、請求項 3 に記載の紫外線吸収ハードコート。

**【請求項 5】**

前記シリカコーティングが表面改質されている、請求項 3 又は 4 に記載のハードコート。

**【請求項 6】**

前記 ZnO ナノ粒子が表面改質ナノ粒子を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のハードコート。

**【請求項 7】**

前記結合剤がヘキサフルオロプロピレンオキサイドウレタンアクリレートを含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のハードコート。

**【請求項 8】**

前記結合剤がシリコーンポリエーテルアクリレートを更に含む、請求項 7 に記載のハードコート。

**【請求項 9】**

前記結合剤が、前記結合剤の総重量に基づいて、固形分として 1.25 重量 % ~ 20 重量 % の单官能性アクリレートを含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のハードコート。

**【請求項 10】**

前記結合剤が、前記結合剤の総重量に基づいて、固形分として 1.25 重量 % ~ 20 重量 % の二官能性アクリレートを含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のハードコート。

**【請求項 11】**

前記結合剤が、前記結合剤の総重量に基づいて 20 重量 % ~ 80 重量 % の を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のハードコート。

**【請求項 12】**

表面を有する基材と、  
前記基材の表面に配置されたハードコート層と、  
を含む物品であって、

前記ハードコート層が請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載のハードコートを含む、物品。

**【請求項 13】**

前記基材がフィルム又はポリマーブレートの一方である、請求項 12 に記載の物品。

**【請求項 14】**

前記基材と前記ハードコート層との間にプライマー層を更に含む、請求項 12 又は 13 に記載の物品。

10

20

30

40

50

## 【請求項 1 5】

紫外線吸収ハードコート前駆体であって、  
結合剤前駆体と、  
前記ハードコート前駆体の総重量に基づいて1重量%～90重量%の範囲のZnOナノ粒子の混合物と、  
を含む、紫外線吸収ハードコート前駆体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

10

## [関連出願に対する相互参照]

本出願は、2015年12月22日に出願された米国特許仮出願番号第62/270652号の優先権を主張するものであり、その開示の全容が本明細書に参照により組み込まれる。

## 【0002】

## [背景]

窓（例えば建物及び自動車用窓）、並びに陰極線管（CRT）及び発光ダイオード（LED）ディスプレイなどの光学ディスプレイを保護するために、様々なコーティング及びフィルムが使用されている。

## 【0003】

20

窓及び光学ディスプレイ、特に比較的優れた硬度、耐候性、及び光学特性（例えば視認性）を同時に有するものを保護するための更なる選択肢が望まれている。

## 【0004】

## [概要]

一態様では、本開示は、紫外線（UV）吸収ハードコートであって、結合剤と、ハードコートの総重量に基づいて、1～90（いくつかの実施形態では5～90、10～90、25～90、40～90、50～90、50～80、又は更に60～80）重量%の範囲のZnOナノ粒子の混合物と、を含む、紫外線（UV）吸収ハードコートを提供する。

## 【0005】

30

一態様では、本開示は、表面を有する基材と、基材の表面上に配置されるハードコート層と、を含む物品であって、ハードコート層が本明細書に記載のハードコートを含む、物品を提供する。

## 【0006】

一態様では、本開示は、ハードコート前駆体であって、結合剤と、ハードコート前駆体の総重量に基づいて1～90（いくつかの実施形態では25～90、40～90、50～90、50～80、又は更に60～80）重量%の範囲のZnOナノ粒子の混合物と、を含む、ハードコート前駆体を提供する。

## 【0007】

40

本明細書で記載されるハードコートの実施形態は、典型的には、良好な透明性及び硬度を有し、例えば光学ディスプレイ（例えば、陰極線管（CRT）及び発光ダイオード（LED）ディスプレイ）、携帯情報端末（PDA）、携帯電話、液晶ディスプレイ（LCD）パネル、タッチ感知スクリーン、取り外し可能なコンピュータスクリーン、窓用フィルム、並びにゴーグルに有用である。

## 【0008】

図面及び以下の「詳細な説明」により、これらの実施形態をより具体的に例示する。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0009】

【図1a】実施例セクションで使用した「そのままの」ZnOナノ粒子のTEMデジタル顕微鏡写真である。

## 【0010】

50

【図1b】実施例セクションで使用した「そのままの」ZnOナノ粒子の粒度分布のグラフである。

【0011】

【図2a】Sol-2のZnOナノ粒子のTEMデジタル顕微鏡写真である。

【0012】

【図2b】Sol-3のZnOナノ粒子のTEMデジタル顕微鏡写真である。

【0013】

【図3】実施例1及び2、並びに比較例A及びBの紫外可視分光スペクトルを示す。

【0014】

【図4a】3000時間の加速耐候試験後の、実施例1並びに比較例A及びBのそれぞれの光学デジタル画像である。 10

【図4b】3000時間の加速耐候試験後の、実施例1並びに比較例A及びBのそれぞれの光学デジタル画像である。

【図4c】3000時間の加速耐候試験後の、実施例1並びに比較例A及びBのそれぞれの光学デジタル画像である。

【0015】

[詳細な説明]

例示的な結合剤前駆体としては、硬化性モノマー／オリゴマー又はゾルゲルガラスを重合することにより得られる、UV硬化性アクリレート又は熱硬化性アクリレート樹脂が挙げられる。より具体的な樹脂の例としては、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、及びポリビニルアルコールが挙げられる。更に、硬化性モノマー又はオリゴマーは、当該技術分野において既知の硬化性モノマー又はオリゴマーから選択してよい。いくつかの実施形態において、樹脂としては、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート（例えばSartomer Company（Exton, PA）から商品名「SR399」で入手可能）、ペンタエリスリトールトリアクリレートイソホロンジイソシアネート（IPDI）（例えば、日本化薬（東京）から商品名「UX5000」で入手可能）、ウレタンアクリレート（例えば、日本合成化学（大阪）から商品名「UV1700B」で、及び日本合成化学（大阪）から「UB6300B」で入手可能）、トリメチルヒドロキシルジイソシアネート／ヒドロキシエチルアクリレート（TMHD / HEA、例えば、ダイセル・サイテック（東京）から商品名「EB4858」で入手可能）、ポリエチレンオキサイド（PEO）変性ビスAジアクリレート（例えば、日本化薬（東京）から商品名「R551」で入手可能）、PEO変性ビスAエポキシアクリレート（例えば、共栄社化学（大阪）から商品名「3002M」で入手可能）、シラン系UV硬化性樹脂（例えば、ナガセケムテックス（大阪）から商品名「SK501M」で入手可能）、及び2-フェノキシエチルメタクリレート（例えば、Sartomer Companyから商品名「SR340」で入手可能）、並びにこれらの混合物が挙げられる。例えば、約1.25重量%～約20重量%の範囲で2-フェノキシエチルメタクリレートを用いることにより、ポリカーボネートへの接着は改善されることが観察されている。例えば、二官能性樹脂（例えばPEO変性ビスAジアクリレート（「R551」）及びトリメチルヒドロキシルジイソシアネート／ヒドロキシエチルアクリレート（TMHD / HEA）（例えばダイセル・サイテックから商品名「EB4858」で入手可能））を用いることにより、ハードコートの硬度、耐衝撃性、及び可撓性は同時に改善されることが観察されている。いくつかの実施形態では、三次元構造体を形成可能な硬化性モノマー又はオリゴマーの使用が望ましい場合がある。 20

【0016】

ハードコートを形成するための、前駆体中の結合剤の量は、典型的には、ハードコートの総重量に基づいて、約9.9重量%～約10重量%（いくつかの実施形態では、約9.5重量%～5重量%、9.0重量%～10重量%、7.5重量%～約10重量%、約6.0重量%～約10重量%、約5.0重量%～約10重量%、又は更に約4.0重量%～約2.0重量%）の結合剤を含むハードコートを提供するのに十分である。 30

## 【0017】

任意に、ハードコート前駆体は架橋剤を更に含む。例示的な架橋剤として、(a)ジ(メタ)アクリル含有化合物[例えば、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールモノアクリレートモノメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、アルコキシル化脂肪族ジアクリレート、アルコキシル化シクロヘキサンジメタノールジアクリレート、アルコキシル化ヘキサンジオールジアクリレート、アルコキシル化ネオペンチルグリコールジアクリレート、カプロラクトン変性ネオペンチルグリコールヒドロキシピバレートジアクリレート、カプロラクトン変性ネオペンチルグリコールヒドロキシピバレートジアクリレート、シクロヘキサンジメタノールジアクリレート、ジエチレン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、エトキシル化(10)ビスフェノールAジアクリレート、エトキシル化(3)ビスフェノールAジアクリレート、エトキシル化(30)ビスフェノールAジアクリレート、エトキシル化(4)ビスフェノールAジアクリレート、ヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール(200)ジアクリレート、ポリエチレングリコール(400)ジアクリレート、ポリエチレングリコール(600)ジアクリレート、プロポキシル化ネオペンチルグリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート]、(b)トリ(メタ)アクリル含有化合物[例えば、グリセロールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシル化トリアクリレート(例えば、エトキシル化(3)トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシル化(6)トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシル化(9)トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシル化(20)トリメチロールプロパントリアクリレート]、ペンタエリスリトールトリアクリレート、プロポキシル化トリアクリレート(例えば、プロポキシル化(3)グリセリルトリアクリレート、プロポキシル化(5.5)グリセリルトリアクリレート、プロポキシル化(3)トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシル化(6)トリメチロールプロパントリアクリレート)、トリメチロールプロパントリアクリレート、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]、(c)高次官能性(メタ)アクリル含有化合物[例えば、ジトリメチロールプロパン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、エトキシル化(4)ペンタエリスリトール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、カブロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート]、(d)オリゴマー(メタ)アクリル化合物[例えば、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレートなど]、上記のポリアクリルアミド類似体、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、ポリ(メタ)アクリルモノマーが挙げられる。このような材料は市販されており、そのうちの少なくとも一部は、例えば、Sartomer Company、UCB Chemicals Corporation(Smyrna, GA)、及びAldrich Chemical Company(Milwaukee, WI)から入手可能である。その他有用な(メタ)アクリレート材料としては、例えば、米国特許第4,262,072号(Wendlingら)に報告されているようなヒダントイン部分含有ポリ(メタ)アクリレートが挙げられる。

## 【0018】

例示的な架橋剤は少なくとも3つの(メタ)アクリレート官能基を含む。市販されている例示的な架橋剤としては、Sartomer Companyから入手可能なもの、例えばトリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)(商品名「SR351」にて入手可能)、ペンタエリスリトールトリ/テトラアクリレート(PETA)(商品名「SR444」及び「SR295」にて入手可能)、並びにペンタエリトリトール(pentraerythritol)ペンタアクリレート(商品名「SR399」にて入手可能)が挙げられる。更に、多官能性アクリレートと低次官能性アクリレートとの混合物、例えば、PETAと

10

20

30

40

50

フェノキシエチルアクリレート(PEA)との混合物(Sartomer Companyから商品名「SR399」で入手可能)も使用できる。これらの例示的な架橋剤は、硬化性モノマー又はオリゴマーとして使用することができる。

【0019】

いくつかの実施形態では、結合剤は単官能性アクリレート(例えば、結合剤の総重量に基づいて固形分として1.25重量%~20重量%の単官能性アクリレート)を含む。いくつかの実施形態において、結合剤は二官能性アクリレート(例えば、結合剤の総重量に基づいて固形分として1.25重量%~20重量%の二官能性アクリレート)を含む。いくつかの実施形態において、結合剤は、多官能性(例えば三官能性又は四官能性)アクリレート(例えば、結合剤の総重量に基づいて、固形分として20重量%~80重量%(いくつかの実施形態では固形分として60重量%~80重量%)の多官能性(例えば三官能性又は四官能性)アクリレート)を含む。

10

【0020】

好適なZnOナノ粒子は当技術分野において既知であり、商品名「NANOBYK3820」でBYK-Chemie GmbH(Wesel, Germany)から市販されているもの、及び商品名「NANO-D133W」にてNanomaterials Technology Pte Ltd.(Bukit Batok Crescent, Singapore)から市販されているものが挙げられる。

【0021】

いくつかの実施形態において、ハードコート中に存在するZnOナノ粒子の混合物は、ハードコートの総重量に基づいて約1重量%~約90重量%、約5重量%~約95重量%、約10重量%~約90重量%、約25重量%~約90重量%、約40重量%~約約90重量%、約50重量%~約90重量%、約50重量%~約80重量%、又は更に約50重量%~約90重量%の範囲である。

20

【0022】

いくつかの実施形態において、ZnOナノ粒子は、約10nm~約100nm(25nm~100nm、25nm~80nm、50nm~80nm、又は更に60nm~80nm)の範囲のサイズの粒径を有する。ナノ粒子の平均直径は、当該技術分野において一般に使用される手法を用いて、透過電子顕微鏡(TEM)によって測定される。ナノ粒子の平均粒径の測定には、レース状カーボンメッシュー上に超薄炭素基材を有する400メッシュの銅TEMグリッド(Ted Pella Inc.(Redding, CA)から入手可能)上に、ゾルサンプルの液滴を置くことにより、TEM画像化用のゾルサンプルを調製できる。液滴の一部は、グリッドの側部又は底部を、濾紙に接触させることにより除去できる。残部は乾燥させてよい。これにより、超薄炭素基材上に粒子を残し、基材からの干渉を最小にして画像化することができる。次に、グリッド全体の複数の場所におけるTEM像を記録できる。500~1000個の粒子の大きさを測るのに十分な画像を記録する。続いて、各サンプルの粒径測定値に基づき、ナノ粒子の平均直径を算出できる。TEM画像は、(LAB<sub>6</sub>源により)300KVにて稼働する高解像度透過型電子顕微鏡(日立製作所より商品名「Hitachi H-9000」にて入手可能)を使用して得ることができる。画像は、カメラ(例えば、モデルNo.895、2k×2kチップ、Gatan, Inc.(Pleasanton, CA)から商品名「Gatan Ultra scan CCD」で入手可能)を用いて記録してよい。50,000倍及び100,000倍の倍率で画像を撮ることができる。いくつかのサンプルについては、300,000倍の倍率でも画像を撮ることができる。

30

【0023】

典型的には、ハードコートの厚さは、約80nm~約30μm(いくつかの実施形態では、約200nm~約20μm、又は更に約1μm~約10μm)の範囲である。典型的には、ナノ粒子を用いることで、より厚くより硬いハードコートを得ることができる。

40

【0024】

任意に、ZnOナノ粒子はその表面にシリカコーティングを有する。いくつかの実施形

50

態において、シリカコーティングは 5 nm ~ 50 nm ( いくつかの実施形態では、 10 nm ~ 40 nm ) の範囲の平均厚さを有する。

【 0025 】

任意に、 ZnO ナノ粒子、及びシリカコーティングされた ZnO ナノ粒子を表面処理剤で改質してよい。一般に、表面処理剤には、粒子表面に結合 ( 共有結合、イオン結合、又は強力な物理吸着による結合 ) することになる第 1 の末端部と、粒子に樹脂との相溶性をもたらす、及び / 又は硬化時に樹脂と反応する、第 2 の末端部と、が備わっている。表面処理剤の例としては、アルコール、アミン、カルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、シラン、及びチタネートが挙げられる。好ましいタイプの処理剤は、ナノ粒子表面の化学的性質によりある程度は決定される。シリカ及び他のケイ素質充填剤に対しては、シランが好ましい。金属酸化物に対しては、シラン及びカルボン酸が好ましい。表面改質は、モノマーとの混合に統一して又は混合後のいずれかで行うことができる。シランを使用するとき、シランの、ナノ粒子表面との反応は、結合剤への組み込みに先立つことが好ましい。表面処理剤の所望量は、粒径、粒子の種類、表面処理剤の分子量、及び表面処理剤の種類といった、様々な要因に依存する。一般に、ほぼ単層の表面処理剤が粒子表面に結合することが、好ましい。必要とされる結合手順又は反応条件もまた、使用する表面処理剤によって左右される。シランを使用するとき、酸性又は塩基性条件下的高温で、約 1 時間 ~ 24 時間の表面処理が好ましい。カルボン酸のような表面処理剤では、通常は高温又は長時間を必要としない。

10

20

30

40

【 0026 】

表面処理剤の代表的な実施形態としては、イソオクチルトリメトキシ - シラン、 N - ( 3 - トリエトキシシリルプロピル ) メトキシエトキシエチルカルバメート、ポリアルキレンオキサイドアルコキシシラン ( 例えば、 Momentive Speciality Chemicals, Inc. ( Columbus, OH ) から商品名「 SILQUE EST A 1230 」で入手可能 ) 、 N - ( 3 - トリエトキシシリルプロピル ) メトキシエトキシエチルカルバメート、 3 - ( メタクリロイルオキシ ) プロピルトリメトキシシラン、 3 - ( アクリルオキシプロピル ) トリメトキシシラン、 3 - ( メタクリロイルオキシ ) プロピルトリエトキシシラン、 3 - ( メタクリロイルオキシ ) プロピルメチルジメトキシシラン、 3 - ( アクリロイルオキシプロピル ) メチルジメトキシシラン、 3 - ( メタクリロイルオキシ ) プロピルジメチルエトキシシラン、 3 - ( メタクリロイルオキシ ) プロピルジメチルエトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 n - オクチルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ビニルトリ - t - プトキシシラン、ビニルトリス - イソブトキシシラン、ビニルトリイソプロペノキシシラン、ビニルトリス ( 2 - メトキシエトキシ ) シラン、スチリルエチルトリメトキシシラン、メルカブトプロピルトリメトキシシラン、 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アクリル酸、メタクリル酸、オレイン酸、ステアリン酸、ドデカン酸、 2 - [ 2 - ( 2 - メトキシエトキシ ) エトキシ ] 酢酸 ( MEEAA ) 、 - カルボキシエチルアクリレート、 2 - ( 2 - メトキシエトキシ ) 酢酸、メトキシフェニル酢酸、及びこれらの混合物などの化合物が挙げられる。

【 0027 】

任意に、ハードコートは、既知の添加剤、例えば防曇剤、帯電防止剤、洗浄を容易にする薬剤 ( 例えば耐指紋剤、防油剤、抗リント剤、若しくは防汚剤、又は洗浄を容易にする機能を付加する他の薬剤 ) を更に含んでもよい。

【 0028 】

ヘキサフルオロプロピレンオキサイドウレタンアクリレート ( HFPO ) 又は変性 HFPO をハードコートに添加することにより、ハードコートの洗浄を容易にする ( 例えば耐

50

指紋、防油、抗リント、及び／又は防汚)機能が改善されることが、観察されている。H F P O及び変性H F P Oの例示的な量としては、ハードコートの総重量に基づいて、約0.01重量%～約5.0重量% (いくつかの実施形態では、約0.05重量%～約1.5重量%、又は約0.1重量%～約0.5重量%)の範囲が挙げられる。

【0029】

シリコンポリエーテルアクリレート (例えば、Evonic Goldschmidt GmbH (Essen, Germany) から商品名「TEGORAD 2250」で入手可能) をハードコートに含めると、ハードコートの、洗浄を容易にする機能が改善されることが、観察されている。シリコンポリエーテルアクリレートの例示的な量としては、ハードコートの総重量に基づいて、約0.01重量%～約5.0重量% (いくつかの実施形態では、約0.05重量%～約1.5重量%、又は更に約0.1重量%～約0.5重量%) の範囲が挙げられる。

10

【0030】

一般に当該技術分野において既知であるように、ハードコート中にハードコート前駆体の特定の構成成分を組み合わせて処理できる。例えば、以下のプロセスを用いてよい。バーティング、ディップコーティング、スピンドルコーティング、キャピラリーコーティング、スプレーコーティング、グラビアコーティング、又はスクリーン印刷などの既知のコーティングプロセスによって、ハードコート前駆体を基材上にコーティングしてよい。乾燥後、コーティングされたハードコート前駆体を、紫外線 (UV) 又は熱重合などの既知の重合方法によって硬化してよい。

20

【0031】

いくつかの実施形態において、例えば使用する硬化性モノマー及び／又はオリゴマーに応じて、使用する硬化性モノマー及び／又はオリゴマーに応じて、無溶媒 (例えば無有機溶媒、又は100%水) プロセスを使用してコーティングを形成してよい。

【0032】

いくつかの実施形態において、改質したか、又は未改質の、2つ以上の異なるサイズのナノ粒子ゾルを、開始剤を含む溶媒中で硬化性モノマー及び／又はオリゴマーと混合してよく、溶媒を加えることによって所望の重量% (固形分) に調節され、ハードコート前駆体が得られる。

30

【0033】

ナノ粒子が表面改質されている場合、例えば次のように、ハードコート前駆体を作製できる。阻害物質及び表面改質剤を容器中 (例えばガラスジャー) で溶媒に添加し、得られた混合物を、ナノ粒子が中に分散した水溶液に添加した後、攪拌する。容器を密閉して、例えば、高温 (例えば、80) で数時間 (例えば、16時間)、オープン内に置く。次に、例えば、ロータリーエバボレーターを高温 (例えば、60) で用いて、溶液から水を取り除く。溶媒を溶液に入れた後、残った水を蒸発により溶液から取り除く。後者の工程を数回繰り返すことが所望である場合もある。溶媒濃度を調節することにより、ナノ粒子の濃度を所望の重量%に調節できる。

【0034】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載するハードコートは、非常に好ましい耐候性の特徴を有する。本明細書に記載するハードコートの1つの例示的実施形態は、3-メタクリルオキシプロピル-トリメトキシシランにより官能化されたZnOナノ粒子、又はシリカコーティングされたZnOナノ粒子を含む。例示的実施形態はヘイズ値を維持することが観察されており、非官能性ZnOナノ粒子を含まない同じハードコートと比較して、加速耐候試験 (実施例で定義される) の後であっても、より高い耐摩耗性を示す。このような例示的実施形態は、低い触媒活性を示すこともまた観察されている。このような例示的実施形態は、改善された耐摩耗性と低いヘイズとを示すこともまた、観察されている。

40

【0035】

本明細書に記載するハードコートは例えば、光学ディスプレイ (例えば陰極線管 (CRT))

50

T) 及び発光ダイオード (LED) ディスプレイ)、プラスチックカード、カメラのレンズ又は本体、扇風機、ドアノブ、蛇口の取っ手、鏡、及び掃除機又は洗浄機などの家電製品、並びに、光学ディスプレイ (例えば陰極線管 (CRT) 及び発光ダイオード (LED) ディスプレイ)、携帯情報端末 (PDA)、携帯電話、液晶ディスプレイ (LCD) パネル、タッチ感知スクリーン、取り外し可能なコンピュータスクリーン、窓用フィルム、及びゴーグルに有用である。更に、本明細書に記載のハードコートは、例えば、家具、ドア及び窓、便器及びバスタブ、車の内装 / 外装、(カメラ若しくはメガネの) レンズ、又は太陽電池パネルに有用である場合もある。

#### 【0036】

本明細書に記載のハードコートを上面に有するのに例示的な基材としては、フィルム、ポリマープレート、シートガラス、及び金属シートが挙げられる。フィルムは透明であっても非透明であってもよい。本明細書で使用するとき、「透明」は、全透過率が 90% 以上であることを指し、「非透明」は全透過率が 90% 以下であることを指す。例示的なフィルムとしては、ポリカーボネート、ポリ(メタ)アクリレート (例えばポリメチルメタクリレート (PMMA))、ポリオレフィン (例えばポリプロピレン (PP))、ポリウレタン、ポリエステル (例えばポリエチレンテレフタレート (PET))、ポリアミド、ポリイミド、フェノール樹脂、セルロースジアセテート、セルローストリニアセテート、ポリスチレン、スチレン - アクリロニトリルコポリマー、アクリロニトリルブタジエンスチレンコポリマー (ABS)、エポキシ、ポリエチレン、ポリアセテート及びビニルクロライド、又はガラス製のものが挙げられる。ポリマープレートは透明であっても非透明であってもよい。例示的なポリマープレートとしては、ポリカーボネート (PC)、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、スチレン - アクリロニトリルコポリマー、アクリロニトリルブタジエンスチレンコポリマー (ABS)、PC と PMMA とのブレンド、又は PC と PMMA との積層体が挙げられる。金属シートは可撓性であっても剛性であってもよい。本明細書で使用するとき「可撓性金属シート」は、曲げ又は伸張などといった機械的応力に、著しい不可逆性変化を伴わずに耐え得る金属シートを指し、「剛性金属シート」は、曲げ又は伸張などといった機械的応力に、著しい不可逆性変化を伴わずに耐えることができない金属シートを指す。例示的な可撓性金属シートとしては、アルミニウム製のものが挙げられる。例示的な剛性金属シートとしては、アルミニウム、ニッケル、ニッケルクロム、及びステンレス鋼製のものが挙げられる。金属シートを用いるとき、ハードコートと基材との間にプライマー層を適用することが望ましい場合がある。

#### 【0037】

典型的には、フィルム基材の厚さは、約 5 μm ~ 約 500 μm の範囲である。典型的にはポリマープレートの厚さは、約 0.5 mm ~ 約 10 mm (いくつかの実施形態では、約 0.5 mm ~ 約 5 mm、又は更に約 0.5 mm ~ 約 3 mm) の範囲であり、基材としてのシートガラス又は金属シートに関しては、典型的な厚さは約 5 μm ~ 約 500 μm、又は約 0.5 mm ~ 約 10 mm (いくつかの実施形態では、約 0.5 mm ~ 約 5 mm、又は更に約 0.5 mm ~ 約 3 mm) の範囲であるが、これらの範囲外の厚さもまた有用である場合がある。

#### 【0038】

2 つ以上の表面を有する基材については、本明細書に記載するハードコートを、基材の 2 つ以上の表面に配置してよい。また、2 層以上のハードコート層を表面に適用してもよい。典型的に、本明細書に記載のハードコート層の厚さは、約 80 nm ~ 約 30 μm (いくつかの実施形態では、約 200 nm ~ 約 20 μm、又は更に約 1 μm ~ 約 10 μm) の範囲であるが、これらの範囲外の厚さも有用である場合がある。

#### 【0039】

いくつかの実施形態では、物品は、ハードコート層と基材との間のプライマー層などの機能層を更に含んでよい。任意に、接着剤層を、基材の、ハードコート層と反対の面に適用してよい。アクリル接着剤、ウレタン接着剤、シリコーン接着剤、ポリエステル接着剤、及びゴム系接着剤など、例示的な接着剤が当該技術分野において既知である。

10

20

30

40

50

## 【0040】

更に、接着剤層が存在する場合、任意にライナー（例えば、剥離ライナー）を接着剤層上に備えてよい。剥離ライナーは当該技術分野において既知であり、紙及びポリマーシートが挙げられる。

## 【0041】

ハードコート前駆体は、溶媒（例えばメチルエチルケトン（M E K）又は1 - メトキシ - 2 - プロパノール（M P - O H））中の硬化性モノマー及び／又はオリゴマーを、阻害物質と共に溶媒に添加するなどの、当該技術分野において既知の技術を使用して、構成成分を組み合わせることにより調製することができる。いくつかの実施形態では、用いる硬化性モノマー及び／又はオリゴマーに応じて、溶媒を使用しないこともできる。ハードコート前駆体は、防曇剤及び／又は静電気防止剤などの既知の添加剤を更に含んでもよい。

10

## 【0042】

ハードコート前駆体（溶液）を基材表面に適用する技術は当該技術分野において既知であり、バーコーティング、ディップコーティング、スピンドルコーティング、キャピラリーコーティング、スプレーコーティング、グラビアコーティング及びスクリーン印刷が挙げられる。コーティングされたハードコート前駆体を乾燥させ、UV又は熱重合などの当該技術分野において既知の重合方法によって硬化してよい。

## 例示的実施形態

1 A . 紫外線吸収ハードコートであって、

結合剤（例えばUV硬化アクリレート又は熱硬化性アクリレート）と、

20

ハードコートの総重量に基づいて、1 ~ 90（いくつかの実施形態では、5 ~ 90、10 ~ 90、25 ~ 90、40 ~ 90、50 ~ 90、50 ~ 80、又は更に60 ~ 80）重量%の範囲の、ZnOナノ粒子の混合物と、

を含む、紫外線吸収ハードコート。

2 A . ZnOナノ粒子が約10 nm ~ 100 nm（25 nm ~ 100 nm、25 nm ~ 80 nm、50 nm ~ 80 nm、又は更に60 nm ~ 80 nm）の範囲の平均粒径を有する、例示的実施形態1 A に記載の紫外線吸収ハードコート。

3 A . ZnOナノ粒子がその表面にシリカコーティングを有する、例示的実施形態1 A 又は2 A に記載の紫外線吸収ハードコート。

4 A . シリカコーティングが5 nm ~ 50 nm（いくつかの実施形態では、10 nm ~ 40 nm）の範囲の平均厚さを有する、例示的実施形態3 A に記載の紫外線吸収ハードコート。

30

5 A . シリカコーティングが表面改質されている、例示的実施形態3 A 又は4 A に記載のハードコート。

6 A . ZnOナノ粒子が表面改質ナノ粒子を含む、例示的実施形態1 A ~ 5 A のいずれかに記載のハードコート。

7 A . 結合剤がヘキサフルオロプロピレンオキサイドウレタンアクリレートを含む、例示的実施形態1 A ~ 6 A のいずれかに記載のハードコート。

8 A . 結合剤がシリコーンポリエーテルアクリレートを更に含む、例示的実施形態7 A に記載のハードコート。

40

9 A . 結合剤が、結合剤の総重量に基づいて、固形分として1 . 25重量% ~ 20重量%の单官能性アクリレートを含む、例示的実施形態1 A ~ 6 A のいずれかに記載のハードコート。

10 A . 結合剤が、結合剤の総重量に基づいて、固形分として1 . 25重量% ~ 20重量%の二官能性アクリレートを含む、例示的実施形態1 A ~ 6 A のいずれかに記載のハードコート。

11 A . 結合剤が、結合剤の総重量に基づいて固形分として20重量% ~ 80重量%（いくつかの実施形態では、固形分として60重量% ~ 80重量%）の多官能性（例えば三官能性又は四官能性）アクリレートを含む、例示的実施形態1 A ~ 6 A のいずれかに記載のハードコート。

50

12 A.

表面を有する基材と、

基材表面に配置されたハードコート層と、

を含む物品であって、ハードコート層は例示的実施形態1A～11Aのいずれかに記載のハードコートを含む、物品。

13 A. 基材はフィルム又はポリマープレートである、例示的実施形態12Aに記載の物品。

14 A. 基材がフィルム又はポリマープレートの一方である、例示的実施形態12Aに記載の物品。

15 A. 基材とハードコート層との間にプライマー層を更に含む、例示的実施形態12A又は13Aに記載の物品。 10

1 B. 紫外線吸収ハードコート前駆体であって、

バインダー前駆体（例えばUV硬化性アクリレート又は熱硬化性アクリレート）と、

ハードコート前駆体の総重量に基づいて、5～95（いくつかの実施形態では、25～90、40～90、50～90、50～80、又は更に60～80）重量%の範囲のZnOナノ粒子の混合物と、

を含む、紫外線吸収ハードコート前駆体。

2 B. ZnOナノ粒子が約10nm～100nm（25nm～100nm、25nm～80nm、50nm～80nm、又は更に60nm～80nm）の範囲の平均粒径を有する、例示的実施形態1Bに記載の紫外線吸収ハードコート前駆体。 20

3 B. ZnOナノ粒子がその表面にシリカコーティングを有する、例示的実施形態1B又は2Bに記載の紫外線吸収ハードコート前駆体。

4 B. シリカコーティングが5nm～50nm（いくつかの実施形態では、10nm～40nm）の範囲の平均厚さを有する、例示的実施形態3Bに記載の紫外線吸収ハードコート前駆体。

5 B. シリカコーティングが表面改質されている、例示的実施形態3B又は4Bに記載の紫外線吸収ハードコート前駆体。

6 B. ZnOナノ粒子が表面改質ナノ粒子を含む、例示的実施形態1B～5Bのいずれかに記載の紫外線吸収ハードコート前駆体。

7 B. 結合剤前駆体がヘキサフルオロプロピレンオキサイドウレタンアクリレートを含む、例示的実施形態1B～6Bのいずれかに記載の紫外線吸収ハードコート前駆体。 30

8 B. 結合剤がシリコーンポリエーテルアクリレートを更に含む、例示的実施形態7Bに記載の紫外線吸収ハードコート前駆体。

9 B. 結合剤が、結合剤前駆体の総重量に基づいて固形分として1.25重量%～20重量%の单官能性アクリレートを含む、例示的実施形態1B～6Bのいずれかに記載の紫外線吸収ハードコート前駆体。

10 B. 結合剤は、結合剤前駆体の総重量に基づいて固形分として1.25重量%～20重量%の二官能性アクリレートを含む、例示的実施形態1B～6Bのいずれかに記載の紫外線吸収ハードコート前駆体。

11 B. 結合剤が、固形分として20重量%～80重量%（いくつかの実施形態では、固形分として60重量%～80重量%）の多官能性（例えば三官能性又は四官能性）アクリレートを含む、例示的実施形態1B～6Bのいずれかに記載の紫外線吸収ハードコート前駆体。 40

12 B.

表面を有する基材と、

基材表面に配置されたハードコート層と、

を含む物品であって、ハードコート層が例示的実施形態1B～11Bのいずれかに記載の紫外線吸収ハードコート前駆体を含む、物品。

13 B. 基材がフィルム又はポリマープレートである、例示的実施形態12Bに記載の物品。 50

14B. 基材がフィルム又はポリマープレートの一方である、例示的実施形態12Bに記載の物品。

15B. 基材と紫外線吸収ハードコート前駆体層との間にプライマー層を更に含む、例示的実施形態12B又は13Bに記載の物品。

【0043】

本発明の利点及び実施形態は、以下の実施例によって更に例示されるが、これらの実施例に記載される特定の材料及びその量、加えて他の条件及び詳細は、本発明を不当に限定するように解釈されるべきではない。

【実施例】

【0044】

材料

特に記載のない限り、実施例及び本明細書のその他の箇所における全ての部、百分率、比などは、重量によるものである。表1(下)は、使用した略称、並びに以下で記載する実施例及び比較例で使用した全ての材料の供給元を示す。

【表1】

表1

略称	説明
“A-174”	3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 商品名“SILQUEST A-174”にてAlfa Aesar(Ward Hill, MA)より入手
“PROSTAB”	4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル(5重量%)、 商品名“PROSTAB”にてAldrich Chemical Company(Milwaukee, WI)より入手
“NANOBYK-3820”	直径20nmのZnOゾル***、商品名“NANOBYK-3820”にてBYK-Chemie GmbH(Wesel, Germany)より入手
“TEOS”	テトラエチルオルトリケート、和光純薬工業(大阪)より入手
“SR368”	三官能性トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートアクリレート、 商品名“SR368”にてSartomer Americasより入手
“TEGO RAD 2250”	シリコーンポリエーテルアクリレート、商品名“TEGORAD 2500”にてEVONIK INDUSTRIES(Essen, Germany)より入手
“ESACURE ONE”	二官能性 $\alpha$ ヒドロキシケトン、商品名“ESACURE ONE”にてLamberti(Galarate, Italy)より入手
1-メトキシ-2-プロパノール	溶媒、Aldrich Chemical Company(Milwaukee, WI)より入手
“LUMIRROR U32”	ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、商品名“LUMIRROR U32”にて東レ (東京)より入手; 50 $\mu$ m

【0045】

方法

光学特性の測定方法

実施例及び比較例に従って調製したサンプルのヘイズ及び%透過率( TT )などの光学特性を、ヘイズメーター(商品名「NDH5000W」にて日本電色工業(東京)より入手)を使用して測定した。調製したサンプルとして光学特性を測定し(すなわち、最初の光学特性)、並びに、サンプルをスチールワール耐摩耗性試験及び加速耐候試験に供した後で光学特性を測定した。「ヘイズ試験」では、サンプルをスチールワール耐摩耗性試験及び加速耐候試験に供す前後における、ヘイズ値の差を比較する。

【0046】

スチールワール耐摩耗性の測定方法

実施例及び比較例に従って調製したサンプルの耐引撞性が、30mm直径#0000スチールワールを使用して、スチールワール摩耗試験の後(350gの荷重、60サイクル

10

20

30

40

50

/ 分の速度で、10サイクルの後)の、表面の変化により評価した。ストロークは85mmの長さであった。試験のために用いた測定器は摩耗試験機(井元製作所(京都))から、商品名「IMC-157C」で入手)であった。スチールウール耐摩耗性試験が完了した後、サンプルにおける傷の存在、及びその光学特性が観察された(%透過率、ヘイズ)。Haze(すなわち、摩耗試験後ヘイズ-初期ヘイズ)を、上記方法を使用して再び測定した。

#### 【0047】

傷の存在を下表2の通りに評価した。

#### 【表2】

表2

10

観察	評価
傷無し	0
小数の極めて浅い傷が、反射によってのみ観察された	1
いくつかの浅い傷	2
いくつかの浅い傷~少数であるが深い傷	3
反射光又は透過光によって、多数の深い傷が容易に観察された。コーティングのほぼ完全な消失	4

#### 【0048】

コーティングと基材との界面における、接着の測定方法

20

実施例及び比較例に従って調製したサンプルの接着性能を、JIS K5600(1999年4月)に従って交差切断試験により評価した。ここでは、1mm間隔で5×5の格子(すなわち、25個の1平方mm)及びテープ(商品名「NICHIBAN」にて日東电工(大阪)より入手)を使用した。

#### 【0049】

UV吸収特性の測定方法

JIS A 5759(その開示は、参照により本明細書に組み込まれている)に従い、紫外可視分光法(商品名「U-4100」にて日立ハイテクノロジーズ(東京)より入手)により、200nm~800nmの範囲でUV吸収特性を評価した。

#### 【0050】

30

耐候性の測定方法

JIS D0205(その開示は、参照により組み込まれる)に従い、加速耐候性試験機(商品名「QUV」、シリアル番号90-6645-40にて、Q-Lab(Cleveland, OH)より入手)を使用して、耐候性を評価した。15日間の加速耐候試験の前後のヘイズ値を評価した。15日間の加速耐候試験後に、サンプルに関してスチールウール摩耗試験もまた実施した。加速耐候試験の完了後、光学特性(%透過率、ヘイズ)を測定した。Haze(すなわち、加速耐候試験後のヘイズ-初期ヘイズ)を、上記方法を使用して再び測定した。

#### 【0051】

40

表面改質酸化亜鉛ゾル(Sol-1)の調製

12.54gの3-メタクリルオキシプロピル-トリメトキシシラン(「A-174」)及び0.25gの4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシル(5重量%、「PROSTAB」)を、ガラスジャー内の200gのZnOゾル(「NANOBYK-3820」)及び225gの1-メトキシ-2-プロパノールの混合物に、室温で10分間攪拌しながら加えた。

#### 【0052】

ジャーを密閉して、90のオープンに16時間入れた。次に、溶液の重量%が固形分として45重量%に近づくまで、ロータリーエバポレーターで60にて、得られた溶液から水を取り除いた。

#### 【0053】

50

200 g の 1 - メトキシ - 2 - プロパノールを得られた溶液に入れ、残った水を、ロータリーエバポレーターを 60 で使用して取り除いた。溶液から水を更に取り除くため、最後の工程を 2 回繰り返した。全 ZnO ナノ粒子の最終濃度は 46.5 重量 % であり、ここから、表面改質 ZnO ナノ粒子を含有する ZnO ゾル（以下 S01-1 と呼ぶ）を得た。

#### 【0054】

##### 非表面改質 ZnO ゾル（S01-2）の調製

200 g の ZnO ゾル（「NANOBYK-3820」）及び 225 g の 1 - メトキシ - 2 - プロパノールをガラスジャー内で、室温にて 10 分間攪拌しながら混合した。次いで、ロータリーエバポレーターを 60 で用いて、得られた溶液から水を取り除いた。溶液から水を更に取り除くため、この最後の工程を 2 回繰り返した。全 ZnO ナノ粒子の最終濃度は 49.9 重量 % であり、ここから、非表面改質 ZnO ナノ粒子を含有する ZnO ゾル（以下 S01-2 と呼ぶ）を得た。図 2 a は、S01-2 の ZnO ナノ粒子の TEM デジタル顕微鏡写真である。

10

#### 【0055】

##### 表面改質 ZnO を使用した、SiO<sub>2</sub> コーティング ZnO ゾル（S01-3）の調製

21.5 g の S01-1 及び 3.467 g のテトラエチルオルトシリケート（「TEOS」）をガラスジャー内で、室温で 10 分間攪拌しながら混合した。次いで、3 g の水と 1 g の NH<sub>3</sub> 水溶液（28%）を混合物に添加した。ジャーを密閉し、室温で 24 時間攪拌した。次に、溶液の重量 % が固形分として 45 重量 % に近づくまで、ロータリーエバポレーターで 60 にて、得られた溶液から水を取り除いた。

20

#### 【0056】

20 g の 1 - メトキシ - 2 - プロパノールを得られた溶液に入れ、残った水を、ロータリーエバポレーターを 60 で使用して取り除いた。溶液から水を更に取り除くため、この最後の工程を 2 回繰り返した。全 ZnO ナノ粒子の最終濃度は 40 重量 % であり、ここから、SiO<sub>2</sub> コーティング ZnO ナノ粒子を含有するゾルを得た。得られた SiO<sub>2</sub> コーティング ZnO ナノ粒子を S01-1 と同じ方法で表面改質し、これにより、表面改質した SiO<sub>2</sub> コーティング ZnO ゾル（SiO<sub>2</sub> コーティング ZnO ナノ粒子の最終濃度は 18.27 重量 %、以下 S01-3 と呼ぶ）を得た。図 2 b は、S01-3 の SiO<sub>2</sub> コーティング ZnO ナノ粒子の TEM デジタル顕微鏡写真であり、ここでは ZnO ナノ粒子上に薄い（数 nm の）シリカコーティングが目視できた。

30

#### 【0057】

##### コーティング前駆体溶液（C-1）の調製

9.85 g の S01-3、0.2 g の三官能性トリス（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（「SR368」）を混合した。0.06 g の二官能性 ヒドロキシケトン（「ESACURE ONE」）を光開始剤として混合物に添加した。1 - メトキシ - 2 - プロパノールを添加することにより、混合物を固形分として 20 重量 % に調整した。最終的に、0.02 g のシリコーンポリエーテルアクリレート（「TEGORAD2250」）を混合物に添加して、コーティング前駆体溶液 C-1 を得た。

40

#### 【0058】

##### コーティング前駆体溶液（C-2）の調製

3.82 g の S01-1、0.2 g の三官能性トリス（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（「SR368」）を混合した。0.06 g の二官能性 ヒドロキシケトン（「ESACURE ONE」）を光開始剤として混合物に添加した。1 - メトキシ - 2 - プロパノールを添加することにより、混合物を固形分として 20 重量 % に調整した。最終的に、0.02 g のシリコーンポリエーテルアクリレート（「TEGORAD2250」）を混合物に添加して、コーティング前駆体溶液 C-2 を得た。

#### 【0059】

##### コーティング前駆体溶液（C-3）の調製

6.62 g の S01-2、0.2 g の三官能性トリス（2 - ヒドロキシエチル）イソシ

50

アヌレートトリアクリレート(「SR368」)を混合した。0.06gの二官能性ヒドロキシケトン(「ESACURE ONE」)を光開始剤として混合物に添加した。1-メトキシ-2-プロパノールを添加することにより、混合物を固形分として20重量%に調整した。最終的に、0.02gのシリコーンポリエーテルアクリレート(「TEGO RAD 2250」)を混合物に添加して、コーティング前駆体溶液C-3を得た。

#### 【0060】

下表2では、C-1、C-2及びC-3のコーティング前駆体溶液の組成物をまとめている。

#### 【表3】

表2

構成成分	コーティング前駆体溶液の量(g)		
	C-1	C-2	C-3
非改質ZnO(すなわちSol-2)	0	0	6.62
A174による官能化ZnO(すなわちSol-1)	0	3.82	0
A174による官能化SiO <sub>2</sub> コーティングZnO(すなわちSol-3)	9.85	0	0
SR368	0.2	0.2	0.2
TEGO RAD 2250	0.02	0.02	0.02
ESACURE ONE	0.06	0.06	0.06
1-メトキシ-2-プロパノール	0	5.98	3.81
総固形分としての重量%	20%	20%	20%

#### 【0061】

##### ベースナノ粒子充填ハードコート層のコーティング及び硬化

50μm厚のPETフィルム(「LUMI R R O R U32」、50μm)を、レベル調節しながらガラステーブルに固定し、その後コーティング前駆体溶液を、メイヤーロッド#8を使用して基材上にコーティングした。空気中で5分間60にて乾燥後、コーティングされた基材を窒素ガス下にて、UV照射器(H-バルブ、モデルDRS、Heraeus Noblelight America LLC.(Gaithersburg, MD))に2回通した。コーティングされたサンプル表面は、900mJ/cm<sup>2</sup>、700mW/cm<sup>2</sup>の紫外線(UV-A)放射により照射されたことが推定された。

#### 【0062】

##### 実施例1(Ex-1)

コート前駆体溶液(C-1)をメイヤーロッド#8により、PETフィルム(「LUMI R R O R U32」、50μm)上にコーティングした。コーティングは1.5μmの推定乾燥厚さを有した。オープン温度を60に設定した。空気中で5分間60にて乾燥後、「ベースナノ粒子充填ハードコート層のコーティング及び硬化」で記載したとおりに、フィルムをUVにより硬化した。

#### 【0063】

##### 実施例2(Ex-2)

C-2をC-1の代わりに使用したことを除き、実施例2を実施例1と同じ方法で調製した。

#### 【0064】

##### 比較例A(CE-A)

比較例AはそのままのPETフィルム(「LUMI R R O R U32」、50μm)であった。

#### 【0065】

##### 比較例B(CE-B)

10

20

30

40

50

コーティング前駆体溶液( C - 3 )を P E T フィルム(「 L U M I R R O R U 3 2 」、 5 0  $\mu$  m )上にコーティングしたことを除いて、比較例 B を実施例 1 と同じ方法で調製した。

【 0 0 6 6 】

上述の方法を使用して、 U V 吸収性能及び光学特性、並びに耐久性について、実施例 1 及び 2 、並びに比較例 A 及び B を試験した。

【 0 0 6 7 】

図 3 に、実施例 1 及び 2 並びに比較例 A 及び B の紫外可視スペクトルを示す。

【 0 0 6 8 】

下表 3 では、スチールウール摩耗試験後の、実施例 1 及び 2 並びに比較例 A 及び B の初期光学特性、及び耐久性についてまとめている。実施例 1 は初期ヘイズ値 2 . 7 % 、全透過率 9 0 . 9 6 % を有し、スチールウール摩耗試験の後、ヘイズ値が 1 % 未満の H a z e に維持されたことに注意されたい。

【 0 0 6 9 】

更に、接着性能試験後に、実施例 1 のサンプルにおいては剥離及び傷のいずれもほとんど観察されず、実施例 1 のコーティングは P E T 基材に対して優れた接着を有したという結論が導かれた。

【 表 4 】

表 3

実施例	初期性能			スチールウール摩耗試験後 (350g, 10サイクル)			傷評価
	TT(%)	ヘイズ(%)	UV遮断率(%)	TT(%)	ヘイズ(%)	$\Delta$ Haze(%)	
実施例 1	90.96	2.7	81.52	90.88	3.02	0.32	1
実施例 2	90	3.29	86.43	90.56	7	3.71	3
比較例 A	92.51	0.8	12.35	92.8	5.96	5.16	4
比較例 B	89.36	3.82	87.77	90.11	10.09	6.27	4

【 0 0 7 0 】

実施例 1 及び 2 並びに比較例 A 及び B の耐候性を、 15 日間の加速耐候試験により上述のとおりに測定した。実施例 1 及び 2 並びに比較例 A 及び B のヘイズ値を下表 4 にまとめている。実施例 1 のサンプルに関して、 15 日間の加速耐候試験前後で、ヘイズ値の変化は 1 % 未満であったことに注意されたい。他方、比較例のサンプルは全て、 15 日間の加速耐候試験後に 1 . 5 % より高いヘイズ値を有し、不十分な耐候性を示した。

【 表 5 】

表 4

試料番号		ヘイズ(%)	$\Delta$ Haze(%)
実施例 1	初期	2.49	0.41
	加速耐候試験後	2.9	
実施例 2	初期	2.98	1.88
	加速耐候試験後	4.86	
比較例 A	初期	1.53	1.88
	加速耐候試験後	3.41	
比較例 B	初期	3.77	1.28
	加速耐候試験後	5.05	

【 0 0 7 1 】

10

20

30

40

50

15日間の加速耐候試験後にスチールワール摩耗試験に供すことにより、実施例1及び2並びに比較例A及びBのサンプルの耐久性を更に評価した。試験データを下表5にまとめている。ここでもまた、15日間の加速耐候試験後であっても実施例1のサンプルは非常に良好なスチールワール耐性を示し、良好な耐候性を示した。

【表6】

表5

試料番号		ヘイズ(%)	$\Delta$ Haze(%)
実施例1	加速耐候試験後	2.9	0.33
	スチールワール試験後	3.23	
実施例2	加速耐候試験後	4.86	8.65
	スチールワール試験後	13.51	
比較例B	加速耐候試験後	5.05	1.35
	スチールワール試験後	6.4	
比較例A	加速耐候試験後	3.41	27.16
	スチールワール試験後	30.57	

【0072】

図4a、4b、及び4cは、3000時間後の加速耐候試験の後の、実施例1並びに比較例A及びBのそれぞれの光学デジタル画像である。

【0073】

3000時間の加速耐候試験の後であっても、実施例1のサンプルについてはほとんど変化がなかった。他方では、比較例A及びBのサンプルははっきりと損傷した、又は白色化した。

【0074】

本発明の範囲及び趣旨から外れることなく、本開示の予測可能な修正及び変更が当業者にとって自明であろう。本発明は、例示目的のために本出願に記載した実施形態に限定されるものではない。

10

20

30

【図 1 a】

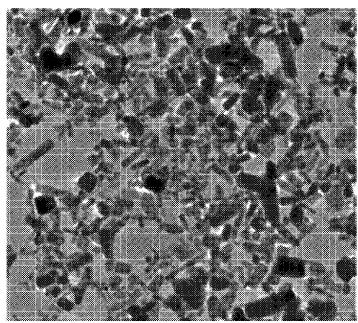


Fig. 1a

【図 1 b】

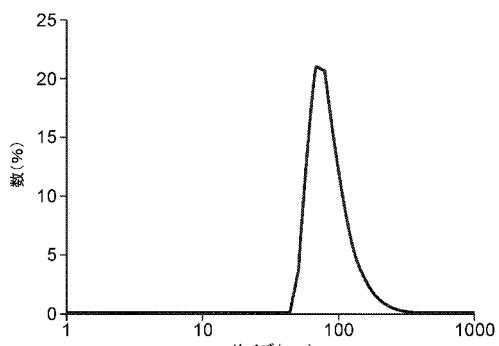


Fig. 1b

【図 2 a】

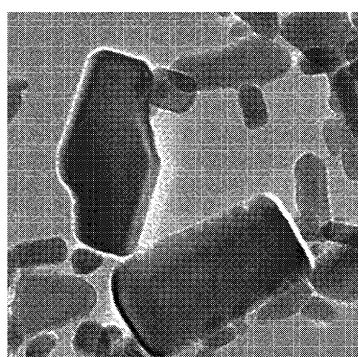


Fig. 2a

【図 2 b】

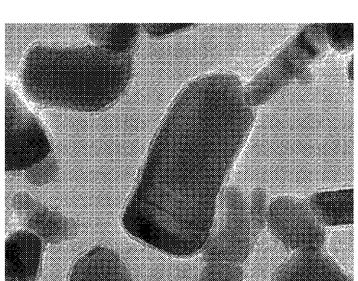


Fig. 2b

【図 3】

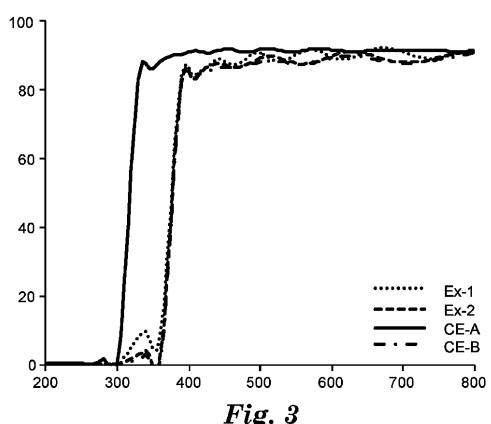


Fig. 3

【図 4 a】

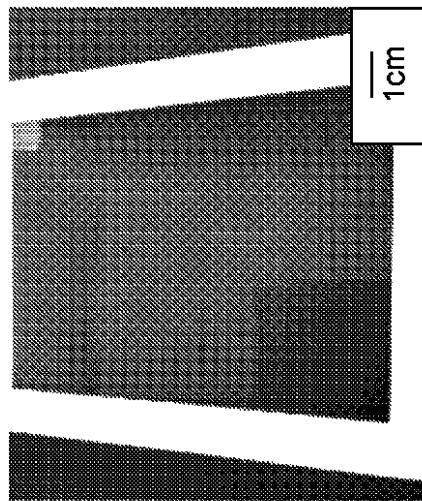


Fig. 4a

【図 4 b】

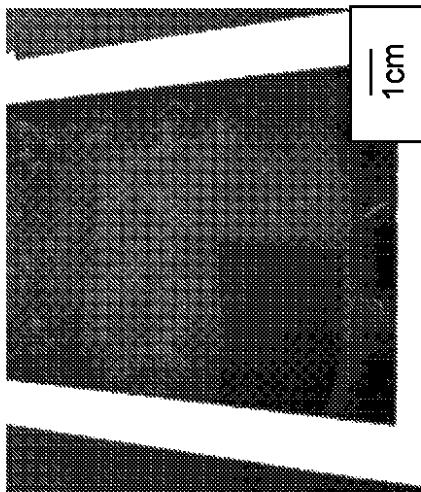


Fig. 4b

【図 4 c】

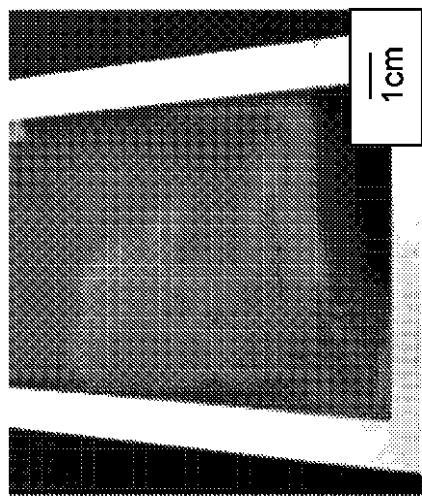


Fig. 4c

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT															
			International application No PCT/US2016/066369												
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C09D5/32 C09D4/00 C09D7/12 C08K3/22 ADD.															
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC															
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09D C08K															
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)  EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data															
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">US 2008/255273 A1 (PEPE FRANK RALPH [US] ET AL) 16 October 2008 (2008-10-16) page 8 - page 9; claims 1-22 page 4; table 2 -----</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-15</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">EP 2 112 205 A1 (BYK CHEMIE GMBH [DE]) 28 October 2009 (2009-10-28) page 17; examples 1-4 page 2, paragraph 3 -----</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-15</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">GB 2 510 211 A (OXFORD ENERGY TECHNOLOGIES LTD [GB]) 30 July 2014 (2014-07-30) page 22 - page 24; claims 1-22 -----</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-15</td> </tr> </tbody> </table>				Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 2008/255273 A1 (PEPE FRANK RALPH [US] ET AL) 16 October 2008 (2008-10-16) page 8 - page 9; claims 1-22 page 4; table 2 -----	1-15	X	EP 2 112 205 A1 (BYK CHEMIE GMBH [DE]) 28 October 2009 (2009-10-28) page 17; examples 1-4 page 2, paragraph 3 -----	1-15	X	GB 2 510 211 A (OXFORD ENERGY TECHNOLOGIES LTD [GB]) 30 July 2014 (2014-07-30) page 22 - page 24; claims 1-22 -----	1-15
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.													
X	US 2008/255273 A1 (PEPE FRANK RALPH [US] ET AL) 16 October 2008 (2008-10-16) page 8 - page 9; claims 1-22 page 4; table 2 -----	1-15													
X	EP 2 112 205 A1 (BYK CHEMIE GMBH [DE]) 28 October 2009 (2009-10-28) page 17; examples 1-4 page 2, paragraph 3 -----	1-15													
X	GB 2 510 211 A (OXFORD ENERGY TECHNOLOGIES LTD [GB]) 30 July 2014 (2014-07-30) page 22 - page 24; claims 1-22 -----	1-15													
<input 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 application or patent 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  23 August 2017		Date of mailing of the international search report  31/08/2017													
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Jung, Andreas													

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/US2016/066369

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008255273 A1	16-10-2008	US 2008255273 A1 WO 2008064114 A1	16-10-2008 29-05-2008
EP 2112205 A1	28-10-2009	AT 513021 T CA 2663472 A1 DE 102008029858 A1 EP 2112205 A1 JP 5364784 B2 JP 2011516644 A US 2009270553 A1 WO 2009129929 A1	15-07-2011 23-10-2009 29-10-2009 28-10-2009 11-12-2013 26-05-2011 29-10-2009 29-10-2009
GB 2510211 A	30-07-2014	NONE	

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>B 3 2 B 7/023 (2019.01)</b>	B 3 2 B 7/02	1 0 3
<b>B 3 2 B 27/18 (2006.01)</b>	B 3 2 B 27/18	A
<b>B 3 2 B 27/30 (2006.01)</b>	B 3 2 B 27/30	A

(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, T J, 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, R 0, 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, G T, 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 井原 大貴

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 2 9 号

(72) 発明者 杉山 直大

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 2 9 号

F ターム(参考) 4F100 AA20A AA25A AK01C AK17A AK25A AK52A AT00C BA03 BA07 BA10A  
 BA10C CA07A DE01A EH46 EJ65B EJ86 GB41 JD09 JD09A JK09  
 JK12 JL09 JN01 YY00A  
 4J038 DL131 FA111 FA211 FA271 FA281 HA216 JA18 JC30 KA04 KA06  
 KA15 KA20 MA14 NA19 PA07 PA17 PB09 PC02 PC08