

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7088599号

(P7088599)

(45)発行日 令和4年6月21日(2022.6.21)

(24)登録日 令和4年6月13日(2022.6.13)

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 D 175/14 (2006.01)

C 0 9 D 175/14

C 0 9 D 7/61 (2018.01)

C 0 9 D 7/61

C 0 9 D 133/14 (2006.01)

C 0 9 D 133/14

C 0 8 K 5/29 (2006.01)

C 0 8 K 5/29

C 0 8 K 3/36 (2006.01)

C 0 8 K 3/36

請求項の数 15 (全28頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-527210(P2019-527210)

(86)(22)出願日 平成29年11月16日(2017.11.16)

(65)公表番号 特表2020-512415(P2020-512415
A)

(43)公表日 令和2年4月23日(2020.4.23)

(86)国際出願番号 PCT/US2017/061904

(87)国際公開番号 WO2018/093975

(87)国際公開日 平成30年5月24日(2018.5.24)

審査請求日 令和2年11月13日(2020.11.13)

(31)優先権主張番号 62/424,754

(32)優先日 平成28年11月21日(2016.11.21)

(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73)特許権者 505005049

スリーエム イノベイティブ プロパティ
ズ カンパニー

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3

3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト

オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリー
エム センター

(74)代理人 100110803

弁理士 赤澤 太朗

(74)代理人 100135909

弁理士 野村 和歌子

(74)代理人 100133042

弁理士 佃 誠玄

(74)代理人 100171701

弁理士 浅村 敬一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アクリルポリマーに水素結合したウレタンオリゴマーを含む可撓性ハードコート

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ウレタン基を含む第 1 の官能基を有するウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、
 酸基、ヒドロキシシル基、又はこれらの組み合わせから選択される第 2 の官能基を有し、
 2 ~ 2 5 重量%の酸基を含む重合単位又は 2 ~ 1 5 重量%のヒドロキシシル基を含む重合単位
 を含むアクリルポリマー、及び

シリカナノ粒子

を含み、前記第 1 及び第 2 の官能基は水素結合を形成することができる、ハードコート組
 成物。

【請求項 2】

前記アクリルポリマーが、3 0 , 0 0 0 ~ 1 5 0 , 0 0 0 g / モルの範囲の重量平均分子
 量を有する、請求項 1 に記載のハードコート組成物。

【請求項 3】

前記ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーが、5 0 0 ~ 3 , 0 0 0 g / モルの範囲の
 分子量を有する、請求項 1 に記載のハードコート組成物。

【請求項 4】

前記ハードコート組成物の 1 0 重量%以下のマルチアクリレート架橋モノマーを含む、請
 求項 1 に記載のハードコート組成物。

【請求項 5】

前記アクリルポリマーが、1 . 5 ~ 2 0 重量%固形分の範囲の量で存在する、請求項 1 に

記載のハードコート組成物。

【請求項 6】

前記ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーが、20～60重量%固形分の範囲の量で存在する、請求項 1 に記載のハードコート組成物。

【請求項 7】

前記アクリルポリマーが硬化ハードコート組成物から溶媒抽出され得るように、前記アクリルポリマーが、硬化中に前記ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーと共有結合していない、請求項 1 に記載のハードコート組成物。

【請求項 8】

前記シリカナノ粒子が、35～70重量%固形分の範囲の量で存在する、請求項 1 に記載のハードコート組成物。

10

【請求項 9】

前記シリカナノ粒子の表面が、エチレン性不飽和基を含むオルガノシラン表面処理化合物を含む、請求項 1 に記載のハードコート組成物。

【請求項 10】

前記ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーが、ポリイソシアネート、ヒドロキシル官能性アクリレート化合物、及び任意のポリオール反応生成物である、請求項 1 に記載のハードコート組成物。

【請求項 11】

前記ヒドロキシル官能性アクリレート化合物が、1個のヒドロキシル基及び1～3個のアクリレート基を含む、請求項 10 に記載のハードコート組成物。

20

【請求項 12】

フッ素含有添加剤、シリコン含有添加剤、又はこれらの混合物から選択される添加剤を更に含む、請求項 1 に記載のハードコート組成物。

【請求項 13】

硬化ハードコート組成物の13ミクロンフィルムが、下記：

下記の条件で実施した摩耗試験後に5%未満のヘイズ値の変化；

少なくとも2Hの鉛筆硬度；

5mm以下のマンドレル曲げ；

から選択される特性の1つ以上を有する、請求項 1～12のいずれか一項に記載のハードコート組成物。

30

（摩耗試験の条件）

Taberモデル5800 Heavy Duty Linear Abraser (Taber Industries, North Tonawanda, NYから入手)を使用して、コーティング方向に対してウェブを横切って試料の磨耗を試験する。スタイラスは60サイクル/分で振動する。スタイラスは平坦な基部を有する直径5cmの円筒である。この試験に使用する研磨材料は、汎用研磨パッド(3M Company, St. Paul, MNから商品名「SCOTCHBRITE #96 GENERAL PURPOSE SCOURING PAD」で入手)である。3cm四方の正方形をパッドから切り出し、永久接着テープ(3M Company, St. Paul, MNから商品名「3M Scotch Permanent Adhesive Transfer TAPE」で入手)を使用してスタイラスの基部に接着する。各実施例につき、2.0kgの総重量及び100サイクルで単一の試料を試験する。磨耗後、Haze-Gard Plusヘイズメーター(BYK Gardner, Columbia MDから入手可能)を使用して、各試料の光学ヘイズを5つの異なる位置で測定する。試料の未試験領域のヘイズを差し引くことによって、各試料のヘイズ値を計算する。

40

【請求項 14】

前記アクリルポリマーが、少なくとも3重量%の前記第2の官能基を含む重合単位を含む、請求項 1 に記載のハードコート組成物。

【請求項 15】

50

前記アクリルポリマーが、2～25重量%の酸基を含む重合単位を含む、請求項1に記載のハードコート組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

[背景技術]

国際公開第2009/005975号パンフレットは、1種以上のウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーと；少なくとも3種の(メタ)アクリレート基を含む少なくとも1種のモノマーと；任意に無機ナノ粒子との反応生成物を含む、可撓性ハードコート組成物及び保護フィルムを記載している。

【0002】

[発明の概要]

各種ハードコート組成物が記載されてきたが、産業界は、改善された硬度、耐擦傷性、及び耐摩耗性を有する可撓性ハードコート組成物に利点を見出すであろう。

【0003】

一実施形態において、第1の官能基を有するウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、第2の官能基を有するアクリルポリマー及びシリカナノ粒子を含み、第1及び第2の官能基は水素結合を形成することができる、ハードコート組成物が記載される。

【0004】

他の実施形態において、基材の表面上に配置された本明細書に記載の硬化ハードコートを含む物品が記載される。

【0005】

基材を準備すること、基材の表面上に、本明細書に記載のハードコート組成物を供給すること、及び化学線への曝露によりハードコート組成物を硬化させることを含む、物品の製造方法も記載される。

【0006】

[発明を実施するための形態]

以下では、1種以上のウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを含む重合性組成物の反応生成物から形成されたハードコート組成物が記載される。典型的には、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーは、ジ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリレート、テトラ(メタ)アクリレート、又はこれらの組み合わせである。用語「(メタ)アクリレート」は、アクリル酸及びメタクリル酸のエステルを表すのに用いられる。

【0007】

ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーは、硬化ハードコート組成物の適合性及び柔軟性に寄与する。好ましい実施形態において、硬化ハードコート組成物の厚さ13ミクロンのフィルムは、亀裂なしに5、4、3、又は2mmのマンドレルの周囲に沿って曲げることができる十分な柔軟性を有する。

【0008】

いくつかの実施形態において、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーは、ポリイソシアネート化合物とヒドロキシル官能性アクリレート化合物との反応から合成される。

【0009】

ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを調製する際には、各種ポリイソシアネートを利用することができる。ポリイソシアネートとは、ジイソシアネート、トリイソシアネート、テトライソシアネート等、及びこれらの混合物などの、単一の分子中に2つ以上の反応性イソシアネート(-NCO)基を有する任意の有機化合物を意味する。耐候性の向上及び黄変の低減のために、本明細書で用いられるウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーは、好ましくは脂肪族であり、したがって脂肪族ポリイソシアネートから誘導される。

【0010】

ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーは典型的に、例えばCovestro LLCから商品名「Desmodur H」で入手可能である、ヘキサメチレンジイソシアネート(hexamethylene diisocyanate、HDI)の反応生成物、又はその誘導体である。こ

10

20

30

40

50

これらの誘導体としては、限定されないが、ビウレット基を含有するポリイソシアネート、例えば、Covestro LLCから商品名「Desmodur N-100」で入手可能である、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)のビウレット付加物、イソシアヌレート基を含有するポリイソシアネート、例えば、Covestroから商品名「Desmodur N-3300」で入手可能であるもの、及びウレタン基、ウレトジオン基、カルボジイミド基、アロホネート基等を含有するポリイソシアネートが挙げられる。更に別の有用な誘導体は、ヘキサメチレンジイソシアネート(hexamethylene diisocyanate、HDI)三量体、例えば、Covestroから商品名「Desmodur N-3800」で入手可能なものなどである。これらの誘導体は、ポリマーであり、非常に低い蒸気圧を示し、イソシアネートモノマーを実質的に含まないため、好ましい。

10

【0011】

いくつかの実施形態において、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーは、少なくとも10、15又は20重量%のNCO含有量を有する、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)誘導体などの、ポリイソシアネートの反応生成物である。いくつかの場合には、HDI又は他のポリイソシアネートを、ヒドロキシル官能性アクリレート化合物及びポリオールと反応させてもよい。NCO含有量は典型的に、30又は25重量%以下である。ポリイソシアネートは典型的に、NCO基当たり少なくとも150、160、170、180、又は190グラムの当量重量を有する。上記の当量重量は典型的に、500、450、又は400以下であり、いくつかの実施形態では、NCO基当たり350、300、又は250グラムである。

20

【0012】

イソホロンジイソシアネート(isophoronediiisocyanate、IPDI)誘導体などの、環状基を含む脂肪族ポリイソシアネートが使用される場合、得られるハードコートは、柔軟性が低くなり(例えば、マンドレル曲げが大きくなり)、耐摩耗性が低くなることがある。理論に拘泥するものではないが、芳香族イソシアネートもハードコートの可撓性を低下させ、低い耐摩耗性を示すことがあると予想される。ただし、低濃度のIPDI誘導体及び/又は芳香族ポリイソシアネートは、前述のヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)誘導体などの直鎖脂肪族ポリイソシアネートと組み合わせると有効に用いることができる。

【0013】

ポリイソシアネートは、式 HOQ(A)_p (式中、Qは二価の有機連結基であり、Aは(メタ)アクリル官能基- $\text{XC(O)C(R}_2\text{)=CH}_2$ であり、式中、XはO、S、又はNRであり、ここで、RはH又はC1~C4アルキルであり、R₂は炭素原子1~4の低級アルキル又はHであり、pは1~6である)を有するヒドロキシル官能性アクリレート化合物と反応させる。-OH基はイソシアネート基と反応してウレタン結合を形成する。

30

【0014】

いくつかの実施形態において、ポリイソシアネートは、式 $\text{HOQ(A)}_1\text{Q(A)}_n\text{OH}$ (式中、Q₁は二価連結基であり、Aは、前述の(メタ)アクリル官能基である)の化合物などのジオールアクリレートと反応することができる。代表的な化合物としては、ヒダントインヘキサアクリレート(hydantoin hexaacrylate、HHA)(例えば、Wendlingらの米国特許第4,262,072号の実施例1)、及び $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3\text{)C(O)OCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{O(CH}_2\text{)}_4\text{OCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OC(O)C(CH}_3\text{)=CH}_2$ が挙げられる。

40

【0015】

Q及びQ₁は、独立して、直鎖若しくは分岐鎖又は環含有連結基である。Qは、共有結合、アルキレン、アリーレン、アラルキレン、アルカリレンを含み得る。Qは、任意に、O、N、及びSなどのヘテロ原子、並びにこれらの組み合わせを含み得る。Qはまた、任意に、カルボニル又はスルホニル及びこれらの組み合わせなどのヘテロ原子含有官能基を含み得る。一実施形態において、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを調製するために使用されるヒドロキシル官能性アクリレート化合物は、SartomerからSR495として入手可能な、ヒドロキシルエチルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート

50

、及びカプロラクトンモノアクリレートの場合のように、単官能性である。この実施形態において、 $p = 1$ である。

【0016】

別の実施形態において、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーを調製するために使用されるヒドロキシル官能性アクリレート化合物は、グリセロールジメタクリレート、1 - (アクリロキシ) - 3 - (メタクリルオキシ) - 2 - プロパノール (CAS 番号 1709 - 71 - 3)、ペンタエリスリトールトリアクリレートの場合のように、多官能性である。この実施形態において、 p は、少なくとも2、4、5、又は6である。

【0017】

いくつかの実施形態において、単官能性ヒドロキシル官能性アクリレート化合物のみが、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーの調製に利用される。他の実施形態では、単官能性及び多官能性ヒドロキシル官能性アクリレート化合物の組み合わせは、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーの調製に使用される。多官能性ヒドロキシル官能性アクリレート化合物が利用される場合、単官能性ヒドロキシル官能性アクリレート化合物と多官能性ヒドロキシル官能性アクリレート化合物の重量比は典型的に、0.5 : 1 ~ 1 : 0.5の範囲である。ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーが多官能性ヒドロキシル官能性アクリレート化合物のみから調製される場合、いくつかの実施形態では、得られるハードコートは可撓性が低くなり得る（すなわち、マンドレル曲げが5 mmを超える）。

【0018】

いくつかの実施形態において、ポリイソシアネートは、ヒドロキシル官能性化合物及びポリオール、例えば、Perstorp Holding AB, Swedenから商品名「Polyol 4800」で入手可能なアルコキシル化ポリオールと反応することができる。そのようなポリオールは、500 ~ 1000 mg KOH / gのヒドロキシル価及び少なくとも200又は250 g / モルから約500 g / モルまでの範囲の分子量を有することができる。そのようなポリオールは、典型的に、ポリウレタン用の架橋剤として記載されている。

【0019】

他の実施形態において、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーは市販されており、例えば、Sartomerから商品「CN 900 Series」、例えば「CN981」及び「CN981B88」で入手可能である。他の適切なウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーは、商品名「CN9001」及び「CN991」でSartomer Companyから入手可能である。供給元によって報告されている、これらの脂肪族ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーの物理的性質は、以下の通りである。

【表1】

商品名	粘度 60°Cでcps	引張強さ(psi)	伸び	DSCにより測定したT _g (°C)
CN981	6190	1113	81	22
CN981B88	1520	1520	41	28
CN9001	46,500	3295	143	60
CN991	660	5,378	79	27

【0020】

報告された引張強度、伸び、及びガラス転移温度 (T_g) 特性は、上記のウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーから調製されたホモポリマーに基づいている。これらの実施形態のウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーは、少なくとも20%、典型的には200%以下の伸び、約0 ~ 70の範囲のT_g、及び少なくとも1,000 psi、又は少なくとも5,000 psiの引張強度を有するものとして特徴付けることができる。

【0021】

いくつかの実施形態において、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーは、500 ~ 3,000 g / モルの範囲の重量平均分子量を有する。

【0022】

10

20

30

40

50

ハードコート組成物は一般に、少なくとも20重量%固形分～60重量%固形分の範囲の濃度でウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを含む。くつかの実施形態において、ハードコート組成物は、少なくとも25、30、又は35重量%固形分の濃度でウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを含む。ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーの濃度は、選択されたウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーの物理的性質に基づいて調整することができる。

【0023】

可撓性であることに加えて、硬化ハードコートは、高い硬度、耐擦傷性、及び耐摩耗性を有する。例えば、硬化ハードコートの13ミクロン厚のコーティングは、少なくとも2Hの鉛筆硬度を示す。更に、硬化ハードコートは、(以下の実施例に記載のように試験された)摩耗試験の後に、5%未満のヘイズ値の変化を示す。

10

【0024】

以下の実施例によって証明されるように、硬度、耐擦傷性、及び耐摩耗性は、アクリルポリマーの混入により改善される。

【0025】

ハードコート組成物はアクリルコポリマーを含む。いくつかの実施形態において、アクリルコポリマーは、主要量のメチル2-メチルプロパ-2-エノート(enote)(メチルメタクリレートとしても知られる)から誘導され、ポリ(メチルメタクリレート)(poly(methyl methacrylate)、PMMA)コポリマーとして特徴付けることができる。他の実施形態において、アクリルコポリマーは、主要量の別のアルキルメタクリレート、例えば、n-ブチル(メタ)アクリレートから誘導される。

20

【0026】

いくつかの実施形態において、アクリルコポリマーは一般に、少なくとも1種の(例えば、非極性)高Tgモノマー、すなわち、反応したとき0より高いTgを有するホモポリマーを形成する(メタ)アクリレートモノマーの重合単位を含む。高Tgモノマーは、より典型的には、5、10、15、20、25、30、35、又は40を超えるTgを有する。

【0027】

いくつかの実施形態において、アクリルコポリマーは、少なくとも50、60、70、80、90、91、92、93、94、95、96、97、又は98重量%の(例えば、非極性)高Tgモノマーの重合単位を含む。

30

【0028】

高Tg単官能アルキル(メタ)アリールモノマーの例としては、例えば、前述のメチルメタクリレート(Tg=105~115)、並びにエチルメタクリレート(Tg=65)、n-ブチルメタクリレート(Tg=20)、n-プロピルメタクリレート(Tg=37)、イソボルニルアクリレート(Tg=94)、イソボルニルメタクリレート(Tg=110)、及びベンジルメタクリレート(Tg=54)が挙げられる。

【0029】

別の実施形態において、アクリルコポリマーは一般に、少なくとも1種の(例えば、非極性)低Tgモノマー、すなわち、反応したとき0以下のTgを有するホモポリマーを形成する(メタ)アクリレートモノマーの重合単位を含む。低Tgモノマーは、より典型的には、-5、-10、-15、-20、-25、-30、-35、-40、-45、-50未満のTgを有する。

40

【0030】

低Tg単官能アルキル(メタ)アリールモノマーの例としては、例えば、n-ブチルアクリレート(Tg=-54)及びsec-ブチルアクリレート(Tg=-26)が挙げられる。

【0031】

いくつかの実施形態において、アクリルコポリマーは、少なくとも50、60、70、80、90、91、92、93、94、95、96、97、又は98重量%の(例えば、非

50

極性) 低 T g モノマーの重合単位を含む。

【 0 0 3 2 】

高 T g 単官能性アルキル (メタ) アクリレートモノマーのアルキル基は、典型的に、直鎖、環状、又は s - ブチルメタクリレートの場合のように分岐状のものである。アクリルコポリマーが t - ブチルメタクリレートなどの高濃度の第三級アルキル (メタ) アクリレートモノマーを含む場合、耐摩耗性が損なわれることがある。

【 0 0 3 3 】

更に他の実施形態において、アクリルコポリマーは、少なくとも 5 0、6 0、7 0、8 0、9 0、9 1、9 2、9 3、9 4、9 5、9 6、9 7、又は 9 8 重量 % の (例えば、非極性) 高 T g 及び低 T g モノマーの組み合わせの重合単位を含む。例えば、第三級アルキル (メタ) アクリレートモノマーは、より高濃度の非第三級アルキル (メタ) アクリレートモノマーと組み合わせることができる。

10

【 0 0 3 4 】

アクリルコポリマーは、ウレタン (メタ) アクリレートオリゴマーとの間に水素結合を形成することができる (例えば第 2 の) 官能基をもたらしモノマーの重合単位を更に含む。ウレタン (メタ) アクリレートオリゴマーの第 1 の官能基とアクリルポリマーの第 2 の官能基との間の結合は水素結合である。したがって、そのような官能基は共有結合を形成しない。

【 0 0 3 5 】

水素結合は、ある分子又は官能基の水素原子が別の分子の非共有電子に引き付けられる、極性化合物に生じる引力、又は架橋である。水素原子は、1 つの極性分子又は官能基 (水素結合供与体とも呼ばれる) の陽性末端であり、別の分子又は官能基 (水素結合受容体とも呼ばれる) の電気陰性末端との間で連結を形成する。水素結合は一般に、窒素 (N)、酸素 (O)、又はフッ素 (F) などの高電気陰性度原子に共有結合した供与体水素 (H) 原子と、ウレタン基のカルボニル上の自由電子などの受容体との間に生じる。そのような水素原子は、近くの別の高電気陰性度原子の静電界に引き付けられる。

20

【 0 0 3 6 】

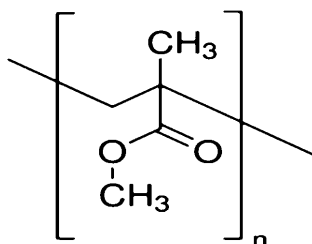
定義により、ウレタン (メタ) アクリレートオリゴマーは、式 - N H C (O) O - を有するカルバメート (ウレタン) 結合によって接合した有機単位を含む。ウレタン結合のカルボニルは、水素結合受容体になり得る。したがって、典型的な実施形態において、アクリルコポリマーは、ウレタン (メタ) アクリレートオリゴマーのカルバメート結合の (例えば、第 1 の) カルボニル受容体に水素結合を供与することができる (例えば、第 2 の) 官能基をもたらしモノマーの重合単位を更に含む。ウレタン (メタ) アクリレートオリゴマーは、水素結合を形成することができる他の置換基を含むこともできる。

30

【 0 0 3 7 】

アクリルポリマーの第 2 の官能基は、典型的に、酸のヒドロキシル基などのヒドロキシル基である。以下のように示されるポリ (メタ) メタクリレートは、水素結合供与体であることができないことに留意することが重要である。

【 化 1 】



40

【 0 0 3 8 】

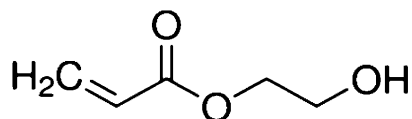
ヒドロキシル基 (- O H) は水素結合供与体になることができるが、P M M A のペンダントメトキシ基 (- O C H 3) は水素結合供与体になることができない。

50

【 0 0 3 9 】

アクリルコポリマーの調製中に各種モノマーを使用して、第 2 の官能基をもたらすことができる。そのようなモノマーは一般に、エチレン性不飽和基と、少なくとも 1 つのヒドロキシル基、例えば、スルホン酸、ホスホン酸、及び炭酸などの各種酸のヒドロキシル基とを含む。モノマーのエチレン性不飽和基は、アクリルコポリマーの主鎖を形成するアルキルメタクリレート（メタ）アクリレート基と共重合する。代表的なモノマーは以下の通りに図示される。

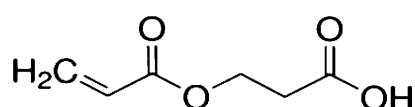
【 化 2 】



2-ヒドロキシエチルアクリレート、

10

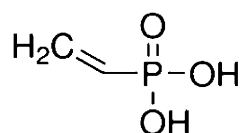
【 化 3 】



2-カルボキシエチルアクリレート、

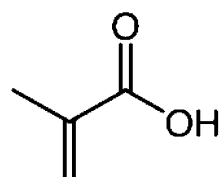
20

【 化 4 】



ビニルホスホン酸、

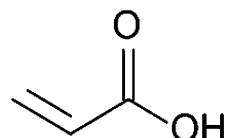
【 化 5 】



2-メチルプロパー 2-エン酸、

30

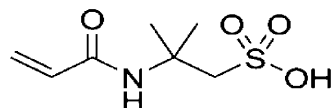
【 化 6 】



プロパー 2-エン酸、及び

40

【 化 7 】



2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸。

【 0 0 4 0 】

いくつかの実施形態において、アクリルコポリマーの少なくとも 2、3、4、5、6、7

50

、 8、 9、又は 10 重量 % の重合単位は、水素結合可能な第 2 の官能基を含む。アクリルコポリマーは一般に、所望の性能を提供する、水素結合可能な第 2 の官能基を含む最小量の重合単位を含む。典型的な実施形態において、アクリルコポリマーは、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーと水素結合可能な第 2 の官能基を含む、25、20、又は 15 重量 % 以下の重合単位を含む。

【0041】

いくつかの実施形態において、アクリルコポリマーは、重合した架橋剤単位を更に含む。いくつかの実施形態において、架橋剤は、（メタ）アクリレート、ビニル、及びアルケニル（例えば、 $C_3 \sim C_{20}$ のオレフィン基）から選択される官能基を含む架橋剤；並びに塩素化トリアジン架橋化合物の場合のように、（メタ）アクリルポリマーの重合単位を架橋することができる多官能性架橋剤である。

10

【0042】

有用な（例えば脂肪族）多官能性（メタ）アクリレートの例としては、限定されないが、ジ（メタ）アクリレート、トリ（メタ）アクリレート、並びにテトラ（メタ）アクリレート、例えば、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール）ジ（メタ）アクリレート、ポリブタジエンジ（メタ）アクリレート、ポリウレタンジ（メタ）アクリレート、及びプロポキシ化グリセリントリ（メタ）アクリレート、並びにこれらの混合物が挙げられる。

【0043】

2 種以上の架橋剤の各種組み合わせを使用することができる。

20

【0044】

存在する場合、架橋剤は典型的に、アクリル系コポリマーの重合単位の総重量を基準として、少なくとも 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、1.0、1.5、又は 2 重量 %、最大 5 又は 10 重量 % に及ぶ量で存在する。

【0045】

アクリルコポリマーは典型的に、少なくとも 30,000 グラム / モルの重量平均分子量を有する。いくつかの実施形態において、アクリルコポリマーは、少なくとも 35,000 グラム / モル、又は 40,000 グラム / モルの重量平均分子量を有する。アクリルコポリマーは、最大 100,000、150,000、200,000、250,000、又は 300,000 グラム / モル以上の重量平均分子量を有してよい。ウレタンオリゴマーとアクリルポリマーの両方の重量平均分子量は、例えば、実施例において、より詳細に記載されている試験方法を用いて、ゲル浸透クロマトグラフィー（すなわち、サイズ排除クロマトグラフィー（size exclusion chromatography、SEC））によって、測定することができる。

30

【0046】

ハードコート組成物は一般に、ハードコート組成物の重量 % 固形分を基準にして、1 重量 % 超、いくつかの実施形態では少なくとも 1.5、2、2.5、3、3.5 又は約 4 重量 % のアクリルコポリマーを含む。典型的な実施形態において、ハードコート組成物は、最大約 25 重量 % のアクリルコポリマーを含有する。いくつかの実施形態において、アクリルコポリマーの量は、20 又は 15 重量 % 固形分以下である。

40

【0047】

本明細書に記載のハードコート組成物は典型的に、単官能性（メタ）アクリレートモノマーから誘導された有意量の重合単位を含有しない。単官能性（メタ）アクリレートモノマーの「有意」量とは、ハードコート組成物の約 15 重量 % 固形分超であると考えてよい。いくつかの実施形態において、ハードコート組成物中の単官能性（メタ）アクリレートモノマーの総量は、10、9、8、7、6、5、4、3、2、又は 1 重量 % 固形分未満である。

【0048】

本明細書に記載のハードコート組成物はまた、三官能価、四官能価、若しくはそれ以上の官能価を有するアクリレート又はメタクリレート、言い換えれば、多官能性（メタ）アク

50

リレートモノマーから誘導された有意量の重合単位を含有しない。多官能性（メタ）アクリレートモノマーの「有意」量とは、ハードコート組成物の約15重量%固形分超であると考えてよい。いくつかの実施形態において、ハードコート組成物中の多官能性（メタ）アクリレートモノマーの総量は、10、9、8、7、6、5、4、3、2、又は1重量%固形分未満である。

【0049】

ハードコート組成物は、得られるコーティングに機械的強度及び耐久性を付加する表面改質無機酸化物粒子を含む。粒子は通常、実質的に球形であり、比較的均一な大きさを有する。粒子は、実質的に単分散の粒度分布、又は実質的に単分散の分布を2つ以上混合することによって得られる多分散の分布を有し得る。凝集は無機酸化物粒子の沈殿又はハードコート

10

【0050】

のゲル化をもたらし得るため、無機酸化物粒子は典型的に凝集していない（実質的に離散している）。無機酸化物粒子のサイズは、可視光線での顕著な光散乱を回避するように選択される。ハードコート組成物は一般に、少なくとも20、30、40又は50nmであり約150nm以下である（例えば、会合していない）一次粒子の平均粒径又は会合粒径を有する、有意量の表面改質無機酸化物ナノ粒子を含む。ハードコート組成物がそのような粒径の有意量の無機ナノ粒子を欠いている場合、硬化ハードコートは、本明細書に記載の鉛筆硬度試験を供したときに割れることがある。無機酸化物ナノ粒子の総濃度は典型的に、少なくとも30、35、40、又は45重量%固形分であり、一般に70重量%固形分、65重量%固形分、又は60重量%固形分以下である。

20

【0051】

ハードコート組成物は、より小さいナノ粒子を最大約10重量%固形分含み得る。そのような無機酸化物ナノ粒子は、典型的に、少なくとも1nm又は5nmであり、50、40、又は30nm以下である、（例えば、会合していない）一次粒子の平均粒径又は会合粒径を有する。

【0052】

透過型電子顕微鏡を使用して、無機酸化物粒子の平均粒径を測定し、所与の直径の無機酸化物粒子の数をカウントすることができる。無機酸化物粒子は、シリカなどの単一の酸化物から本質的になるか又はそれからなることができ、あるいは酸化物の組み合わせ、又は別の種類の酸化物が堆積する、ある種類の酸化物のコア（若しくは金属酸化物以外の材料のコア）を含むことができる。シリカはハードコート組成物に利用される一般的な無機粒子である。無機酸化物粒子は、多くの場合、液体媒体中で無機酸化物粒子のコロイド状分散液を含有するゾルの形態で提供される。ゾルは、各種技術を用いて、ヒドロゾル（水が液体媒体としての役割を果たす場合）、オルガノゾル（有機液体が液体媒体としての役割を果たす場合）、及び混合ゾル（液体媒体が水と有機液体の両方を含有する場合）を含む各種形態で、調製することができる。

30

【0053】

水性コロイドシリカ分散液は、Nalco Chemical Co., Naperville, ILから、商品名「Nalco Collodial Silicas」、例えば、製品1040、1042、1050、1060、2327、2329、及び2329Kで市販されており、あるいはNissan Chemical America Corporation, Houston, TXから商品名Snowtex（登録商標）で市販されている。コロイド状シリカの有機分散剤は、日産化学から商品名Organosilicasol（登録商標）で市販されている。好適なヒュームドシリカとしては、例えば、Evonik DeGussa Corp. (Parsippany, NJ)から商品名「Aerosil シリーズOX-50」で市販されている製品、及び製品番号-130、-150、及び-200が挙げられる。ヒュームドシリカはまた、Cabot Corp., Tuscola, ILから商品名「CAB-O-SPERSE 2095」、「CAB-O-SPERSE A105」、及び「CAB-O-SIL M5」で市販されている。

40

50

【0054】

光学特性、材料特性を最適化するため、又はその全組成コストを削減するために、無機酸化物粒子タイプの混合物を用いることが望ましい場合がある。

【0055】

シリカの代わりに、又はシリカと組み合わせて、ハードコートは各種高屈折率無機ナノ粒子を含んでよい。そのようなナノ粒子は、少なくとも1.60、1.65、1.70、1.75、1.80、1.85、1.90、1.95、2.00以上の屈折率を有する。高屈折率無機ナノ粒子としては、例えば、単独で又は組み合わせて、ジルコニア（「ZrO₂」）、チタニア（「TiO₂」）、酸化アンチモン、アルミナ、酸化スズが挙げられる。混合金属酸化物を用いてもよい。

10

【0056】

高屈折率層に使用するためのジルコニアは、Nalco Chemical Co. から商品名「Nalco OOS008」で、Buhler AG Uzwil, Switzerland から商品名「Buhler zirconia Z-WO sol」で、及び Nissan Chemical America Corporation から商品名「NanoUse ZR（登録商標）」で入手可能である。酸化アンチモン（RI約1.9）で被覆された酸化スズとジルコニアの混合物を含むナノ粒子分散液は、Nissan Chemical America Corporation から商品名「HX-05M5」で市販されている。酸化スズナノ粒子分散液（RI約2.0）は、日産化学株式会社（Nissan Chemicals Corp.）から商品名「CX-S401M」で市販されている。ジルコニアナノ粒子はまた、米国特許第7,241,437号及び米国特許第6,376,590号に記載されているように調製することもできる。

20

【0057】

ハードコートの無機ナノ粒子は、好ましくは表面処理剤で処理される。ナノサイズ粒子を表面処理することにより、ポリマー樹脂中に安定した分散液を提供することができる。好ましくは、表面処理は、ナノ粒子を安定化させ、粒子が重合性樹脂中に十分に分散して実質的に均質な組成物が得られるようにする。更に、安定化粒子が硬化中に重合性樹脂と共重合又は反応することができるように、ナノ粒子の表面の少なくとも一部を表面処理剤で改質することができる。表面改質された無機粒子の組み込みは、遊離ラジカル重合性有機成分への粒子の共有結合に適しており、それによって、より強靱でより均質なポリマー/粒子ネットワークが得られる。

30

【0058】

一般に、表面処理剤は、粒子表面に（共有結合的に、イオンの又は強い物理吸着により）付着する第1の端部と、樹脂に対する粒子の相溶性を付与し及び/又は硬化中に樹脂と反応する第2の端部とを有する。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。好ましい種類の処理剤は、部分的に、金属酸化物表面の化学的性質によって決定される。シリカ及び他のシリカ系充填剤にはシランが好ましい。ジルコニアなどの金属酸化物には、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続いて又は混合後に行うことができる。シランの場合、樹脂に組み込む前にシランを粒子又はナノ粒子の表面と反応させることが好ましい。表面処理剤の必要量は、粒径、粒子の種類、改質剤の分子量、及び改質剤の種類などの複数の要因に依存する。一般に、ほぼ単層の改質剤を粒子の表面に付着させることが好ましい。付着手順又は必要とされる反応条件もまた、使用される表面改質剤に依存する。シランについては、酸性又は塩基性条件下で、1～24時間程度、高温にて表面処理することが好ましい。カルボン酸などの表面処理剤は、高温又は長時間を必要としないこともある。

40

【0059】

いくつかの実施形態において、無機ナノ粒子は少なくとも1種の共重合性シラン表面処理剤を含む。好適な（メタ）アクリルオルガノシランとしては、例えば、（メタ）アクリロイ（acryloy）アルコキシシラン、例えば、3-（メタクリロイルオキシ）プロピルトリ

50

メトキシシラン、3 - アクリロイ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)プロピルジメチルメトキシシラン、及び3 - (アクリロイルオキシプロピル)ジメチルメトキシシランが挙げられる。いくつかの実施形態において、(メタ)アクリルオルガノシランは、アクリルシランよりも有利であり得る。好適なビニルシランとしては、ビニルジメチルエトキシシラン、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 - ブトキシシラン、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、及びビニルトリス(2 - メトキシエトキシ)シランが挙げられる。

10

【0060】

無機ナノ粒子は、当技術分野において既知である、他の各種表面処理剤、例えば、6個を超える炭素原子を有する少なくとも1種の不揮発性モノカルボン酸を含む共重合性表面処理剤、又は(例えば、ポリエーテルの)水溶性尾部を含む非反応性表面処理剤を更に含んでよい。

【0061】

硬化を容易にするために、本明細書に記載の重合性組成物は、少なくとも1種のフリーラジカル熱開始剤及び/又は光開始剤を更に含んでよい。典型的には、そのような開始剤及び/又は光開始剤が存在する場合、開始剤及び/又は光開始剤は、重合性組成物の全重量を基準として、重合性組成物の約10重量%未満、より典型的には約5%未満を構成する。フリーラジカル硬化技術は当該技術分野において周知であり、例えば、熱硬化方法、及び電子ビーム又は紫外線などの放射線硬化方法が挙げられる。光開始剤としては、例えば、国際公開第2006/102383号パンフレットに記載されているような、アクリレートポリマーのUV硬化に有用であると知られている有用なフリーラジカル光開始剤が挙げられる。

20

【0062】

ハードコート組成物は任意に各種添加剤を含んでもよい。例えば、シリコーン又はフッ素化添加剤を添加してハードコートの表面エネルギーを低減させることができる。

【0063】

一実施形態において、ハードコートコーティング組成物は、米国特許第7,178,264号に記載されているような、少なくとも0.005、好ましくは少なくとも0.01重量%固形分の1種以上のペルフルオロポリエーテルウレタン添加剤を更に含む。単独又は他のフッ素化添加剤と組み合わせたペルフルオロポリエーテルウレタン添加剤の総量は典型的に、最大0.5又は1重量%固形分の範囲にある。

30

【0064】

国際公開第2009/029438号パンフレットに記載されているように、ある種のシリコーン添加剤は、低埃吸引力と共に撥インク性をもたらしことも見出されている。そのようなシリコーン(メタ)アクリレート添加剤は一般に、ポリジメチルシロキサン(polydimethylsiloxane、PDMS)主鎖及び(メタ)アクリレート基を末端とする少なくとも1つのアルコキシ側鎖を含む。アルコキシ側鎖は、任意に、少なくとも1つのヒドロキシル置換基を含んでもよい。そのようなシリコーン(メタ)アクリレート添加剤は、Tegose Chemieなどの種々の供給元から、商品名「TEGO Rad 2300」、「TEGO Rad 2250」、「TEGO Rad 2300」、「TEGO Rad 2500」、及び「TEGO Rad 2700」で市販されている。これらのうち、「TEGO Rad 2100」が最も低い埃吸引力をもたらした。

40

【0065】

帯電防止剤を含有させることによって、ハードコート表面の埃に対する吸引力を更に低下させることができる。例えば、国際公開第2009/005975号パンフレットに記載されているように、ハードコートをコーティングする前に帯電防止コーティングを(例え

50

ば任意に下塗りした) 基材に適用することができる。

【 0 0 6 6 】

特に日光に曝される屋外環境において、ハードコート層の耐久性を向上させるために、先に引用した国際公開第 W O 2 0 0 9 / 0 0 5 9 7 5 号パンフレットに記載されているような、市販の各種安定化化学物質を添加することができる。

【 0 0 6 7 】

重合性組成物は、フリーラジカル重合性材料を相溶性有機溶媒に溶解させ、次いで、約 60 ~ 70 % 固形分の濃度でナノ粒子分散液と組み合わせることによって、形成することができる。単一の有機溶媒又は溶媒ブレンドを用いることができる。使用されるラジカル重合性材料に応じて、好適な溶媒として、イソプロピルアルコール (isopropyl alcohol、IPA) 又はエタノールなどのアルコール; メチルエチルケトン (methyl ethyl ketone、MEK)、メチルイソブチルケトン (methylisobutyl ketone、MIBK)、ジイソブチルケトン (diisobutyl ketone、DIBK) などのケトン; シクロヘキサノン又はアセトン; トルエンなどの芳香族炭化水素; イソホロン; ブチロラクトン; N - メチルピロリドン; テトラヒドロフラン; 乳酸エステル、酢酸エステルなどのエステル、例えば、3M から商品名「3M Scotchcal Thinner CGS10」(「CGS10」) で市販されているようなプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3M から商品名「3M Scotchcal Thinner CGS50」(「CGS50」) で市販されているような 2 - ブトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート (diethylene glycol ethyl ether、DEアセテート)、エチレングリコールブチルエーテルアセテート (ethylene glycol butyl ether、EBアセテート)、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (dipropylene glycol monomethyl ether acetate、DPMA)、イソアルキルエステル、例えば、イソヘキシルアセテート、イソヘプチルアセテート、イソオクチルアセテート、イソノニルアセテート、イソデシルアセテート、イソドデシルアセテート、イソトリデシルアセテート、又は他のイソアルキルエステル; これらの組み合わせなどが挙げられる。

【 0 0 6 8 】

ハードコート物品又はハードコート保護フィルムを形成する方法は、(例えば、光透過性) 基材層を準備すること、及び(任意に下塗りした) 基材層上に組成物を供給することを含む。コーティング組成物を乾燥させて溶媒を除去し、次いで、例えば所望の波長で、好ましくは不活性雰囲気 (50 ppm 未満の酸素) 中で (例えば H 電球又は他のランプを使用して) 紫外線照射又は電子ビームに曝露することによって硬化させる。あるいは、転写可能なハードコートフィルムを形成して、少なくとも部分的に硬化させた剥離ライナーに組成物をコーティングし、その後、熱転写又は光照射適用技術を用いて剥離層から基材に転写することができる。

【 0 0 6 9 】

ハードコート組成物は、従来のフィルム適用技術を用いて (例えばディスプレイ表面又はフィルム) 基材に単層又は多層として適用することができる。薄膜は、ディップコーティング、フォワード及びリバースロールコーティング、巻線ロッドコーティング、並びにダイコーティングを含む各種技術を用いて適用することができる。ダイコーターとしては、特に、ナイフコーター、スロットコーター、スライドコーター、流体ベアリングコーター、スライドカーテンコーター、ドロップダイカーテンコーター、及び押出しコーターが挙げられる。多くの種類のダイコーターが文献に記載されている。通常、基材は連続ウェブロールの形態であることが好都合であるが、シート又は個々の部品にコーティングが適用されてもよい。

【 0 0 7 0 】

ハードコート表面層の厚さは典型的に、少なくとも 0.5 ミクロン、1 ミクロン、又は 2 ミクロンである。ハードコート層の厚さは、一般に、50 ミクロン又は 25 ミクロン以下である。好ましくは、厚さは約 5 ミクロン ~ 15 又は 20 ミクロンの範囲である。

【 0 0 7 1 】

10

20

30

40

50

本明細書に記載のハードコートは、その光学的透明性のために、光透過性フィルム基材又は光学ディスプレイへの適用に特に有用である。光透過性基材は、ガラスなどの多種多様な非ポリマー材料、又は各種熱可塑性及び架橋型ポリマー材料、例えば、ポリエチレンテレフタレート（polyethylene terephthalate、PET）（例えばビスフェノールA）ポリカーボネート、酢酸セルロース、ポリ（メチルメタクリレート）、及び各種光学デバイスに一般的に使用されている二軸延伸ポリプロピレンなどのポリオレフィンのいずれかを含むか、それらからなることができる。更に、基材は、有機成分と無機成分の両方を有するハイブリッド材料を含んでよい。基材及び硬化ハードコートは、少なくとも80%、少なくとも85%、好ましくは少なくとも90%の透過率を有する。基材及び硬化ハードコートの初期ヘイズ（すなわち、摩耗試験前のヘイズ）は、1又は0.5、又は0.4、又は0.2%未満であり得る。

10

【0072】

各種光透過性光学フィルムがフィルム基材としての使用に適しており、フィルム基材としては、限定されないが、多層光学フィルム、再帰反射シート及び輝度向上フィルムなどの微細構造化されたフィルム、（例えば反射型又は吸収型）偏光フィルム、拡散フィルム、並びに（例えば、二軸性の）位相差フィルム及び補償フィルムが挙げられる。

【0073】

いくつかの実施形態において、ハードコートは反射防止特性も提供する。例えば、ハードコートが十分な量の高屈折率ナノ粒子を含むとき、ハードコートは反射防止フィルムの高屈折率層として好適であり得る。次いで、低屈折率表面層を高屈折率層に適用する。あるいは、米国特許第7,267,850号に記載されているように、高屈折率層及び低屈折率層をハードコートに適用してもよい。

20

【0074】

ほとんどの用途では、基材の厚さは、好ましくは約0.5mm未満、より好ましくは約20ミクロン～約100、150、又は200ミクロンである。自己支持性ポリマーフィルムが好ましい。ポリマー材料は、押出し及び押出しフィルムの任意の一軸又は二軸配向などの従来のフィルム製造技術を使用して、フィルムに形成することができる。基材は、基材と隣接層との間の接着性を改善するために、例えば、化学処理、コロナ処理、プラズマ、火炎、又は化学線により処理することができる。所望であれば、ハードコートとの層間接着性を高めるために、保護フィルム又はディスプレイ基材に任意の結合層又はプライマーを適用することができる。

30

【0075】

光学的フリッジングを低減又は排除するために、基材はハードコート層の屈折率に近い屈折率を有する、すなわち、高屈折率層に対して0.05未満、より好ましくは0.02未満だけ異なることが好ましい。基材が高屈折率を有する場合、特許出願公開第2008/0274352号に記載されているように、スルホポリエステル帯電防止プライマーなどの高屈折率プライマーを使用することができる。あるいは、基材とハードコート層との中間の屈折率（すなわち、中央値+/-0.02）を有するプライマーをフィルム基材又は照明を当てたディスプレイ表面上に設けることによって、光学的フリッジングを排除又は低減することができる。ハードコートが適用される基材を粗面化することによっても、光学的フリッジングを排除又は低減することができる。例えば、基材表面は、9ミクロン～30ミクロンの微小研磨剤で粗面化されてもよい。

40

【0076】

ハードコートが適用される硬化ハードコート層又はフィルム基材は、光沢又はつや消し表面を有してもよい。つや消しフィルムは典型的に、典型的な光沢フィルムよりも低い透過率及び高いヘイズ値を有する。例えば、ヘイズは一般に、ASTM D1003に従って測定すると、少なくとも5%、6%、7%、8%、9%、又は10%である。一方、光沢面は典型的に、ASTM D2457-03に従って60°で測定すると、少なくとも130の光沢を有し、つや消し面は120未満の光沢を有する。

【0077】

50

ハードコート表面は、つや消し表面を提供するために粗面化又はテクスチャード加工することができる。つや消し表面は、当技術分野において知られている種々の方法で、ビードブラスト処理又は他の方法で粗面化された好適な工具でハードコート表面をエンボス加工すること、並びに米国特許第5,175,030号(Lu et al.)及び第5,183,597号(Lu)に記載されているように好適な粗面化マスタに対して組成物を硬化させることによって、実現することができる。

【0078】

更に、種々の永久的及び除去可能なグレードの接着剤組成物を、硬化ハードコートとしてフィルム基材の反対側に提供してもよい。感圧接着剤を用いる実施形態では、保護フィルム物品は典型的に、除去可能剥離ライナーを含む。ディスプレイ表面への適用時に、剥離ライナーを除去し、保護フィルム物品をディスプレイ表面に付着させることができるようにする。

10

【0079】

好適な接着剤組成物としては、(例えば水素化)ブロックコポリマー、例えば、Kraton Polymers, Westhollow, TXから商品名「Kraton G-1657」で市販されているもの、及び他の(例えば同様の)熱可塑性ゴムが挙げられる。他の例示的な接着剤としては、アクリル系、ウレタン系、シリコン系、及びエポキシ系接着剤が挙げられる。好ましい接着剤は、接着剤が時間経過又は屋外曝露により黄変して光学ディスプレイの表示品質を低下させないように、十分な光学的品質及び光安定性を有する。接着剤は、転写コーティング、ナイフコーティング、スピンコーティング、ダイコーティングなどの、既知の各種コーティング技術を使用して適用することができる。例示的な接着剤は、米国特許第7,351,470号に記載されている。このような接着剤のいくつかは、3M Company, St. Paul, MNから商品名8141、8142、及び8161で市販されている。

20

【0080】

本明細書に記載のハードコート又は保護フィルムは、各種携帯用及び非携帯用情報表示物品に使用することができる。ディスプレイとしては、各種照光式及び非照光式ディスプレイ物品が挙げられる。そのようなディスプレイとしては、多文字ディスプレイ、特にマルチライン多文字ディスプレイ、例えば、液晶ディスプレイ(「liquid crystal display、LCD」)、プラズマディスプレイ、前面及び背面投射型ディスプレイ、標識、並びに発光などの単一文字又は2値ディスプレイ、例えば、発光管(「light emitting tube、LED」)、有機発光ダイオード(「organic light-emitting diode、OLED」)、信号灯及びスイッチが挙げられる。

30

【0081】

照光式ディスプレイ物品としては、限定されないが、PDA、LCD-TV(エッジ照光式と直接照光式の両方)、携帯電話(組み合わせPDA/携帯電話を含む)、タッチスクリーン、腕時計、カーナビゲーションシステム、全地球測位システム、水深表示装置、電卓、電子ブック、CD及びDVDプレーヤー、プロジェクションテレビスクリーン、コンピューターモニター、ノート型パソコンディスプレイ、計測器ゲージ、及び計測器パネルカバーが挙げられる。これらのデバイスは平面又は曲面の表示面を有し得る。一実施形態において、ハードコート又はそのようなハードコートを含む保護フィルムは、タッチスクリーンを引っかき傷から保護するために使用されるカバーガラスの代わりに使用することができる。別の実施形態において、ディスプレイ物品は、折り畳み可能ディスプレイとして特徴付けることができる。

40

【0082】

一実施形態において、本明細書に記載の(例えば、ガラス又は他の基材に適用される)保護フィルム又は硬化ハードコートは、タッチスクリーンの表面層、又はその構成部品、例えば、タッチセンサフィルム基材又はタッチセンサー基材の組立品を含むタッチモジュールなどである。

【0083】

50

いくつかの実施形態において、本明細書に記載の可撓性ハードコートは、硬化後に熱成形可能である。

【 0 0 8 4 】

いくつかの実施形態において、適合性ハードコートは、少なくとも1つの金属層又は有機金属層を有する基材に適用される。そのような基材は、装飾的な金属仕上げを提供する目的で、及び/又は電子デバイス用の電磁干渉 (electromagnetic interference、E M I) シールドを提供する目的で、用いることができる。

【 0 0 8 5 】

前述の各種特許は、参照により本明細書に組み込まれる。

【 0 0 8 6 】

本発明の目的及び利点は、以下の実施例によって更に例示されるが、これらの実施例に記載された特定の材料及びその量、並びに他の条件及び詳細は、本発明を不当に制限するものと解釈されるべきではない。

【 実施例 】

【 0 0 8 7 】

特に明記しない限り、実施例及び本明細書の他の部分における全ての部、百分率、比率などは、重量によるものであり、実施例において使用された全ての試薬は、例えば、Sigma - Aldrich Company , Saint Louis , Missouri などの、一般の化学物質製造業者から入手した、若しくは入手可能なものであるか、又は従来の方法によって合成できるものである。

【 0 0 8 8 】

以下の実施例では、下記の略語：p h r = ゴム 1 0 0 部当たりの部 (parts per hundred rubber)、g = グラム、m i n = 分、h = 時、 = 摂氏温度、M P a = メガパスカル、及びN - m = ニュートンメートルを使用している。

10

20

30

40

50

【表 2】

材料

材料表記	説明
ESACURE ONE	光開始剤、Lamberti USA、Conshohocken、PAから商品名「ESACURE ONE」で入手
DBTA	ジブチルスズジアセテート、Alfa Aesar, Ward Hill, MAから入手
DBTDL	ジブチルスズジアクリレート、Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, MOから入手
BHT	2,6-ジ-tert-butyl-4-メチルフェノール、Alfa Aesar, Ward Hill, MAから入手
4-ヒドロキシTEMPO	4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシド、Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, MOから入手
PET3A	ペンタエリスリトールトリアクリレート、Sartomer, Exton, PAから商品名「SR444C」で入手
AcMac	1-アクリロイルオキシ(acryloyloxy)-3-メタクリロイルオキシ(methacryloyloxy)-2-プロパノール、CAS番号1709-71-3、TCI America, Portland, OR
DESMODUR N3300A	イソシアレート系ヘキサメチレンジイソシアネートオリゴマー、100%固体、NCO21.8重量%、193当量重量、Covestro LLC, Pittsburgh, PAから商品名「DESMODUR N3300A」で入手
DESMODUR N100	ビウレット系ヘキサメチレンジイソシアネートオリゴマー、100%固体、NCO22.0重量%、191当量重量、Covestro LLC, Pittsburgh, PAから商品名「DESMODUR N100」で入手
DESMODUR N3800	脂肪族ポリイソシアネート、NCO11.0重量%、382当量重量、Covestro LLC, Pittsburgh, PAから商品名「DESMODUR N3800」で入手
Desmodur H(HDI)	ヘキサメチレンジイソシアネート、分子量168、Covestro LLC, Pittsburgh, PAから商品名「DESMODUR H」で入手
MEK	メチルエチルケトン、Avantor Performance Materials, Center Valley, PAから入手
シクロヘキサノン	Alfa Aesar, Ward Hill, MAから入手可能
ELVACITE 2021	119,000MWのPMMA樹脂、Lucite International, Cordova, TNから商品名「ELVACITE 2021」で入手
TegoRad 2250	シリコン界面活性剤、Evonik Industries, Parsippany, NJから商品名「TegoRad 2250」で入手
2-メチルプロパ-2-エノエート(2-methylprop-2-enoate, MMA)	Alfa Aesar, Ward Hill, MAから入手
ビニルホスホン酸(Vinylphosphonic acid, VPA)	東京化成工業株式会社(東京)から入手
2,2'-アゾビス(2-メチルプロピロニトリル)	E.I. DuPont de Nemours and Company, Wilmington, DEから商品名「VAZO 67」で入手
酢酸エチル	VWR International LLC, Radnor, PAから入手
トルエン	EMD Millipore Corporation, Billerica, MAから入手
2-メチルプロパ-2-エン酸(2-methylprop-2-enoic acid, MA)	Alfa Aesar, Ward Hill, MAから入手
n-ブチルメタクリレート(n-butyl methacrylate, nBuMA)	Alfa Aesar, Ward Hill, MAから入手
n-ブチルアクリレート(n-butyl acrylate, nBuA)	Alfa Aesar, Ward Hill, MAから入手
s-ブチルアクリレート(s-butyl acrylate, sBuA)	Polysciences Inc.(Warrington,PA)から入手
n-プロピルメタクリレート(n-propyl methacrylate, nPrMA)	Alfa Aesar, Ward Hill, MAから入手
2-ヒドロキシエチルアクリレート(2-hydroxyethyl acrylate, HEA)	Alfa Aesar, Ward Hill, MAから入手
2-カルボキシエチルアクリレート(2-carboxyethyl acrylate, BCEA)	Allnex, Alpharetta, GAから入手

10

20

30

40

50

【表 3】

1,6-ヘキサンジオールジアクリレート(1,6-hexanediol diacrylate, HDDA))	Sartomer, King of Prussia, PAから入手
アクリル酸(Acrylic acid, AA)	BASF, Florham Park, NJから入手
2-アクリルアミド-2-メチル-プロパンスルホン酸(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid, AMPS)	Lubrizol, Wickliffe, OHから商品名「AMPS 2401」で入手
THF	テトラヒドロフラン、Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, MOから入手
Nalco 2327、コロイダルシリカ分散液	Nalco Company, Naperville, IL、商品名「Nalco 2327」で入手
SILQUEST A-174、シラン	GE Advanced Materials, Wilton, CT、商品名「SILQUEST A-174」で入手
PROSTAB 5198	BASF, Florham Park, NJから商品名「PROSTAB 5198」で入手
Polyol 4800	アルコキシ化テトラオール、分子量280、Perstorp Holding AB, Sweden

10

【0089】

試験方法

摩耗試験の方法

Taberモデル5800 Heavy Duty Linear Abraser (Taber Industries, North Tonawanda, NYから入手)を使用して、コーティング方向に対してウェブを横切って試料の磨耗を試験した。スタイラスは60サイクル/分で振動した。スタイラスは平坦な基部を有する直径5 cmの円筒であった。この試験に使用した研磨材料は、汎用研磨パッド(3M Company, St. Paul, MNから商品名「SCOTCHBRITE #96 GENERAL PURPOSE SCOURING PAD」で入手)であった。

20

【0090】

3 cm四方の正方形をパッドから切り出し、永久接着テープ(3M Company, St. Paul, MNから商品名「3M Scotch Permanent Adhesive Transfer TAPE」で入手)を使用してスタイラスの基部に接着した。各実施例につき、2.0 kgの総重量及び100サイクルで単一の試料を試験した。磨耗後、Haze-Gard Plusヘイズメーター(BYK Gardner, Columbia MDから入手可能)を使用して、各試料の光学ヘイズを5つの異なる位置で測定した。試料の未試験領域のヘイズを差し引くことによって、各試料のヘイズ値を計算した。

30

【0091】

鉛筆硬度試験の方法

JIS K5600-5-4:1999試験手順及び1000 gの重りを用いて、各試料の鉛筆硬度を測定した。試料を目視で検査した。

【0092】

マンドレル曲げ試験の方法

一連のマンドレル上でマンドレルの反対側をコーティングして試料を曲げ、亀裂を示さなかった最小マンドレル直径を記録することによって、マンドレル曲げを測定した。光透過性フィルムをマンドレルに接触させた状態で、曲げ試験を行った。

40

【0093】

分子量の決定

従来のゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いて、化合物の分子量分布を特徴付けた。Waters Corporation(Milford, MA, USA)から入手したGPC計装は、高圧液体クロマトグラフィーポンプ(モデル1515 HPLC)、オートサンプラー(モデル717)、UV検出器(モデル2487)及び屈折率検出器(モデル2410)を備えていた。クロマトグラフは、Varian Inc.(Palo Alto, CA, USA)から入手可能な、2個の5ミクロンPL gel MIXED-Dカラムを装備していた。ポリマー又は乾燥ポリマー材料をテトラヒドロフラン中に0

50

． 5 % (重量 / 体積) の濃度で溶解させ、 VWR International (West Chester , PA , USA) から入手可能な 0 . 2 ミクロンのポリテトラフルオロエチレンフィルターに通して濾過することによって、ポリマー溶液の試料を調製した。得られた試料を GPC に注入し、 35 に維持したカラムに通して毎分 1 mL の速度で溶出させた。較正曲線を確立するために線形最小二乗フィッティング分析を使用して、ポリスチレン標準でシステムを較正した。この標準較正曲線に対して、各試料について重量平均分子量 (M_w) 及び多分散性指数 (重量平均分子量を数平均分子量で割ったもの) を計算した。

【 0 0 9 4 】

調製シリカ Sol - 1

25 . 25 g の S I L Q U E S T A - 1 7 4 及び 0 . 5 g 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 % の P R O S T A B) を、室温で 1 0 分間攪拌しながら、ガラスジャー中の 4 0 0 g の N A L C O 2 3 2 7 及び 4 5 0 g の 1 - メトキシ - 2 - プロパノールの混合物に添加した。ジャーを密封し、 8 0 で 1 6 時間、オープン内に置いた。次いで、 6 0 でロータリーエバポレーターを使用して、溶液の固形分の重量 % が約 4 5 重量 % になるまで、得られた溶液から水を除去した。得られた溶液に 2 0 0 g の 1 - メトキシ - 2 - プロパノールを投入し、次いで、 6 0 で、ロータリーエバポレーターを使用して、残存する水を除去した。この後者の工程を 2 回繰り返し、溶液から水を更に除去した。最後に、 1 - メトキシ - 2 - プロパノールを添加することによって全 $S i O_2$ ナノ粒子の濃度を 4 5 重量 % に調整し、 2 0 nm の平均サイズを有する表面改質 $S i O_2$ ナノ粒子を含有する $S i O_2$ ゾルを得た。

【 0 0 9 5 】

アクリルコポリマーの調製

調製例 1 (P E 1) (8 9 . 7 5 : 1 0 : 0 . 2 5 の MMA : V P A : H D D A)

250 mL 三口丸底フラスコに凝縮器及び温度計を取り付け、メチル 2 - メチルプロパ - 2 - エノエート (8 . 9 7 5 g 、 9 . 5 5 mL 、 8 9 . 6 4 mmol) 、 ビニルホスホン酸 (1 . 0 g 、 0 . 7 2 mL 、 9 . 3 mmol) 、 1 , 6 - ヘキサンジオールジアクリレート (0 . 0 2 5 g 、 0 . 0 2 5 mL 、 0 . 1 1 mmol) 、 酢酸エチル (2 3 . 3 g 、 2 5 . 8 mL 、 2 6 2 mmol) 、 及び 2 , 2 ' - アゾビス - (2 - メチルブチロニトリル) (0 . 0 5 0 g 、 0 . 2 5 mmol) を充填した。この溶液を N_2 で約 5 分間スパージし、次いで、 N_2 雰囲気下で 7 5 に一晚 (約 1 6 時間) 加熱した。次いで、溶液を室温 (R T) まで冷却させ、空気中で約 5 分間スパージし、酢酸エチル (1 6 . 7 g 、 1 8 . 5 mL 、 1 8 8 mmol) を添加することにより、試料を 2 0 重量 % に希釈した。得られたポリマーを GPC (in vacuo で濃縮、THF に溶解させ、 0 . 2 μ m の PTFE フィルターに通した) で分析したところ、 $M_n = 1 9 4 8 0$ 、 $M_w = 4 5 9 2 8$ 、 $PDI = 2 . 3 5$ を得た。

【 0 0 9 6 】

調製例 2 (P E 2) (9 4 . 7 5 : 5 : 0 . 2 5 の MMA : MA : H D D A)

250 mL 三口丸底フラスコに凝縮器及び温度計を取り付け、メチル 2 - メチルプロパ - 2 - エノエート (9 . 4 7 5 g 、 1 0 . 1 mL 、 9 4 . 6 4 mmol) 、 2 - メチルプロパ - 2 - エン酸 (0 . 5 g 、 0 . 5 mL 、 6 mmol) 、 1 , 6 - ヘキサンジオールジアクリレート (0 . 0 2 5 g 、 0 . 0 2 5 mL 、 0 . 1 1 mmol) 、 酢酸エチル (2 3 . 3 g 、 2 5 . 8 mL 、 2 6 2 mmol) 、 及び 2 , 2 ' - アゾビス - (2 - メチルブチロニトリル) (0 . 0 5 0 g 、 0 . 2 5 mmol) を充填した。この溶液を N_2 で約 5 分間スパージし、次いで、 N_2 雰囲気下で 7 5 に一晚 (約 1 6 時間) 加熱した。次いで、溶液を室温 (R T) まで冷却させ、空気中で約 5 分間スパージした。得られたポリマーを GPC (in vacuo で濃縮、THF に溶解させ、 0 . 2 μ m の PTFE フィルターに通した) で分析したところ、 $M_n = 3 3 8 8 3$ 、 $M_w = 8 5 6 5 2$ 、 $PDI = 2 . 5 3$ を得た。

【 0 0 9 7 】

調製例 3 (PE 3) (90 : 10 の MMA : MA)

250 mL 三口丸底フラスコに凝縮器及び温度計を取り付け、メチル 2 - メチルプロパ - 2 - エノエート (9.0 g、9.6 mL、90 mmol)、2 - メチルプロパ - 2 - エン酸 (1.0 g、0.99 mL、12 mmol)、酢酸エチル (11.65 g、12.9 mL、130.9 mmol)、トルエン (11.65 g、13.4 mL、126.4 mmol)、及び 2, 2' - アゾビス - (2 - メチルブチロニトリル) (0.050 g、0.25 mmol) を充填した。この溶液を N₂ で約 5 分間スパージし、次いで、N₂ 雰囲気下で一晩 (約 16 時間) 75 に加熱した。次いで、溶液を室温 (RT) まで冷却させ、空気で約 5 分間スパージした。得られたポリマーを GPC (in vacuo で濃縮、THF に溶解させ、0.2 µm の PTFE フィルターに通した) で分析したところ、M_n = 44578、M_w = 78451、PDI = 1.76 を得た。

10

【0098】

調製例 4 (PE 4) (85 : 15 の MMA : MA)

250 mL 三口丸底フラスコに凝縮器及び温度計を取り付け、メチル 2 - メチルプロパ - 2 - エノエート (8.5 g、9.0 mL、85 mmol)、2 - メチルプロパ - 2 - エン酸 (1.5 g、1.5 mL、17 mmol)、酢酸エチル (23.3 g、25.8 mL、262 mmol)、及び 2, 2' - アゾビス - (2 - メチルブチロニトリル) (0.050 g、0.25 mmol) を充填した。この溶液を N₂ で約 5 分間スパージし、次いで、N₂ 雰囲気下で 75 に一晩 (約 16 時間) 加熱した。次いで、溶液を室温 (RT) まで冷却させ、空気で約 5 分間スパージした。得られたポリマーを GPC (in vacuo で濃縮、THF に溶解させ、0.2 µm の PTFE フィルターに通した) で分析したところ、M_n = 47304、M_w = 82143、PDI = 1.74 を得た。

20

【0099】

調製例 5 (PE 5) (95 : 5 の MMA : BCEA)

250 mL 三口丸底フラスコに凝縮器及び温度計を取り付け、メチル 2 - メチルプロパ - 2 - エノエート (9.5 g、10 mL、95 mmol)、2 - カルボキシエチルアクリレート (0.5 g、0.4 mL、3 mmol)、酢酸エチル (23.3 g、25.8 mL、262 mmol)、及び 2, 2' - アゾビス - (2 - メチルブチロニトリル) (0.050 g、0.25 mmol) を充填した。この溶液を N₂ で約 5 分間スパージし、次いで、N₂ 雰囲気下で 75 に一晩 (約 16 時間) 加熱した。次いで、溶液を室温 (RT) まで冷却させ、空気で約 5 分間スパージした。得られたポリマーを GPC (in vacuo で濃縮、THF に溶解させ、0.2 µm の PTFE フィルターに通した) で分析したところ、M_n = 24827、M_w = 52229、PDI = 2.10 を得た。

30

【0100】

調製例 6 (PE 6) (90 : 10 の MMA : BCEA)

250 mL 三口丸底フラスコに凝縮器及び温度計を取り付け、メチル 2 - メチルプロパ - 2 - エノエート (9.0 g、9.6 mL、90 mmol)、2 - カルボキシエチルアクリレート (1.0 g、0.83 mL、6.9 mmol)、酢酸エチル (23.3 g、25.8 mL、262 mmol)、及び 2, 2' - アゾビス - (2 - メチルブチロニトリル) (0.050 g、0.25 mmol) を充填した。この溶液を N₂ で約 5 分間スパージし、次いで、N₂ 雰囲気下で 75 に一晩 (約 16 時間) 加熱した。次いで、溶液を室温 (RT) まで冷却させ、空気で約 5 分間スパージした。得られたポリマーを GPC (in vacuo で濃縮、THF に溶解させ、0.2 µm の PTFE フィルターに通した) で分析したところ、M_n = 25548、M_w = 57517、PDI = 2.25 を得た。

40

【0101】

調製例 7 (PE 7) (89.75 : 10 : 0.25 の MMA : AA : HDDA)

250 mL 三口丸底フラスコに凝縮器及び温度計を取り付け、メチル 2 - メチルプロパ - 2 - エノエート (8.975 g、10.1 mL、94.64 mmol)、アクリル酸 (1.0 g、0.95 mL、14 mmol)、1, 6 - ヘキサンジオールジアクリレート (0.025 g、0.025 mL、0.11 mmol)、酢酸エチル (23.3 g、25.8 mL、262 mmol) を充填した。この溶液を N₂ で約 5 分間スパージし、次いで、N₂ 雰囲気下で 75 に一晩 (約 16 時間) 加熱した。次いで、溶液を室温 (RT) まで冷却させ、空気で約 5 分間スパージした。得られたポリマーを GPC (in vacuo で濃縮、THF に溶解させ、0.2 µm の PTFE フィルターに通した) で分析したところ、M_n = 25548、M_w = 57517、PDI = 2.25 を得た。

50

8 mL、262 mmol)、及び2,2'-アゾビス-(2-メチルブチロニトリル)(0.050 g、0.25 mmol)を充填した。この溶液をN₂で約5分間スパージし、次いで、N₂雰囲気下で75℃に一晩(約16時間)加熱した。次いで、溶液を室温(RT)まで冷却させ、空気で約5分間スパージした。得られたポリマーをGPC(in vacuoで濃縮、THFに溶解させ、0.2 µmのPTFEフィルターに通した)で分析したところ、M_n = 32041、M_w = 81794、PDI = 2.55を得た。

【0102】

調製例8(PE8)(90:10のnBuMA:MA)

250 mL三口丸底フラスコに凝縮器及び温度計を取り付け、n-ブチルメタクリレート(9.0 g、10 mL、63 mmol)、2-メチルプロパ-2-エン酸(1.0 g、0.99 mL、12 mmol)、酢酸エチル(40.0 g、44.3 mL、449 mmol)、及び2,2'-アゾビス-(2-メチルブチロニトリル)(0.050 g、0.25 mmol)を充填した。この溶液をN₂で約5分間スパージし、次いで、N₂雰囲気下で75℃に一晩(約16時間)加熱した。次いで、溶液を室温(RT)まで冷却させ、空気で約5分間スパージした。得られたポリマーをGPC(in vacuoで濃縮、THFに溶解させ、0.2 µmのPTFEフィルターに通した)で分析したところ、M_n = 17942、M_w = 57004、PDI = 3.10を得た。

【0103】

調製例9(PE9)(90:10のMMA:AMPS)

250 mL三口丸底フラスコに凝縮器及び温度計を取り付け、メチル2-メチルプロパ-2-エノエート(9.0 g、9.6 mL、90 mmol)、2-アクリルアミド-2-メチル-プロパンスルホン酸(1.0 g、4.8 mmol)、酢酸エチル(30.0 g、33.3 mL、337 mmol)、水(10.0 g、10.0 mL、555 mmol)、及び2,2'-アゾビス-(2-メチルブチロニトリル)(0.050 g、0.25 mmol)を充填した。この溶液をN₂で約5分間スパージし、次いで、N₂雰囲気下で75℃に一晩(約16時間)加熱した。次いで、溶液を室温(RT)まで冷却させ、空気で約5分間スパージした。得られたポリマーをGPC(in vacuoで濃縮、THFに溶解させ、0.2 µmのPTFEフィルターに通した)で分析したところ、M_n = 27100、M_w = 86700、PDI = 3.2を得た。

【0104】

調製例10(PE10)(89.9:10:0.1のMMA:VPA:HDDA)

250 mL三口丸底フラスコに凝縮器及び温度計を取り付け、メチル2-メチルプロパ-2-エノエート(8.99 g、9.56 mL、89.8 mmol)、ビニルホスホン酸(1.0 g、0.72 mL、9.3 mmol)、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート(0.010 g、0.0099 mL、0.044 mmol)、酢酸エチル(23.3 g、25.8 mL、262 mmol)、及び2,2'-アゾビス-(2-メチルブチロニトリル)(0.050 g、0.25 mmol)を充填した。この溶液をN₂で約5分間スパージし、次いで、N₂雰囲気下で75℃に一晩(約16時間)加熱した。次いで、溶液を室温(RT)まで冷却させ、空気で約5分間スパージした。得られたポリマーをGPC(in vacuoで濃縮、THFに溶解させ、0.2 µmのPTFEフィルターに通した)で分析したところ、M_n = 14675、M_w = 37300、PDI = 2.54を得た。

【0105】

調製例11(PE11)(89.5:10:0.5のMMA:VPA:HDDA)

250 mL三口丸底フラスコに凝縮器及び温度計を取り付け、メチル2-メチルプロパ-2-エノエート(8.5 g、9.0 mL、85 mmol)、ビニルホスホン酸(1.0 g、0.72 mL、9.3 mmol)、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート(0.050 g、0.050 mL、0.22 mmol)、酢酸エチル(23.3 g、25.8 mL、262 mmol)、及び2,2'-アゾビス-(2-メチルブチロニトリル)(0.050 g、0.25 mmol)を充填した。この溶液をN₂で約5分間スパージし、次いで、N₂雰囲気下で75℃に一晩(約16時間)加熱した。次いで、溶液を室温(RT)ま

10

20

30

40

50

で冷却させ、空気で約5分間スパージした。得られたポリマーをGPC (in vacuo)で濃縮、THFに溶解させ、0.2 μ mのPTFEフィルターに通した)で分析したところ、 $M_n = 14469$ 、 $M_w = 40702$ 、 $PDI = 2.81$ を得た。

【0106】

調製例12 (PE12) (94.75 : 5 : 0.25のMMA : VPA : HDDA)
250 mL三口丸底フラスコに凝縮器及び温度計を取り付け、メチル2-メチルプロパ-2-エノエート(9.475 g、10.10 mL、94.64 mmol)、ビニルホスホン酸(0.50 g、0.36 mL、4.6 mmol)、1,6-ヘキサジオールジアクリレート(0.025 g、0.025 mL、0.11 mmol)、酢酸エチル(23.3 g、25.8 mL、262 mmol)、及び2,2'-アゾビス-(2-メチルブチロニトリル)(0.050 g、0.25 mmol)を充填した。この溶液をN₂で約5分間スパージし、次いで、N₂雰囲気下で75 に一晩(約16時間)加熱した。次いで、溶液を室温(RT)まで冷却させ、空気で約5分間スパージした。得られたポリマーをGPC (in vacuo)で濃縮、THFに溶解させ、0.2 μ mのPTFEフィルターに通した)で分析したところ、 $M_n = 23153$ 、 $M_w = 63288$ 、 $PDI = 2.73$ を得た。

【0107】

調製例13 (PE13) (84.75 : 15 : 0.25のMMA : VPA : HDDA)
250 mL三口丸底フラスコに凝縮器及び温度計を取り付け、メチル2-メチルプロパ-2-エノエート(8.475 g、9.02 mL、84.65 mmol)、ビニルホスホン酸(1.5 g、1.08 mL、13.9 mmol)、1,6-ヘキサジオールジアクリレート(0.025 g、0.025 mL、0.11 mmol)、酢酸エチル(23.3 g、25.8 mL、262 mmol)、及び2,2'-アゾビス-(2-メチルブチロニトリル)(0.050 g、0.25 mmol)を充填した。この溶液をN₂で約5分間スパージし、次いで、N₂雰囲気下で75 に一晩(約16時間)加熱した。次いで、溶液を室温(RT)まで冷却させ、空気で約5分間スパージした。得られたポリマーをGPC (in vacuo)で濃縮、THFに溶解させ、0.2 μ mのPTFEフィルターに通した)で分析したところ、 $M_n = 14374$ 、 $M_w = 35653$ 、 $PDI = 2.48$ を得た。

【0108】

調製例14 (PE14) (89.75 : 10 : 0.25のMMA : BCEA : HDDA)
250 mL三口丸底フラスコに凝縮器及び温度計を取り付け、メチル2-メチルプロパ-2-エノエート(8.975 g、10.1 mL、94.64 mmol)、2-カルボキシエチルアクリレート(1.0 g、0.83 mL、6.9 mmol)、1,6-ヘキサジオールジアクリレート(0.025 g、0.025 mL、0.11 mmol)、酢酸エチル(23.3 g、25.8 mL、262 mmol)、及び2,2'-アゾビス-(2-メチルブチロニトリル)(0.050 g、0.25 mmol)を充填した。この溶液をN₂で約5分間スパージし、次いで、N₂雰囲気下で75 に一晩(約16時間)加熱した。次いで、溶液を室温(RT)まで冷却させ、空気で約5分間スパージした。得られたポリマーをGPC (in vacuo)で濃縮、THFに溶解させ、0.2 μ mのPTFEフィルターに通した)で分析したところ、 $M_n = 33050$ 、 $M_w = 93585$ 、 $PDI = 2.83$ を得た。

【0109】

調製例15 (PE15) (90 : 10のnBuA : MA)
250 mL三口丸底フラスコに凝縮器及び温度計を取り付け、n-ブチルアクリレート(9.0 g、10 mL、70 mmol)、2-メチルプロパ-2-エン酸(1.0 g、0.99 mL、12 mmol)、酢酸エチル(40.0 g、44.3 mL、449 mmol)、及び2,2'-アゾビス-(2-メチルブチロニトリル)(0.050 g、0.25 mmol)を充填した。この溶液をN₂で約5分間スパージし、次いで、N₂雰囲気下で75 に一晩(約16時間)加熱した。次いで、溶液を室温(RT)まで冷却させ、空気で約5分間スパージした。得られたポリマーをGPC (in vacuo)で濃縮、THFに溶解させ、0.2 μ mのPTFEフィルターに通した)で分析したところ、 $M_n = 297$

44、 $M_w = 85623$ 、 $PDI = 2.88$ を得た。

【0110】

調製例16 (PE16) (90:10のsBuA:MA)

250mL三口丸底フラスコに凝縮器及び温度計を取り付け、s-ブチルアクリレート (9.0g、70mmol)、2-メチルプロパ-2-エン酸 (1.0g、0.99mL、12mmol)、酢酸エチル (40.0g、44.3mL、449mmol)、及び2,2'-アゾビス-(2-メチルプロピオニトリル) (0.050g、0.25mmol)を充填した。この溶液を N_2 で約5分間スパージし、次いで、 N_2 雰囲気下で75℃に一晚 (約16時間)加熱した。次いで、溶液を室温 (RT)まで冷却させ、空気で約5分間スパージした。得られたポリマーをGPC (in vacuoで濃縮、THFに溶解させ、0.2µmのPTFEフィルターに通した)で分析したところ、 $M_n = 24538$ 、 $M_w = 72621$ 、 $PDI = 2.96$ を得た。

10

【0111】

調製例17 (PE17) (90:10のnPrMA:MA)

250mL三口丸底フラスコに凝縮器及び温度計を取り付け、n-プロピルメタクリレート (9.0g、10mL、70mmol)、2-メチルプロパ-2-エン酸 (1.0g、0.99mL、12mmol)、酢酸エチル (40.0g、44.3mL、449mmol)、及び2,2'-アゾビス-(2-メチルプロピオニトリル) (0.050g、0.25mmol)を充填した。この溶液を N_2 で約5分間スパージし、次いで、 N_2 雰囲気下で75℃に一晚 (約16時間)加熱した。次いで、溶液を室温 (RT)まで冷却させ、空気で約5分間スパージした。得られたポリマーをGPC (in vacuoで濃縮、THFに溶解させ、0.2µmのPTFEフィルターに通した)で分析したところ、 $M_n = 19846$ 、 $M_w = 49792$ 、 $PDI = 2.51$ を得た。

20

【0112】

調製例18 (PE18) (90:10のMMA:HEA)

250mL三口丸底フラスコに凝縮器及び温度計を取り付け、メチル2-メチルプロパ-2-エノエート (9.0g、9.6mL、90mmol)、2-ヒドロキシエチルアクリレート (1.0g、0.99mL、8.6mmol)、酢酸エチル (40.0g、44.3mL、449mmol)、及び2,2'-アゾビス-(2-メチルプロピオニトリル) (0.050g、0.25mmol)を充填した。この溶液を N_2 で約5分間スパージし、次いで、 N_2 雰囲気下で75℃に一晚 (約16時間)加熱した。次いで、溶液を室温 (RT)まで冷却させ、空気で約5分間スパージした。得られたポリマーをGPC (in vacuoで濃縮、THFに溶解させ、0.2µmのPTFEフィルターに通した)で分析したところ、 $M_n = 14363$ 、 $M_w = 44462$ 、 $PDI = 3.1$ を得た。

30

【0113】

ウレタンアクリレートオリゴマーの調製

調製例19 (PE19) 1.05 DesN3300 1.0 HEA

オーバーヘッド攪拌機及び温度プローブを取り付けた3L三口丸底フラスコに、787.79g (4.089当量)のDesmodurN3300A、310gのMEK、452.21g (3.894当量)のヒドロキシエチルアクリレート (HEA)、及び0.62gのDBTDLを充填し、氷浴内に置き、乾燥空気下で約45分間攪拌した。次いで、反応物を55℃まで約2時間加熱した。その時間の最後に、FTIR分析は、2265 cm^{-1} に小さな-NCOピークを示した。

40

【0114】

調製例20 (PE20) 1.0 DesN3300 0.5 AcMac 0.5 HEA

攪拌棒を取り付けた250mLジャーに、53.35g (0.2769当量)のDesmodurN3300A、25gのMEK、16.40g (0.1398当量)のHEA 30.25g (0.1398当量)のAcMac、イソシアネート当量当たり合計1.01当量のヒドロキシル、0.025g (250ppm)のBHT、0.005g (50ppm)の4-ヒドロキシTEMPO、及び0.05g (500ppm)のDBTDLを充

50

填した。ジャーを室温で水浴内に置き、10分間撹拌した。10分後、ジャーを55の恒温槽に3時間置き、週末を通じて冷却させた。その時間の最後に、反応物をFTIRによってモニタし、 2265 cm^{-1} において-NCOピークを有さないことを見出した。材料は80重量%固形分であった。

【0115】

調製例21~24 (PE21~24)

下記の表1にまとめた調製物を反応させることにより、上記のPE20と同様にPE21~PE24を調製した。好適な大きさのジャーを使用して反応を実施した。表1に記載した調製物中に使用された材料の量はグラム(g)で報告されており、特に記載のない限り、固形分に関して、250ppmのBHT、50ppmのTEMPO、及び500ppmのDBTDLを更に含んでいた。

【0116】

得られた生成物は、MEK中80重量%固形分であった。

【表4】

表1

試料	説明	Des N100 EW 191	Des N3800 EW 371.68	HEA		MEK
PE21	1.0 Des N100+1.0 HEA	61.72		38.28		25
PE22	1.0 Des N100+0.5 HEA+0.5 Ac-Mac	53.13		16.48	30.39AcMac EW 214.22	25
PE23	1.0 Des N3800+1.0 HEA		106.73	34.01		35.18
PE24	1.0 Des N3800+0.5 HEA+0.5 PET3A		78.45	12.50	48.58 PETA3A EW 451.3	34.88

【0117】

調製例25 (PE25) PUA溶液1.0 Des N3300 1.0 HEA

16.7gのHEA、29gのDESMODUR N3300A、45.5gのMEK及び0.03gのDBTAをフラスコに一度に添加することによって、PE38のウレタンアクリレートを調製した。次いで、この混合物を70で3時間撹拌した。

【0118】

実施例1~6 (EX1~EX6) 及び比較例A~B (CE-A及びCE-B)

以下の表2に要約されるように構成成分を混合することによって、EX1コーティング溶液を調製した。所望量の表面改質シリカゾル(Sol-1)に、所望量のPUA溶液を撹拌しながら添加し、続いて、所望量のPE1アクリルコポリマー溶液を撹拌しながら添加した。下記の表2にまとめた他の構成成分を添加した。必要に応じて、熱を加えて透明で相溶性のある溶液を製造した。コーティング溶液を調製するために添加した各種構成成分の量の単位は重量%固形分であることに留意されたい。

【0119】

次いで、EX1試料を調製するために、上記で調製したEX1コーティング溶液を、41重量%固形分で、5mil(0.13mm)の下塗り済みPETフィルム(3M Company, St. Paul, MNから商品名「SCOTCHPAK」で入手)上にコーティングした。#28巻線ロッド(R.D. Specialties, Webster NYから入手可能)を使用してコーティングを行い、90で2分間乾燥させた。次に、Fusion H電球(Fusion UV Systems, Gaithersburg, MDから入手可能)を使用して、窒素下で、30フィート/分(12.1m/分)にて100%出力でコーティングを硬化させた。硬化コーティングは約13ミクロンの厚さを有していた。

【0120】

対応するコーティング溶液の組成を下記の表2に記載のように変えたことを除いて、EX2-EX6、CE-A及びCE-B試料をEX1と同様に調製した。

【 0 1 2 1 】

上記の試験方法を用いて、E X 1 ~ E X 6、C E - A 及び C E - B の乾燥及び硬化ハードコート P E T フィルム試料を試験した。以下の表 2 にデータをまとめた。

【表 5】

表 2.

実施例	シリカ (Sol-1)	ウレタン(メタ) アクリレート PE25	アクリル コポリマー	アクリル コポリマーの タイプ	磨耗 (Δ ヘイズ)	鉛筆 硬度	マンドレル 曲げ(mm)
EX1	59	37	3.4	PE1	3.6	2H	<2
CE-A	59	37	3.4	ELVACITE 2021	8	2H	2
CE-B	59	40.4	なし	なし	6.9	1H	<2
EX2	59	37	3.4	PE2	2.1	2H	<2
EX3	59	37	3.4	PE3	2.9	2H	3
EX4	59	37	3.4	PE4	3.1	2H	4
EX5	59	37	3.4	PE5	4.2	2H	2
EX6	59	37	3.4	PE6	4.6	2H	<2

10

【 0 1 2 2 】

表 2 の実施例は、0.04 TEGORAD 2250 及び 0.46 ESACURE ONE を含んでいた。

【 0 1 2 3 】

実施例 7 ~ 14 (E X 7 ~ E X 14)

コーティング溶液の対応する組成を下記の表 3 にまとめたように変えたことを除いて、E X 7 ~ E X 14 の試料を上記の E X 1 ~ E X 6 と同様に調製し、試験した。

20

【表 6】

表 3.

実施例	シリカ (Sol-1)	ウレタン(メタ) アクリレート PE19	アクリル コポリマー	アクリル コポリマーの タイプ	磨耗 (Δ ヘイズ)	鉛筆 硬度	マンドレル 曲げ(mm)
EX7	58.6	36.8	4.1	PE7	3.2	2H	3
EX8	58.6	36.8	4.1	PE14	2.4	2H	3
EX9	58.6	36.8	4.1	PE15	3.7	2H	<2
EX10	58.6	36.8	4.1	PE16	3.8	2H	3
EX11	58.6	36.8	4.1	PE17	2.5	2H	<2
EX12	58.6	36.8	4.1	PE18	2.4	2H	<2
EX13	58.6	36.8	4.1	PE8	2.8	2H	<2
EX14	58.6	36.8	4.1	PE9	3.1	2H	<2

30

【 0 1 2 4 】

表 3 の実施例は、0.04 TEGORAD 2250 及び 0.46 ESACURE ONE を含んでいた。

【 0 1 2 5 】

実施例 15 ~ 16 (E X 15 ~ E X 16) 及び対照例 C (C E - C)

コーティング溶液の対応する組成を下記の表 4 にまとめたように変えたことを除いて、E X 15 ~ E X 16 及び C E - C の試料を上記の E X 1 ~ E X 6 と同様に調製し、試験した。

40

【表 7】

表 4.

表 4 の実施例は、0.04 TEGORAD 2250 及び 0.46 ESACURE ONE を含んでいた。

実施例	シリカ (Sol-1)	ウレタン(メタ) アクリレート;	ウレタン(メタ) アクリレートの タイプ	アクリル コポリマー PE1	磨耗 (Δ ヘイズ)	鉛筆硬度	マンドレル 曲げ(mm)
CE-C	59	37	PE20	3.4	2	2H	7
EX15	59	37	PE21	3.4	3.7	2H	3
EX16	59	37	PE22	3.4	2.9	2H	3

50

【 0 1 2 6 】

実施例 17 ~ 26 (EX 17 ~ EX 26) 及び対照例 D (CE - D)

コーティング溶液の対応する組成を下記の表 5 にまとめたように変えたことを除いて、EX 17 ~ EX 26 及び CE - D の試料を上記の EX 1 ~ EX 6 と同様に調製し、試験した。

【表 8】

表 5.

実施例	シリカ (Sol-1)	ウレタン(メタ) アクリレート;	ウレタン(メタ) アクリレートの タイプ	アクリル コポリマー PE1	摩耗 (Δ ヘイズ)	鉛筆 硬度	マンドレル 曲げ(mm)
EX17	59	37	PE23	3.4	4.9	2H	<2
EX18	59	37	PE24	3.4	4.8	2H	5
CE-D	60.43	38	PE19	1.06	3.8	1H	4
EX19	58.65	36.88	PE19	3.97	3.1	2H	2
EX20	56.97	35.82	PE19	6.72	2.6	2H	2
EX21	55.38	34.83	PE19	9.31	3.9	2H	3
EX22	53.88	33.88	PE19	11.77	4.4	2H	<2
EX23	52.68	33.13	PE19	14.14	4	2H	3
EX24	51.26	32.23	PE19	16.47	4.2	2H	<2
EX25	49.83	31.33	PE19	18.8	4.5	2H	<2
EX26	48.4	30.43	PE19	21.13	4.3	2H	4

10

【 0 1 2 7 】

表 5 の実施例は、0.04 TEGORAD 2250 及び 0.38 ~ 0.47 ESACURE ONE を含んでいた。

20

【 0 1 2 8 】

実施例 27 ~ 33 (EX 27 ~ EX 33) 及び対照例 E (CE - E)

コーティング溶液の対応する組成を下記の表 6 にまとめたように変えたことを除いて、EX 27 ~ EX 33 及び CE - E の試料を上記の EX 1 ~ EX 6 と同様に調製し、試験した。

【表 9】

表 6.

実施例	シリカ (Sol-1)	ウレタン (メタ) アクリレート;	ウレタン(メタ) アクリレートの タイプ	アクリル コポリマー	アクリル コポリマーの タイプ	摩耗 (Δ ヘイズ)	マンドレル 曲げ(mm)
CE-E	31.64	62.52	PE19	5.76	PE1	1.7	2
EX27	42.19	52.87	PE19	4.87	PE1	3.6	<2
EX28	48.8	46.82	PE19	4.32	PE1	4.1	<2
EX29	55.41	40.78	PE19	3.76	PE1	3.7	3
EX30	62.03	34.73	PE19	3.2	PE1	6.6	4
EX31	68.64	28.68	PE19	2.64	PE1	6.7	5
EX32	58.6	36.8	PE19	4.1	PE10	2.7	<2
EX33	58.6	36.8	PE19	4.1	PE11	3.8	<2
EX34	58.6	36.8	PE19	4.1	PE12	5.4	<2
EX35	58.6	36.8	PE19	4.1	PE13	2.6	<2

30

【 0 1 2 9 】

表 5 の実施例は、0.04 ~ 0.08 TEGORAD 2250 及び 0.46 ~ 0.78 ESACURE ONE を含んでいた。CE - H の鉛筆硬度が 1 H であったことを除き、表 6 の全ての実施例及び比較例での鉛筆硬度は 2 H であった。

40

【 0 1 3 0 】

調製例 36 (PE 36) (89.75 : 10 : 0.25 の MMA : MA : HDDA)

250 mL 三口丸底フラスコに凝縮器及び温度計を取り付け、メチル 2 - メチルプロパ - 2 - エノエート (8.975 g、9.55 mL、89.64 mmol)、2 - メチルプロパ - 2 - エン酸 (1.0 g、1.0 mL、12 mmol)、1,6 - ヘキサンジオールジアクリレート (0.025 g、0.025 mL、0.11 mmol)、酢酸エチル (23.3 g、25.8 mL、262 mmol)、及び 2,2' - アゾビス - (2 - メチルブチロニトリル) (0.050 g、0.25 mmol) を充填した。この溶液を N₂ で約 5 分間スパージし、次いで、N₂ 雰囲気下で 75 °C に一晚 (約 16 時間) 加熱した。次いで、

50

溶液を室温まで冷却させ、追加の 16.7 g の酢酸エチルを添加して溶液を 20 重量 % のポリマーに希釈し、溶液を空気で約 5 分間スパージした。得られたポリマーを GPC (in vacuo で濃縮、THF に溶解させ、0.2 μm の PTFE フィルターに通した) で分析したところ、 $M_n = 39166$ 、 $M_w = 117133$ 、 $PDI = 2.99$ を得た。

【0131】

調製例 37 (PE37) 1.0 HDI - Polyol 4800 - HEA

攪拌棒を備えた 60 mL ジャーに、10.1 g (0.120 当量) の HDI、22.44 g の MEK、9.32 g (0.080 当量) の HEA、及び 0.024 g の DBTDL を充填した。90 に設定した加熱板上にジャーを 60 分間置いた。60 分後、2.6 グラムの Polyol 4800 (0.037 当量) を添加し、加熱板を 100 に設定してジャーを更に 60 分間攪拌した。次に加熱板を 50 に設定し、反応を更に 2 時間進行させた。

【表 10】

実施例	シリカ (Sol-1)	ウレタン (メタ) アクリレート;	ウレタン(メタ) アクリレートの タイプ	アクリ ルコポリマー	アクリル コポリマー タイプ	摩耗 (Δヘイズ)	マンドレル 曲げ(mm)
EX 37	53.6	39.7	PE37	5.2	PE36	4.0	<2

【0132】

表 6 の実施例は、0.05 TEGORAD 2250 及び 1.4 ESACURE ONE を含んでいた。

【表 11】

比較試験

コーティング	厚さ	摩耗 (Δヘイズ)	鉛筆 硬度	マンドレル 曲げ(mm)
実施例 10 国際公開第 2009/005975 号パンフレット	5 ミクロン	37	<F	<2
実施例 10 国際公開第 2009/005975 号パンフレット	13 ミクロン	17	<F	<2

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 8 L 33/06 (2006.01)

F I

C 0 8 L 33/06

(72)発明者 ポコルニー, リチャード, ジェイ.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, ス
リーエム センター

(72)発明者 ユナイテッド, ニコラス, エル.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, ス
リーエム センター

(72)発明者 クラン, トーマス, ピー.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, ス
リーエム センター

審査官 桜田 政美

(56)参考文献

国際公開第2 0 1 4 / 0 8 4 0 9 3 (W O , A 1)

特開2 0 0 7 - 2 3 4 4 2 4 (J P , A)

国際公開第2 0 1 2 / 0 8 6 5 5 1 (W O , A 1)

特開2 0 1 3 - 0 6 4 0 3 8 (J P , A)

特開2 0 0 9 - 0 9 1 3 9 0 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 9 D 1 7 5 / 1 4

C 0 9 D 7 / 6 1

C 0 9 D 1 3 3 / 1 4

C 0 8 K 5 / 2 9

C 0 8 K 3 / 3 6

C 0 8 L 3 3 / 0 6