

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5587871号
(P5587871)

(45) 発行日 平成26年9月10日 (2014. 9. 10)

(24) 登録日 平成26年8月1日 (2014. 8. 1)

(51) Int. Cl.

F I

B 0 5 D 7/24 (2006. 01)

B 3 2 B 27/00 (2006. 01)

B 3 2 B 27/18 (2006. 01)

C 0 9 D 7/12 (2006. 01)

C 0 9 D 183/02 (2006. 01)

B 0 5 D 7/24 3 0 2 Y

B 0 5 D 7/24 3 0 3 B

B 3 2 B 27/00 1 0 1

B 3 2 B 27/18 Z

C 0 9 D 7/12

請求項の数 5 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-509698 (P2011-509698)
 (86) (22) 出願日 平成21年5月14日 (2009. 5. 14)
 (65) 公表番号 特表2011-521776 (P2011-521776A)
 (43) 公表日 平成23年7月28日 (2011. 7. 28)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2009/043934
 (87) 国際公開番号 W02009/140482
 (87) 国際公開日 平成21年11月19日 (2009. 11. 19)
 審査請求日 平成24年5月11日 (2012. 5. 11)
 (31) 優先権主張番号 200810099062.7
 (32) 優先日 平成20年5月16日 (2008. 5. 16)
 (33) 優先権主張国 中国 (CN)

(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 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100111903
 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 親水性／透過率を高めるためのシリカコーティング

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材にコーティングを提供する方法であって、

- a) 0.5 ~ 99 重量%の水と、
 b) 0.1 ~ 20 重量%の、40 nm以下の平均粒径を有するシリカナノ粒子と、
 c) 0 ~ 20 重量%の、50 nm以上の平均粒径を有するシリカナノ粒子であって、b
) 及び c) の合計が 0.1 ~ 20 重量%であるシリカナノ粒子と、
 d) pH を 5 未満に低下させるのに十分な量の < 3.5 の pKa を有する酸と、
 e) 0 ~ 20 重量%のテトラアルコキシシランと、を含み
 ここで、前記シリカナノ粒子の濃度が、コーティング組成物中 0.1 ~ 20 重量%であ
 る、

コーティング組成物を基材に接触させること、及び

前記組成物を乾燥させて、シリカナノ粒子コーティングを提供することを含む、

ここで、前記コーティングが、

a) 60 ~ 95 重量%の集塊シリカナノ粒子と、

b) 0.1 ~ 20 重量%のテトラアルコキシシランと、

c) 0 ~ 5 重量%の界面活性剤を含むか、又は含まず、

d) 0 ~ 5 重量%の湿潤剤と、

を含む、

方法。

【請求項 2】

前記基材が、コーティング後 50°未満の静的な水接触角を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

基材と、その上に 40 ナノメートル以下の平均粒径を有するシリカナノ粒子の粒塊のコーティングとを含む、請求項 1 の方法により形成されたコーティングされた物品であって、前記粒塊が、シリカナノ粒子の三次元多孔質ネットワークを含み、前記シリカナノ粒子が隣接するシリカナノ粒子に結合している、物品。

【請求項 4】

前記コーティングが 500 ~ 2500 の厚さである、請求項 3 に記載のコーティングされた物品。 10

【請求項 5】

前記基材が透明であり、また、

400 ~ 700 nm の波長範囲における垂直入射光線の透過率が、コーティングされていない基材に対して増加する、請求項 3 に記載のコーティングされた物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリカナノ粒子コーティング、その上にナノ粒子シリカコーティングを有する光学デバイス又はグラフィックメディア等の物品、及びかかる物品を調製するためのプロセスに関する。 20

【背景技術】

【0002】

水を散らし、それにより物品の表面上に水滴が形成されるのを防ぐことができる表面を有する物品が、種々の用途にとって望ましい。例えば、温室の窓等、霧又は湿潤環境で用いられる透明なプラスチックは、光透過率を低下させる光反射水滴の形成を避けなくてはならない。これらの材料の拡水表面は、その透明性を維持し、不所望の筋が入るのを最低限に抑えるのを補助する。

【0003】

拡水特性はまた、再帰反射シートを使用する道路標識において望ましい。再帰反射シートは、相当量の入射光線を光源に戻す能力を有する。かかる再帰反射シートへの及び再帰反射シートからの光透過は、雨粒及び/又は露の付着により損なわれる。 30

【0004】

光透過に影響を及ぼす沈殿の目立つ形態は、結露である。露は、再帰反射シートが作用している夜間に生じるため、特に問題となる場合がある。小さなビーズ状の水滴の形態で道路標識上に存在するとき、露は、入射光線及び再帰反射光線の光路を乱す場合がある。これにより、通過する運転手が標識上の読み取るのが非常に困難になる場合がある。対照的に、再帰反射性道路標識の表面上に透明な層として露が滑らかに広がるとき、表面上の情報を読むのはより容易である、なぜならば生じる水の薄い平滑層はそれ程入射光線及び再帰反射光線の光路を誤った方向に向けないためである。 40

【0005】

拡水表面コーティング、特にシリカ系コーティングの問題は、コロイドシリカ及びコロイドシリカフィルムの表面化学、反応化学、及び溶液化学の非常に複雑な性質である。例えば、イオンとシリカ表面との相互作用は、広範囲な研究にもかかわらず完全には理解されていない (Iler, "The Chemistry of Silica," John Wiley, 1979 p. 665, 参照)。かかる問題にもかかわらず、耐久性の高いシリカ系拡水フィルムが、以下に記載される本発明に従って提供される。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0006】

本開示は、40ナノメートル以下の平均一次粒径を有するシリカナノ粒子と < 3.5 の pK_a を有する酸とを含有する分散物を含む組成物、及び基材をコーティング組成物でコーティングすることと、コーティングを乾燥させることとを含む基材のコーティング方法を目的とする。

【0007】

本開示は、その上にシリカナノ粒子コーティングを有する基材、特にポリマー基材を含むコーティングされた物品を更に提供する。コーティングは、40ナノメートル以下の平均一次粒径を有する凝集シリカナノ粒子の連続コーティングを含む。コーティングは、厚さが実質的に均一であり、基材に永続的に接着する。

【0008】

コーティングは、種々の基材、特にポリマー基材に良好に接着し、例えば少なくとも2パーセント等の、正反射率の平均が著しく低下したかかる基材を提供することができる。基材が透明であるとき、コーティングは、同材料のコーティングされていない基材の透過率に対して、400～700nmの波長範囲における垂直入射光線の透過率を平均して増加させることができる。透過率の増加は、好ましくは、少なくとも2パーセントであり、最高で10%以上である。本明細書で使用するとき、「透明」とは、可視スペクトルの選択された部分(約400～700nmの波長)において入射光線の少なくとも85%が透過することを意味する。UV領域及び近赤外領域の透明性も増加する場合がある。任意の選択された光の波長において、反射防止層の最適な厚さが存在する。

【0009】

コーティングは更に、基材に親水性表面を提供し、疎水性ポリマー基材に親水性表面を提供するのに特に有用である。コーティングはまた、帯電しやすいポリマーフィルム及びシート材料に防曇性及び静電気防止特性を提供することもできる。コーティングはまた、好ましくは、フィルム及びシート材料等のポリマー材料に耐摩耗性及び滑り特性を提供し、それにより取扱性を改善することができる。

【0010】

これら酸性化ナノ粒子組成物から得られるコーティングは更に、ガラス及びPET基材等の表面に耐水及び機械的耐久性親水性表面を提供し、種々の温度及び高湿度条件下で優れた防曇性を提供することができる。更に、コーティングは、保護層を提供し、コーティングのナノ多孔性構造がオリゴマー及びポリマー分子による浸透を防ぐ傾向があるため、食品及び機械油、塗料、ほこり及び汚れを含む有機汚染物質をすすぎ落とし除去することができる。

【0011】

本発明の方法は、基材上のコーティングに溶媒又は界面活性剤を必要しないため、危険性が低く、空气中に揮発性有機化合物(VOC)を放出しない。他の利点としては、より均一なコーティング、基材への優れた接着性、コーティングの優れた耐久性、高い反射防止性及び高い透過率、並びに汚染物質をすすぎ落とすことができる場合洗浄の容易性が挙げられる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】実施例78で調製される物品の透過電子顕微鏡写真。

【図2】比較例77の物品の透過電子顕微鏡写真。

【図3】本発明の物品の透過率のグラフ。

【図4】本発明の物品の透過率のグラフ。

【図5】本発明の物品の透過率のグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本開示は、 3.5 、好ましくは < 2.5 、最も好ましくは1未満の pK_a (H_2O)を有する酸と、40ナノメートル以下の平均一次粒径を有するシリカナノ粒子とを含有する溶液で基材をコーティングすることと、コーティングを乾燥させることとを含む、基材

10

20

30

40

50

をコーティングする方法を提供する。

【0014】

予想外に、これらのシリカナノ粒子コーティング組成物は、酸性化すると、有機溶媒又は界面活性剤のいずれも用いることなしに、疎水性有機及び無機基材上に直接コーティングすることができる。ポリエチレンテレフタレート（PET）又はポリカーボネート（PC）等の疎水性表面上におけるこれらの無機ナノ粒子水性分散物の湿潤特性は、分散物のpHと酸のpKaとの関数である。コーティング組成物は、pH = 2 ~ 3のHCl、更には幾つかの実施形態では2 ~ 5のHClで酸性化されると、疎水性有機基材をコーティング可能である。対照的に、中性又は塩基性pHでは、コーティング組成物は有機基材上でビーズ状になる。

10

【0015】

理論に縛られるものではないが、シリカナノ粒子の粒塊は、ナノ粒子表面におけるプロトン化シラノール基と組み合わせられた酸触媒シロキサン結合を通して形成され、これらの粒塊は、疎水性有機表面上における被覆性を説明する、なぜならばこれらの基は疎水性表面に結合、吸着、又はそうでなければ永続的に接着される傾向があるためである。

【0016】

ナノ粒子シリカ分散物の水性有機溶媒系コーティングが記載されているが、かかる水と有機溶媒との混合物は、典型的には、液相の組成を連続的に変化させ、結果としてコーティング特性を変化させる蒸発速度の差に悩まされており、これにより均一性が低下し欠陥が生じる。界面活性剤は分散物の湿潤特性を補助することができるが、粒子間及び界面の基材接着に干渉し、不均一で且つ欠陥を有するコーティングを生成させることが多い。

20

【0017】

これらの酸性化分散溶液における光散乱測定は、これらのシリカナノ粒子が粒塊化する傾向があり、（コーティング及び乾燥後）各ナノ粒子が隣接するナノ粒子と強固に結合しているように見えるシリカナノ粒子の三次元多孔質ネットワークをもたらすことを示す。顕微鏡写真は、かかる結合を、テトラアルコキシシラン等のシリカ源の非存在下において酸により作製される、隣接する粒子との間のシリカ「ネック」として示す。これらの形成は、シロキサン結合の作製及び破壊における強酸の触媒作用によって生じる。驚くべきことに、酸性化分散物は、pHが2 ~ 4の範囲であるとき安定であるように見える。光散乱測定は、これらの粒塊化、酸性化された5 nm又は4 nmのシリカナノ粒子が、pH = 2 ~ 3且つ10重量%の濃度において、1週間超後又は1ヶ月間超後でさえも同じ寸法を保持していたことを示した。かかる酸性化ナノ粒子分散物は、より低い分散物濃度において更に長い期間安定に保たれると予想される。

30

【0018】

本組成物中で用いるシリカナノ粒子は、サブミクロンのサイズのシリカナノ粒子の、水性又は水/有機溶媒混合物中分散液であり、40ナノメートル以下、好ましくは20ナノメートル以下、より好ましくは10ナノメートル以下の一次平均粒径を有する。平均粒径は、透過型電子顕微鏡を使用して測定されてもよい。シリカナノ粒子は、表面改質されていないことが好ましい。

【0019】

20ナノメートル以下等のより小さなナノ粒子は、一般的に、酸性化されると、テトラアルコキシシラン、界面活性剤、又は有機溶媒等の添加剤の必要なしに、優れたコーティングを提供する。更に、ナノ粒子が一般に有する表面積は、約150 m²/グラムを超え、好ましくは200 m²/グラムを超え、より好ましくは400 m²/グラムを超える。粒子は好ましくは、狭い粒径分布、すなわち2.0以下、好ましくは1.5以下の多分散性を有する。必要に応じて、選択された基材上における組成物の被覆性を有害に低下させることなく、且つ透過率及び/又は親水性を低下させることのない量で、より大きなシリカ粒子を添加してもよい。

40

【0020】

水性媒質中の無機シリカゾルは、当該技術分野において周知であり、市販されている。

50

水又は水 - アルコール溶液の中でのシリカゾルは、LUDOX (E. I. du Pont de Nemours and Co., Inc., Wilmington, Del., USA)、NYACOL (Nyacol Co., Ashland, MAから入手可能) 又はNALCO (Ondea Nalco Chemical Co., Oak Brook, Ill., USAにより製造) 等の商品名で市販されている。1つの有用なシリカゾルは、平均粒子サイズが5ナノメートル、pH 10.5、及び固形分が15重量%のシリカゾルとして入手可能なナルコ2326である。他の市販のシリカナノ粒子としては、NALCO Chemical Co.から市販されている「NALCO 1115」及び「NALCO 1130」、Remet Corp.から市販されている「Remasol SP30」及びE. I. Du Pont de Nemours Co., Inc.から市販されている「LUDOX SM」が挙げられる。

10

【0021】

非水性シリカゾル(シリカオルガノゾルとも呼ばれる)を使用してもよく、非水性シリカゾルは、液相が有機溶媒又は水溶性有機溶媒であるシリカゾル分散液である。この発明の実施において、シリカゾルは、その液相がエマルションと相溶し、典型的に水性又は水溶性有機溶媒であるように選択される。しかし、ナトリウム安定化シリカナノ粒子は、エタノール等の有機溶媒で希釈する前に先ず酸性化すべきであることが分かっている。酸性化前に希釈すると、質の低い又は不均一なコーティングが生じる場合がある。アンモニウム安定化シリカナノ粒子は、一般的に、いずれの順序で希釈及び酸性化してもよい。

【0022】

20

必要に応じて、透過率の値及び/又は防曇特性を低下させない量で、より大きなシリカ粒子を添加してもよい。これらの追加シリカ粒子は、一般的に、40~100ナノメートル、好ましくは50~100ナノメートルを超える平均一次粒径を有し、40ナノメートル未満のシリカナノ粒子の重量に対して0.2:99.8~99.8:0.2の比で用いることができる。より大きな粒子は、好ましくは1:9~9:1の比で用いられる。一般的に、組成物中のシリカ粒子の総重量(すなわち<40nm以上のシリカ粒子の合計)は、0.1~40重量%、好ましくは1~10重量%、最も好ましくは2~7重量%である。

【0023】

コーティング組成物は、3.5、好ましくは<2.5、最も好ましくは1未満の $pK_a(H_2O)$ を有する酸を含有する。有用な酸としては、有機酸及び無機酸の両方が挙げられ、シュウ酸、クエン酸、 H_2SO_3 、 H_3PO_4 、 CF_3CO_2H 、 HCl 、 HBr 、 HI 、 $HBrO_3$ 、 HNO_3 、 $HClO_4$ 、 H_2SO_4 、 CH_3SO_3H 、 CF_3SO_3H 、 CF_3CO_2H 、及び CH_3SO_2OH を例示することができる。最も好ましい酸としては、 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、及び H_3PO_4 が挙げられる。幾つかの実施形態では、有機酸と無機酸との混合物を提供することが望ましい。幾つかの実施形態では、3.5(好ましくは<2.5、最も好ましくは1未満)の pK_a を有する酸と、>0の pK_a を有する少量の他の酸とを含む酸の混合物を用いてもよい。酢酸等の>4の pL_a を有する弱酸は、透過率、洗浄性、及び/又は耐久性の望ましい特性を有する均一なコーティングを提供しないことが見出されている。具体的には、酢酸等の弱酸を含むコーティング組成物は、典型的には、基材の表面上でビーズ状になる。

30

40

【0024】

コーティング組成物は、一般的に、5未満、好ましくは4未満、最も好ましくは3未満のpHをもたらしのに十分な酸を含有する。幾つかの実施形態では、コーティング組成物のpHは、5未満にpHを低下させた後、pH 5~6に調整し得ることが見出されている。これにより、よりpH感受性の高い基材をコーティングすることが可能になる。

【0025】

テトラエチルオルトシリケート(TEOS)等のテトラアルコキシカップリング剤、及びアルキルポリシリケート(例えばポリ(ジエトキシシロキサン))等のオリゴマー形態等も、シリカナノ粒子間の結合を改善するために有用である場合がある。コーティング組

50

成物に含まれるカップリング剤の量は、コーティングの反射防止又は防曇特性が消滅するのを防ぐために、限定されるべきである。カップリング剤の最適量は、実験的に決定され、カップリング剤のアイデンティティ、分子量、及び屈折率に依存する。カップリング剤は、存在するとき、典型的には、シリカナノ粒子濃度の0.1～20重量%、より好ましくはシリカナノ粒子の約1～15重量%で組成物に添加される。

【0026】

開示する物品は、シリカナノ粒子粒塊の連続ネットワークを有する基材である。粒子は、好ましくは、40ナノメートル以下の平均一次粒径を有する。平均粒径は、透過電子顕微鏡を用いて測定することができる。本明細書で使用するとき、「連続」という用語は、ゲル状ネットワークが適用される領域に実質的に不連続又はギャップを有せずに基材の表面を被覆することを指す。「ネットワーク」という用語は、共に連結して多孔質三次元ネットワークを形成するナノ粒子の凝集又は集塊を指す。「一次粒径」という用語は、シリカ

10

【0027】

図1は、実施例78から得られる本発明のコーティングされた物品を示す。これから分かるように、個々のシリカナノ粒子は隣接するシリカナノ粒子に連結している。コーティングは均一である。対照的に、図2は、塩基性pHにおけるエタノールから得られるコーティングを示す。コーティングは不均一であり、個々の粒子は隣接する粒子に連結していない。

【0028】

「多孔質」という用語は、ナノ粒子が連続コーティングを形成するとき、シリカナノ粒子間に空隙が存在することを示す。単層コーティングでは、光学的に透明な基材を通過する空気中の光透過率を最大化し、基材による反射を最小化するために、コーティングの屈折率は、基材の屈折率の平方根にできる限り近いべきであり、コーティングの厚さは、入射光線の光学波長の4分の1(1/4)であるべきである。コーティング中の空隙は、屈折率(RI)が空気の屈折率(R=1)から金属酸化物ナノ粒子の屈折率(例えばシリカの場合RI=1.44)に突然変化した場合、シリカナノ粒子間に多様なサブ波長の隙間をもたらす。多孔性を調整することにより、基材の屈折率の平方根に非常に近い、計算された屈折率を有するコーティング(本明細書に参照することにより組み込まれる米国特許第4,816,333号(Langeら)に示されているように)を作製することができる。最適屈折率を有するコーティングを利用することにより、入射光線の光学波長の約4分の1に等しいコーティング厚さで、コーティングされた基材を通過する透過率の割合は最大化され、反射は最小化される。

20

【0029】

好ましくは、ネットワークは、乾燥したとき、約25～45体積%、より好ましくは約30～40体積%の多孔性を有する。幾つかの実施形態では、多孔性はより高くてもよい。本明細書に参照することにより組み込まれるW. L. Bragg, A. B. Pippard, Acta Crystallographica, volume 6, page 865 (1953)等の公開されている手順に従ってコーティングの屈折率から多孔性を計算することができる。シリカナノ粒子では、この多孔性は、ポリエステル、ポリカーボネート、又はポリ(メチルメタクリレート)基材の屈折率の平方根におおよそ等しい、1.2～1.4、好ましくは1.25～1.36の屈折率を有するコーティングを提供する。例えば、1.25～1.36の屈折率を有する多孔質シリカナノ粒子コーティングは、1000～2000の厚さでポリエチレンテレフタレート基材(RI=1.64)上にコーティングされるとき、高い反射防止表面を提供することができる。コーティング層の厚さは、反射防止ではなく、不所望の微粒子の除去の洗浄容易性等の用途によって、数マイクロメートル又は数ミルのものより厚い厚さであってもよい。機械的特性は、コーティング厚さが増加したとき改善されると予測することができる。

30

40

【0030】

幾つかの実施形態では、本発明の物品は、透明から不透明の、ポリマー、ガラス、セラ

50

ミック、又は金属の、平坦、曲線状、又は複雑な形状を有し、集塊シリカナノ粒子の連続ネットワークがその上に形成されている、本質的にいずれの構成であってもよい基材を含む。光透過率を高めるためにコーティングが透明な基材に適用されるとき、コーティングされた物品は、好ましくは、少なくとも400~700nmに及ぶ波長の範囲にわたって、コーティングされる基材によって、少なくとも2パーセントから最高10パーセントもの垂直入射光線の透過率の合計が平均的に増加する。透過率の増加はまた、スペクトルの紫外線及び/又は近赤外領域の波長でも見られ得る。光透過性基材の少なくとも片側に適用される好ましいコーティング組成物は、550nmで測定したとき、基材の透過率を少なくとも5パーセント、好ましくは10パーセント増加させる。

【0031】

本発明のコーティング組成物は、基材に親水性を付与し、これは組成物でコーティングされる基材に、反射防止に加えて、防曇特性を付与するのに有用である。コーティングは、物品が直接、人間の呼吸に繰り返し曝露された後及び/又は「蒸気」ジェットの上に物品を保持した後に、十分に透視することができないほど、コーティングされた基材の透明性を著しく低下させるのに十分な密度の凝縮された小さな水滴が生じるのに、コーティングされた基材が抵抗するのであれば、防曇であると見なされる。コーティング組成物は、コーティングされた基材の透明性が、容易に透視することができないほど著しく低下していなければ、コーティングされた基材に均一の水膜又は少数の大きな水滴が生じて、防曇であると見なされ得る。多くの場合、基材が「蒸気」ジェットにさらされた後に、基材の透明性を著しく低下させない水膜が残る。

【0032】

物品が光散乱又はグレアを引き起こす、又は物品の表面上の曇りの形成によりぼんやりとする傾向が低下し得る場合光学的に透明な物品の価値が高まる例は多数存在する。例えば、保護メガネ（ゴーグル、顔面防護器具、ヘルメット等）、眼科用レンズ、建築用ガラス、装飾用ガラスフレーム、自動車の窓、及びフロントガラスは、全て、不快で邪魔なグレアを引き起こす方法で光を散乱させ得る。かかる物品の使用はまた、物品の表面上の水蒸気の曇りの形成によっても有害な影響を受け得る。理想的には、好ましい実施形態では、本発明のコーティングされた物品は、非常に優れた防曇特性を有しながら、別に550nmの光の90パーセント超の透過率を有する。

【0033】

ポリマー基材は、ポリマーシート、フィルム、又は成型材料を含んでもよい。幾つかの実施形態では、高い透過率が望ましい場合、基材は透明である。透明という用語は、可視スペクトル（約400~700nmの波長）において入射光線の少なくとも85%を透過することを意味する。透明な基材は、有色であっても無色であってもよい。

【0034】

他の実施形態では、高い親水性が望ましい場合、基材は最初は疎水性であってもよい。組成物は、種々のコーティング方法により広範な基材に適用することができる。本明細書で使用するとき「親水性」は、熱可塑性ポリマー層の表面の特徴、すなわち水溶液により湿潤されることを指すためだけに用いられ、層が水溶液を吸収するかどうかを表さない。したがって、熱可塑性ポリマー層は、層が水溶液に対して非透過性であろうと透過性であろうと親水性であると言うことができる。水滴又は水溶液が50°未満の静的な水接触角を呈する表面を「親水性」とであるという。疎水性基材は、50°以上の水接触角を有する。本明細書に記載されるコーティングは、少なくとも10°、好ましくは少なくとも20°、基材の親水性を増加させ得る。

【0035】

本発明のコーティング組成物を塗布し得る基材は、好ましくは可視光に透明又は半透明である。好ましい基材は、ポリエステル（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート）、ポリカーボネート、アリルジグリコールカーボネート、ポリアクリレート、例えばポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ホモエポキシポリマー、ポリジアミンとのエポキシ付加ポリマー、ポリジ

10

20

30

40

50

チオール、ポリエチレンコポリマー、フッ素化表面、セルロースエステル、例えばアセテート及びブチレート、ガラス、セラミック、有機及び無機複合材料等から作製され、ブレンド及び積層体を含む。

【 0 0 3 6 】

典型的には、基材は、フィルム、シート、パネル又は窓ガラス材料の形態であり、眼科用レンズ、建築用ガラス、装飾用ガラスフレーム、自動車の窓、及びフロントガラス、並びに手術用マスク及び顔面防護器具等の保護メガネ等の物品の一部であってもよい。所望により、コーティングは、物品の一部のみを覆うことができ、例えば、顔面防護器具の目に直接隣接する部分のみをコーティングし得る。基材は平面、曲線又は成形され得る。コーティングされる物品は、吹錬、鋳造、押出し成形、又は射出成形で製造し得る。

10

【 0 0 3 7 】

本発明の反射防止、防曇組成物でコーティングされる使い捨て手術用顔面マスク及び顔面防護器具等の物品は、好ましくは、防曇特性を低下させ得る環境曝露及び混入を減少させる単回使用パッケージ中で保存される。再利用可能な物品は、好ましくは、使用されないとき環境曝露から製品を保護する又は完全に封止するパッケージと併用される。パッケージを形成するために用いられる材料は、非汚染性材料から構成されるべきである。特定の材料は、防曇特性を部分的に又は全て消失させ得ることが見出されている。理論に縛られるものではないが、可塑剤、触媒、及び他の老化時に揮発し得る低分子量物質を含有する材料は、コーティングに吸収され、防曇特性を低下させると現在考えられている。

【 0 0 3 8 】

20

したがって、本発明は、反射防止及び防曇特性を有する、手術用マスク及び顔面防護器具等の保護メガネ、並びに眼科用レンズ、窓及びフロントガラスを提供する。

【 0 0 3 9 】

他の実施形態では、基材は透明である必要はない。組成物は、グラフィックス及び標識で用いられる可撓性フィルム等の容易に洗浄可能な表面を提供する。可撓性フィルムは、PET等のポリエステルから作製されてもよく、又はPP（ポリプロピレン）、PE（ポリエチレン）及びPVC（ポリ塩化ビニル）等のポリオレフィンが特に好ましい。基材は、基材樹脂をフィルムに押し出し、所望により押し出されたフィルムを一軸又は二軸配向すること等の従来のフィルム作製技術を用いてフィルムに形成され得る。基材とハードコートとの間での接着を改善するために、例えば化学処置、コロナ処置、例えば空気若しくは窒素コロナ、プラズマ、火炎、又は化学放射線を用いて基材を処理することができる。必要に応じて、任意の結合層を基材とコーティング組成物との間に適用して、層間接着を高めることもできる。基材の他の側も上記処理を用いて処理して、基材と接着剤との間の接着を高めることもできる。基材は、当該技術分野で既知であるような言葉又は記号等のグラフィックスと共に提供されてもよい。

30

【 0 0 4 0 】

幾つかの実施形態では、コーティング組成物は、洗浄可能性を向上させ、基材及び下層のグラフィック表示を引っ掻き、摩耗、及び溶媒等から引き起こされる損傷から保護する丈夫な摩耗耐性層を提供する。「洗浄可能」とは、コーティン組成物が、硬化したとき、油及び汚れ耐性を提供して、油又は偶発的なほこり等の汚染物質への曝露による汚れからコーティングされた物品を保護するのを補助することを意味する。コーティン組成物はまた、汚れた場合のハードコートの洗浄を容易にすることができ、よって汚染物質の除去には単なる水によるすすぎを必要とするのみである。

40

【 0 0 4 1 】

水性系から疎水性基材上に組成物を均一にコーティングするために、基材の表面エネルギーを増加させる及び/又はコーティン組成物の表面張力を低下させることが望ましい場合がある。表面エネルギーは、コロナ放電又は火炎処理法を用いてコーティングする前に基材表面を酸化させることにより増加させることができる。これらの方法はまた、コーティングの基材への接着を高めることができる。物品の表面エネルギーを増加させることができる他の方法としては、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）の薄いコーティング等の下塗

50

剤の使用が挙げられる。あるいは、コーティング組成物の表面張力は、低級アルコール（ $C_1 \sim C_8$ ）の添加により低下させることができる。しかし、場合によっては、所望の特性のためにコーティングの親水性を高めるために、且つ確実に水性又はヒドロアルコール性溶液で物品を均一にコーティングするために、典型的には界面活性剤である湿潤剤を添加することが有益である場合もある。

【0042】

本明細書で使用する「界面活性剤」という用語は、コーティング溶液の表面張力を低下させることができる、同分子に親水性（極性）及び疎水性（非極性）領域を含む分子を分子を表す。有用な界面活性剤は、参照することに本明細書に組み込まれる米国特許第 6,040,053 号（Scholz ら）に記載されているものを挙げることはできる。

10

【0043】

シリカナノ粒子の典型的な濃度では（例えば総コーティング組成物に対して約 0.2 ~ 1.5 重量%）、コーティングの反射防止特性を保つために、大部分の界面活性剤はコーティング組成物の約 0.1 重量%未満、好ましくは約 0.003 ~ 0.05 重量%含まれる。幾つかの界面活性剤では、防曇特性を得るのに必要な濃度を超える濃度で、むらのあるコーティングが生じることに留意すべきである。

【0044】

コーティング組成物中のアニオン性界面活性剤は、添加されるとき、得られるコーティングの均一性を高めることが好ましい。有用なアニオン性界面活性剤としては、その分子構造が、（1）約 $C_6 \sim C_{20}$ - アルキル、アルキルアリール、アルキルアリール、及び / 又はアルケニル基等の少なくとも 1 つの疎水部分、（2）サルフェート、スルホネート、ホスフェート、ポリオキシエチレンサルフェート、ポリオキシエチレンスルホネート、ポリオキシエチレンホスフェート等の少なくとも 1 つのアニオン性基、及び / 又はかかるアニオン基の塩類であって、アルカリ金属塩類、アンモニウム塩類、第三アミノ塩類等を含む塩類を含むものが挙げられるが、これらに限定されない。有用なアニオン性界面活性剤の代表的な例としては、Henkel Inc., Wilmington, Del. から商品名 TEXAPON L-100 として、又は Stepan Chemical Co., Northfield, Ill. から商品名 POLYSTEP B-3 として入手可能なラウリル硫酸ナトリウム；Stepan Chemical Co., Northfield, Ill. から商品名 POLYSTEP B-12 として入手可能なラウリルエーテル硫酸ナトリウム；Henkel Inc., Wilmington, Del. から商品名 STANDAPOL A として入手可能なラウリル硫酸アンモニウム；及び Rhone-Poulenc, Inc., Cranberry, N.J. から商品名 SIPONATE DS-10 として入手可能なドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムが挙げられる。

20

30

【0045】

コーティング組成物が界面活性剤を含まない場合、又はコーティングの均一性が向上することが望ましい場合、確実に水性又はヒドロアルコール性溶液で物品を均一にコーティングするために、耐久性防曇特性を付与しないものを含む別の湿潤剤を添加することが望ましい場合がある。有用な湿潤剤の例としては、ポリエトキシレート化アルキルアルコール（例えば「Brij（商標）30」及び「Brij（商標）35」、ICI Americas, Inc. から市販、並びに「Tergitol（商標）TMN-6（商標）Specialty Surfactant」、Union Carbide Chemical and Plastics Co. から市販、ポリエトキシレート化アルキルフェノール（例えば、「Triton（商標）X-100」Union Carbide Chemical and Plastics Co. 製、「Iconol（商標）NP-70」BASF Corp. 製）及びポリエチレングリコール / ポリプロピレングリコールブロックコポリマー（「Tetronic（商標）1502 ブロックコポリマー界面活性剤」「Tetronic（商標）908 ブロックコポリマー界面活性剤」及び「Pluronic（商標）F38 ブロックコポリマー界面活性剤」として全て BASF, Co

40

50

r p . から市販) が挙げられる。無論、いずれの添加される湿潤剤も、コーティングの反射防止及び防曇特性を壊さない濃度で含まれるべきである。一般的に湿潤剤は、シリカナノ粒子の量によってコーティング組成物の約 0 . 1 重量%未満、好ましくは約 0 . 0 0 3 ~ 0 . 0 5 重量%の量で用いられる。コーティングされた物品を水ですすぐ又は水中に浸漬することが、過剰な界面活性剤又は湿潤剤を除去するために望ましい場合がある。

【 0 0 4 6 】

組成物は、バー、ロール、カーテン、輪転グラビア、スプレー、又はディップコーティング技術等の従来の技術を用いて物品上にコーティングされることが好ましい。好ましい方法としては、バー及びロールコーティング、又は厚さを調整するためにエアナイフコーティングが挙げられる。確実にコーティングを均一にし、フィルムを湿潤させるために、
10
コロナ放電又は火災処理方法前に基材表面を酸化させることが望ましい場合がある。物品の表面エネルギーを増加させることができる他の方法としては、ポリ塩化ビニリデン (P V D C) の等の下塗剤の使用が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

本発明のコーティングは、コーティングにおける可視干渉色の変化を避けるために、約 2 0 0 未満、より好ましくは 1 0 0 未満で変動する均一な平均厚さで適用されることが好ましい。最適な平均乾燥コーティング厚さは、具体的なコーティング組成物に依存するが、一般的にコーティングの平均厚さは、G a e r t n e r S c i e n t i f i c C o r p 型番 L 1 1 5 C 等の楕円偏光計を用いて測定したとき 5 0 0 ~ 2 5 0 0 、好ましくは 7 5 0 ~ 2 0 0 0 、より好ましくは 1 0 0 0 ~ 1 5 0 0 である。この範囲を上
20
回る及び下回る場合、コーティングの反射防止特性が著しく低下する場合がある。しかし、平均コーティング厚さは均一であることが好ましいが、実際のコーティング厚さはコーティング上のある特定の点から別の点までで大幅に変動し得ることに留意すべきである。かかる厚さの変動は、視覚的に区別できる領域で相関するとき、コーティングの広帯域の反射防止特性をもたらすことにより実際は有益である場合もある。

【 0 0 4 8 】

本発明のコーティングは、好ましくは、基材の両側にコーティングされる。別の方法としては、本発明のコーティングは、基材の片側にコーティングされ得る。基材の反対側はコーティングされていなくてもよく、米国特許第 2 , 8 0 3 , 5 5 2 号; 同第 3 , 0 7 5 , 2 2 8 号; 同第 3 , 8 1 9 , 5 2 2 号; 同第 4 , 4 6 7 , 0 7 3 号; 又は同第 4 , 9 4
30
4 , 2 9 4 号 (全て参照することにより本明細書に組み込まれる) に開示されているような従来の界面活性剤若しくはポリマー防曇組成物でコーティングされてもよく、又は米国特許第 4 , 8 1 6 , 3 3 3 号に開示されているような反射防止組成物若しくは「 E v a l u a t i o n o f S c r a t c h R e s i s t a n t a n d A n t i - r e f l e c t i v e C o a t i n g s f o r P l a s t i c L e n s e s 」 (上掲) 中に J . D . M a s s o により記載されている多層コーティング (いずれも参照することにより本明細書に組み込まれる) でコーティングされてもよい。好ましくは、防曇コーティング表面は、高湿度の方向に向けられるべきである、例えば顔面防護器具では防曇コーティングを有する側を着用者に向けるべきである。反対側は、粒子による摩耗及び / 又は風による破壊に抵抗するために透明な弾性及び / 又は頑丈なコーティングを有してもよい
40
。

【 0 0 4 9 】

一旦コーティングされると、物品は典型的には再循環オープン内にて 2 0 ~ 1 5 0 の温度で乾燥される。不活性ガスが循環してもよい。乾燥プロセスを加速させるために更に温度を上げてよいが、基材への損傷を避けるために注意を払わなければならない。コーティング組成物を基材に適用し乾燥させた後、コーティングは、好ましくは約 6 0 ~ 9 5 重量% (より好ましくは約 7 0 ~ 9 2 重量%) のシリカナノ粒子 (典型的には集塊している) 、約 0 . 1 ~ 2 0 重量% (より好ましくは約 1 0 ~ 2 5 重量%) のテトラアルコキシシラン、及び所望により約 0 ~ 5 重量% (より好ましくは約 0 . 5 ~ 2 重量%) の界面活性剤、及び最高約 5 重量% (好ましくは 0 . 1 ~ 2 重量%) の湿潤剤を含む。
50

【0050】

本発明のコーティング組成物が基材に適用され反射防止特性をもたらすとき、コーティングされた基材の光透過率を増加させることによりグレアは減少する。好ましくは、コーティングされた基材は、550nm（例えば、人間の眼がピーク光学反応を示す波長）において、コーティングされていない基材と比べたとき、少なくとも3パーセント点、最高10パーセント点の垂直入射光線の透過率の増加を示す。透過率パーセントは、入射角及び光の波長に依存し、参照することにより本明細書に組み込まれるASTM試験法D1003-92、表題「Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics」を用いて測定される。好ましくは、コーティングされた基材は、550nmの光を用いて、コーティングされていない基材と比較したとき、3%超、より好ましくは5%超、最も好ましくは8%超の透過率パーセントの増加を示す。所望の用途が著しく「軸外」（すなわち非垂直）視野又は不所望の反射に関与するとき、視感度の増加は、特に反射が視野内の物体の輝度に近づく又は超える場合更に大きくなる場合がある。

10

【0051】

本発明のコーティング組成物は、上に論じたように、本組成物でコーティングされた表面に防曇及び反射防止特性を付与する。防曇特性は、コーティングされた基材の透明性を著しく低下させる傾向がある水滴の形成に耐性を有するコーティングの傾向により示される。例えば人間の呼吸から生じる水蒸気は、水滴としてではなく、薄い均一な水フィルムの形態でコーティングされた基材上で凝結する傾向がある。かかる均一なフィルムは、基材の清澄性又は透明性をそれほど低下させない。

20

【0052】

多くの実施形態では、本発明のコーティング組成物は、保存安定性である、例えばゲルを形成せず、不透明にならず、又は著しく劣化しない。更に、多くの実施形態では、コーティングされた物品は、本明細書に記載の試験方法を用いて、耐久性及び摩耗耐性である。

【実施例】

【0053】

材料

シリカナノ粒子分散物は、Nalco 1115（商標）（4nm）、2326（商標）（5nm）、1030（商標）（13nm）、1050（商標）（20nm）、2327（商標）（20nm）、45nm及び93nmとしてNalco Company, Naperville, ILから入手可能である。

30

【0054】

テトラエトキシシラン（TEOS、99.9%）は、Alfa Aesar, Ward Hill, MAから入手した。

【0055】

ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムは、商品名「Melinex 618」としてE. I. DuPont de Nemours, Wilmington, DEから入手し、127マイクロメートル（5.0ミル）の厚さを下塗りされた表面を有するものであった。

40

【0056】

ポリカーボネート（PC）フィルムは、商品名LEXAN 8010（0.381mm）、8010SHC（1.0mm）及びOQ92として、GE Advanced Materials Specialty Film and Sheet, Pittsfield, MAから入手した。

【0057】

Bynel-3101（商標）は、E. I. DuPont de Nemours & Co., Wilmington, Delから市販されているポリエチレンコポリマーである。

50

【0058】

Pellathene 2363 (商標)は、Dow Chemical, Midland MIから入手可能なポリエーテル系ポリウレタンである。

【0059】

ポリ塩化ビニル(PVC)フィルムは、3M Company, St. Paul, MNから入手可能な3M(TM) Scotchcal (商標) Luster Overlamine 8519、31.8マイクロメートル(1.25ミル)であった。

【0060】

PC上のPFPE(実施例84)は、0.5重量%の調製品2を含有するSHC-1200の溶液をトップコーティングとして用いて、11/828566(Klunら、参照することにより本明細書に組み込まれる)の実施例1に従って調製した、その上にペルフルオロポリエーテルコーティングを有するポリカーボネート基材を指す。

【0061】

サンプルの調製

シリカナノ粒子分散物(実施例に規定する寸法の)を脱イオン水で5重量%に希釈し、濃縮水性HClで規定のpH(一般的に2~3)で酸性化した。幾つかの例では、酸性化されたシリカナノ粒子分散物(5重量%)を、表に記載する比でTEOS又は有機溶媒と混合した。

【0062】

規定の基材を、ブロックされた塗布器又は25マイクロメートル(1ミル)のギャップを有するMeyerバー、及び5重量%のシリカ分散物(合計シリカ重量)を用いてコーティングし、100~200nmの範囲の乾燥コーティング厚さを得た。コーティングされたサンプルを80~100に5分間~10分間加熱し、乾燥させた。

【0063】

透過率

透過率及び反射率の測定は、相対湿度20%で、Varian Cary 5E分光光度計を用いて実施した。原子間力顕微鏡(AFM)の高さ及び相画像を、500nm~5µmの範囲のNanoscope IIIa, Dimension 5000 AFM microscope(Digital Instruments, Santa Barbara)を用いて収集した。多角分光偏光解析法(M2000)測定は、PET又はガラスのいずれか上のコーティングに対して行った。測定は、70°の入射角で300~900nmにて実施した。フィルムの厚さは、この範囲にわたって測定し、屈折率値は55nmで測定した。

【0064】

接触角測定

Millipore Corporation(Billerica, MA)から入手した濾過システムを通して濾過した、購入したままの脱イオン水を用い、AST Products(Billerica, MA)製商品番号VCA-2500XEとして入手可能なビデオ接触角分析計により、乾燥コーティングされたサンプル上で静的な水接触角の測定を行った。報告する値は、液滴の右側及び左側で測定された少なくとも3滴の測定値の平均であり、これは表に示される。滴の量は、静的測定において1µLであった。

【0065】

防曇性試験

防曇特性は、アルコールを含まない評価者の息により吹き付けられる空気に面するコーティングの側の即時外観変化により評価した。防曇性能を以下のようにランク付けした。

【0066】

5 = 非常に良好

4 = 良好

3 = 不良

耐久性試験

10

20

30

40

50

機械的耐久性は、実施例に規定するように乾いた及び湿ったK i m w i p e（商標）ティッシュでコーティングされた表面を強く拭き取ることにより評価した。表に報告する数字は、コーティングを視覚的に除去するのに必要な拭き取り具の数を示す。光透過率を用いて、コーティングが保持されているか除去されているかを判定した。

【 0 0 6 7 】

洗浄容易性試験

汚れたディーゼル油、植物油、又は石鹼の滴を、ある期間（2分間～一晚）コーティング表面上に適用した。その後、汚染された領域を、汚れた油又は植物油が完全に除去されるまで水ですすいだ。適用する流速を750 mL / 分に設定したときのかかった時間を記録した。典型的には、水ですすぐ時間は1分以内である。次いで4～5回洗浄サイクルを繰り返した。洗浄性は、洗浄速度（時間）及び表面上に残る油により評価した。容易に洗浄するための機械的耐久性は、コーティング表面を湿ったK i m w i p e（商標）ティッシュを強くこすることにより評価した。

【 0 0 6 8 】

以下の比較例及び実施例1～5では、コロナ処理ポリエチレンテレフタレート（PET）基材を、pH 2～3で規定の5重量%のナノ粒子シリカ組成物により～25マイクロメートル（1ミル）のコーティング厚さにコーティングし、80～100℃で5～10分間乾燥させた。コーティングされたサンプルを、既に記載した試験法を用いて機械的耐久性及び透過率増加について試験した。結果を表1に示す。比較目的のために、93 nmのシリカを用いたサンプルも試験した。試験結果から、より小さな粒径の方が高い耐久性を示すと結論付けられた。

【 0 0 6 9 】

【表1】

表1

実施例	S i O ₂ ナノ粒子分散物	機械的耐久性 拭き取り具番号—乾燥／湿潤	Δ550 nmにおける 透過率（％）
比較例1	93 nm	1 / 1	5. 5
1	45 nm	1 / 1	4. 5
2	20 nm	2 / 2	5. 3
3	5 nm	11 / >30	4. 2
4	1 : 1の比で45 nm / 20 nmを混合	1 / 1	4. 7
5	1 : 1の比で45 nm / 5 nmを混合	6 / >15	4. 5

【 0 0 7 0 】

以下の実施例6～8では、未処理ポリエチレンテレフタレート基材をコーティングし、既に記載した通り試験した。45 nm以上の粒径の水性酸性化分散物は、この基材上に容易にはコーティングできなかった。

【 0 0 7 1 】

【表 2】

表 2

実施例	SiO ₂ ナノ粒子 分散物	機械的耐久性 拭き取り具番号－乾燥／湿潤	Δ550nmにおける 透過率(%)
6	5nmのナノ粒子	6／>20	4.5
7	1:1の比で45nm/ 20nmを混合	1／1	4.5
8	1:1の比で45nm/ 5nmを混合	4／>10	4.4

10

【0072】

以下の実施例9～20では、コロナ処理ポリエチレンテレフタレート基材を、pH2～3で規定の5重量%のナノ粒子シリカ組成物により～25マイクロメートル(1ミル)のコーティング厚さにコーティングし、110～120 で5～10分間乾燥させた。幾つかの実施例は、規定の比率でテトラエトキシシラン(TEOS)を更に含有していた。コーティングされたサンプルを既に記載した通り試験した。試験結果から、テトラエトキシシランの添加がコーティングの耐久性を高めると結論付けられる。

20

【0073】

【表 3】

表 3

実施例	SiO ₂ ナノ粒子 分散物	機械的耐久性 拭き取り具番号－乾燥／湿潤	Δ550nmにおける 透過率（％）
9	100％ 45nmナノ粒子	1／1	5.2
10	90％ 45nmナノ粒子 10％ TEOS	4／4	5.1
11	70％ 45nmナノ粒子 30％ TEOS	7／200	5.0
12	50％ 45nmナノ粒子 50％ TEOS	12／200	4.9
13	100％ 20nm ナノ粒子	2／2	5.3
14	90％ 20nmナノ粒子 10％ TEOS	6／200	4.7
15	70％ 20nmナノ粒子 30％ TEOS	10／200	2.2
16	50％ 20nmナノ粒子 50％ TEOS	15／200	2.5
17	100％ 5nm ナノ粒子	5／30	4.2
18	90％ 5nmナノ粒子 10％ TEOS	8／200	4.7
19	70％ 5nmナノ粒子 30％ TEOS	12／200	4.4
20	50％ 5nmナノ粒子 50％ TEOS	18／200	5.0

10

20

30

【0074】

以下の実施例21～28では、コロナ処理ポリエチレンテレフタレート基材を、pH2～3で規定の5重量％の混合ナノ粒子シリカ組成物（異なる寸法の混合物を含む）により～25マイクロメートル（1ミル）のコーティング厚さにコーティングし、110～120℃で5～10分間乾燥させた。幾つかの実施例は、規定の比率でテトラエトキシシラン（TEOS）を更に含有していた。コーティングされたサンプルを既に記載した通り試験した。試験結果から、TEOSは混合粒子系の耐久性を高めると結論付けられる。

【0075】

【表 4】

表 4

実施例	SiO ₂ ナノ粒子 分散物	機械的耐久性 拭き取り具番号－乾燥／湿潤	Δ550nmにおける 透過率（％）
21	50％ 45nm 50％ 20nmナノ粒子	1／1	5.3
22	45％ 20nm 45％ 45nmナノ粒子, 10％ TEOS	6／60	5.9
23	35％ 20nm 35％ 45nmナノ粒子 30％ TEOS	12／200	4.5
24	25％ 20nm 25％ 45nmナノ粒子 50％ TEOS	15／200	2.5
25	50％ 45nm 50％ 5nmナノ粒子	5／15	4.2
26	45％ 5nm) 45％ 45nmナノ粒子 10％ TEOS	6／200	6.2
27	35％ 5nm 35％ 45nmナノ粒子 30％ TEOS	9／200	4.6
28	25％ 5nm 25％ 45nmナノ粒子 50％ TEOS	13／200	3.1

【0076】

以下の実施例29～32では、未処理ポリエチレンテレフタレート基材を、pH2～3で規定の5重量％のナノ粒子シリカ組成物により～25マイクロメートル（1ミル）のコーティング厚さにコーティングし、110～120℃で5～10分間乾燥させた。組成物は、規定の比率でテトラエトキシシラン（TEOS）を更に含有していた。コーティングされたサンプルを既に記載した通り試験した。試験結果から、テトラエトキシシランは未処理PET上のコーティング耐久性を高めると結論付けられる。

【0077】

【表 5】

表 5

実施例	SiO ₂ ナノ粒子 分散物	機械的耐久性 拭き取り具番号－乾燥／湿潤	Δ550nmにおける 透過率（％）
29	100％ 5nm ナノ粒子	6／>30	3.5
30	90％ 5nmナノ粒子 10％ TEOS	7／200	5.0
31	70％ 5nmナノ粒子 30％ TEOS	10／200	4.0
32	50％ 5nmナノ粒子 50％ TEOS	18／200	3.5

10

【0078】

以下の実施例33～40では、未処理ポリエチレンテレフタレート基材を、規定のpHで規定の5重量％の混合ナノ粒子シリカ組成物（異なる寸法の混合物を含む）により約25マイクロメートル（1ミル）のコーティング厚さにコーティングし、80～100で

5～10分間乾燥させた。組成物は、規定の比率でテトラエトキシシラン（TEOS）を更に含有していた。コーティングされたサンプルを既に記載した通り試験した。試験結果から、テトラエトキシシランは未処理PET上の混合粒子組成物のコーティング耐久性を高めると結論付けられる。

20

【0079】

【表 6】

表 6 実施例	SiO ₂ ナノ粒子 分散物	機械的耐久性 x時間乾いたKimwipeで強くこすり、 y時間湿ったKimwipeで強くこすった 後コーティングが剥がれた (x/y)	Δ550 nmにおける 透過率 (%)
33	50% 45nmナノ粒子 50% 20nmナノ粒子	1/1	4.5
34	45% 20nmナノ粒子 45% 45nmナノ粒子 10% TEOS	4/12	5.1
35	35% 20nmナノ粒子 35% 45nmナノ粒子 30% TEOS	8/200	4.8
36	25% 20nmナノ粒子 25% 45nmナノ粒子 50% TEOS	12/200	3.1
37	50% 45nmナノ粒子 50% 5nmナノ粒子	2/4	4.4
38	45% 5nmナノ粒子 45% 45nmナノ粒子 10% TEOS	4/150	6.2
39	35% 5nmナノ粒子 35% 45nmナノ粒子 30% TEOS	7/200	3.7
40	25% 5nmナノ粒子 25% 45nmナノ粒子 50% TEOS	10/200	3.5

【0080】

以下の実施例 41～42では、未処理ポリエチレンテレフタレート基材を、pH 2～3で規定の5重量%の混合ナノ粒子シリカ組成物により約25マイクロメートル（1ミル）のコーティング厚さにコーティングし、80～100 で5～10分間乾燥させた。実施例は、水性分散物対エタノール性分散物の性能を比較する。機械的耐久性は、湿ったKimwipeのみを用いて試験した。比較例は、エタノールを酸性化しないと良好な性能を示さない。

【0081】

10

20

30

40

50

【表 7】

表 7

実施例	SiO ₂ ナノ粒子分散物	機械的耐久性
4 1	5 nmシリカナノ粒子、 5 重量%水性分散物	/ 2 0
4 2	5 nmシリカナノ粒子、 (7 1 %エタノール中 5 重量%)	/ 5
比較例 2	5 nmシリカナノ粒子、 (7 1 %エタノール中 5 重量%)	/ 2

10

【 0 0 8 2 】

以下の実施例及び比較例では、コーティング性能の pH 依存性を評価した。比較例では、ナノ粒子を塩基性分散物でコーティングした。次いでコーティング性能を、pH を 2 ~ 3 に調整した場合の分散物と比較し、次いで酸性分散物の pH をコーティング前に再度 pH 5 ~ 6 に調整した場合の分散物と比較した。各分散物は、表 8 に示すように 5 重量%のナノ粒子を有していた。基材は未処理 PET であった。視覚的に均一なコーティングをもたらした分散物を、「コーティング可」と表記する。ビーズ状になった及び/又は視覚的に不均一なコーティングをもたらしたコーティングを「ビーズ状」と表記した。混合寸法を有するナノ粒子エマルションの例も提供する。これら実施例は、被覆性に対する酸性化の効果を示し、pH の再調整時に被覆性が保持されたことを示す。

20

【 0 0 8 3 】

【表 8】

表 8

実施例 比較例	SiO ₂ ナノ粒子分散物	初期pH	酸性化pH	再調整pH	コーティング性能
比較例 3	4 nm ナノ粒子	10	n/a	n/a	ビーズ状
43	4 nm	10	1~3	n/a	コーティング可
44	4 nm	10	1~3	5~6	コーティング可
比較例 4	5 nm	10	/	/	ビーズ状
45	5 nm	10	1~3	n/a	コーティング可
46	5 nm	10	1~3	5~6	コーティング可
比較例 5	20 nm	10	n/a	n/a	ビーズ状
47	20 nm	10	1~3	n/a	コーティング可
48	20 nm	10	1~3	5~6	コーティング可
比較例 6	45 nm	10	n/a	n/a	ビーズ状
49	45 nm	10	1~3	n/a	ビーズ状
50	4 nm/45 nm (1:1)	10	1~3	n/a	コーティング可
51	4 nm/45 nm (1:9)	10	1~3	n/a	コーティング可
52	5 nm/45 nm (1:1)	10	1~3	n/a	コーティング可
53	5 nm/45 nm (1:9)	10	1~3	n/a	コーティング可
54	4 nm/93 nm (1:1)	10	1~3	n/a	コーティング可
55	4 nm/93 nm (1:9)	10	1~3	n/a	コーティング可
56	5 nm/93 nm (1:1)	10	1~3	n/a	コーティング可
57	5 nm/93 nm (1:9)	10	1~3	n/a	コーティング可

【0084】

実施例 58 ~ 63 及び比較例 7 ~ 8 では、未処理ポリエチレンテレフタレート基材を、規定の pH で規定の 5 重量 % のナノ粒子シリカ組成物により約 25 マイクロメートル (1 ミル) のコーティング厚さにコーティングし、110 ~ 120 で 5 ~ 10 分間乾燥させた。実施例 59、60、62、及び 63 は、シリカ対界面活性剤の比 98 : 2 で Rhone-Poulenc, Inc. 製の界面活性剤 SIPONATE (商標) DS-10 を含有していた。静的な水接触角、透過率、及び防曇性能を報告する。これらの実施例は、pH の被覆性及びコーティング性能に対する効果を示す。

【0085】

【表 9】

表 9

実施例	SiO ₂ ナノ粒子 分散物	pH	コーティングの 品質	水接触 角	Δ550nmに おける透過率 (%)	防曇 性能
比較例 7	重量により70:30の水: アルコール中4nm	10	非常に質が悪く、多くの 欠陥及び小さな穴	18.4	2.10	3
58	4nm、水性	2~3	非常に良好	10.0	4.95	4
59	98:2水中4nm/DS-10	2~3	非常に良好	5.2	4.90	5
60	95:5水中4nm/DS-10	2~3	非常に良好	5.4	4.90	5
比較例 8	重量により30:70の水: エタノール中5nm	10	非常に質が悪く、多くの 欠陥、多くの小さな穴	14.5	2.30	3
61	5nm水性	2~3	非常に良好	9.2	5.02	4
62	98:2水中5nm/DS-10	2~3	非常に良好	5.3	4.98	5
63	95:5水溶液5nm/DS-10	2~3	非常に良好	4.6	4.90	5

【0086】

以下の実施例 64 ~ 82 及び比較例 9 ~ 14 では、未処理ポリエチレンテレフタレート基材を、規定の pH で規定の 5 重量 % のナノ粒子シリカ組成物により約 25 マイクロメートル (1 ミル) のコーティング厚さにコーティングし、110 ~ 120 で 5 ~ 10 分間乾燥させた。水の前進及び後退接触角を報告する。実施例 84 では、基材は、0.5 重量 % の調製品 2 を含有する SHC-1200 の溶液をトップコーティングとして用いて、1

10

20

30

40

50

1 / 8 2 8 5 6 6 (K l u n ら、参照することにより本明細書に組み込まれる) の実施例 1 に従って調製した、ペルフルオロポリエーテルコーティングを有するポリカーボネートであった。実施例 8 5 では、基材は、商品名 B y n e l (商標) として販売されている無水修飾ポリエチレンポリマーであり、E . I . D u P o n t d e N e m o u r s & C o . , W i l m i n g t o n , D e l . から入手可能であった。安定とは、少なくとも 2 ヶ月間ゲル化しないことを意味する。これらの実施例は、分散物の安定性及び被覆性が、p H 及び粒径に関連していることを示す。

【 0 0 8 7 】

【表 10】

表 10

実施例	SiO ₂ ナノ粒子 分散物	基材	pH	接触角 前進/後退 (°)	分散溶液の 貯蔵寿命	被覆性
比較例 9	脱イオン水のみ	PET	7	74.0/63.0	n/a	ビーズ状
比較例 10	5nm	"	10.5	72.1/61.5	安定	コーティング可
64	5nm	"	2	72.5/21.9	安定	コーティング可
65	5nm	"	3	70.7/23.7	7日後ゲル化	コーティング可
66	5nm	"	4	71.9/20.0	5日後ゲル化	コーティング可
67	5nm	"	5	72.1/19.0	6日後ゲル化	コーティング可
比較例 11	4nm	"	9.5	72.2/55.5	安定	ビーズ状
68	4nm	"	2	75.0/21.5	安定	コーティング可
69	4nm	"	3		24時間後ゲル化	コーティング可
70	4nm	"	4	75.1/27.6	2日後ゲル化	コーティング可
71	4nm	"	5	74.2/22.6	24時間後ゲル化	コーティング可
72	13nm	"	2	80.4/21.2	安定	コーティング可
73	13nm	"	3	79.8/22.1	安定	コーティング可
74	13nm	"	4	80.9/40.1	安定	ビーズ状
75	13nm	"	5	81.1/55.7	安定	ビーズ状
76	13nm	"	6	79.8/57.3	安定	ビーズ状
比較例 12	20nm	"	9.5	77.9/54.4	安定	ビーズ状
78	20nm	"	2	79.6/19.4	安定	コーティング可
79	20nm	"	3		安定	コーティング可
80	20nm	"	4	80.5/25.5	安定	コーティング可
比較例 13	20nm	"	5	79.2/44.6	安定	ビーズ状
比較例 14	20nm	"	6	79.9/55.9	安定	ビーズ状
81	5nm	ポリカーボネート	2	88.1/31.1	安定	コーティング可
82	5nm	ポリウレタン	2	104.8/24.2	安定	コーティング可
83	5nm	PVC	2	70.2/23.2	安定	コーティング可
84	5nm	PC上PFPE	2	109.2/24.3	安定	コーティング可
85	5nm	Byne1	2	80.2/30.3	安定	コーティング可

【0088】

以下の実施例 86～89では、未処理ポリエチレンテレフタレート基材を、pH 2～3で規定の規定の5重量%のナノ粒子シリカ組成物により約25マイクロメートル(1ミル)のコーティング厚さにコーティングし、110～120 で5～10分間乾燥させた。初期透過率を測定し、次いで耐久性を判定するためにサンプルを湿った紙タオルで100回こする「湿式摩擦」に供し、透過率を再度測定した。更に防曇特性を測定した。実施

10

20

30

40

50

例 87 及び 89 では、DS-10 界面活性剤を添加した。50℃ 及び湿度 95% で少なくとも 11 日間老化させることにより防曇性を更に評価した。実施例は、界面活性剤がコーティング性能をそれ程損なわず、防曇性能を高めることを示す。

【0089】

【表 11】

表 11

実施例	SiO ₂ ナノ粒子分散物	初期透過率%	最終透過率%	50℃及び湿度95℃で老化させたときの防曇性
86	4nm	91.87	91.70	初期防曇性は良好であるが、22時間後僅かに曇った
87	4nm/DS-10 (比95:5)	91.56	91.40	11~20日後優れた防曇性
88	5nm	91.87	91.70	初期防曇性は良好であるが、22時間後僅かに曇った
89	5nm/DS-10 (比95:5)	91.56	91.40	11~20日後優れた防曇性

10

20

【0090】

以下の実施例 90 ~ 93 及び比較例 15 ~ 16 では、セラミックタイルを、規定の pH で規定の 5 重量% のナノ粒子シリカ組成物により約 25 マイクロメートル (1 ミル) のコーティング厚さにコーティングし、110 ~ 120℃ で 5 ~ 10 分間乾燥させた。石鹼かすの除去容易性のためすすぎ洗浄を、石鹼かすに浸漬し、次いで水流でかすを成功裏にすすぎ落とすことにより行った。コーティングの耐久性は、湿った紙タオル又は乾いた紙タオルでこすることにより評価した。光透過率の測定値を用いて、コーティングが保持されているか除去されているかを判定した。コーティングの品質は、小さな穴が見られるか、干渉色が強く不均一である場合、不良である。

【0091】

30

【表 1 2】

実施例	SiO ₂ ナノ粒子 分散物の種類	pH	コーティングの 品質	石鹼かすの 除去容易性	機械的耐久性 湿った紙タオル (拭き取り数)
9 0	水溶液中 4 nm	2 ~ 3	非常に良好	石鹼かす残留	1 5 0
比較例 1 5	水溶液中 9 5 : 5 の比の 4 nm / DS-1 0	1 0	不良		4 0
9 1	水溶液中 9 5 : 5 の比の 4 nm / DS-1 0	2 ~ 3	非常に良好	非常に清浄	1 2 0 耐久性改善
9 2	水溶液中 9 5 : 5 の 5 nm / DS-1 0	2 ~ 3	非常に良好	非常に清浄	1 0 0 耐久性改善
比較例 1 6	水溶液中 9 5 : 5 の比の 5 nm / DS-1 0 水溶液	1 0	不均一		3 0
9 3	5 nm 水溶液	2 ~ 3	非常に良好	石鹼かす残留	1 2 0

【 0 0 9 2 】

以下の実施例 9 4 及び比較例 1 7 では、未処理ポリエチレンテレフタレート基材を、規定の pH で規定の 5 重量 % のナノ粒子シリカ組成物により約 2 5 マイクロメートル (1 ミル) のコーティング厚さにコーティングし、 1 1 0 ~ 1 2 0 で 5 ~ 1 0 分間乾燥させた。油の除去容易性のためすすぎ洗浄を、数滴の油をコーティングされたサンプルに塗布し、次いで 7 5 0 m L / 分の速度で狭水流で油を成功裏にすすぎ落とすことにより行った。コーティングの耐久性は、湿った紙タオル又は乾いた紙タオルでこすることにより評価した。光透過率の測定値を用いて、コーティングが保持されているか剥がれているかを判

10

20

30

40

50

定した。

【 0 0 9 3 】

【 表 1 3 】

表 1 3

	S i O ₂ ナノ粒子 分散物の種類	p H	食用油の 除去容易性	汚れディーゼル油の 除去容易性
9 4	5 n m	2 ~ 3	完全に除去	完全に除去
比較例 1 7	なし	n / a	残存	残存

10

【 0 0 9 4 】

図 3 ~ 5 では、コーティングされた物品の透過率を測定した。物品は、ポリエチレンテレフタレート (P E T) フィルム基材を用いて本質的に実施例 1 に記載の通り調製した。

【 0 0 9 5 】

図 3 では、サンプルは以下の通りであった：

A 対照としてのポリエチレンテレフタレート (P E T) フィルム

B p H 2 における 5 n m シリカの 5 重量 % 水性分散物

C p H 2 における 5 n m シリカの 5 重量 % エタノール性分散物

D p H 1 0 における 5 n m シリカの 5 重量 % エタノール性分散物

20

図 3 から分かるように、サンプル B 及び C は、コーティングされていない P E T サンプル A より遥かに高い透過率を示した。塩基性 p H でコーティングされたサンプル D は、3 5 0 ~ 6 0 0 ナノメートルの波長で、サンプル B 及び C のいずれの増加も示さなかった。

【 0 0 9 6 】

図 4 では、サンプルは以下の通りであった：

A 対照としてのポリエチレンテレフタレート (P E T) フィルム

E p H 2 における 5 n m / 4 5 n m 混合物 (1 0 : 9 0) の 5 重量 % 水性分散物

F p H 2 における 5 n m / 4 5 n m 混合物 (1 0 : 9 0) の 5 重量 % エタノール性分散物

30

G p H 2 における 5 n m / 9 0 n m 混合物 (1 0 : 9 0) の 5 重量 % 水性分散物

H p H 2 における 5 n m / 9 0 n m 混合物 (1 0 : 9 0) の 5 重量 % エタノール性分散物

I p H 1 0 における 5 n m / 9 0 n m 混合物 (1 0 : 9 0) の 5 重量 % エタノール性分散物

J p H 2 における 9 0 n m の 5 重量 % エタノール性分散物

K p H 1 0 における 9 0 n m の 5 重量 % エタノール性分散物

L p H 2 における 4 5 n m の 5 重量 % エタノール性分散物

図 5 では、サンプルは以下の通りであった：

A 対照としてのポリエチレンテレフタレート (P E T) フィルム

M p H 2 における 4 n m / 4 5 n m 混合物 (比 ?) の 5 重量 % 水性分散物、片側コーティング

40

N p H 2 における 4 n m の 5 重量 % 水性分散物、片側コーティング

O p H 2 における 4 n m / 4 5 n m 混合物 (比 ?) の 5 重量 % 水性分散物、両側コーティング

P p H 2 における 4 n m の 5 重量 % 水性分散物、両側コーティング

サンプル M 及び O、又は N 及び P を比較することにより分かるように、基材の透過率は、基材フィルムの両側をコーティングすることにより著しく改善することができる。

本願発明に関連する発明の実施形態について以下に列挙する。

[実施形態 1]

50

基材にコーティングを提供する方法であって、

a) 40ナノメートル以下の平均粒径を有するpH5未満のシリカナノ粒子を有する水性分散物、及び

b) < 3.5のpKaを有する酸を含むコーティング組成物を基材に接触させること、及び

前記組成物を乾燥させて、シリカナノ粒子コーティングを提供することを含む、方法。

[実施形態2]

前記シリカナノ粒子の濃度が、コーティング組成物中0.1~20重量%である、実施形態1に記載の方法。

10

[実施形態3]

前記基材が、50°超の静的な水接触角を有する疎水性基材である、実施形態1に記載の方法。

[実施形態4]

シリカナノ粒子の水性分散物が、40ナノメートル超の平均粒径を有するシリカナノ粒子を更に含む、実施形態1に記載の方法。

[実施形態5]

前記酸が、シュウ酸、クエン酸、 H_3PO_4 、 HCl 、 HBr 、 HI 、 $HBrO_3$ 、 HNO_3 、 $HClO_4$ 、 H_2SO_4 、 CH_3SO_3H 、 CF_3SO_3H 、 CF_3CO_2H 、及び CH_3SO_2OH から選択される、実施形態1に記載の方法。

20

[実施形態6]

実施形態1に記載の方法から調製される親水性物品。

[実施形態7]

前記シリカナノ粒子が20ナノメートル以下の平均粒径を有する、実施形態1に記載の方法。

[実施形態8]

前記シリカナノ粒子が10ナノメートル以下の平均粒径を有する、実施形態1に記載の方法。

[実施形態9]

前記コーティング組成物が、テトラアルコキシシランを更に含む、実施形態1に記載の方法。

30

[実施形態10]

前記コーティング組成物が、

a) 0.5~99重量%の水と、

b) 0.1~20重量%の、40nm以下の平均粒径を有するシリカナノ粒子と、

c) 0~20重量%の、50nm以上の平均粒径を有するシリカナノ粒子であって、b)及びc)の合計が0.1~20重量%であるシリカナノ粒子と、

d) pHを5未満に低下させるのに十分な量の< 3.5のpKaを有する酸と、

e) シリカナノ粒子の量に対して、0~20重量%のテトラアルコキシシランと、

を含む、実施形態1に記載の方法。

40

[実施形態11]

前記基材が、コーティング後50°未満の静的な水接触角を有する、実施形態1に記載の方法。

[実施形態12]

前記コーティング組成物のpHが3未満である、実施形態1に記載の方法。

[実施形態13]

コーティング組成物のpHを5未満に調整するのに十分な酸を添加する工程と、次いでpHを5~6の範囲に調整するのに十分な塩基を添加する工程と、を含む、実施形態1に記載の方法。

[実施形態14]

50

基材と、その上に40ナノメートル以下の平均粒径を有するシリカナノ粒子の粒塊のコーティングと、を含む、コーティングされた物品であって、前記粒塊が、シリカナノ粒子の三次元多孔質ネットワークを含み、前記シリカナノ粒子が隣接するシリカナノ粒子に結合している、物品。

[実施形態15]

50°未満の水接触角を有する、実施形態14に記載のコーティングされた物品。

[実施形態16]

前記コーティングが約500及び2500の厚さである、実施形態14に記載のコーティングされた物品。

[実施形態17]

前記基材が透明である、実施形態14に記載のコーティングされた物品。

[実施形態18]

400～700nmの波長範囲における垂直入射光線の透過率が、コーティングされていない基材に対して増加する、実施形態17に記載のコーティングされた物品。

[実施形態19]

前記平均透過率が、少なくとも2パーセント増加する、実施形態18に記載のコーティングされた物品。

[実施形態20]

前記コーティングが、約1.2～1.4の屈折率を有する、実施形態14に記載のコーティングされた物品。

[実施形態21]

前記コーティングが、

a) 60～95重量%の粒塊シリカナノ粒子と、

b) 約0.1～20重量%のテトラアルコキシシランと、

c) 所望により約0～5重量%の界面活性剤と、

d) 0～約5重量%の湿潤剤と、

を含む、実施形態14に記載のコーティングされた物品。

[実施形態22]

コーティング組成物であって、

a) 0.5～99重量%の水と、

b) 0.1～20重量%の、40nm以下の平均粒径を有するシリカナノ粒子と、

c) 0～20重量%の、50nm超の平均粒径を有するシリカナノ粒子であって、b) 及びc)の合計が0.1～20重量%であるシリカナノ粒子と、

d) pHを5未満に低下させるのに十分な量の<3.5のpKaを有する酸と、

e) シリカナノ粒子の量に対して、0～20重量%のテトラアルコキシシランと、

を含む、組成物。

10

20

30

【図 1】

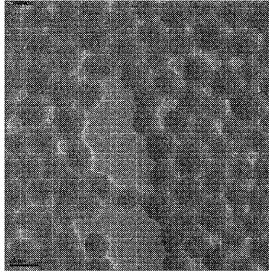


FIG. 1

【図 2】

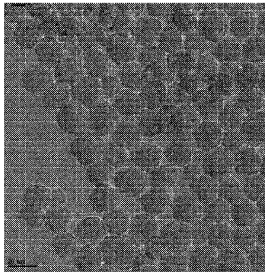
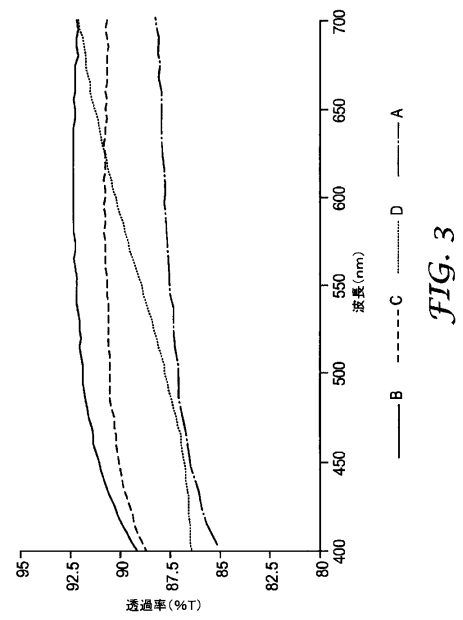
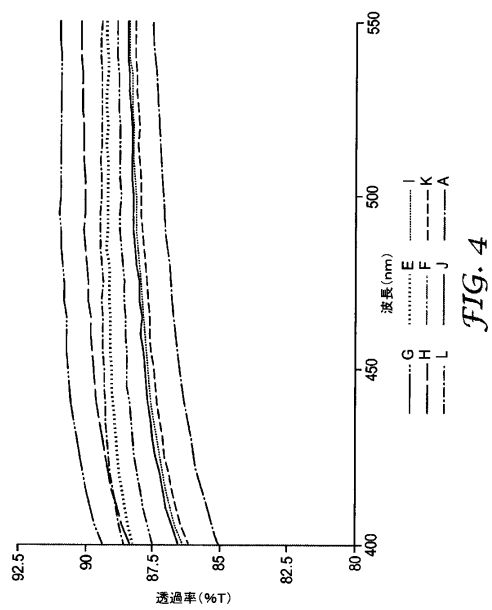


FIG. 2

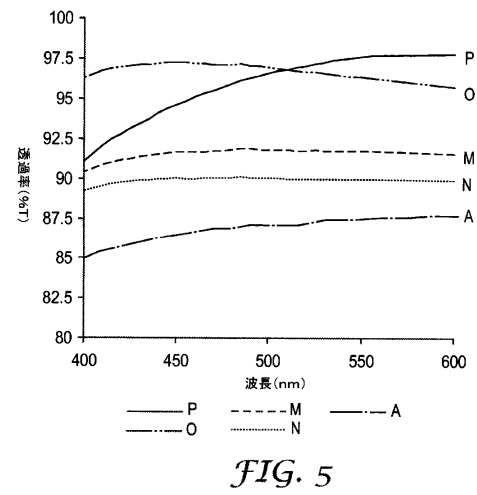
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 D 183/02

- (74)代理人 100102990
弁理士 小林 良博
- (74)代理人 100093665
弁理士 蛭谷 厚志
- (72)発明者 ジン, ナイヨン
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 ボーマー, ロクサーヌ エー.
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 チェン, シェ-フア
中華人民共和国, 2 0 0 3 3 6, シャンハイ, マキシド センター 3 8 / エフ, シン イ ロード 8
- (72)発明者 ユ, チガン
中華人民共和国, 2 0 0 3 3 6, シャンハイ, マキシド センター 3 8 / エフ, シン イ ロード 8
- (72)発明者 チャン, イン
中華人民共和国, 2 0 0 3 3 6, シャンハイ, マキシド センター 3 8 / エフ, シン イ ロード 8
- (72)発明者 シェ, ダン
中華人民共和国, 2 0 0 3 3 6, シャンハイ, マキシド センター 3 8 / エフ, シン イ ロード 8
- (72)発明者 シ, バンウェイ
中華人民共和国, 2 0 0 3 3 6, シャンハイ, マキシド センター 3 8 / エフ, シン イ ロード 8

審査官 山本 昌広

- (56)参考文献 特開昭51-2736(JP, A)
特開2001-254072(JP, A)
特開2006-124667(JP, A)
特開2007-138144(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|---------|-----------------------|
| B 0 5 D | 1 / 0 0 - 7 / 2 6 |
| B 3 2 B | 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0 |
| C 0 9 D | 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0 |