

(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2009-545651

(P2009-545651A)

(43) 公表日 平成21年12月24日(2009.12.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C O 8 L 101/00 (2006.01)</b>	C O 8 L 101/00	2 K 0 0 9
<b>C O 8 K 3/36 (2006.01)</b>	C O 8 K 3/36	4 D 0 7 5
<b>C O 9 D 201/00 (2006.01)</b>	C O 9 D 201/00	4 J 0 0 2
<b>C O 9 D 4/00 (2006.01)</b>	C O 9 D 4/00	4 J 0 3 8
<b>C O 9 D 7/12 (2006.01)</b>	C O 9 D 7/12	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 40 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2009-522886 (P2009-522886)  
 (86) (22) 出願日 平成19年8月3日 (2007.8.3)  
 (85) 翻訳文提出日 平成21年3月30日 (2009.3.30)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2007/017361  
 (87) 国際公開番号 W02008/019077  
 (87) 国際公開日 平成20年2月14日 (2008.2.14)  
 (31) 優先権主張番号 60/835, 826  
 (32) 優先日 平成18年8月4日 (2006.8.4)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

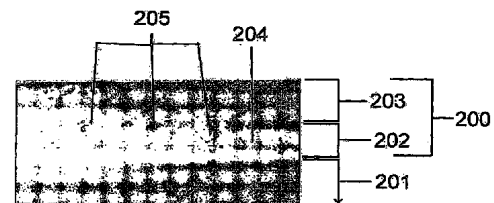
(71) 出願人 390023674  
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・  
 アンド・カンパニー  
 E. I. DU PONT DE NEMO  
 URS AND COMPANY  
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ  
 ントン、マーケット・ストリート 100  
 7  
 (74) 代理人 100127926  
 弁理士 結田 純次  
 (74) 代理人 100140132  
 弁理士 竹林 則幸  
 (74) 代理人 100091731  
 弁理士 高木 千嘉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低屈折率組成物

## (57) 【要約】

( i ) 架橋性ポリマー； ( i i ) 多オレフィン性架橋剤；ならびに ( i i i ) 複数の固体ナノシリカ粒子； ( i v ) 複数の多孔性ナノシリカ粒子； ( v ) 少なくとも1つの重合性官能基を有するオキシシランならびに前記オキシシランの少なくとも1種の加水分解物および縮合物；ならびに ( v i ) フリーラジカル重合開始剤の反応生成物を含む低屈折率組成物が提供され、ここで、固体ナノシリカ粒子の体積割合は0超～約20以下であり；固体ナノシリカ粒子の体積割合および多孔性ナノシリカ粒子の体積割合の総和は約45以下であり；ならびに、体積割合は、架橋性ポリマー、多オレフィン性架橋剤、固体ナノシリカ粒子および多孔性ナノシリカ粒子の乾燥体積の総和に基づいている。低屈折率コーティングを形成するための液体混合物、反射防止コーティングを有する基材を含む物品、および反射防止コーティングを基材上に形成するための方法がさらに提供される。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

( i ) 架橋性ポリマー、  
 ( i i ) 多オレフィン性架橋剤、  
 ( i i i ) 複数の固体ナノシリカ粒子、  
 ( i v ) 複数の多孔性ナノシリカ粒子、  
 ( v ) 少なくとも 1 つの重合性官能基を有するオキシシラン、ならびに該オキシシランの少なくとも 1 種の加水分解物および縮合物；ならびに  
 ( v i ) フリーラジカル重合開始剤

( ここで、上記固体ナノシリカ粒子の体積 % は 0 超 ~ 約 20 またはそれ以下であり；上記固体ナノシリカ粒子の体積 % と上記多孔性ナノシリカ粒子の体積 % との総和が約 45 またはそれ以下であり；体積 % が、上記架橋性ポリマー、上記多オレフィン性架橋剤、上記固体ナノシリカ粒子および上記多孔性ナノシリカ粒子の乾燥体積の総和に基づいている ) の反応生成物を含む低屈折率組成物。

10

## 【請求項 2】

架橋性ポリマーが、少なくとも約 65 質量パーセントのフッ素を有すると共に臭素、ヨウ素およびエテニルからなる群から選択された少なくとも 1 つの硬化部位を有するフルオロエラストマーを含む、請求項 1 に記載の低屈折率組成物。

## 【請求項 3】

フルオロエラストマーが、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、およびヨウ素含有硬化部位モノマーの共重合単位を含む、請求項 2 に記載の低屈折率組成物。

20

## 【請求項 4】

複数の固体ナノ粒子が、少なくとも 20 % であるが 100 % 未満の非反応性置換基で官能化された反応性シラノールを有する、請求項 1 に記載の低屈折率組成物。

## 【請求項 5】

複数の固体ナノシリカ粒子が約 30 nm またはそれ以下の  $d_{50}$  を有する、請求項 1 に記載の低屈折率組成物。

## 【請求項 6】

多オレフィン性架橋剤が、アクリル系多オレフィン性架橋剤およびアリル系多オレフィン性架橋剤を含む、請求項 1 に記載の組成物。

30

## 【請求項 7】

固体ナノシリカ粒子の体積 % 対多孔性ナノシリカ粒子の体積 % の比が約 0.01 : 1 ~ 約 4 : 1 である、請求項 1 に記載の低屈折率組成物。

## 【請求項 8】

固体ナノシリカ粒子表面積 1 平方ナノメートル当たり約 0.3 ~ 約 20 分子のオキシシラン、および多孔性ナノシリカ粒子表面積 1 平方ナノメートル当たり約 0.4 ~ 約 30 分子のオキシシランを含有する、請求項 1 に記載の低屈折率組成物。

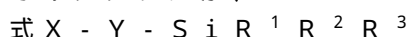
## 【請求項 9】

反応生成物が、オキシシランの加水分解を触媒することができる化合物の実質的不在下で形成される、請求項 1 に記載の低屈折率組成物。

40

## 【請求項 10】

オキシシランが、



( 式中、

X は、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシおよびエポキシからなる群から選択された官能基であり、

Y は、場合によりエーテル、エステルおよびアミド結合をその中に包含する 2 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキレンラジカル、ならびに場合によりエーテル、エステルおよびアミド結合をその中に包含する 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリーレン基からなる群か

50

ら選択され、ならびに

R<sup>1-3</sup>は、アルコキシ、アリアルオキシおよびハロゲンからなる群から独立して選択される)

により表される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 1】

フリーラジカル重合開始剤が、約 245 nm ~ 約 350 nm の波長範囲にわたって比較的強い吸収を有する少なくとも 1 種の光開始剤、および約 350 nm ~ 約 450 nm の波長範囲にわたって比較的強い吸収を有する少なくとも 1 種の光開始剤を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 2】

透明基材を含むと共に、その上に請求項 1 に記載の低屈折率組成物から形成されたコーティングを有する光学フィルム。

【請求項 1 3】

方法 1 による擦過の後に、方法 4 により測定される 10 またはそれ以下の擦傷 % を有する、請求項 1 2 に記載の光学フィルム。

【請求項 1 4】

透明基材および基材上に設けられた反射防止コーティングを含み、該反射防止コーティングは、請求項 1 に記載の低屈折率組成物を含む反射防止フィルム。

【請求項 1 5】

方法 1 による擦過の後に、方法 4 により測定される 10 またはそれ以下の擦傷 % を有する、請求項 1 4 に記載の反射防止フィルム。

【請求項 1 6】

(i) 架橋性ポリマー、  
 (ii) 多オレフィン性架橋剤、  
 (iii) 少なくとも 1 つの重合性官能基を有するオキシシラン、ならびに該オキシシランの少なくとも 1 種の加水分解物および縮合物、  
 (iv) フリーラジカル重合開始剤、  
 がその中に溶解された溶剤であって、その溶剤は、  
 (v) 複数の固体ナノシリカ粒子、ならびに  
 (vi) 複数の多孔性ナノシリカ粒子、  
 がその中に懸濁されている溶剤を含み、  
 該固体ナノシリカ粒子の体積 % が 0 超 ~ 約 20 またはそれ以下であり；該固体ナノシリカ粒子の体積 % と該多孔性ナノシリカ粒子の体積 % との総和が約 45 またはそれ以下であり；体積 % が、該架橋性ポリマー、該多オレフィン性架橋剤、該固体ナノシリカ粒子および該多孔性ナノシリカ粒子の乾燥体積の総和に基づいている、低屈折率コーティングを形成するための液体混合物。

【請求項 1 7】

反射防止コーティングを有する基材を含む物品であって、該コーティングが、  
 (i) 架橋性ポリマー、  
 (ii) 多オレフィン性架橋剤、  
 (iii) 複数の固体ナノシリカ粒子、  
 (iv) 複数の多孔性ナノシリカ粒子、  
 (v) 少なくとも 1 つの重合性官能基を有するオキシシラン、ならびに該オキシシランの少なくとも 1 種の加水分解物および縮合物；ならびに  
 (vi) フリーラジカル重合開始剤  
 の反応生成物を含み、ここで該固体ナノシリカ粒子の体積 % は 0 超 ~ 約 20 またはそれ以下であり；該固体ナノシリカ粒子の体積 % と該多孔性ナノシリカ粒子の体積 % との総和が約 45 またはそれ以下であり；体積 % が、該架橋性ポリマー、該多オレフィン性架橋剤、該固体ナノシリカ粒子および該多孔性ナノシリカ粒子の乾燥体積の総和に基づいている上記物品。

10

20

30

40

50

**【請求項 18】**

複数の固体ナノシリカ粒子が、基材に実質的に隣接する反射防止コーティング中に存在する、請求項 17 に記載の物品。

**【請求項 19】**

約 1 . 7 パーセントまたはそれ以下の鏡面反射率を有する、請求項 17 に記載の物品。

**【請求項 20】**

反射防止コーティングの擦傷 % が、方法 1 による擦過の後に、方法 4 により測定されて 10 またはそれ以下である、請求項 17 に記載の物品。

**【請求項 21】**

反射防止コーティングの擦傷 % が、方法 1 による擦過の後に、方法 4 により測定されて 5 またはそれ以下である、請求項 17 に記載の物品。

10

**【請求項 22】**

( i )

( 1 ) 架橋性ポリマー、

( 2 ) 多オレフィン性架橋剤、

( 3 ) 少なくとも 1 つの重合性官能基を有するオキシシラン、ならびに該オキシシランの少なくとも 1 種の加水分解物および縮合物、ならびに

( 4 ) フリーラジカル重合開始剤、

がその中にその中に溶解された溶剤であって、

( 5 ) 複数の固体ナノシリカ粒子、

( 6 ) 複数の多孔性ナノシリカ粒子

20

がその中に懸濁された溶剤を含み；ここで該固体ナノシリカ粒子の体積 % は 0 超 ~ 約 20 またはそれ以下であり；該固体ナノシリカ粒子の体積 % と該多孔性ナノシリカ粒子の体積 % との総和が約 45 またはそれ以下であり；体積 % が、該架橋性ポリマー、該多オレフィン性架橋剤、該固体ナノシリカ粒子および該多孔性ナノシリカ粒子の乾燥体積の総和に基づいている液体混合物を調製する工程、

( i i ) 該液体混合物のコーティングを基材上に塗布して、液体混合物コーティングを該基材上に形成する工程、

( i i i ) 溶剤を該液体混合物コーティングから除去して、未硬化のコーティングを該基材上に形成する工程、ならびに

30

( i v ) 該未硬化のコーティングを硬化させ、これにより、反射防止コーティングを該基材上に形成する工程

を含む、基材上に反射防止コーティングを形成する方法。

**【請求項 23】**

複数の固体ナノシリカ粒子が、基材に実質的に隣接する反射防止コーティング中に存在する、請求項 22 に記載の方法。

**【請求項 24】**

塗布工程が、マイクログラビアコーティングによりワンパスで実施される、請求項 22 に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】**

40

**【技術分野】****【0001】**

本発明は、光学ディスプレイ基材用の反射防止コーティングとして実用性を有する低屈折率組成物の分野に関する。この組成物は、架橋性ポリマー、多オレフィン性架橋剤、固体ナノシリカ粒子、多孔性ナノシリカ粒子、少なくとも 1 つの重合性官能基を有するオキシシラン、およびフリーラジカル重合開始剤の反応生成物である。

**【背景技術】****【0002】**

低屈折率材料を含有する反射防止コーティングは、典型的には、陰極線管ディスプレイ ( C R T )、血漿ディスプレイパネル ( P D P )、エレクトロルミネセンスディスプレイ

50

(ELD)、および液晶ディスプレイ(LCD)などの光学ディスプレイの最外表面に、周辺光の反射によるコントラストの低下または視認性の低下を光学干渉を利用して防止するために配設される。このように、反射防止コーティングは、高い耐擦過性および下位層に対する高い接着性を有することが望ましい。

【0003】

材料の屈折率は、フッ素を包含させることによりおよび材料密度を低減させることにより(例えば空隙部)低下させることが可能であるが、両方のアプローチは、フィルム強度(すなわち、耐擦過性)ならびに接着性の低下を伴う。低屈折率および高い耐擦過性に対する両方の要求を満足させることが継続的な産業的課題である。

【0004】

低屈折率反射防止コーティングは、フッ素化ポリマーから調製することが可能であることが公知である。フッ素化ポリマーの屈折率は、ポリマー中のフッ素の量に関連する。ポリマー中のフッ素含有量を増加させるとポリマーの屈折率が低下する。反射防止コーティングにおけるフッ素化ポリマーの使用にかなりの産業的注目が向けられている。

【0005】

有機溶剤中に溶解性である、低結晶性を有するフルオロポリマーは、典型的には、低耐擦過性、ならびにフルオロポリマーコーティングとプラスチックおよびガラスなどの下位の光学ディスプレイ基材との間の低い界面接着性などの望ましくない機械特性を有するコーティングを形成する。種々の改良が、これらの耐擦過性および基材に対する接着性を改良するためになされてきている。

【0006】

無機酸化物ナノ粒子の反射防止コーティングへの配合が、硬化後に、基材への接着性ならびに耐擦過性および強度を向上させることが分かっている。

【0007】

フルオロポリマーおよび無機酸化物ナノ粒子を混合する際、ナノ粒子の望ましくない凝集を防止する必要がある。公知の方法の1つは、無機酸化物ナノ粒子をアルコキシシランで表面処理することである。

【0008】

多くの擦過向上性組成物は、フリーラジカル硬化性バインダー前駆体および他の任意の処方成分が水性ゾル中にブレンドされるプロセスによる無機酸化物ナノ粒子の水性ゾルに由来する。次いで、得られた組成物は、乾燥されて実質的にすべての水が除去され得る。次いで、有機溶剤が、所望の場合には、所望の基材上にコーティングするために好適な粘度特徴を有する無機酸化物組成物を提供するに有効な量で添加され得る。コーティングの後、無機酸化物組成物は乾燥されて、実質的にすべての溶剤が除去されることが可能であり、次いで、好適なエネルギー源に露出させてフリーラジカル硬化性バインダー前駆体を硬化させ、これにより、所望の耐擦過性層が基材上にもたらされる。

【0009】

しかしながら、残念なことに、フルオロポリマーのこのような無機酸化物組成物への混入は、きわめて困難である。フルオロポリマーは疎水性(水と非適合性)および疎油性(非水性有機物質と非適合性)の両方であるため、親水性である無機酸化物組成物へのフルオロポリマーの混入は、度々、フルオロポリマーと無機酸化物組成物の他の処方成分との間で相分離をもたらす。無機酸化物コロイド凝析にまた生じ得る。この望ましくない相分離および/または無機酸化物コロイド凝析は、処方成分と一緒に混合されたときのみならず、ストリッピングプロセスの最中、すなわち、水がブレンド組成物から除去されるときにも生じる可能性がある。最終的に、フルオロポリマーはコロイド状無機酸化物成分に非適合性である可能性があるだけでなく、このような物質はまた、このようなフルオロポリマーが混入される得られる硬化コンポジットの硬度および耐擦過性特徴に悪影響をもたらすことが予想されることとなる。

【0010】

例えば、特許文献1は、バインダー、微細粒子ならびに一定のオルガノシランの少なく

10

20

30

40

50

とも１種の加水分解物および部分縮合物を組み合わせる工程を開示する。この技術は、耐引掻性の向上にはある程度有効であるが、フィルム強度および界面接着性が基本的に劣るコーティングフィルムの耐引掻性を向上させるには未だ不十分である。

【００１１】

それ故、低い可視光反射率、光学ディスプレイ基材に対する接着性および耐擦過性を示す反射防止コーティングに対する産業の必要性が存在する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１２】

【特許文献１】国際公開第２００６／００３３４５６号パンフレット

10

【特許文献２】米国特許第４，２８１，０９２号明細書

【特許文献３】米国特許第３，６８２，８７２号明細書

【特許文献４】米国特許第４，０３５，５６５号明細書

【特許文献５】米国特許第５，８２４，７５５号明細書

【特許文献６】米国特許第５，７８９，５０９号明細書

【特許文献７】米国特許第３，０５１，６７７号明細書

【特許文献８】米国特許第２，９６８，６４９号明細書

【特許文献９】米国特許第４，６９４，０４５号明細書

【非特許文献】

【００１３】

20

【非特許文献１】A. Moore、*「Fluoroelastomers Handbook: The Definitive User's Guide and Databook」*、William Andrew Publishing、ISBN 0-8155-1517-0（２００６年）

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【００１４】

本明細書に開示されている組成物は、低い可視光反射率および優れた耐擦過性および光学ディスプレイ基材に対する接着性を有する反射防止コーティングを形成するために実用的である低屈折率組成物を提供することによりこれらの必要性を満たす。

30

【００１５】

簡潔に記載すると、本発明の一実施形態によれば：（i）架橋性ポリマー；（ii）多オレフィン性架橋剤；ならびに（iii）複数の固体ナノシリカ粒子；（iv）複数の多孔性ナノシリカ粒子；（v）少なくとも１つの重合性官能基を有するオキシシランならびに前記オキシシランの少なくとも１種の加水分解物および縮合物；ならびに（vi）フリーラジカル重合開始剤の反応生成物を含む低屈折率組成物が提供され；ここで、固体ナノシリカ粒子の体積割合は０超～約２０以下であり；固体ナノシリカ粒子の体積割合および多孔性ナノシリカ粒子の体積割合の総和は約４５以下であり；ならびにこの体積割合は、架橋性ポリマー、多オレフィン性架橋剤、固体ナノシリカ粒子および多孔性ナノシリカ粒子の乾燥体積の総和に基づいている。

40

【００１６】

本発明の他の態様によれば、低屈折率コーティングを形成するための液体混合物が提供され、前記液体混合物は、（i）架橋性ポリマー；（ii）多オレフィン性架橋剤；（iii）少なくとも１つの重合性官能基を有するオキシシラン、ならびに前記オキシシランの少なくとも１種の加水分解物および縮合物；ならびに（iv）フリーラジカル重合開始剤がその中に溶解された溶剤を含み；ここで、溶剤には、（v）複数の固体ナノシリカ粒子；（vi）複数の多孔性ナノシリカ粒子がその中に懸濁されており；固体ナノシリカ粒子の体積割合は０超～約２０以下であり；固体ナノシリカ粒子の体積割合および多孔性ナノシリカ粒子の体積割合の総和は約４５以下であり；ここで、体積割合は、架橋性ポリマー、多オレフィン性架橋剤、固体ナノシリカ粒子および多孔性ナノシリカ粒子の乾燥体積

50

の総和に基づいている。

【 0 0 1 7 】

本発明の他の態様によれば、反射防止コーティングを有する基材を含む物品が提供され、ここで、前記コーティングは、( i ) 架橋性ポリマー；( i i ) 多オレフィン性架橋剤；( i i i ) 複数の固体ナノシリカ粒子；( i v ) 複数の多孔性ナノシリカ粒子；( v ) 少なくとも1つの重合性官能基を有するオキシシランならびに前記オキシシランの少なくとも1種の加水分解物および縮合物；ならびに( v i ) フリーラジカル重合開始剤の反応生成物を含み；ここで、固体ナノシリカ粒子の体積割合は0超～約20以下であり；固体ナノシリカ粒子の体積割合および多孔性ナノシリカ粒子の体積割合の総和は約45以下であり；ここで、体積割合は、架橋性ポリマー、多オレフィン性架橋剤、固体ナノシリカ粒子および多孔性ナノシリカ粒子の乾燥体積の総和に基づいている。

10

【 0 0 1 8 】

本発明の他の態様によれば：( i ) ( 1 ) 架橋性ポリマー；( 2 ) 多オレフィン性架橋剤；( 3 ) 少なくとも1つの重合性官能基を有するオキシシラン、ならびに前記オキシシランの少なくとも1種の加水分解物および縮合物；( 4 ) フリーラジカル重合開始剤がその中に溶解された溶剤であって：( 5 ) 複数の固体ナノシリカ粒子；( 6 ) 複数の多孔性ナノシリカ粒子が懸濁されている溶剤（ここで、固体ナノシリカ粒子の体積割合は0超～約20以下であり；固体ナノシリカ粒子の体積割合および多孔性ナノシリカ粒子の体積割合の総和は約45以下であり；ここで、体積割合は、架橋性ポリマー、多オレフィン性架橋剤、固体ナノシリカ粒子および多孔性ナノシリカ粒子乾燥体積の総和に基づいている）を含む液体混合物を調製する工程；( i i ) 前記液体混合物のコーティングを基材上に塗布して、液体混合物コーティングを前記基材上に形成する工程；( i i i ) 溶剤を前記液体混合物コーティングから除去して未硬化のコーティングを前記基材上に形成する工程；ならびに( i v ) 前記未硬化のコーティングを硬化し、これにより層化された反射防止コーティングを前記基材上に形成する工程を含む基材上に反射防止コーティングを形成する方法が提供される。

20

【 0 0 1 9 】

本発明は、添付の図面を参照して、以下の発明を実施するための形態からより完全に理解されるであろう。

【 図面の簡単な説明 】

30

【 0 0 2 0 】

【 図 1 】 本明細書に開示されている反射防止コーティングを有するフィルムの断面の透過型電子顕微鏡写真である。

【 0 0 2 1 】

本発明がその好ましい実施形態に関連して記載されることとなる一方で、添付の特許請求の範囲によって定義される本発明の思想および範囲内に包含されるところ、すべての代替、改良および等価物が網羅されることが意図されていないことは理解されるであろう。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 2 】

図1は、本例5の層化された反射防止コーティング200の断面の透過型電子顕微鏡写真(TEM)であり、ここで、コーティングは、( i ) 硬化部位を有するフルオロエラストマー；( i i ) 多オレフィン性架橋剤；( i i i ) 複数の固体ナノシリカ粒子、( i v ) 複数の中空ナノシリカ粒子；( v ) アクリロイルオキシ官能基を有するオキシシラン；ならびに( v i ) フリーラジカル重合開始剤の反応生成物である。層化された反射防止コーティング200は、アクリルハードコートの一部に相当するアクリレート硬質コート、トリアセチルセルロース(TAC)フィルム201上にある。層化された反射防止コーティング組成物200を形成するために、ビトン(Viton)(登録商標)GF200S(硬化部位を含有するフルオロエラストマー)、サルトマー(Sartomer)SR533(トリアリルイソシアヌレート(架橋剤))、チバ(Ciba)(登録商標)イルガキュア(Irgacure)(登録商標)651(2,2-ジメトキシ-1,2-

40

50

ジフェニルエタン - 1 - オン (光開始剤)、ラーゲノキュア (Rahn Genocure) (登録商標) MBF (ギ酸メチルベンゾイル (光開始剤))、チバ (Ciba) (登録商標) ダロキュア (Darocur) (登録商標) ITX (2 - イソプロピルチオキサントンおよび 4 - イソプロピルチオキサントンの混合物 (光開始剤))、ニッサン (Nissan) MEK - ST 固体ナノシリカ粒子 (約 16 nm の粒径中央値  $d_{50}$ ) と、SKK 中空ナノシリカ (SKK Hollow Nanosilica) 粒子 (約 41 nm 粒径中央値  $d_{50}$ ) と、アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン (オキシシラン) とのナノシリカコンポジット、および酢酸プロピル (溶剤) を含む液体未硬化組成物が基材 201 上にマイクログラビアコートされる。溶剤は蒸発により除去されると共に、組成物は、85 で 5 分間の紫外線への露出により硬化される。得られる TAC コートフィルムは室温でウルトラマイクロームにかけることで 80 ~ 100 nm 厚の切片が形成される。この切片は、ウルトラマイクロームのダイヤモンドナイフに隣接する脱イオン水のポート上に浮かせられ、穴のあいた - 炭素コート TEM グリッド上に水から引き上げた (200 メッシュ Cu グリッド)。薄切片は、リンク (Link) 軽元素エネルギー分散分光法 (EDS) 分析器を備えるフィリップス (Philips) CM - 20 ウルトラツイン TEM (Ultratwin TEM) で撮像される。TEM が 200 kV の加速電圧で操作され、対象の断面領域の明視野像が高解像度 (HR) モードで得られ、SO - 163 シートフィルムに記録される。図 1 画像を 100 kx の倍率で得た。サンプルにおける関心のある領域の元素分析 (EDX (エネルギー分散 X 線微量分析)) が TEM を選択領域 (SA) モードで操作すると共に、直径が 50 nm 未満の電子プローブを用いることにより実施される。このような小径のプローブは、反射防止コーティング 200 の個別の層の元素組成の有効的な判別を可能とする。得られる反射防止コーティング 200 は約 100 nm 厚であると共に、アクリレート硬質コート基材 201 に実質的に隣接して配置された第 1 の層 202、および第 1 の層上に配置された第 2 の層 203 を含む。第 1 の層 202 は、フルオロエラストマー、架橋剤および固体ナノシリカと、中空ナノシリカと、オキシシランとのナノシリカコンポジットの反応生成物を含有すると共に、第 2 の層 203 はフルオロエラストマーおよび架橋剤の反応生成物を含有し、ここで、固体ナノシリカおよび中空ナノシリカは実質的に第 2 の層 203 に存在しないことを TEM および EDX は明らかにする。固体ナノシリカ粒子 204 および中空ナノシリカ粒子 205 が第 1 の層 202 全体に認められる。

#### 【0023】

未硬化組成物の 1 種の成分は架橋性ポリマーである。「架橋性ポリマー」という用語は、架橋されることができるいずれかのポリマーを指す。このような架橋性ポリマーの例としては、アクリル、アミノプラスト、ウレタン、カルバメート、炭酸塩、ポリエステル、エポキシ、シリコン、ポリアミド、および硬化部位ポリマーが挙げられる。これらのポリマーはまた、例えば、ポリエステルアミド、ウレタンアクリレートおよびカルバメートアクリレートといった 2 つ以上のクラスの特徴的な官能基を含有することが可能である。これらのポリマーはまた、部分的にまたは完全にフッ素化されたフルオロポリマーを含む。架橋性ポリマーは、約 1.20 ~ 約 1.46、好ましくは約 1.30 ~ 約 1.46 の屈折率を有すると共に、極性非プロトン性有機溶剤中に溶解性を有する。

#### 【0024】

低屈折率層組成物の形成に実用的なフルオロポリマーがここにより詳細に説明される。フルオロポリマーは、フルオロオレフィン (例えば、フルオロエチレン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、およびヘキサフルオロプロピレン)、(メタ)アクリル酸の部分的にまたは完全にフッ素化されたアルキルエステル誘導体、ならびに部分的にまたは完全にフッ素化されたビニルエーテルを含むフッ素含有ビニルモノマーから得られる。得られるフルオロポリマーの屈折率、溶解度および透明度ならびに入手可能性の観点から、ヘキサフルオロプロピレンが特に好ましいモノマーである。フッ素含有ビニルモノマーの共重合比が増加するに伴って屈折率は小さくなるが、ポリマーフィルム強度が低減する可能性がある。この観点から、フッ素含有ビニルモノマーは、一般に、得られる架橋性が



リマーにおいて約 20 % ~ 約 70 重量 %、好ましくは 30 % ~ 50 重量 % のフッ素含有量がもたらされるよう用いられる。

#### 【 0 0 2 5 】

フルオロポリマーは、(メタ)アクリロイル基をその側鎖に有する繰返し単位を含有することが可能である。(メタ)アクリロイル基含有繰返し単位の比が増加するに伴ってフィルム強度が増加するが、屈折率もまた増加する。この架橋性ポリマーにおける実用的な(メタ)アクリロイル基含有繰返し単位の量は、これと組み合わせられるフッ素含有ビニルモノマーに応じて異なるが、一般に、約 5 % ~ 約 90 重量 % である。

#### 【 0 0 2 6 】

フッ素含有ビニルモノマー単位および(メタ)アクリロイル基含有単位に追加して、架橋性ポリマーは、基材への接着性の向上、フィルム強度に寄与するガラス転移温度( $T_g$ )の調節、ならびに溶剤中への溶解度、透明度、スリップ特性、防塵および防汚特性の向上等のために他のビニルモノマー由来の 1 種以上の繰返し単位を含有することが可能である。コポリマーにおける他のビニルモノマー単位の比は、一般に 0 ~ 約 65 mol % である。

#### 【 0 0 2 7 】

有用な他のビニルモノマーの例としては、オレフィン(例えば、エチレン、プロピレン、イソブレン、塩化ビニル、および塩化ビニリデン)、アクリル酸エステル(例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、および2-ヒドロキシエチルアクリレート)、メタクリル酸エステル(例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、および2-ヒドロキシエチルメタクリレート)、スチレン誘導体(例えば、スチレン、p-ヒドロキシメチルスチレン、およびp-メトキシスチレン)、ビニルエーテル(例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、およびヒドロキシブチルビニルエーテル)、ビニルエステル(例えば、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、およびビニルシンナメート)、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、およびイタコン酸)、アクリルアミド(例えば、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、およびN-シクロヒキシルアクリルアミド)、メタクリルアミド(例えば、N,N-ジメチルメタクリルアミド)、およびアクリロニトリルが挙げられる。

#### 【 0 0 2 8 】

一実施形態において、架橋結合可能なポリマーは、少なくとも 1 種の硬化部位を有するフルオロエラストマーである。実用性のある硬化部位の例としては、臭素、ヨウ素およびエテニルが挙げられる。フルオロエラストマーは少なくとも約 65 重量 % フッ素、好ましくは少なくとも約 70 重量 % フッ素を含有し、コポリマー主鎖中に炭素-炭素結合を有することを特徴とする実質的に非晶質のコポリマーである。フルオロエラストマーは 2 つ以上のタイプのモノマーに由来する繰返し単位を含み、三次元的ネットワークを形成する架橋を許容する硬化部位を有する。第 1 のモノマータイプは、結晶化する傾向を有する直鎖状のフルオロエラストマー鎖セグメントをもたらす。嵩高い基を有する第 2 のモノマータイプは、このような結晶化傾向を断絶させる間隔でフルオロエラストマー鎖に混入され、実質的に非晶質のエラストマーをもたらす。直鎖セグメント用に実用的なモノマーは、嵩高い置換基を有さないものであり、 $\text{F}$  フッ化ビニリデン(VDF)、 $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ ; テトラフルオロエチレン(TFE)、 $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ ; クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、 $\text{CF}_2 = \text{CFCl}$ ; およびエチレン(E)、 $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$  が挙げられる。結晶性を阻害するために有用な嵩高い基を有するモノマーとしては、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、 $\text{CF}_2 = \text{CFCF}_3$ ; 1-ヒドロペンタフルオロプロピレン、 $\text{CHF} = \text{CFCF}_3$ ; 2-ヒドロペンタフルオロプロピレン、 $\text{CF}_2 = \text{CHCF}_3$ ; パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)(例えば、パーフルオロ(メチルビニル)エーテル(PMVE)、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_3$ ); およびプロピレン(P)、 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3$  が挙げられる。フルオロエラストマーは、一般に、A・ムーア(A・More)によって、「フル

10

20

30

40

50

オロエラストマーハンドブック：決定的ユーザーズガイドおよびデータブック」（非特許文献１）に記載されている。

【００２９】

一実施形態においては、フルオロエラストマーは、臭素、ヨウ素（ハロゲン）およびエテニルからなる群から選択される少なくとも１種の硬化部位を有する。この硬化部位は、フルオロエラストマー主鎖上に位置されているか、またはこれに結合している基上に位置されていることが可能であり、この場合には、フルオロエラストマーを形成する重合における硬化部位モノマーの包含で誘導される。ハロゲン化硬化部位はまたフルオロエラストマー鎖末端に位置されていることも可能であり、この事例においては、フルオロエラストマーを形成する重合におけるハロゲン化連鎖移動剤の使用により生起される。硬化部位を含有するフルオロエラストマーは、硬化性（例えば熱硬化または光化学硬化）としても称される反応性条件に供され、これが、未硬化組成物中のフルオロエラストマーと他の成分との間での共有結合（すなわち架橋）の形成をもたらす。フルオロエラストマー主鎖上に位置するまたはこれに結合している基上に位置する硬化部位の形成をもたらす硬化部位モノマーは、一般に、臭素化アルケンおよび臭素化不飽和エーテル（臭素硬化部位をもたらす）、ヨウ化アルケンおよびヨウ化不飽和エーテル（ヨウ素硬化部位をもたらす）、ならびに他の炭素 - 炭素不飽和または炭素 - 酸素不飽和と共役していない少なくとも１種のエテニル官能基を含有するジエン（エテニル硬化部位をもたらす）を含む。フルオロエラストマーを形成する重合の最中での連鎖移動剤の使用の結果、さらに、またはあるいは、ヨウ素原子、臭素原子またはこれらの混合物がフルオロエラストマー鎖末端に存在していることが可能である。実用的なフルオロエラストマーは、一般に、フルオロエラストマーを含むモノマーの重量に基づいて約 0.25 重量% ~ 約 1 重量% の硬化部位、好ましくは約 0.35 重量% の硬化部位を含有する。

【００３０】

臭素硬化部位を含有するフルオロエラストマーは、フルオロエラストマーを形成する重合の最中に臭素化硬化部位モノマーをフルオロエラストマーに共重合することにより得ることが可能である。臭素化硬化部位モノマーは、二重結合または分子中の他の箇所に結合した臭素を有する炭素 - 炭素不飽和を有し、H、F および O を含む他の元素を含有することが可能である。臭素化硬化部位モノマーの例としては、プロモトリフルオロエチレン、臭化ビニル、1 - プロモ - 2, 2 - ジフルオロエチレン、パーフルオロアリルプロミド、4 - プロモ - 1, 1, 2 - トリフルオロブテン、4 - プロモ - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロ - 1 - ブテン、4 - プロモ - 1, 1, 3, 3, 4, 4 - ヘキサフルオロブテン、4 - プロモ - 3 - クロロ - 1, 1, 3, 4, 4 - ペンタフルオロブテン、6 - プロモ - 5, 5, 6, 6 - テトラフルオロヘキセン、4 - プロモパーフルオロ - 1 - ブテン、および 3, 3 - ジフルオロアリルプロミドが挙げられる。さらなる例としては、2 - プロモ - パーフルオロエチルパーフルオロビニルエーテルなどの臭素化不飽和エーテル、ならびに  $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$  などのクラス  $\text{BrCF}_2$ （パーフルオロアルキレン） $\text{OCF}=\text{CF}_2$  のフッ素化合物、ならびに、 $\text{CH}_3\text{OCF}=\text{CFBr}$  および  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CFBr}$  などのクラス  $\text{ROCF}=\text{CFBr}$  および  $\text{ROCB}=\text{CF}_2$  のフルオロビニルエーテル（式中 R は低級アルキル基またはフルオロアルキル基である）が挙げられる。

【００３１】

ヨウ素硬化部位を含有するフルオロエラストマーは、フルオロエラストマーを形成する重合の最中にヨウ化硬化部位モノマーをフルオロエラストマーに共重合することにより得ることが可能である。ヨウ化硬化部位モノマーは、二重結合または分子中の他の箇所に結合したヨウ素を有する炭素 - 炭素不飽和を有し、H、Br、F および O を含む他の元素を含有することが可能である。ヨウ化硬化部位モノマーの例としては、ヨードエチレン、ヨードトリフルオロエチレン、4 - ヨード - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロ - 1 - ブテン、3 - クロロ - 4 - ヨード - 3, 4, 4 - トリフルオロブテン、2 - ヨード - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 1 - (ビニルオキシ)エタン、2 - ヨード - 1 - (パーフルオロ

10

## 20

30

## 40

50

## 40

## 50

硬化部位を含有するフルオロエラストマーの例としては、硬化部位モノマー、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンおよび、任意により、テトラフルオロエチレンの

ポリマー；硬化部位モノマー、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレンおよびクロロトリフルオロエチレンのコポリマー；硬化部位モノマー、フッ化ビニリデン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）および、任意により、テトラフルオロエチレンのコポリマー；硬化部位モノマー、テトラフルオロエチレン、プロピレンおよび、任意により、フッ化ビニリデンのコポリマー；ならびに硬化部位モノマー、テトラフルオロエチレンおよびパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、好ましくはパーフルオロ（メチルビニルエーテル）のコポリマーが挙げられる。フッ化ビニリデンに由来する重合単位を含有するフルオロエラストマーが好ましい。一実施形態においては、フルオロエラストマーは、硬化部位モノマー、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、およびテトラフルオロエチレンの共重合された単位を含む。

10

#### 【0037】

ムーア（Moore）により特許文献9に開示されているものなどのエチレン、テトラフルオロエチレン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）および臭素含有硬化部位モノマーを含むフルオロエラストマーが、本発明の組成物において実用的である。米国デラウェア州（DE, USA）のデュポンパフォーマンスエラストマーズ（DuPont Performance Elastomers）から入手可能であるビトン（VITON）（登録商標）GF-シリーズフルオロエラストマー、例えばビトン（VITON）（登録商標）GF-200Sもまた実用的である。

#### 【0038】

未硬化組成物の他の成分は、少なくとも1種の多オレフィン性架橋剤である。「多オレフィン性」とは、互いに共役していない少なくとも2つの「炭素-炭素二重結合を含有することを意味する。多オレフィン性架橋剤は、架橋結合可能なポリマー100重量部当たり約1～約25重量部（phr）、好ましくは約1～約10phrの量で未硬化組成物中に存在する。実用的な多オレフィン性架橋剤としては、アクリル系（例えば、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ）およびアリル系官能基を含有するものが挙げられる。

20

#### 【0039】

好ましい多オレフィン性架橋剤は、非フッ素化多オレフィン性架橋剤である。「非フッ素化」とは、共有結合されたフッ素原子が含有されていないことを意味する。

#### 【0040】

アクリル系多オレフィン性架橋剤としては、式  $R(O C(=O) C R' = C H_2)_n$ （式中：Rは直鎖もしくは分岐アルキレン、直鎖または分岐オキシアルキレン、芳香族、芳香族エーテル、または複素環であり；R'はHまたは  $C H_3$  であり；およびnは2～8の整数である）により表されるものが挙げられる。アクリル系多オレフィン性架橋剤を調製することが可能である代表的なポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリメチロールプロパン、トリス-（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパンおよびジペンタエリスリトールが挙げられる。代表的なアクリル系多オレフィン性架橋剤としては、1,3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（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、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、エトキシ化ビスフェノール-Aジ（メタ）アクリレート、プロポキシ化ビスフェノール-Aジ（メタ）アクリレート、アルコキシ化シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ビストリメチロールプロパンテトラ（メタ）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（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、エトキシ化グリセロールトリ（メタ）アクリレート、プロポキシ化グリセロールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラ（

30

40

50

メタ)アクリレート、プロボキシ化ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、およびこれらの組み合わせが挙げられる。本明細書において、「(メタ)アクリレート」という記載は、アクリレートおよびメタクリレートの両方を包含することを意味する。

#### 【0041】

アリル系多オレフィン性架橋剤としては、式  $R(CH_2CR' = CH_2)_n$  (式中、R は、直鎖もしくは分岐アルキレン、直鎖もしくは分岐オキシアルキレン、芳香族、芳香族エーテル、芳香族エステルまたは複素環であり；R' はHまたは  $CH_3$  であり；および n は 2 ~ 6 の整数である) により表されるものが挙げられる。代表的なアリル系多オレフィン性架橋剤としては、1, 3, 5 - トリアリルイソシアヌレート、1, 3, 5 - トリアリルシアヌレート、およびトリアリルベンゼン - 1, 3, 5 - トリカルボキシレートが挙げられる。

10

#### 【0042】

未硬化組成物の硬化にUV硬化が用いられる実施形態においては、アクリル系多オレフィン性架橋剤とアリル系多オレフィン性架橋剤との混合物が実用的である。例えば、約 2 : 1 ~ 約 1 : 2 の重量比混合物、約 1 : 1 のアクリル系多オレフィン性架橋剤対アリル系多オレフィン性架橋剤が好ましい。この実施形態において、アクリル系架橋剤は、好ましくはアルコキシ化ポリオールポリアクリレート、特にエトキシ化(3 mol)トリメチロールプロパントリアクリレートであり、およびアリル系架橋剤は好ましくは1, 3, 5 - トリアリルイソシアヌレートである。

20

#### 【0043】

未硬化組成物の一実施形態において：架橋性ポリマーは、臭素およびヨウ素、好ましくはヨウ素からなる群から選択される少なくとも1種の硬化部位を有するフルオロエラストマーであり；多オレフィン性架橋剤はアリル系多オレフィン性架橋剤、好ましくは1, 3, 5 - トリアリルイソシアヌレートであり；未硬化組成物はアクリル系多オレフィン性架橋剤を含有せず；ナノシリカは複数の固体ナノシリカおよび中空ナノシリカ粒子を含み；オキシシランは、アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン(APTMS)ならびにAPTMSの加水分解物および縮合物の少なくとも1種を含み；未硬化組成物は光開始剤を含有し；未硬化組成物は極性非プロトン性有機溶剤を含有し；ならびにUV硬化が用いられる。

30

#### 【0044】

一実施形態においては、オキシシランおよびナノシリカは、未硬化組成物の他の成分と実質的に同時に組み合わせられる。他の実施形態において、未硬化組成物の他の成分と組み合わせられる前に、オキシシランおよびナノシリカを組み合わせることでコンポジットが形成される。

#### 【0045】

一実施形態においては、本低屈折率組成物は：(a) 複数の固体ナノシリカ粒子；(b) 複数の多孔性ナノシリカ粒子；ならびに(c) 少なくとも1つの重合性官能基を有するオキシシランおよびAPTMSの加水分解物および縮合物の少なくとも1種を含むナノシリカコンポジットを1成分として含む反応生成物である。固体ナノシリカ粒子および多孔性ナノシリカ粒子の使用は、固体ナノシリカ粒子または中空ナノシリカ粒子が単独で用いられるものよりも、低い屈折率および高い耐擦過性を有する低屈折率組成物をもたらす。

40

#### 【0046】

実用的なナノシリカ粒子は、球状および長楕円形状を含むいずれかの形状であることが可能であると共に、比較的サイズが均一であり、かつ、低屈折率組成物の形成の間、実質的に非凝集状態に維持される。未硬化組成物の形成前またはその最中でのナノシリカ粒子の凝集は、望ましくない沈殿、ゲル化、およびゾル粘度の著しい増加をもたらす可能性があり、これは、均一なコーティングを達成困難とし得る。ナノシリカ粒子は、ナノシリカコンポジットの形成前またはその最中で凝集して、凝集粒子の各々が複数のより小さいサ

50

イズのナノ粒子を含む、凝集粒子をコロイド中に形成し得る。コロイドにおける平均凝集ナノシリカ粒径は、コーティング前は約90nm未満であることが望ましいが、90nm超であることも可能である。

#### 【0047】

本低屈折率組成物を形成するための実用的な固体ナノシリカ粒子は、約5nm～約90nm、好ましくは約5nm～約60nmの $d_{50}$ を有する。固体ナノシリカ粒子は、ケイ素酸化物のゾル（例えば、固体ケイ素ナノ粒子の液体媒体中のコロイド状分散体）、特に非晶質、半結晶性、および/または結晶性シリカのゾルから形成されることが可能である。このようなゾルは、多様な技術により、ヒドロゾル（すなわち、水が液体媒体となっている）、オルガノゾル（すなわち、有機液体が液体媒体となっている）、および混合ゾル（すなわち、液体媒体が水および有機液体の両方を含む）を含む多様な形態で調製されることが可能である。例えば、米国特許第2,801,185号明細書、米国特許第4,522,958号明細書および米国特許第5,648,407号明細書に開示の技術および形態の記載を参照のこと。

#### 【0048】

本低屈折率組成物を形成するために実用的な多孔性ナノシリカ粒子は、約5nm～約90nm、好ましくは約5nm～約70nmの $d_{50}$ を有する。多孔性ナノシリカ粒子は、実質的に本ナノシリカコンポジットの屈折率を低減させ、それ故、本低屈折率組成物の屈折率を低減させる。約1.15～約1.40、好ましくは約1.20～約1.35の屈折率を有する多孔性ナノシリカ粒子が実用的である。この文脈において用いられるところ、屈折率は、全体としての粒子の屈折率を指す。多孔性ナノシリカ粒子はいかなる形状の孔を有することも可能であるが、ただし、このような孔は、未硬化組成物中に存在する高屈折率成分がこれらの孔の中に進入することを許容するような寸法のものではない。一例は、孔が、ケイ素酸化物のシェル（すなわち、中空ナノシリカ粒子）中に形成されたより低い密度および低屈折率の空隙部（例えば空気を含む空隙部）を含む場合である。ナノ粒子シェルの厚さがナノ粒子の強度に影響する。中空ナノシリカ粒子が低い屈折率および高い空隙率を有するに伴って、シェルの厚さが低減し、ナノ粒子の強度（すなわち、耐破壊性）の低下がもたらされる。約1.15未満の屈折率を有する多孔性ナノシリカ粒子は、このような粒子は許容できない強度を有するであろうため望ましくない。粒子内部の空隙部の半径を $x$ とすると共に粒子のアウトーシェルの半径を $y$ としたとき、式 $P = (4x^3 / 3) / (4y^3 / 3) \times 100$ により表される空隙率（ $P$ ）は、一般に約10%～約60%であり、好ましくは約30%～約60%である。

#### 【0049】

このような中空ナノシリカ粒子を形成するための方法は公知であり、例えば、特開2001-233611号公報および特開2002-79616号公報に記載されているとおりである。

#### 【0050】

本低屈折率組成物の形成に実用的なナノシリカゾルがプロトン性溶剤（例えば、水、アルコール）中に形成される実施形態においては、ゾルが本低屈折率組成物の形成に用いられる前に、このようなプロトン性溶剤の少なくとも90体積%を非プロトン性溶剤で置換することが必要である。ゾルが本低屈折率組成物の形成に用いられる前に、このようなプロトン性溶剤の少なくとも97体積%を非プロトン性溶剤で置換することが好ましい。このような溶剤置換のための方法は、例えば減圧下での蒸留のように公知である。固体ナノシリカ粒子は、例えば、米国テキサス州ヒューストン（Houston, TX, USA）のニッサンケミカルズアメリカコーポレーション（Nissan Chemicals America Corporation）から市販されている「ニッサン（Nissan）MEK-ST」、メチルエチルケトン中の固体シリカコロイド、約16nmの粒径中央値 $d_{50}$ 、30～31重量%シリカとして知られている製品のように、コロイド状分散体または極性非プロトン性溶剤中に分散されたゾルとして市販されている。中空ナノシリカ粒子は、例えば、日本国（Japan）の触媒化成工業株式会社（Shokubai

Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha) から市販されている「SKK 中空ナノシリカ (SKK Hollow Nanosilica)」、メチルイソブチルケトン中の「ELCOM」グレード中空ナノシリコン酸化物コロイド、平均粒径約 41 nm、約 20.3 重量% シリカとして知られている製品のように、コロイド状分散体または極性非プロトン性溶剤中に分散されたゾルとして市販されている。

#### 【0051】

固体ナノシリカ粒子の体積割合および多孔性ナノシリカ粒子の体積割合の総和は、約 45 以下、一般に約 10 ~ 約 30 である。固体ナノシリカ粒子の体積割合は 0 超 ~ 約 20 以下、一般に約 5 ~ 約 20 である。固体および多孔性ナノシリカ粒子の総体積割合は、好ましくは少なくとも約 10 体積パーセントである。ナノシリカ粒子の体積割合は、本明細書において、乾燥ナノシリカ粒子の体積を、乾燥架橋性ポリマー、多オレフィン性架橋剤、固体ナノシリカ粒子および多孔性ナノシリカ粒子の体積の総和によって除した商の 100 倍として定義される。未硬化組成物が硬化の後に低屈折率組成物中にいくつかの形態で残留する成分をさらに含む実施形態において、分母における総和は、このような乾燥成分の体積をさらに含む。例えば、未硬化組成物が、開始剤を架橋性ポリマー、多オレフィン性架橋剤、固体ナノシリカ粒子および多孔性ナノシリカ粒子と共に含有する実施形態において、ナノシリカ粒子の体積割合は、乾燥ナノシリカ粒子の体積を、乾燥架橋性ポリマー、多オレフィン性架橋剤、固体ナノシリカ粒子、多孔性ナノシリカ粒子、および開始剤の体積の総和によって除した商の 100 倍である。

10

#### 【0052】

固体ナノシリカ粒子および多孔性ナノシリカ粒子を、本低屈折率組成物の形成において、前述の体積割合の範囲内のいずれかの割合と一緒に用いることが可能である。一般に、体積割合固体ナノシリカ粒子対体積割合多孔性ナノシリカ粒子の約 0.1 : 1 ~ 約 4 : 1 比が実用的である。

20

#### 【0053】

いずれかの前述の中央値直径  $d_{50}$  の固体ナノシリカ粒子および中空ナノシリカ粒子も本ナノシリカコンポジットの形成において一緒に用いることが可能である。

#### 【0054】

一実施形態においては、固体ナノシリカ粒子は、少なくとも約 20 % であるが 100 % 未満の非反応性置換基で官能基化された反応性シラノールを有する。一実施形態においては、固体ナノシリカ粒子は、少なくとも約 50 % であるが 100 % 未満の非反応性置換基で官能基化された反応性シラノールを有する。一実施形態においては、固体ナノシリカ粒子は、少なくとも約 75 % であるが 100 % 未満の非反応性置換基で官能基化された反応性シラノールを有する。一実施形態においては、固体ナノシリカ粒子は、少なくとも約 90 % であるが 100 % 未満の非反応性置換基で官能基化された反応性シラノールを有する。反応性シラノールとは、求核試薬として反応に利用可能である、官能基化の前のナノシリカ粒子の表面上のシラノールを意味する。非反応性置換基での官能基化とは、このような官能基化シラノールは、官能基化シラノールと未硬化組成物のいかなる成分との反応も許容しない置換基に結合していることを意味する。非反応性置換基とは、未硬化組成物の成分のいずれに対しても反応性ではない置換基を意味する。実用的な非反応性置換基としては、トリアルキルシリル、例えば、トリメチルシリルが挙げられる。

30

40

#### 【0055】

固体ナノシリカ反応性シラノールが非反応性置換基で置換される程度の特徴づけは、公知の方法により実施することが可能である。例えば、DRIFTS (拡散反射フーリエ変換赤外分光法) による監視を備える、ピリジンプローブとして用いるナノシリカの気相滴定の使用は、固体ナノシリカ粒子反応性シラノールが非反応性置換基で置換される程度の特徴付けを可能とする。

#### 【0056】

本低屈折率組成物の形成において実用的なオキシシランは、i) 重合性官能基、ii) オキシシラン官能基、および iii) 重合性官能基とオキシシラン官能基とを結合する二

50

価有機ラジカルを含む化合物である。オキシシランは、式  $X - Y - SiR^1R^2R^3$  により表されることが可能である。X は、例えば、アクリロイルオキシ基 ( $CH_2 = CHC(=O)O-$ )、メタクリロイルオキシ基 ( $CH_2 = C(CH_3)C(=O)O-$ ) またはエポキシ基といった重合性官能基を表す。X は、好ましくは、アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基であり、最も好ましくはアクリロイルオキシ基である。Y は、重合性官能基およびオキシシラン官能基に共有結合している二価有機ラジカルを表す。Y ラジカルの例としては、2 ~ 10 個の炭素原子を有する置換および非置換アルキレン基、および 6 ~ 20 個の炭素原子を有する置換または非置換のアリーレン基が挙げられる。アルキレンおよびアリーレン基は、任意により、その中にエーテル、エステル、およびアミド結合をさらに有する。置換基としては、ハロゲン、ヒドロキシル、メルカプト、カルボキシル、アルキルおよびアリールが挙げられる。 $SiR^1R^2R^3$  は、その 1 つからすべてが (例えば求核性) 置換により置換されることが可能である 3 つの置換基 ( $R^{1-3}$ ) を含有するオキシシラン官能基を表す。例えば、 $R^{1-3}$  置換基の少なくとも 1 つはアルコキシ、アリールオキシまたはハロゲンであり、置換する基は、オキシシラン加水分解もしくは縮合物上に存在するヒドロキシルなどの基、または基材フィルム表面上に存在する同等の反応性官能基を含む。代表的な  $SiR^1R^2R^3$  オキシシラン置換としては、 $R^1$  が  $C_1 \sim C_{20}$  アルコキシ、 $C_6 \sim C_{20}$  アリールオキシ、またはハロゲンであると共に、 $R^2$  および  $R^3$  が、 $C_1 \sim C_{20}$  アルコキシ、 $C_6 \sim C_{20}$  アリールオキシ、 $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$  アリール、 $C_7 \sim C_{30}$  アラルキル、 $C_7 \sim C_{30}$  アルカリール、ハロゲン、および水素から独立して選択される場合が挙げられる。 $R^1$  は、好ましくは  $C_1 \sim C_4$  アルコキシ、 $C_6 \sim C_{10}$  アリールオキシまたはハロゲンである。オキシシランの例としては、アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン ( $H_2C = CHCO_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、本明細書では APTMS とも称する)、アクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、アクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、およびメタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシランが挙げられる。これらのオキシシランのうち APTMS が好ましい。

#### 【0057】

オキシシランの少なくとも 1 種の加水分解物および縮合物は、本低屈折率組成物の形成のために実用的な未硬化組成物中にオキシシランと一緒に存在する。オキシシラン加水分解物とは、オキシシラン  $R^{1-3}$  置換基の少なくとも 1 つがヒドロキシルによって置換された化合物を意味する。例えば、 $X - Y - SiR_2OH$  である。オキシシラン縮合物とは、オキシシランおよび / またはオキシシラン加水分解物の 1 つ以上の縮合反応により形成された生成物を意味する。例えば： $X - Y - Si(R^1)(R^2)OSi(R^1)(OH) - Y - X$ ； $X - Y - Si(R^1)(OH)OSi(R^1)(OH) - Y - X$ ； $X - Y - Si(OH)_2OSi(R^1)(OH) - Y - X$ ； $X - Y - Si(R^1)(OH)OSi(R^1)(OSi(R^1)(OH) - Y - X) - Y - X$ ；および  $X - Y - Si(R^1)(R^2)OSi(R^1)(OSi(R^1)(OH) - Y - X) - Y - X$  などの縮合物である。

#### 【0058】

オキシシランと本低屈折率組成物を形成するために実用的な固体ナノシリカ粒子との相対量は、平均で約 0.3 ~ 約 20、好ましくは約 1.5 ~ 約 14、より好ましくは約 2.5 ~ 約 14 分子オキシシラン / 固体ナノシリカ粒子表面積の 1 平方ナノメートルである。オキシシランと本低屈折率組成物を形成するために実用的な多孔性ナノシリカ粒子との相対量は、平均で、約 0.4 ~ 約 30、好ましくは約 2.0 ~ 約 15、より好ましくは約 3.0 ~ 約 12 分子オキシシラン / 多孔性ナノシリカ粒子表面積の 1 平方ナノメートルである。

#### 【0059】

実際には、選択したオキシシランの分子数 / 平方ナノメートルでのナノシリカ粒子表面積を達成するために必要な、オキシシランのグラムでの重量 (L) は、以下の式により判



定することが可能である。

$$L = (I \times A \times K \times 5 \times 10^{-3}) \div (R \times D)$$

式中、

I = 選択したオキシシランの分子数 / 平方ナノメートルでのナノシリカ粒子表面積、

A = ナノシリカ粒子のグラムでの乾燥重量、

K = オキシシランの g / mol での分子量、

R = ナノシリカ粒子の nm での中央半径、および

D = 乾燥ナノシリカ粒子の g / cm<sup>3</sup> での密度。

#### 【0060】

ナノシリカ粒子の nm での中央半径は、本オキシシランおよびナノシリカコンボジットまたは低屈折率組成物の形成前のナノシリカ粒子の電子顕微鏡写真から測定される。中央半径を測定するために、ナノシリカ粒子の広視野の透過型電子顕微鏡写真ネガがスキャンされて、デジタル画像が生成される。コロス (Khoros) 2000 ソフトウェアを実行するサン (SUN) ワークステーションを用いてデジタル画像が分析され、これから、粒径分布が得られる。典型的には、数百のナノシリカ粒子が分析され、球として見積もられたナノシリカ粒子の中央粒子半径が算出される。

10

#### 【0061】

一実施形態においては、未硬化組成物の形成において実用的なナノシリカコンボジットは、前述の固体ナノシリカ粒子、多孔性ナノシリカ粒子およびオキシシランを組み合わせることにより形成される。例えば、固体ナノシリカ粒子ゾル、多孔性ナノシリカ粒子ゾル、およびオキシシランを、任意により極性非プロトン性溶剤の存在下に加熱しながら組み合わせることによってナノシリカコンボジットが形成される。このような組み合わせ方法は重要ではなく、各成分の所望の量の検量、続く容器中での混合が含まれる。得られた溶剤中のナノシリカコンボジット分散体は、未硬化組成物を含む他の成分と組み合わせることが可能である。

20

#### 【0062】

一実施形態においては、本発明の低屈折率組成物の形成における実用的な未硬化組成物は、オキシシランの加水分解を触媒することができる化合物（すなわち加水分解触媒）を実質的に含まずに形成されると共に、基材上にコートされる前ならびに硬化の最中維持されることが可能である。加水分解触媒は、オキシシラン置換基 R<sup>1-3</sup> のいずれかの加水分解を触媒することが可能であるナノシリカ以外のいずれかの化合物を指す。例えば、加水分解触媒としては、塩酸、硫酸、および硝酸などの無機酸；シュウ酸、酢酸、ギ酸、メタンスルホン酸、およびトルエンスルホン酸などの有機酸；水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよびアンモニアなどの無機塩基；トリアルキルアミンおよびピリジンなどの有機塩基；ならびにトリイソプロポキシアルミニウムおよびテトラブトキシジルコニウムなどの金属キレートおよび金属アルコキシドが挙げられる。このような加水分解触媒は、アルコキシ、アリアルコキシまたはハロゲンなどのオキシシラン置換基の水による置換を触媒することが可能であり、結果として、元の場所でヒドロキシル（シラノール）基が形成される。この実施形態に関連して、「実質的不在」および「実質的に含まない」とは、言及されている組成物が、約 0.02 重量% 以下の加水分解触媒を含有することを意味する。任意により、この実施形態内において、言及される組成物は、約 8 重量% 以下のプロトン性化合物を含有する。プロトン性化合物が水である場合、言及される組成物は、任意により、約 1.5 重量% 以下、さらには約 0.5 重量% 以下の水を含む。

30

40

#### 【0063】

一実施形態においては、未硬化組成物の基材上へのコーティングならびに未硬化組成物の硬化による本低屈折率反応生成物の形成の最中およびその後において、加水分解触媒または水などのプロトン性化合物を排除するよう特別な注意は払われない。

#### 【0064】

本低屈折率組成物は、約 1.20 ~ 約 1.49、好ましくは約 1.30 ~ 1.44 の屈折率を有する。

50

## 【 0 0 6 5 】

未硬化組成物という用語は、本明細書において用いられるところ、硬化されまたは反応されて本低屈折率組成物を形成する少なくとも1種の成分を含む混合物を指す。未硬化組成物の成分としては、架橋性ポリマー、多オレフィン性架橋剤、固体ナノシリカ粒子、多孔性ナノシリカ粒子、少なくとも1つの重合性官能基を有するオキシシラン、ならびに前記オキシシランの少なくとも1種の加水分解物および縮合物、およびフリーラジカル重合開始剤が挙げられる。未硬化組成物は、取り扱いおよびコーティングを容易とする極性非プロトン性溶剤などの非反応性成分をさらに含むことが可能である。

## 【 0 0 6 6 】

オキシシランならびにオキシシランの加水分解物および縮合物上の重合性官能基は、周囲条件下では未硬化組成物の他の成分とは反応しない。しかしながら、少なくとも1種のエネルギー（例えば熱、光）および化学処理（例えば、過酸化物フリーラジカル重合開始剤）に未硬化組成物が露出されると、重合性官能基は、未硬化組成物の他の成分、例えば、架橋性ポリマー上の官能基（例えば硬化部位）、多オレフィン性架橋剤、ならびにその上に未硬化組成物がコートされた基材フィルムの表面上に存在する官能基と重合すると共に反応することとなる。一実施形態において、オキシシランおよびナノシリカコンポジットは、硬化の前に未硬化組成物反応性成分の反応（架橋）を生じさせることなく、他の未硬化組成物反応性成分に組み込まれることが可能である。

## 【 0 0 6 7 】

一実施形態において、0%超の水を含有するナノシリカゾルはオキシシランと組み合わせられて、コンポジットまたは未硬化組成物を形成する。コンポジットまたは未硬化組成物は、室温または高温で熟成されることが可能である。例えば、ナノシリカは、オキシシランと接触されてコンポジットが形成され、これが、室温または高温で、約1時間～約7日間の期間の間熟成されることが可能である。このような熟成は、オキシシランの少なくとも一部の加水分解を生じさせると共に、オキシシランの少なくとも1種の加水分解物および縮合物を形成させる。コンポジットまたは未硬化組成物が、例えば約90の温度または混合物用の溶剤の約還流温度といった高温で熟成される実施形態において、熟成時間は、例えば約1～約12時間と前述より短くてもよい。

## 【 0 0 6 8 】

一実施形態において、オキシシランとナノシリカのコンポジットは、個別に形成されると共に、個別に熟成されることが可能である。一実施形態において、固体および多孔性ナノシリカならびにオキシシランの両方を含むコンポジットが形成されると共に、熟成されることが可能である。このような実施形態の各々において、コンポジットは、未硬化組成物の他の成分と一緒に組み合わせられる前に室温でまたは高温で熟成されることが可能である。

## 【 0 0 6 9 】

一実施形態において、オキシシランおよびナノシリカは未硬化組成物の他の成分と実質的に同時に組み合わせられ、得られた未硬化組成物は、コーティングおよび硬化の前に室温または高温で熟成させられる。

## 【 0 0 7 0 】

未硬化組成物が硬化されて本低屈折率組成物が形成される。未硬化組成物は、フリーラジカル開始メカニズムにより硬化されることが可能である。フリーラジカルは、任意により、未硬化組成物中に包含される有機過酸化物、アゾ化合物、過硫酸、レドックス開始剤およびこれらの組み合わせの熱分解によるもの、または光開始剤の存在下での、紫外（UV）放射線、ガンマ線、または電子ビーム放射線などの放射線によるものなどの公知の方法により生成され得る。未硬化組成物は、少なくとも1種の光開始剤を含有すると共に、紫外線の照射を介して硬化されることが好ましい。

## 【 0 0 7 1 】

紫外線開始反応が本発明による未硬化組成物の硬化に用いられる実施形態において、この未硬化組成物は、光開始剤を、一般に1～10phrの間で含み、好ましくは5～10

10

20

30

40

50

p h r の光開始剤を含む。光開始剤は、単独で、または2種以上の組み合わせで用いられることが可能である。実用的なフリーラジカル光開始剤としては、UV硬化アクリレートポリマーにおいて実用性を有するとして公知であるものが挙げられる。実用的な光開始剤の例としては、ベンゾフェノンおよびその誘導体；ベンゾイン、  
 - メチルベンゾイン、  
 - フェニルベンゾイン、  
 - アリルベンゾイン、  
 - ベンジルベンゾイン；ベンジルジメチルケタール（イルガキュア（Irgacure）（登録商標）651（米国ニューヨーク州タリータウン（Tarrytown, NY, USA）のチバ・スペシャルティ・ケミカルズコーポレーション（Ciba Specialty Chemicals Corporation）から入手可能であるイルガキュア（Irgacure）（登録商標）製品）として市販されている）、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインn-ブチルエーテルなどのベンゾインエーテル；2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン（ダロキュア（Darocur）（登録商標）1173（米国ニューヨーク州タリータウン（Tarrytown, NY, USA）のチバ・スペシャルティ・ケミカルズコーポレーション（Ciba Specialty Chemicals Corporation）から入手可能であるダロキュア（Darocur）（登録商標）製品）として市販されている）および1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（イルガキュア（Irgacure）（登録商標）184として市販されている）などのアセトフェノンおよびその誘導体；2-メチル-1-[4-メチルチオ]フェニル]-2-(4-モルホリニル)-1-プロパノン（イルガキュア（Irgacure）（登録商標）907として市販されている）；ギ酸メチルベンゾイル（ダロキュア（Darocur）（登録商標）MBFとして市販されている）などのギ酸アルキルベンゾイル；2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン（イルガキュア（Irgacure）（登録商標）369として市販されている）；ベンゾフェノンおよびその誘導体ならびにアントラキノンおよびその誘導体などの芳香族ケトン；ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩などのオニウム塩；例えば、チバ・スペシャルティ・ケミカルズコーポレーション（Ciba Specialty Chemicals Corporation）からまた「CGI 784 DC」として市販されているものなどのチタン錯体；ハロメチルニトロベンゼン；ならびにチバ・スペシャルティ・ケミカルズコーポレーション（Ciba Specialty Chemicals Corporation）から、商品名イルガキュア（Irgacure）（登録商標）1700、イルガキュア（Irgacure）（登録商標）1800、イルガキュア（Irgacure）（登録商標）1850、イルガキュア（Irgacure）（登録商標）819、イルガキュア（Irgacure）（登録商標）2005、イルガキュア（Irgacure）（登録商標）2010、イルガキュア（Irgacure）（登録商標）2020およびダロキュア（Darocur）（登録商標）4265で入手可能であるものなどのモノ-およびビス-アシルホスフィンが挙げられる。さらに、チバ・スペシャルティ・ケミカルズコーポレーション（Ciba Specialty Chemicals Corporation）から、ダロキュア（Darocur）（登録商標）ITXとして市販されている2-および4-イソプロピルチオキサントンの増感剤が、前述の光開始剤と併せて用いられ得る。

#### 【0072】

光開始剤は、典型的には、約254nm～約450nmの波長を有する入射光により活性化される。この未硬化組成物は、波長260nm、320nm、370nmおよび430nmの周辺で強い発光を有する高圧水銀ランプからの光によって硬化されることが可能である。一実施形態において、より短い波長（すなわち245～350nm）で比較的強い吸収を示す少なくとも1種の光開始剤と、より長い波長（すなわち350～450nm）で比較的強い吸収を示す少なくとも1種の光開始剤との組み合わせが本未硬化組成物を硬化する。このような光開始剤混合物は、UV光源から放射されるエネルギーの最も効率的な利用をもたらす。より短い波長で比較的強い吸収を示す光開始剤の例としては、ベンジルジメチルケタール（例えば、イルガキュア（Irgacure）（登録商標）651

）およびギ酸メチルベンゾイル（例えば、ダロキュア（Darocur）（登録商標）MBF）が挙げられる。より長い波長で比較的強い吸収を示す光開始剤の例としては、2 - および 4 - イソプロピルチオキサントン（例えば、ダロキュア（Darocur）（登録商標）ITX）が挙げられる。光開始剤のこのような混合物の一例は、10重量部のイルガキュア（Irgacure）（登録商標）651とダロキュア（Darocur）（登録商標）MBFとの2：1重量比混合物対1重量部のダロキュア（Darocur）（登録商標）ITXである。

#### 【0073】

熱開始剤はまた、UV硬化される際に光開始剤と一緒に用いられ得る。この場合、有用な熱開始剤としては、例えば、アゾ、過酸化、過硫酸およびレドックス開始剤が挙げられる。

10

#### 【0074】

本未硬化組成物のUV硬化は、一定のUV光開始剤の性能に負に作用する可能性がある酸素の実質的不在下で実施されることが可能である。酸素を排除するために、UV硬化は、窒素などの不活性ガスの雰囲気下で実施されることが可能である。

#### 【0075】

本未硬化組成物のUV硬化は、周囲温度で実施されることが可能であるが、約60 ~ 約85、好ましくは約75の高温で実施されることも可能である。高温でのUV硬化の実施は、より完全な硬化をもたらす。

#### 【0076】

有機過酸化物の熱分解を用いて本発明による未硬化組成物を硬化させるためのフリーラジカルが生成される実施形態において、この未硬化組成物は、一般に、1 ~ 10 phr、好ましくは5 ~ 10 phrの有機過酸化物を含む。有用なフリーラジカル熱開始剤としては、例えば、アゾ、過酸化、過硫酸、およびレドックス開始剤ならびにこれらの組み合わせが挙げられる。有機過酸化物が好ましく、有機過酸化物の例としては、1, 1 - ビス(t - ブチルペルオキシ) - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキサン；1, 1 - ビス(t - ブチルペルオキシ)シクロヘキサン；2, 2 - ビス(t - ブチルペルオキシ)オクタン；n - ブチル - 4, 4 - ビス(t - ブチルペルオキシ)パレレート；2, 2 - ビス(t - ブチルペルオキシ)ブタン；2, 5 - ジメチルヘキサン - 2, 5 - ジヒドロキシペルオキシド；ジ - t - ブチルペルオキシド；t - ブチルクミルペルオキシド；ジクミルペルオキシド；, ' - ビス(t - ブチルペルオキシ - m - イソプロピル)ベンゼン；2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ(t - ブチルペルオキシ)ヘキサン；2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ(t - ブチルペルオキシ)ヘキセン - 3；ベンゾイルペルオキシド；t - ブチルペルオキシベンゼン；2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ(ベンゾイルペルオキシ) - ヘキサン；t - ブチルペルオキシマレイン酸；およびt - ブチルペルオキシイソプロピルカルボネートが挙げられる。ベンゾイルペルオキシドが好ましい。有機過酸化物は、単独でまたは2種以上の組み合わせで用いられ得る。

20

30

#### 【0077】

本発明の低屈折率組成物の形成において実用的な未硬化組成物は、任意により、コーティングならびに取り扱いおよび輸送を容易とするために溶剤などの非反応性成分を含有する。それ故、低屈折率コーティングを形成するための液体混合物がさらに包含され、この液体混合物は、(i)架橋性ポリマー；(ii)多オレフィン性架橋剤；(iii)少なくとも1つの重合性官能基を有するオキシシランならびに前記オキシシランの少なくとも1種の加水分解物および縮合物；(iv)フリーラジカル重合開始剤がその中に溶解された溶剤を含み；ここで、溶剤は、(v)複数の固体ナノシリカ粒子；ならびに(vi)複数の多孔性ナノシリカ粒子がその中に懸濁されており；ここで、固体ナノシリカ粒子の体積割合は0超 ~ 約20以下であり；固体ナノシリカ粒子の体積割合および多孔性ナノシリカ粒子の体積割合の総和は約45以下であり；ここで、体積割合は、架橋性ポリマー、多オレフィン性架橋剤、固体ナノシリカ粒子および多孔性ナノシリカ粒子の乾燥体積の総和に基づいている。

40

50

## 【 0 0 7 8 】

未硬化組成物の粘度を低減してコーティングを容易とするために、未硬化組成物には溶剤が含まれていることが可能である。溶剤を含有する未硬化組成物の適切な粘度レベルは、反射防止コーティングの所望の厚さ、塗布技術、および未硬化組成物が塗布されるべき基材などの種々の要因に応じ、この技術分野における当業者により必要以上の実験なしで決定されることが可能である。一般に、未硬化組成物中の溶剤の量は、未硬化組成物の全成分の全重量を基準にして、約 10 重量% ~ 約 60 重量%、好ましくは約 20 重量% ~ 約 40 重量% である。

## 【 0 0 7 9 】

溶剤は、未硬化組成物の硬化特性に悪影響をおよぼさず、または光学ディスプレイ基材を腐食させないように選択される。さらに、溶剤は、未硬化組成物への溶剤の添加がナノシリカ粒子の凝析をもたらさないよう選択される。しかも、溶剤は、適切な乾燥速度を有するよう選択されるべきである。すなわち、溶剤は、過度に遅く乾燥すべきではなく、これは未硬化組成物からの反射防止コーティングの形成プロセスを不当に遅延させる可能性がある。溶剤はまた、過度に急速に乾燥すべきではなく、これは、得られる反射防止コーティングにピンホールまたはクレーターなどの欠陥を生じさせる可能性がある。実用的な溶剤としては極性非プロトン性有機溶剤が挙げられ、代表例としては、脂肪族および脂環式：メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンなどのケトン；酢酸プロピルなどのエステル；ジ - n - ブチルエーテルなどのエーテル；ならびにこれらの組み合わせが挙げられる。好ましい溶剤としては、酢酸プロピルおよびメチルイソブチルケトンが挙げられる。低級アルキルヒドロカルビルアルコール（例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等）が溶剤の成分として存在していることが可能であるが、架橋性ポリマーが、臭素、ヨウ素およびエテニルからなる群から選択される少なくとも 1 種の硬化部位を有するフルオロエラストマーである場合、溶剤の約 8 重量% 以下を構成すべきである。

## 【 0 0 8 0 】

( i ) ( 1 ) 架橋性ポリマー、  
 ( 2 ) 多オレフィン性架橋剤、  
 ( 3 ) 少なくとも 1 つの重合性官能基を有するオキシシランならびに前記オキシシランの少なくとも 1 種の加水分解物および縮合物；ならびに  
 ( 4 ) フリーラジカル重合開始剤、  
 がその中に溶解された溶剤であって、  
 ( 5 ) 複数の固体ナノシリカ粒子、  
 ( 6 ) 複数の多孔性ナノシリカ粒子、  
 ( ここで、固体ナノシリカ粒子の体積割合は 0 超 ~ 約 20 以下であり；固体ナノシリカ粒子の体積割合および多孔性ナノシリカ粒子の体積割合の総和は約 45 以下であり；ここで、体積割合は、架橋性ポリマー、多オレフィン性架橋剤、固体ナノシリカ粒子および多孔性ナノシリカ粒子の乾燥体積の総和に基づいている )  
 がその中に懸濁された溶剤を含む液体混合物を調製する工程、

( i i ) 液体混合物のコーティングを基材上に塗布して、液体混合物コーティングを基材上に形成する工程、

( i i i ) 溶剤を液体混合物コーティングから除去して、未硬化のコーティングを基材上に形成する工程；ならびに

( i v ) 未硬化のコーティングを硬化させ、これにより、反射防止コーティングを前記基材上に形成する工程  
 を含む基材上に層化された反射防止コーティングを形成する方法がさらに包含される。

## 【 0 0 8 1 】

一実施形態において、反射防止コーティングを形成するための方法は、複数の固体ナノシリカ粒子を、基材に実質的に隣接する反射防止コーティング内に位置させる。

## 【 0 0 8 2 】

一実施形態においては、液体混合物を調製する工程は、オキシシランの加水分解を触媒

10

20

30

40

50

することができる化合物の実質的不在下で実施される。

【0083】

本方法は、液体混合物を光学ディスプレイ基材上にコーティングして基材上に液体混合物コーティングを形成するステップを含む。一実施形態においては、コーティングステップは、1回のコーティングステップで実施されることが可能である。未硬化組成物を、1回のコーティングステップで基材上に塗布する有用なコーティング技術は、例えば米国特許出願公開第2005/18733号明細書に記載のマイクログラビアコーティングなどの薄く、均一な液体の層を基材上に形成することが可能であるものである。

【0084】

本方法は、溶剤を基材上の液体混合物コーティングから除去して未硬化のコーティングを基材上に形成するステップを含む。溶剤は、例えば、熱、減圧および基材上のコートされた液体混合物近くでの不活性ガス流といった公知の方法により除去することが可能である。

【0085】

本方法は、未硬化のコーティングを硬化させるステップを含む。本明細書において既述のとおり、未硬化のコーティングは、フリーラジカル開始メカニズムにより硬化されることが可能である。フリーラジカルは、有機過酸化物の熱分解によるもの、または紫外（UV）放射線、ガンマ線、または電子ビーム放射線などの放射線によるものなどの公知の方法により生成されることが可能である。本未硬化組成物は、比較的安いコストおよび工業規模で適用された場合のこの硬化技術の速度により、UV硬化されることが好ましい。

【0086】

硬化された低屈折率反射防止コーティングは、約120nm未満～約80nm超、好ましくは約110nm未満～約90nm超、およびより好ましくは約100nmの厚さを有する。

【0087】

本発明は、反射防止コーティングを有する基材を含む物品をさらに含み、ここで、前記コーティングは、(i)架橋性ポリマー；(ii)多オレフィン性架橋剤；(iii)複数の固体ナノシリカ粒子；(iv)複数の多孔性ナノシリカ粒子；ならびに(v)少なくとも1種の重合性官能基を有するオキシシラン、ならびに前記オキシシランの少なくとも1種の加水分解物および縮合物；ならびに(vi)フリーラジカル重合開始剤；ここで固体ナノシリカ粒子の体積割合は0超～約20以下であり；固体ナノシリカ粒子の体積割合および多孔性ナノシリカ粒子の体積割合の総和は約45以下であり；ここで、体積割合は、架橋性ポリマー、多オレフィン性架橋剤、固体ナノシリカ粒子および多孔性ナノシリカ粒子の乾燥体積の総和に基づいている反応生成物を含む。

【0088】

一実施形態において、複数の固体ナノシリカ粒子および複数の多孔性ナノシリカ粒子は、基材に実質的に隣接する反射防止コーティング内に位置される。

【0089】

本発明による反射防止コーティングを有する基材は、ディスプレイ表面、光学レンズ、窓、光学偏光子、光学フィルタ、光沢プリントおよび写真、清透ポリマーフィルム等としての用途が見出される。基材は、透明またはアンチグレアのいずれでもよく、アセチル化セルロース（例えば、トリアセチルセルロース（TAC））、ポリエステル（例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET））、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリスチレン、ガラス、ビニル、ナイロン等を含む。好ましい基材はTAC、PETおよびPMMAである。基材は、任意により、基材と反射防止コーティングとの間に塗布された、特にこれらに限定されないが、アクリレートハードコートなどのハードコートを有する。基材は、任意に、ハードコートと反射防止コーティングとの間に適用された静電防止剤または層を有する。

【0090】

本明細書において用いられるところ、「鏡面反射」および「鏡面反射率」という用語は

、鏡面角度を中心とした約2度の頂角を有する射出コーンへの光線の反射率を指す。「拡散反射」または「拡散反射率」という用語は、上に定義の鏡面コーン外の光線の反射を指す。透明基材上の本低屈折率組成物についての鏡面反射率は約2.0%以下、好ましくは約1.7%以下である。

#### 【0091】

前述の基材上の本低屈折率組成物の反射防止コーティングは、擦過に対する優れた耐性を有する。低屈折率組成物の擦傷割合は、方法1による擦過の後に方法4による測定で10%以下、好ましくは5%以下である。本発明は、約1.3%未満の $R_{VIS}$ および方法1による擦過の後に方法4による測定で10以下、好ましくは7以下の擦傷割合を有する反射防止コーティングを含む。

#### 【0092】

キー

A P T M S : アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、オキシシラン (アルドリッチ (Aldrich)、92%)

ダロキュア (Darocur) (登録商標) I T X : 2 - イソプロピルチオキサントンおよび4 - イソプロピルチオキサントンの混合物、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (Ciba Specialty Chemicals)、米国ニューヨーク州タリータウン (Tarrytown, NY, USA) から入手可能である光開始剤

ゲノキュア (Genocure) (登録商標) M B F : ギ酸メチルベンゾイル、米国イリノイ州 (IL, USA) のラーンUSA社 (Rahn USA Co.) から入手可能である光開始剤。

イルガキュア (Irgacure) (登録商標) 651 : 2, 2 - ジメトキシ - 1, 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (Ciba Specialty Chemicals)、米国ニューヨーク州タリータウン (Tarrytown, NY, USA) から入手可能である光開始剤。

イルガキュア (Irgacure) (登録商標) 907 : 2 - メチル - 1 [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (Ciba Specialty Chemicals)、米国ニューヨーク州タリータウン (Tarrytown, NY, USA) から入手可能である光開始剤

ニッサン (Nissan) M E K - S T : 0.5重量パーセント水を含むメチルエチルケトン中のシリカコロイド、約10~16nmの粒径中央値 $d_{50}$ 、約30重量%シリカ、米国テキサス州ヒューストン (Houston, TX, USA) のニッサンケミカルズアメリカコーポレーション (Nissan Chemicals America Corporation) から入手可能である。固体状態 $^{29}\text{Si}$ および $^{13}\text{C}$  NMR (核磁気共鳴) 分光法によるニッサン (Nissan) M E K - S T の試験は、M E K - S T ナノシリカ粒子の表面 (反応性シラノール) は、トリメチルシリル置換基で官能基化されていることを明らかにする。

#### 【0093】

ニッサン (Nissan) M E K - S T 固体ナノシリカ反応性シラノールがトリメチルシリル置換基で置換される程度の特徴づけ：

固体ナノシリカ反応性シラノールが非反応性置換基で置換される程度の特徴づけは、D R I F T S (拡散反射フーリエ変換赤外分光法) により実施されることが可能である。ニッサン (Nissan) M E K - S T 固体ナノシリカ反応性シラノールが非反応性トリメチルシリル置換基で置換される程度の特徴づけは、D R I F T S により以下のとおり実施される。

#### 【0094】

ナノシリカコロイド中の溶剤が蒸発により室温で除去されて、ケイ素酸化物ナノコロイド粉末が形成される。D R I F T S 計測は、ハリック (Harlick) 「カマキリ (praying Mantis)」D R I F T S アクセサリーをバイオレッド (Biorad) F T S 6000 F T I R 分光計において用いて行った。サンプルは、D R I F T S 分

10

20

30

40

50

析のために K C l 中に 10 % の濃度に希釈される。ナノシリカの表面の性質が変化することを防ぐために、希釈物の調製中における粉碎は回避される。データ処理は、サーモサイエンティフィック (Thermo Scientific) 製の好適な GRAMS / 32 スペクトロスコピーソフトウェアを用いて実施される。ベースラインオフセット補正の後、データは、クベルカ - ムンク (Kubelka - Munk) 変換を用いて変換されて、サンプル濃度に対する応答が線形化される。スペクトルは、すべての比較において  $1874 \text{ cm}^{-1}$  付近のシリカ倍音帯の高さに対して正規化されて、サンプル濃度のわずかな違いについて補正される。ニッサン (Nissan) MEK - ST のサンプルは、ニッサン (Nissan) IPA - ST (ニッサン (Nissan) IPA - ST は、イソプロピルアルコール中の非官能基化ニッサン (Nissan) MEK - ST である) のサンプルと比較される。D R I F T S スペクトルがサンプルについて得られる。このサンプルが、次いで、A P T M S の開放コンテナを含む密閉容器中に導入され、この容器中において標準状態下に 1 時間維持した。サンプルを抑制することなく、サンプルの D R I F T S スペクトルが次いで得られる。約  $3737 \text{ cm}^{-1}$  で観察されるバンドが反応性シラノール基に対応する。ニッサン (Nissan) IPA - ST については、このサンプルの A P T M S への露出の結果、このバンドの強度は著しく低減されている。理論に束縛されることは望まないが、本発明者らは、これは、A P T M S と相互作用する非官能基化反応性シラノールによると考える。ニッサン (Nissan) MEK - ST については、このサンプルの A P T M S への露出の結果、このバンドの強度の変化は実質的でない。理論に束縛されることは望まないが、本発明者らは、これは、A P T M S が相互作用するためのニッサン (Nissan) MEK - ST の表面上の反応性シラノールの相対的な不在によると考える。ニッサン (Nissan) IPA - ST サンプル由来の、 $3737 \text{ cm}^{-1}$  での反応性シラノールバンドの積分した強度に基づいて、ニッサン (Nissan) MEK - ST サンプル上の反応性シラノール被覆度は、ニッサン (Nissan) IPA - ST サンプルで観察された被覆度の 5 % 未満であることが推定される。従って、ニッサン (Nissan) MEK - ST の表面上のおよそ 95 % 以上の反応性シラノールが、非反応性置換基 (トリメチルシリル) で置換されている。

#### 【0095】

サルトマー (Sartomer) SR454 : エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、米国ペンシルバニア州エクストン (Exton, PA, USA) サルトマー (Sartomer Co.) から入手可能な非フッ素化多オレフィン性架橋剤。

サルトマー (Sartomer) SR533 : トリアリルイソシアヌレート、米国ペンシルバニア州エクストン (Exton, PA, USA) サルトマー (Sartomer Co.) から入手可能な非フッ素化多オレフィン性架橋剤。

#### 【0096】

S K K 中空ナノシリカ (S K K Hollow Nanosilica) : メチルイソブチルケトン中の「ELCOM」グレード中空ナノシリコン酸化物コロイド、約  $41 \text{ nm}$  の粒径中央値  $d_{50}$ 、約 20.3 重量% シリカ、日本国 (Japan) の触媒化成工業株式会社 (Shokubai Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha) から入手可能

#### 【0097】

ビトン (Vitron) (登録商標) GF200S : フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンおよび硬化部位モノマーのコポリマー、米国デラウェア州 (DE, USA) のデュポンパフォーマンスエラストマーズ (DuPont Performance Elastomers) から入手可能であるフルオロエラストマー。

#### 【0098】

方法

方法 1 : 表面擦過

本発明の反射防止コーティングでコートされた  $3.7 \text{ cm} \times 7.5 \text{ cm}$  片の基材フィル



ムが、フィルムの周縁が接着テープでプレートに固定されることによりそのコート面が上向きになるよう平坦なガラスプレートの表面上に設置される。リベロン (L i b e r o n) グレードの 0 0 0 0 番スチールウールが  $1 \times 1 \text{ cm}$  よりわずかに大きいパッチに切り取られる。 $1 \times 1 \text{ cm}$  に切り取った軟質 (柔軟) な発泡パッドがスチールウールパッド上に置かれ、滑り嵌めデルリン (D e l l r i n) (登録商標) スリーブに保持された 2 0 0 - グラムの黄銅ウエイトが発泡パッドの上に置かれる。このスリーブは、ステップモータ駆動式移動ステージモデル M B 2 5 0 9 P 5 J - S 3 C O 1 8 7 6 2 により移動される。ベルメックス (V E L M E X) V X M ステップモータコントローラがステップモータを駆動する。スチールウールおよびウエイトアセンブリはフィルム表面上に置かれ、 $3 \text{ cm}$  の距離にわたって  $5 \text{ cm} / \text{秒}$  の速度で、10 回 (20 パス) フィルム表面上を前後にこすられる。

#### 【0099】

方法 2 : 鏡像反射率 ( $R_{V I S}$ ) の計測

本発明の反射防止コーティングでコートされた  $3.7 \text{ cm} \times 7.5 \text{ cm}$  片の基材フィルムが、計測のために、一片の黒色の P V C 絶縁テープ (日東電工株式会社 (N i t t o D e n k o)、P V C プラスチックテープ 21 番) をフィルムのコートされていない側面に、裏面反射が妨げられるように閉じ込められた気泡がないよう接着することにより調製される。このフィルムは、次いで、分光計の光路に対して垂直に保持される。法線入射の約 2 度以内である反射光が捕捉され、赤外拡張範囲分光計 (フィルムトリックス (F i l m e t r i c s)、モデル F 5 0) に指向される。この分光計は、裏面が粗面化されると共に黒色化されている B K 7 ガラスの低反射率標準で、 $400 \text{ nm} \sim 1700 \text{ nm}$  の間で較正される。鏡面反射は、法線入射で、約 2 度の受光角で計測される。反射スペクトルは、 $400 \text{ nm} \sim 1700 \text{ nm}$  の範囲で約  $1 \text{ nm}$  の間隔をもって記録される。機器が約 6 % 反射で最大範囲または飽和であるよう長い検出器積分時間を用いることにより低ノイズスペクトルが得られる。さらなるノイズの低減は 3 つ以上の個別のスペクトルの計測値を平均化することにより達成される。記録されたスペクトルから報告された反射率は、 $x$ 、 $y$  および  $Y$  の色計算の結果もたらされ、ここで、 $Y$  は、鏡面反射率 ( $R_{V I S}$ ) として報告される。色座標計算は、10 度標準観測者についてタイプ C 光源で実施される。

#### 【0100】

方法 3 : ヘーズ

ヘーズが、A S T M D 1 0 0 3 法、「ヘーズおよび透明プラスチックの光透過率についての標準試験法」に準拠して、ミッドランド州コロンビア (C o l u m b i a , M D) の B Y K - ガードナー U S A (B Y K - G a r d n e r U S A) から入手可能である「B Y K ガードナーヘーズ - ガードプラス (B Y K G a r d n e r H a z e - G u a r d P l u s)」を用いて計測される。

#### 【0101】

方法 4 : 表面擦過の定量化

本方法は、方法 1 により擦過されたフィルムの撮像および画像のソフトウェア操作による擦過されたフィルム上の擦傷面積 % の定量化を包含する。

#### 【0102】

存在するすべての可能性を網羅する単一の画像分析法はない。当業者は、実施される画像分析はきわめて特定のであることを理解するであろう。一般的な指針が、不特定のパラメータは必要以上の実験をせずに認識する当業者の能力の範囲内であることの理解と共にここに提供されている。この分析は、サンプルの「軸上」および「軸外」照射の両方があり、画像は、法線入射から約 7 度の反射光で撮られると仮定する。また、引掻き傷は画像において垂直に配向されていると仮定する。適切な画像コントラストは、不必要な実験なしで実務者または当業者により確立されることが可能である。画像コントラストは、照明輝度、カメラホワイトおよびブラック基準設定、基材の屈折率、低屈折率組成物の屈折率および厚さにより制御される。また、画像のコントラストを高めるために、一片の黒色絶縁テープが基材の裏に接着される。これは、裏面反射を妨げる効果を有する。

## 【0103】

方法1により形成されたフィルム上の引掻き傷領域を分析するために用いられる画像は、パーソナルコンピュータ中のフレームグラッパカードに接続したビデオカメラで得られる。この画像は、グレースケール640×480ピクセル画像である。カメラ上の光学素子が、撮像領域の幅が7.3mm（これは、擦過される1cm幅領域の大部分である）となるよう擦過領域を拡大する。

## 【0104】

フォトショップ（Photoshop）用のラインディグラフィックスイメージプロセッシングツールキット（Reindeer Graphic's Image Processing Toolkit）がプラグインされたアドビフォトショップ（Adobe Photoshop）V7が画像を以下に記載のとおり処理するために用いられる。

10

## 【0105】

まず、画像がグレースケール画像に変換される（もし既にそうでなければ）。引掻き傷方向での25ピクセルのモーションブラーが実施されて、引掻き傷が強調されると共に、ノイズおよびフィルムへの外因的な損傷が軽減される。このブラーは、画像をクリーンアップするために3つのことをする。第1に、擦過方向以外の方向のフィルムへの損傷が背景と平均化されることによりきれいにされる。第2に、個別の白点が、背景と平均化されることにより除去される。第3に、引掻き傷にある小さなギャップのいずれもが、引掻き傷線間で平均化されることにより埋められる。

20

## 【0106】

画像におけるピクセルの明暗度の自動コントラスト調整用の調製において、左上のコーナー付近の4つのピクセルが選択される。これらのピクセルが、200（255のうち）の明暗度で塗りつぶされる。このステップは、明るい引掻き傷が画像中にない場合にも、擦過されていない材料暗い背景以外の画像におけるいくつかのマークを確実に存在させる。これは、自動コントラスト調整を制限する効果を有する。用いられる自動コントラスト調整は、ヒストグラムが8ビットグレースケール画像において利用可能な0～255レベルを埋めるよう画像のコントラストを変更させる「ヒストグラムリミット：最大-最小」と呼ばれる。

## 【0107】

次いで、水平方向における微分を撮る特注フィルタが画像に適用され、次いで元の画像が微分画像に組み入れられる。これは、垂直な引掻き傷の縁部を強調させる効果を有する。

30

## 【0108】

バイレベル閾値が128グレーレベルで適用される。128以上のレベルでのピクセルが白色（255）に設定されると共に、128の輝度未満のピクセルが黒色（0）に設定される。この画像は、次いで、反転されて黒色ピクセルを白色にすると共に、白色ピクセルが黒色にされる。これは、黒色領域の全体的な計測の適用である最終ステップにおいて用いられる全体的な計測特質に適応させるためである。結果は、画像における黒色ピクセルの割合に関して示されている。これは、方法1により引掻かれた総面積の割合である。処理は1画像当たり全体で数秒かかる。この方法によれば、従来方法において必要とされる人間のオペレータに関係なく、擦過されたサンプルの多くを迅速に、かつ、反復的に評価することが可能である。

40

## 【0109】

方法5：コーティング方法

米国特許第4,791,881号明細書に記載のとおり、日本国東京（Tokyo, Japan）の康井精機社（Yasui-Seiki Co., Ltd.）製のマイクログラビアコーティング装置を用いて、基材フィルムが未硬化組成物でコートされる。この装置は、ドクターブレードおよび20mmのロール径を有する康井精機社（Yasui-Seiki Co.）製グラビアロール230番（230ライン/インチ）、1.5～3.5μm濡れ厚さ範囲を含む。コーティングは、6.0rpmのグラビアロール回転速度お

50

よび 0.5 m / 分の移動ライン速度を用いて実施される。

【実施例】

【0110】

表 1

表 1 は、以下のパラメータ、ならびに実施例 1 ~ 9 および比較例 A ~ E についての結果を報告し：「熱または UV 硬化」（コーティングについての硬化特質）；体積 % ナノシリカ（乾燥ナノシリカ粒子の体積を、硬化部位を有する乾燥フルオロエラストマー、多オレフィン性架橋剤、ナノシリカ粒子、および開始剤の体積の総和によって除した商の 100 倍）、重量 % ナノシリカ（乾燥ナノシリカ粒子の重量を、硬化部位を有する乾燥フルオロエラストマー、多オレフィン性架橋剤、ナノシリカ粒子および開始剤の重量の総和で除した商の 100 倍）、「オキシシラン」（オキシシランのアイデンティティ）、「オキシシラン（分子 / nm<sup>2</sup>）」（平均でのオキシシランの分子数 / ナノシリカコンボジットの形成に用いられコロイド状ナノシリカのナノシリカ粒子表面積の 1 平方ナノメートル）、「R<sub>VIS</sub>」（方法 2 により測定された鏡面反射率）、「ヘーズ」（方法 3 により測定されたヘーズ）、および「引掻き %」（方法 4 により計測された表面擦過の定量化（面積割合））。

10

【0111】

実施例 1

固体ナノシリカ混合物が、2.65 の APTMS を、室温で、16.67 g のニッサン（Nissan）MEK-ST（乾燥密度 2.32 g / cc）と組み合わせることにより形成される。中空ナノシリカ混合物が、0.96 g の APTMS を、室温で、11.33 g の SKK 中空ナノシリカ（SKK Hollow Nanosilica）と組み合わせることにより形成される。これらの混合物は、さらなる使用の前に、室温で約 24 時間、個別に維持される。この期間の後、固体ナノシリカ混合物は、APTMS ならびに APTMS の加水分解物および縮合物を含有する。

20

【0112】

ニッサン（Nissan）MEK-ST 中の固体ナノシリカ粒子の粒径中央値  $d_{50}$ 、および SKK ホローシリカ（Hollow Silica）中の中空ナノシリカ粒子の粒径中央値  $d_{50}$  は、以下の手法により測定される。固体ナノ粒子の広視野の透過型電子顕微鏡写真ネガがスキャンされて、デジタル画像が生成される。コロス（Khoros）2000 ソフトウェアを用いるサン（Sun）ワークステーションが、粒径分布の画像分析のために用いられる。およそ 150 固体ナノシリカ粒子が分析され、約 16 nm の粒径中央値  $d_{50}$  が計測される。およそ 150 中空ナノシリカ粒子が分析され、約 41 nm の粒径中央値  $d_{50}$  が分析される。

30

【0113】

【表 1】

実施例 番号	熱または UV 硬化	体積% 固体 ナノシリカ	重量% 固体 ナノシリカ	体積% 中空 ナノシリカ	重量% 中空 ナノシリカ	オキシシラン/ 固体ナノシリカ (分子/nm <sup>2</sup> )	オキシシラン/ 中空ナノシリカ (分子/nm <sup>2</sup> )	R <sub>vis</sub> (%)	ヘーズ	引掻き (%)
1	UV	13.8	18.7	9.2	8.6	7.68	9.84	1.33	0.98	1.4
2	UV	9.1	12.7	9.1	8.7	7.68	9.84	1.25	0.46	1.9
3	UV	14.0	19.1	23.3	21.8	7.68	9.84	1.23	0.37	1.9
4	UV	13.3	18.7	8.9	8.6	7.68	9.84	1.44	0.97	3
5	熱	16.6	21.7	5.7	7.4	3.84	4.92	1.38	1.05	0.3
A	熱	16.2	21.2	0(中空ナノ シリカ無し)	0(中空ナノ シリカ無し)	3.84	0(中空ナノ シリカ無し)	1.16	0.98	4.8
6	UV	14.1	19.2	28.1	26.3	7.68	9.84	1.03	0.28	8
7	UV	11.5	15.9	30.2	28.5	7.68	9.84	0.99	0.22	6
B	UV	11.5	15.9	30.2	28.5	7.68	9.84	0.66	0.86	100
C	UV	13.8	18.7	9.2	8.6	7.68	9.84	1.06	0.67	26
8	UV	13.8	18.7	9.2	8.6	7.68	9.84	1.10	0.34	3.9
9	UV	17.3	21.6	0	0	12	該当なし	1.03	0.54	1.5
D	UV	17.3	21.2	0	0	該当なし	該当なし	1.18	0.28	98.4
E	UV	17.3	21.2	0	0	該当なし	該当なし	1.22	0.22	99.5

表 1

フルオロエラストマーを含む混合物が、ビトン (V i t o n) (登録商標) G F 2 0 0 S (乾燥密度 1 . 8 g . c c) の酢酸プロピル中の 1 0 重量% 溶液 3 5 . 1 4 g、0 . 3 9 g サルトマー (S a r t o m e r) S R 5 3 3 (乾燥密度 1 . 1 6 g / c c)、0 . 0 5 g ダロキュア (D a r o c u r) I T X、0 . 3 5 g イルガキュア (I r g a c u r e) 6 5 1、および 4 0 . 5 5 g 酢酸プロピル中の 0 . 1 8 g ゲノキュア (G e n o c u r e) M B F を組み合わせることにより形成される。ダロキュア (D a r o c u r) I T X、イルガキュア (I r g a c u r e) 6 5 1、およびゲノキュア (G e n o c u r e) M B F の乾燥密度は 1 . 1 5 g / c c である。

#### 【0115】

フルオロエラストマーを含む混合物に、4 . 4 8 g の固体ナノシリカ混合物および 2 . 6 1 g の中空ナノシリカ混合物が添加される。

10

#### 【0116】

得られた未硬化組成物は、次いで、0 . 4 7  $\mu$  テフロン (T e f l o n) (登録商標) P T F E メンブランフィルタを通してろ過され、調製してから 2 ~ 5 時間以内にコーティングに用いられる。

#### 【0117】

4 0 . 6 c m  $\times$  1 0 . 2 c m 一片のアクリレート硬質コートトリアセチルセルロースフィルムが、方法 5 (コーティング方法) によって未硬化組成物でコートされる。

#### 【0118】

コートしたフィルムは 1 0 . 2 c m  $\times$  1 2 . 7 c m 片に切り取られ、窒素雰囲気下に 8 5 での加熱により硬化され、V W R モデル B 1 0 0 P U V 光源で 5 分間照射される。ランプがコートしたフィルムの中心から 2 インチに配置され、この距離でのランプエネルギー束は、3 6 5 n m で 2 , 0 0 0 ~ 8 , 4 0 0 J の範囲である。この結果は表 1 に報告されている。

20

#### 【0119】

コートされおよび硬化されたフィルム片が方法 1 により擦過される (表面擦過)。擦過されたフィルム部分の  $R_{V I S}$  が方法 2 により計測される。擦過されたフィルム部分のヘーズが方法 3 により計測される。擦過されたフィルム部分の引掻き % が方法 4 により計測される。結果が表 1 に報告されている。

30

#### 【0120】

#### 実施例 2

この実施例については、以下の変更を伴って実施例 2 の手順に従う。フルオロエラストマーを含む混合物が 3 4 . 7 g 酢酸プロピル中に形成される。フルオロエラストマーを含む混合物に、2 . 8 0 g の固体ナノシリカ混合物および 2 . 4 4 g の中空ナノシリカ混合物が添加される。結果が表 1 に報告されている。

#### 【0121】

#### 実施例 3

この実施例については、以下の変更を伴って実施例 1 の手順に従う。フルオロエラストマーを含む混合物が 4 3 . 1 g 酢酸プロピル中に形成される。フルオロエラストマーを含む混合物に、5 . 6 0 g の固体ナノシリカ混合物および 8 . 1 4 g の中空ナノシリカ混合物が添加される。結果が表 1 に報告されている。

40

#### 【0122】

#### 実施例 4

この実施例については、以下の変更を伴って実施例 1 の手順に従う。フルオロエラストマーを含む混合物は、0 . 5 g サルトマー (S a r t o m e r) S R 4 5 4 (乾燥密度 1 . 1 g / c c) をさらに含有する。フルオロエラストマーを含む混合物が 4 0 . 5 g 酢酸プロピル中に形成される。フルオロエラストマーを含む混合物に、4 . 9 9 g の固体ナノシリカ混合物および 2 . 9 0 g の中空ナノシリカ混合物が添加される。結果が表 1 に報告されている。

#### 【0123】

50

## 実施例 5

この実施例については、以下の変更を伴って実施例 1 の手順に従う。固体ナノシリカ混合物が、1.32 の APTMS を、室温で、16.67 g のニッサン (Nissan) MEK-ST と組み合わせることにより形成される。中空ナノシリカ混合物が、0.48 g の APTMS を、室温で、11.33 g の SKK 中空ナノシリカ (SKK Hollow Nanosilica) と組み合わせることにより形成される。フルオロエラストマーを含む混合物が、ビトン (Vitron) (登録商標) GF200S の酢酸プロピル中の 10 重量% 溶液 45 g、0.45 g ベンゾイルペルオキシド、および 60.18 g 酢酸プロピル中の 0.45 g サルトマー (Sartomer) SR454 を組み合わせることにより形成される。フルオロエラストマーを含む混合物に、5.96 g の固体ナノシリカ混合物および 2.68 g の中空ナノシリカ混合物が添加される。コートしたフィルムは、窒素雰囲気中に 20 分間の 120 °C での加熱により硬化される。結果が表 1 に報告されている。

【0124】

## 比較例 A

この比較例については、以下の変更を伴って、実施例 5 の手順に従う。フルオロエラストマーを含む混合物が 50.3 g 酢酸プロピル中に形成される。フルオロエラストマーを含む混合物に、5.22 g の固体ナノシリカ混合物が添加される。中空ナノシリカ混合物は、フルオロエラストマーを含む混合物に添加されていない。結果が表 1 に報告されている。

【0125】

## 実施例 6

この実施例については、以下の変更を伴って実施例 1 の手順に従う。

【0126】

固体ナノシリカ混合物が、2.65 の APTMS を、室温で、16.67 g のニッサン (Nissan) MEK-ST と組み合わせることにより形成される。中空ナノシリカ混合物が、2.65 g APTMS を、室温で、12.14 グラムの SKK 中空ナノシリカ (SKK Hollow Nanosilica) と組み合わせることにより形成される。この混合物は、さらなる使用の前に約 24 時間維持される。

【0127】

フルオロエラストマーを含む混合物が、ビトン (Vitron) (登録商標) GF200S フルオロエラストマーの MIBK (メチルイソブチルケトン) 中の 10 重量% 溶液 35.30 g、0.39 g の サルトマー (Sartomer) SR533 および 0.350 g の イルガキュア (Irgacure) 651、および 51.47 g の MIBK を組み合わせることにより形成される。

【0128】

フルオロエラストマーを含む混合物に、5.80 g の固体ナノシリカ混合物および 10.79 g の中空ナノシリカ混合物が添加される。

【0129】

10 ~ 1,000 ppm 酸素の計測範囲にわたる制御された窒素不活性化能を備える DRS コンベヤ / UV 処理器 (15 cm 幅) に連結されたフュージョン (Fusion) UV システム / ゲイザーズバーグ (Gaithersburg) MD 製の LH-IP1 UV 光源 (200 W / cm) から構成される UV 露光ユニットを用いて、コートしたフィルムが硬化される。

【0130】

ランプ出力およびコンベヤ速度は、約 0.7 ~ 1.0 m / 分の輸送速度で、500 ~ 600 ミリジュール / cm<sup>2</sup> (UV-A 照射) の計測エネルギー密度を用いてフィルムが硬化されるよう設定される。EIT UV パワーバック (Power Puck) (登録商標) 放射計を用いて、UV-A バンド幅中の UV 総エネルギーが計測される。

【0131】

L H - I 6 P 1 において用いられる「H」バルブは、上述のUV - A に追加して、表 2 に示されるとおりUV - B、UV - C およびUV - V バンドにスペクトル出力を有する。

【 0 1 3 2 】

【表 2】

表 2

2.5m/分、50%パワーでの「H」バルブスペクトル性能

バンド	範囲 (nm)	パワー (w/cm <sup>2</sup> )	エネルギー (J/cm <sup>2</sup> )	時間(秒)	ライン速度 (m/分)	実験ゾーン (cm)
UV-C	250～260	0.107	0.079	0.7	2.5	3.1
UV-B	280～320	0.866	0.648	0.7	2.5	3.1
UV-A	320～390	0.891	0.667	0.7	2.5	3.1
UV-V	395～445	0.603	0.459	0.8	2.5	3.2

10

【 0 1 3 3 】

このユニット中の酸素レベルは、窒素パージを用いて350ppm以下であるよう制御される。硬化されたフィルムが、硬化コンベヤベルト上に配置する前に70℃に予熱された金属基材上に置かれる。

20

【 0 1 3 4 】

コートされおよび硬化されたフィルム片が方法 1 により擦過される（表面擦過）。擦過されたフィルム部分のR<sub>vis</sub>が方法 2 により計測される。擦過されたフィルム部分のヘーズが方法 3 により計測される。擦過されたフィルム部分の引掻き%が方法 4 により計測される。結果が表 1 に報告されている。

【 0 1 3 5 】

実施例 7

この実施例については、以下の変更を伴って実施例 1 の手順に従う。

【 0 1 3 6 】

固体ナノシリカ混合物が、5.29のAPTMSを、室温で、33.33gのニッサン（Nissan）MEK-STと組み合わせることにより形成される。中空ナノシリカ混合物が、3.83g APTMSを、室温で、48.54グラムのSKK中空ナノシリカ（SKK Hollow Nanosilica）と組み合わせることにより形成される。これらの混合物は、さらなる使用の前に、室温で約24時間、個別に維持される。

30

【 0 1 3 7 】

フルオロエラストマーを含む混合物が、ビトン（Viton）（登録商標）GF200SフルオロエラストマーのMIBK（メチルイソブチルケトン）中の35.88gの9.85重量%溶液、0.39gのサルトマー（Sartomer）SR533および0.350gのイルガキュア（Irgacure）651、0.05gダルキュア（Darocur）（登録商標）ITX、0.18gゲノキュア（Genocure）MBFおよび50.29gのMIBKを組み合わせることにより形成される。

40

【 0 1 3 8 】

フルオロエラストマーを含む混合物に、4.96gの固体ナノシリカ混合物および11.34gの中空ナノシリカ混合物が添加される。

【 0 1 3 9 】

コートしたフィルムは、実施例 6 と同等の手法により硬化される。コートされおよび硬化されたフィルム片が方法 1 により擦過される（表面擦過）。結果が表 1 に報告されている。

【 0 1 4 0 】

比較例 B

50

この実施例については、以下の変更を伴って実施例 1 の手順に従う。

【0141】

61.63 g のニッサン (Nissan) MEK-ST 固体ナノシリカを 73.89 g のヘキサメチルジシラザン (シグマアルドリッチ (Sigma Aldrich) 製の HMDS) と組み合わせた。この混合物がロータリーエバポレータに入れられ、溶剤のおよそ 50 体積% 超が除去されるまで減圧が適用される。これは、シロップ剤様の粘稠度を有する混合物をもたらす。この物質が窒素流を有する真空乾燥オープン中に入れられて、約 6 時間かけて約 90 ° に加熱される (90 ° で 4.5 時間)。得られた HMDS - 処理済ニッサン (Nissan) MEK-ST の赤外分光法による分析は、約  $3737\text{ cm}^{-1}$  で、反応性シラノール基に対応するバンドが観察されないことを明らかにする。乾燥粉末である、得られた HMDS - 処理済ニッサン (Nissan) MEK-ST は、MEK 中に再分散されて、30 重量% の HMDS - 処理済ニッサン (Nissan) MEK-ST ナノシリカを含有するコロイドが形成される。

10

【0142】

固体ナノシリカ混合物が、5.29 g の APTMS を、室温で、7.77 g の上で調製した HMDS - 処理済ニッサン (Nissan) MEK-ST ナノシリカのコロイドと組み合わせることにより形成される。中空ナノシリカ混合物が、3.83 g APTMS を、室温で、48.54 グラムの SKK 中空ナノシリカ (SKK Hollow Nanosilica) と組み合わせることにより形成される。これらの混合物は、さらなる使用の前に、室温で約 24 時間、個別に維持される。

20

【0143】

フルオロエラストマーを含む混合物が、ビトン (Viton) (登録商標) GF200 S フルオロエラストマーの MIBK (メチルイソブチルケトン) 中の 9.85 重量% 溶液 35.88 g、0.39 g のサルトマー (Sartomer) SR533 および 0.350 g のイルガキュア (Irgacure) 651、0.05 g ダルキュア (Darocur) (登録商標) ITX、0.18 g ゲノキュア (Genocure) MBF および 50.29 g の MIBK を組み合わせることにより形成される。

【0144】

フルオロエラストマーを含む混合物に、4.96 g の固体ナノシリカ混合物および 11.34 g の中空ナノシリカ混合物が添加される。

30

【0145】

コートしたフィルムは、実施例 6 と同等の手法により硬化される。コートされおよび硬化されたフィルム片が方法 1 により擦過される (表面擦過)。結果が表 1 に報告されている。

【0146】

比較例 C

APTMS ゾルが、不活性雰囲気乾燥ボックス中に、10 g の APTMS を 12 グラムのメチルエチルケトンおよび 0.3 g のジイソプロピルアルミニウムメチルアセトアセートと組み合わせることにより形成される。3 g の水がこの混合物に添加される。この混合物が、その後、60 ° で 4 時間還流されて、APTMS ゾルが形成される。

40

【0147】

この例については、この時点から、以下の変更を伴って実施例 1 の手順に従う。

【0148】

固体ナノシリカ混合物が、6.70 g の APTMS ゾルを、室温で、5.0 g のニッサン (Nissan) MEK-ST と組み合わせることにより形成される。中空ナノシリカ混合物が、2.42 g の APTMS ゾルを、室温で、2.50 グラムの SKK 中空ナノシリカ (SKK Hollow Nanosilica) と組み合わせることにより形成される。これらの混合物は、さらなる使用の前に、室温で約 24 時間、個別に維持される。

【0149】

フルオロエラストマーを含む混合物が、ビトン (Viton) (登録商標) GF200

50



Sフルオロエラストマーの酢酸プロピル中の10.06重量%溶液35.14g、0.39gのサルトマー(Sartomer)SR533、0.050gのダロキュア(Darocur)ITX、および0.350gのイルガキュア(Irgacure)651、および0.18gゲノキュア(Genocure)MBF、26.48gの酢酸プロピルを組み合わせることにより形成される。

【0150】

フルオロエラストマーを含む混合物に、5.42gの固体ナノシリカ混合物および2.92gの中空ナノシリカ混合物が添加される。この配合物に添加される等モル数の量のAPTMS(APTMSゾル中の)は、実施例1のものと同等である。コートしたフィルムは、実施例16と同等の手法により硬化される。コートされおよび硬化されたフィルム片が方法1により擦過される(表面擦過)。結果が表1に報告されている。

10

【0151】

実施例8

この実施例については、以下の変更を伴って実施例1の手順に従う。

【0152】

固体ナノシリカおよび中空ナノシリカは、APTMSと予め組み合わせられない。

【0153】

フルオロエラストマーを含む混合物が、ビトン(Viton)(登録商標)GF200Sの酢酸プロピル中の10重量%溶液35.14g、0.39gサルトマー(Sartomer)SR533、0.05gダロキュア(Darocur)ITX、0.35gイルガキュア(Irgacure)651、および40.55g酢酸プロピル中の0.18gゲノキュア(Genocure)MBFを組み合わせることにより形成される。

20

【0154】

フルオロエラストマーを含む混合物に、3.87gのニッサン(Nissan)MEK-STコロイドおよび2.36gのSKK中空ナノシリコン酸化物が添加される。この混合物に、次いで、0.82gのAPTMSが添加される。この混合物は、さらなる使用前に約24時間室温で維持される。

【0155】

コートしたフィルムは、実施例6と同等の手法により硬化される。コートされおよび硬化されたフィルム片が方法1により擦過される(表面擦過)。結果が表1に報告されている。

30

【0156】

実施例9

固体ナノシリカ混合物が、1.0のAPTMSを、室温で、6.0gのニッサン(Nissan)MEK-STと組み合わせることにより形成される。混合物は、さらなる使用の前に約24時間25℃で維持される。

【0157】

フルオロエラストマーを含む混合物が、ビトン(Viton)(登録商標)GF200Sの酢酸プロピル中の9.85重量%溶液15.23g、0.15gSR-533、および13.5g酢酸プロピル中の0.09gイルガキュア(Irgacure)(登録商標)907を組み合わせることにより形成される。

40

【0158】

フルオロエラストマーを含む混合物に、1.76gの固体ナノシリカ混合物が添加される。

【0159】

得られた未硬化組成物は、次いで、0.45μmガラスマイクロファイバーメンブランフィルタを通してろ過され、調製から24時間以内にコーティングのために用いられる。

【0160】

40.6cm×10.2cm一片のアクリレート硬質コートトリアセチルセルロースフィルムが、方法5(コーティング方法)によって未硬化組成物でコートされる。

50

## 【 0 1 6 1 】

コートしたフィルムは、実施例 6 と同等の手法により硬化される。コートされおよび硬化されたフィルム片が方法 1 により擦過される（表面擦過）。結果が表 1 に報告されている。

## 【 0 1 6 2 】

比較例 D

ビニル変性 / H M D S ナノシリカ粒子が、以下のとおり、公開されている米国特許出願第 2 0 0 6 / 0 1 4 7 1 7 7 A 1 号明細書 [ 0 1 2 7 ] の手法を用いて調製される。

## 【 0 1 6 3 】

0 . 5 7 g ビニルトリメトキシシランを含有する 1 0 g 1 - メトキシ - 2 - プロパノールの溶液が調製され、1 5 g の穏やかに攪拌されているナルコ ( N a l c o ) 2 3 2 7 ( 水中の 4 0 . 9 重量 % コロイダルシリカ、アンモニウム安定化 ) に周囲温度で徐々に添加される。追加の 5 . 4 2 g ( 5 m l ) の 1 - メトキシ - 2 - プロパノールを用いて、シラン溶液コンテナがシリカ混合物にすすがれる。反応混合物はおよそ 2 0 時間かけて 9 0 に加熱される。

10

## 【 0 1 6 4 】

反応混合物は周囲温度に冷却され、次いで、表面を横切るよう窒素流を流過させることにより乾燥するまで穏やかに蒸発される。得られた白色の顆粒状固形分が 5 0 m l テトラヒドロフランおよび 2 . 0 5 g ヘキサメチルジシラザン ( H M D S ) と組み合わせられ、次いで、超音波浴に 1 0 時間入れられて再分散されると共に反応される。得られるわずかに曇った分散体は、減圧下にロータリーエバポレータで乾燥するまで蒸発される。得られた固形分が 1 0 0 の空気オープンに約 2 0 時間入れられる。これは、6 . 5 2 g のビニル変性 / H M D S ナノシリカ粒子をもたらす。

20

## 【 0 1 6 5 】

ビニル変性 / H M D S ナノシリカの粒子の分散体が、3 . 0 0 g のビニル変性 / H M D S ナノシリカ粒子を 1 2 . 0 0 g のメチルエチルケトン ( M E K ) と組み合わせ、次いで、超音波浴中に 1 2 時間入れて分散させることにより調製される。分散体中に少量の堆積があるため粒子のすべては分散しない。分散体は、0 . 4 5 ミクロンガラスマイクロファイバーフィルタを通してろ過されて堆積物が除去され、2 0 . 4 w t % ビニル変性 / H M D S ナノシリカ粒子を M E K 中に含有する分散体を得られる。

30

## 【 0 1 6 6 】

フルオロエラストマーを含む混合物が、ビトン ( V i t o n ) ( 登録商標 ) G F 2 0 0 S の酢酸プロピル中の 1 0 . 7 6 重量 % 溶液 2 3 . 2 3 g 、 0 . 2 5 g S R 5 3 3 、および 2 5 . 8 g 酢酸プロピル中の 0 . 1 5 g イルガキュア ( I r g a c u r e ) ( 登録商標 ) 9 0 7 を組み合わせることにより形成される。

## 【 0 1 6 7 】

フルオロエラストマーを含む混合物に、2 0 . 4 重量 % ビニル変性 / H M D S ナノシリカ粒子を M E K 中に含有する 3 . 8 3 g の分散体が添加される。

## 【 0 1 6 8 】

得られた未硬化組成物は、次いで、0 . 4 5  $\mu$  ガラスマイクロファイバーメンブランフィルタを通してろ過され、調製から 2 4 時間以内にコーティングのために用いられる。

40

## 【 0 1 6 9 】

4 0 . 6 c m  $\times$  1 0 . 2 c m 一片のアクリレート硬質コートトリアセチルセルロースフィルムが、方法 5 ( コーティング方法 ) によって未硬化組成物でコートされる。

## 【 0 1 7 0 】

コートしたフィルムは、実施例 6 と同等の手法により硬化される。コートされおよび硬化されたフィルム片が方法 1 により擦過される（表面擦過）。結果が表 1 に報告されている。

## 【 0 1 7 1 】

比較例 E

50

A - 174 / HMD S ナノシリカ粒子が、以下のとおり、公開されている米国特許出願第 2006 / 0147177 A 1 号明細書 [ 0128 ] の手法を用いて調製される。

【 0172 】

0.47 g 3 - (トリメトキシシリル) プロピルメタクリレート ( A 174 ) を含有する 10 g 1 - メトキシ - 2 - プロパノールの溶液が調製され、15 g の穏やかに攪拌されているナルコ ( N a l c o ) 2327 ( 水中の 40.9 重量 % コロイダルシリカ、アンモニウム安定化 ) に周囲温度で徐々に添加される。追加の 5.42 g ( 5 m l ) の 1 - メトキシ - 2 - プロパノールを用いてシラン溶液コンテナがナノシリカ混合物にすすがれる。反応混合物はおよそ 20 時間かけて 90 に加熱される。

【 0173 】

反応混合物は周囲温度に冷却され、次いで、表面を横切るよう窒素流を流過させることにより乾燥するまで穏やかに蒸発される。得られた白色の顆粒状固形分が 50 m l テトラヒドロフランおよび 2.05 g ヘキサメチルジシラザン ( HMD S ) と組み合わせられ、次いで、超音波浴に 10 時間入れられて再分散されると共に反応される。得られるわずかに曇った分散体は、減圧下にロータリーエバポレータで乾燥するまで蒸発される。得られた固形分が 100 の空気オープンに約 20 時間入れられる。これは、5.0 g の A - 174 / HMD S ナノシリカ粒子をもたらす。

【 0174 】

A - 174 / HMD S ナノシリカ粒子の分散体が、3.00 g の A - 174 / HMD S ナノシリカ粒子を 12.00 g のメチルエチルケトン ( MEK ) と組み合わせ、次いで、超音波浴中に 12 時間入れて分散させることにより調製される。分散体中に少量の堆積があるため、粒子のすべては分散しない。分散体は、0.45 ミクロンガラスマイクロファイバーフィルタを通してろ過されて堆積物が除去され、20.4 wt % A - 174 / HMD S ナノシリカ粒子を MEK 中に含有する分散体を得られる。

【 0175 】

フルオロエラストマーを含む混合物が、ビトン ( V i t o n ) ( 登録商標 ) GF200 S の酢酸プロピル中の 10.76 重量 % 溶液 23.23 g、0.25 g SR533、および 25.8 g 酢酸プロピル中の 0.15 g イルガキュア ( I r g a c u r e ) ( 登録商標 ) 907 を組み合わせることにより形成される。

【 0176 】

フルオロエラストマーを含む混合物に、20.4 重量 % A - 174 / HMD S ナノシリカ粒子を MEK 中に含有する 3.83 g の分散体が添加される。

【 0177 】

得られた未硬化組成物は、次いで、0.45 μ ガラスマイクロファイバーメンブランフィルタを通してろ過され、調製から 24 時間以内にコーティングのために用いられる。

【 0178 】

40.6 cm x 10.2 cm 一片のアクリレート硬質コートトリアセチルセルロースフィルムが、方法 5 ( コーティング方法 ) によって未硬化組成物でコートされる。

【 0179 】

コートしたフィルムは、実施例 6 と同等の手法により硬化される。コートされおよび硬化されたフィルム片が方法 1 により擦過される ( 表面擦過 ) 。結果が表 1 に報告されている。

【 0180 】

従って、本発明によれば、本明細書に既述の目的および利点を完全に満たす、低屈折率組成物、低屈折率組成物を形成するための液体混合物、反射防止コーティングを有する基材を含む物品および反射防止コーティングを基材上に形成する方法が提供されることが明らかである。本発明はその特定の実施形態と併せて記載されているが、多くの代替、変更および変形が当業者には自明であろうことが明らかである。従って、添付の特許請求の範囲の趣旨および広い範囲内に属するすべてのこのような代替、変更および変形が包含されることが意図される。

10

20

30

40

50

【 図 1 】

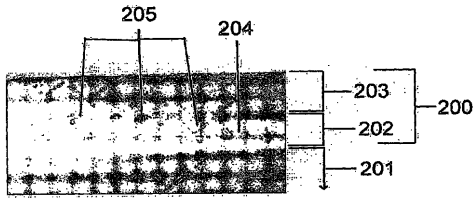


FIG. 1

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2007/017361				
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C08L27/12 C08L27/16 C08K13/02 C08K13/04 C08J5/18 G02B1/11 C08K3/36 C08K5/103 C08K5/5415 C08K7/18 C08K7/26 C08K9/06				
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) C08J C08K C08L G02B				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages			Relevant to claim No.
X	WO 2005/063484 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD [JP]; IKEDA AKIRA; MURAMATSU YUZO; KATO EIICHI;) 14 July 2005 (2005-07-14) page 90, line 18 - line 23 page 183, line 8 - line 17 page 236, line 27 - line 37 page 257, line 28 - line 38; claims 14-18			1-24
A	US 2006/147177 A1 (JING NAIYONG [US] ET AL) 6 July 2006 (2006-07-06) claims; examples			1-24
A	WO 2006/073918 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]; JING NAIYONG [US]; CAO CHUNTAO [US];) 13 July 2006 (2006-07-13) claims; examples			1-24
-/-				
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.				
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family				
Date of the actual completion of the International search  17 December 2007			Date of mailing of the International search report  21/12/2007	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016			Authorized officer  DE LOS ARCOS, E	

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

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2007/017361

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/033456 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD [JP]; IKEDA AKIRA; ANDO TAKUMI; YONEYAMA HIROYU) 30 March 2006 (2006-03-30) cited in the application page 81, line 9 - page 84, line 19; claims -----	1-24

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2007/017361

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005063484 A	14-07-2005	EP 1697131 A1 KR 20060111622 A US 2007146887 A1	06-09-2006 27-10-2006 28-06-2007
US 2006147177 A1	06-07-2006	WO 2006083425 A2	10-08-2006
WO 2006073918 A	13-07-2006	NONE	
WO 2006033456 A	30-03-2006	CN 101052685 A KR 20070064601 A US 2007261601 A1	10-10-2007 21-06-2007 15-11-2007

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
<b>C 0 9 D 183/07</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 9 D 183/07	
<b>C 0 9 D 127/12</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 9 D 127/12	
<b>C 0 9 D 4/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 9 D 4/02	
<b>C 0 9 D 183/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 9 D 183/06	
<b>B 0 5 D 5/06</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 5 D 5/06	D
<b>B 0 5 D 7/24</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 5 D 7/24	3 0 3 B
<b>G 0 2 B 1/11</b>	<b>(2006.01)</b>	G 0 2 B 1/10	A

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 コスタンティノス・コウルタキス  
アメリカ合衆国ペンシルベニア州 1 9 0 6 3 . メディア . スプリングローンドライヴ 8 0 4  
(72)発明者 マーク・アール・マッキーヴァー  
アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 0 8 . ウィルミントン . フェアヒルドライヴ 1 6 8  
(72)発明者 ポール・グレゴリー・ベキアリアン  
アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 1 0 . ウィルミントン . キムブロードライヴ 2 6 2 1  
(72)発明者 シェクハル・スプラモネイ  
アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 7 0 7 . ホケシン . ステラドライヴ 4 2 5  
(72)発明者 マリア・ペトルーチ - サミジャ  
アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 7 0 2 . ニューアーク . ドナルドプレストンドライヴ 1 2

F ターム(参考) 2K009 AA02 CC09 CC21 CC26 CC42 DD02  
4D075 AC25 CB03 CB06 DB13 DB31 DB33 DB37 DB40 DB43 DB48  
DB53 DC24 EB16 EB20 EB22 EB45 EC03 EC37 EC53  
4J002 BD131 BD151 BD161 BE041 BG081 DJ017 DJ018 EH106 EK019 EK039  
EK049 EK059 EK069 EV119 EX019 EX049 FA087 FA108 FD017 FD018  
FD146 FD149 GP00 GQ00  
4J038 CD091 DL051 DL101 FA111 HA446 KA03 KA06 MA06 MA09 NA19  
PC08