

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4149924号  
(P4149924)

(45) 発行日 平成20年9月17日(2008.9.17)

(24) 登録日 平成20年7月4日(2008.7.4)

(51) Int.Cl.

**B32B 9/00**  
C01B 33/14

F 1

(2006.01)  
(2006.01)B32B 9/00  
C01B 33/14

A

請求項の数 3 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2003-527004 (P2003-527004)  
 (86) (22) 出願日 平成14年9月6日 (2002.9.6)  
 (65) 公表番号 特表2005-502504 (P2005-502504A)  
 (43) 公表日 平成17年1月27日 (2005.1.27)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2002/028334  
 (87) 國際公開番号 WO2003/022935  
 (87) 國際公開日 平成15年3月20日 (2003.3.20)  
 審査請求日 平成17年8月29日 (2005.8.29)  
 (31) 優先権主張番号 09/952,135  
 (32) 優先日 平成13年9月11日 (2001.9.11)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 599056437  
 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 55133-3427  
 ミネソタ州、セントポール、スリーエム  
 センター ポスト オフィス ボックス  
 33427  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敏  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100098486  
 弁理士 加藤 憲一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐汚染性ナノ複合材ハードコートおよびその製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- a ) 複数の無機ナノ粒子を潜在カップリング剤と接触させて、潜在反応性ナノ粒子を形成する工程と、
- b ) 前記潜在反応性ナノ粒子をバインダー前駆体と密接に混合する工程と、
- c ) 前記バインダー前駆体を硬化して、潜在反応性ナノ粒子を含む暴露された第1の表面を有するナノ複合材を形成する工程と、
- d ) 前記ナノ複合材の第1の表面において、複数の潜在反応性ナノ粒子を脱保護して反応性ナノ粒子を形成する工程と、
- e ) 前記ナノ複合材の前記第1の表面に存在する複数の前記反応性ナノ粒子にフッ素化有機基が共有結合されるように、反応性フルオロケミカルを前記ナノ複合材の前記第1の表面と接触させる工程と  
を含む、耐汚染性および耐磨耗性物品の製造方法。

## 【請求項 2】

第1の基材の第1の主表面上に前記バインダー前駆体を被覆する工程をさらに含む、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 3】

請求項1または2に記載の方法により製造された、耐汚染性および耐磨耗性物品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

10

20

**【0001】**

本発明は、保護コーティングおよびその製造方法の分野に関する。特に本発明は、ナノ粒子を含有する耐汚染性ハードコートに関する。

**【背景技術】****【0002】**

多くの熱可塑性および熱硬化性ポリマーは、優れた剛性、寸法安定性、透明性および耐衝撃性を有するが、残念ながら乏しい耐磨耗性を有する。従って、これらの材料から形成された構造は、引っ掻き、磨耗および同様の損害に影響されやすい。これらの構造を物理的な損害から保護するために、強靭な耐磨耗性「ハードコート」層を構造上へ被覆してよい。かかるコーティングは望ましくは透明であり、そして典型的に非常に薄いコーティングとして存在する。10

**【0003】**

耐磨耗性に加えて、ハードコートが、指紋、マーカー、スプレー塗料等によるマーキングへの耐性および／または容易な除去（すなわち耐汚染性）を提供することが、しばしば望ましい。容易な清浄表面を提供しながらも、損傷または引っ掻きからのプラスチック基材の保護を必要とする光学ディスプレー用途に関して、耐汚染性ナノ複合材ハードコートは特に興味深い。

**【0004】**

ハードコート材料への最も有効な技術的アプローチの1つは、無機ナノメートルスケール粒子をバインダー前駆体樹脂マトリックス中に組み入れることであった。バインダー樹脂との適合性および／またはバインダー樹脂への結合性を改善してハードコートの耐磨耗性を改善するために、様々なカップリング剤によって粒子の表面を官能化してもよい。20

**【0005】**

耐汚染性ナノ複合材ハードコートへのアプローチは、フッ素化有機シランカップリング剤、フッ素化モノマーおよび／またはフッ素化界面活性剤を配合物中へ組み入れることを含む。それぞれの場合において、フッ素化材料はハードコート構造のバルク中に組み入れられる。ナノ複合材ハードコートの暴露外面に位置しないフッ素化材料は、有効な耐汚染性を提供せず、そして耐磨耗性、基材へのハードコートの接着性に対して有害な影響を有する可能性があり、そしてハードコート配合物に不必要的コストを加える。加えて、ナノ複合材ハードコートに共有結合していないフッ素化材料は、洗浄間に除去される可能性があり、それらの耐汚染性は低下する。30

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

同様に、ハードコートの表面に適用されたフッ素化有機シランコーティングはハードコートに有効に結合せず、耐汚染性層とハードコート層との間の共有結合の不足のため、コーティングへの繰り返しの化学的または物理的傷害時に耐汚染性を損失することがあり得る。従って、耐汚染性の改善された耐久性を有するナノ複合材ハードコート構造に関する必要が存在する。

**【課題を解決するための手段】****【0007】**

本発明は、耐汚染性および耐磨耗性保護コーティング、それらの製造方法、およびそれを利用する物品に関する。本発明は、ハードコートの表面に耐汚染性部分を共有結合させることができ可能な暴露された反応性基を有するナノ複合材ハードコートを提供する。本発明は典型的に、バインダー前駆体と表面変性ナノ粒子とを組み合わせることにより達成され、ここではナノ粒子は潜在カップリング剤によって表面変性されている。バインダー前駆体の硬化後、潜在カップリング剤をコーティング表面で、またはバルクを通して脱保護して、それに共有結合した有機反応性基を有するナノ粒子を形成することができる。その後、反応性フルオロケミカルにより有機反応性基を処理して、耐汚染性ナノ複合材ハードコートを提供することができる。4050

## 【0008】

一態様において、本発明は、  
 a) 複数のナノ粒子を潜在カップリング剤と接触させて、  
 潜在反応性ナノ粒子を形成する工程と、  
 b) 前記潜在反応性ナノ粒子をバインダー前駆体と密接に混合する工程と、  
 c) 前記バインダー前駆体を硬化して、潜在反応性ナノ粒子を含む暴露された第1の表面  
 を有するナノ複合材を形成する工程と、  
 d) 前記ナノ複合材の第1の表面において、複数の潜在反応性ナノ粒子を脱保護して反応  
 性ナノ粒子を形成する工程と、  
 e) 前記ナノ複合材の前記第1の表面に存在する複数の前記反応性ナノ粒子にフッ素化有  
 機基が共有結合するように、反応性フルオロケミカルを前記ナノ複合材の前記第1の表面  
 と接触させる工程と  
 を含む、耐汚染性および耐磨耗性物品の製造方法を提供する。

## 【0009】

一実施形態において、この方法は、バインダー前駆体と潜在反応性ナノ粒子との混合物  
 を第1の基材上に被覆する追加工程をさらに含む。

## 【0010】

耐汚染性および耐磨耗性を示す物品および保護コーティングを製造するために、本発明  
 の方法を使用してよい。穏和な条件下で表面変性ナノ粒子の脱保護を有利に行うことができ、  
 それによって、熱的または化学的に感応性である第1の基材に対して、この方法を使用  
 することが可能となる。

## 【0011】

もう1つの態様において、本発明は、第1の主表面と、バインダーおよびナノ粒子を含  
 む内部部分とを有するナノ複合材物品であって、前記第1の主表面が、共有結合されたフ  
 ッ素化有機基を有するナノ粒子を含み、かつ前記内部部分が潜在反応性ナノ粒子を含む物  
 品を提供する。

## 【0012】

さらにもう1つの態様において、本発明は、第1の主表面と、バインダーおよびナノ粒  
 子を含む内部部分とを有するナノ複合材物品であって、前記第1の主表面が反応性ナノ粒  
 子を含み、かつ前記内部部分が潜在反応性ナノ粒子を含む物品を提供する。

## 【0013】

もう1つの態様において、本発明に従って調製された耐汚染性ナノ複合材ハードコート  
 は、第1の主表面と第2の主表面とを有する可撓性の第1の基材の第1の主表面に密接し  
 ていてもよい。いくつかの実施形態において、接着剤層は第2の主表面に密接している。  
 複数のかかる物品を互いに積み重ねて、接着剤で裏付けされた、保護された可撓性の第1  
 の基材の積み重ねを形成することができる。積み重ねられた物品の数は、2程度の少なさ  
 から1000程度の多さまで、またはそれより多くあってもよい。

## 【0014】

本発明の耐汚染性および耐磨耗性物品およびコーティングは、耐引っ掻き性および/または  
 耐汚染性が望ましい電子ディスプレー（特に、タッチスクリーンを有するもの）および  
 光学素子の製造に対して特に適応性を有し、そして他のアプローチと比較して、改善さ  
 れた化学的および機械的耐久性を特徴とする。

## 【0015】

明細書および請求項を通して、以下の定義を適用する。

## 【0016】

用語「ナノ粒子」は、典型的に500nmの最大粒径度を特徴とする無機酸化物粒子を  
 指す。

## 【0017】

用語「ナノ粒径」および「ナノ粒度」は、ナノ粒子の最大横断面寸法を指す。ナノ粒子  
 が凝集体の形態で存在する場合、用語「粒径」および「粒度」は、凝集体の最大横断面寸  
 法を指す。

10

20

30

40

50

**【0018】**

用語「潜在反応性ナノ粒子」は、その表面上に、少なくとも1つの共有結合された有機潜在反応性基を有するナノ粒子を指す。

**【0019】**

用語「反応性ナノ粒子」は、その表面上に、少なくとも1つの共有結合された有機反応性基を有するナノ粒子を指す。

**【0020】**

用語「有機潜在反応性基」は、化学的に保護されている有機反応性基を指す。

**【0021】**

用語「ナノ複合材」は、バインダー中のナノ粒子または表面変性ナノ粒子のいずれかの混合物を指す。 10

**【0022】**

用語「バインダー前駆体」は、ナノ粒子が分散されている有機材料の熱硬化性連続相を指す。

**【0023】**

用語「バインダー」は、ナノ粒子が分散されている有機材料の熱硬化連続相を指す。

**【0024】**

用語「熱硬化性バインダー前駆体」は、潜在架橋性を示すバインダー前駆体を指し、すなわち、熱硬化性バインダー前駆体は、それを熱および／または化学放射線（例えば、紫外線、可視線および／または電子ビーム放射線）に暴露することによって熱硬化されることが可能である。 20

**【0025】**

用語「潜在カップリング剤」は、ナノ粒子表面に共有結合可能な1以上の反応性基を有し、かつ反応性フルオロケミカルおよび任意にバインダー前駆体に共有結合可能な1以上の反応性基を脱保護時に形成する、1以上の保護された反応性基を有する有機化合物を指す。

**【0026】**

用語「脱保護」は、それが存在する化学系に関して、化学的に未反応性の基を反応性基に変換するプロセスを指す。

**【0027】**

用語「フッ素化有機基」は、少なくとも20重量%の量でフッ素を含有する有機基を指す。 30

**【0028】**

用語「フルオロケミカル」は、フッ素化有機基を有する化合物を指す。

**【0029】**

用語「反応性フルオロケミカル」は、表面変性ナノ粒子上で、潜在カップリング剤の脱保護された官能性基と反応するフルオロケミカルを指す。

**【0030】**

用語「第1の基材」は、ナノ複合材ハードコートを有する基材を指す。

**【0031】**

用語「第2の基材」は、ナノ複合材ハードコートを有する第1の基材に、接着剤により結合された基材を指す。 40

**【0032】**

用語「基材」は、修飾語句「第1の」または「第2の」なしで単独で使用する場合、第1の、第2の、または他のいずれかの基材を指す。

**【発明を実施するための最良の形態】****【0033】**

図1を参照して、本発明の一実施形態は、耐汚染性および耐摩耗性を有する物品10に関する。ナノ粒子30はバインダー相20内に含有されて、ナノ複合材40を形成する。共有結合されたフッ素化有機基50を有するナノ粒子は、ナノ複合材の表面で暴露され、 50

耐汚染性を付与する。ナノ複合材 40 は、第 1 の基材 60 の第 1 の主表面に任意に支持されてもよい。第 1 の基材 60 は、任意の接着剤層 70 と密接している第 2 の主表面を任意に有してもよい。任意の接着剤層は、剥離ライナー 80 に支持されてもよい。

#### 【0034】

図 2 を参照して、本発明のもう 1 つの実施形態は、10a、10b、・・・10n で示される複数の複合材物品 10 が積み重ね形態で提供される、複合材物品 100 に関する。積み重ねにおいて、それぞれの複合材物品 10a、10b、・・・10n の全ての個々の接着剤層 70a、70b、・・・は、70n を除き、隣接する複合材物品 10b、・・・10n の耐汚染性ナノ複合材ハードコート 50b、・・・50n に密接する。最も外側の接着剤層 70n は第 1 の基材 60n と密接し、そして任意の剥離ライナー 80 に支持されてもよい。この実施形態の積み重ねられた複数の複合材物品 10 の数は少なくとも 2 であり、典型的に 5 以上あってよい。

#### 【0035】

図 3 を参照して、本発明のもう 1 つの実施形態は、ナノ複合材 40 が可撓性の第 1 の基材 60 の第 1 の主表面に支持されている、複合材物品 200 に関する。ナノ粒子 30 はバインダー相 20 内に含有されて、ナノ複合材 40 を形成する。共有結合されたフッ素化有機基 50 を有するナノ粒子は、ナノ複合材の表面で暴露され、耐汚染性を付与する。ナノ複合材 40 は、第 1 の基材 60 の第 1 の主表面に任意に支持される。第 1 の基材 60 は、接着剤層 70 と密接している第 2 の主表面を有する。接着剤層 70 は、第 2 の基材 90 に結合する。

#### 【0036】

図 4 を参照して、本発明のもう 1 つの実施形態は、10a、10b、・・・10n で示される複数の複合材物品 10 が積み重ね形態で提供される、複合材物品 300 に関する。積み重ねにおいて、それぞれの複合材物品 10a、10b、・・・10n の全ての個々の接着剤層 70a、70b、・・・は、70n を除き、隣接する複合材物品 10b、・・・10n の耐汚染性ナノ複合材ハードコート 50b、・・・50n に密接する。最も外側の接着剤層 70n は第 1 の基材 60n と密接し、そして第 2 の基材 90 に結合される。この実施形態の積み重ねられた複数の複合材物品 10 の数は少なくとも 2 であり、典型的に 5 以上あってよい。

#### 【0037】

本発明の実施において利用されるナノ複合材は、ナノ粒子とバインダー樹脂とを含む。

#### 【0038】

本発明において有用なナノ粒子は、典型的に、1 nm から 500 nm までの平均粒径サイズを特徴とする。いくつかの実施形態において、ナノ粒子は、典型的に、5 nm から 200 nm までの範囲の平均粒径サイズを有する。透明性が重要である実施形態において、ナノ粒子は、典型的に、10 nm から 100 nm までの平均粒径サイズを有する。本発明で使用するために適切なナノ粒子は、典型的に、実質的に球状の形状であり、かつ相対的に大きさが均一であり、そして実質的に非凝集体のままである。ナノ粒子の凝集は、沈殿、ゲル化またはゾル粘度の著しい増加を引き起こし、これは接着が困難な不均一コーティングを作製する可能性がある。

#### 【0039】

いくつかの実施形態において、ナノ粒子が凝集して凝集粒子を形成してもよく、ここでは、それぞれの凝集粒子は複数の、より小さい大きさのナノ粒子を含むが、典型的に、平均凝集粒径は 500 nm 未満である。コーティングの透明性が重要である用途に関して、100 nm 以下の平均凝集粒径が望ましい。

#### 【0040】

典型的に、ナノ粒子は無機酸化物を含む。代表的な無機酸化物としては、ケイ素、クロム、アルミニウム、チタン、ジルコニア、亜鉛、チタン、バナジウム、クロム、鉄、イットリウム、アンチモン、スズの酸化物、ならびに他のコロイド状金属酸化物、コロイド状混合金属酸化物（例えば、アルミニウムとケイ素との混合酸化物）およびそれらの混合

10

20

30

40

50

物が挙げられる。またナノ粒子は、もう一種類の酸化物が沈着されている一種類の酸化物のコア（または金属酸化物以外の材料のコア）を含んでもよい。

#### 【0041】

本発明の実施において使用されるナノ粒子の特に望ましい種類としては、無機酸化物のゾル（例えば、液体媒体中ナノ粒子のコロイド状分散系）、特に、非晶質、半結晶性および／または結晶性シリカのゾルが挙げられる。様々な技術によって、かつ様々な形態で、かかるゾルを調製することができ、ヒドロゾル（水が液体媒体として役立つ）、有機ゾル（有機液体が使用される）および混合ゾル（液体媒体が水および有機液体の両方を含む）が挙げられる。例えば、米国特許第2,801,185号（イラー（I l e r ））、第4,522,958号（ダス（D a s ）ら）および第5,648,407号（ゴーツ（G o e t z ）ら）に示される技術および形態の記述を参照のこと。10

#### 【0042】

有用なナノ粒子は、販売業者からコロイド状分散系またはゾルとして市販品としても入手可能であり、例えば、イリノイ州、ナバービル（N a p e r v i l l e , I L ）のオンデオ ナルコ カンパニー（O N D E O N a l c o C o . ）から、例えば、ナルコ（N A L C O ）1 0 4 0 、1 0 4 2 、1 0 5 0 、1 0 6 0 、2 3 2 7 および2 3 2 9 コロイド状シリカ；マサチューセッツ州、アッシュランド（A s h l a n d , M A ）のナイアコル ナノ テクノロジーズ インコーポレイテッド（N y a c o l N a n o T e c h n o l o g i e s , I n c . ）から、例えば、ナイアコル（N Y A C O L ）A L 2 0 コロイド状アルミナ、ナイアコル（N Y A C O L ）A 1 5 3 0 、A 1 5 4 0 N およびA 1 5 5 0 コロイド状五酸化アンチモン、ナイアコル（N Y A C O L ）C e O <sub>2</sub> コロイド状セリア、ナイアコル（N Y A C O L ）S N 1 5 C G コロイド状酸化スズ、ナイアコル（N Y A C O L ）Z R 1 0 / 2 0 、Z R 5 0 / 2 0 P H 0 . 5 、およびZ R O <sub>2</sub>（アセテート スタビライズド（A C E T A T E S T A B I L I Z E D ））コロイド状ジルコニア、ナイアコル（N Y A C O L ）D P 5 3 7 0 、D P 5 3 7 1 およびD P 5 3 7 2 コロイド状酸化亜鉛、ナイアコル（N Y A C O L ）コロイド状イットリア、ならびにメリーランド州、コロンビアのW . R . グレース アンド カンパニー（W . R . G r a c e a n d C o . ）から、例えば、商品名ルドックス（L U D O X ）で販売されるコロイド状シリカである。20

#### 【0043】

本発明の実施において典型的に使用されるナノ粒子の表面は、潜在反応性官能性を有する有機部分により官能化され、典型的に、潜在カップリング剤の使用によって達成される。有機部分は、バインダー前駆体におけるナノ粒子の適切な分散を可能にする。かかる表面変性がない場合、ナノ粒子は、凝集、集合、沈殿するか、あるいは保護ナノ複合材ハードコートとしての使用のために望ましくない不均質な混合物が生じる他の結果が得られる。30

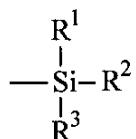
#### 【0044】

潜在カップリング剤は、典型的に、ナノ粒子の表面と共有結合反応し、そのため、得られる潜在反応性ナノ粒子は周囲条件下で、潜在反応性ナノ粒子がエネルギー（例えば、熱、光等）または化学的処理（例えば、酸、塩基、求核試薬（例えば、フッ化物）等への暴露）に暴露された場合さえもバインダー前駆体とは反応性ではなく、反応性フルオロケミカルおよび任意にバインダー前駆体と反応性となる（すなわち、脱保護される）。従って、混合物の架橋を引き起こすことなく、共有結合された潜在反応性基を有するナノ粒子を、反応性バインダー前駆体中に組み入れることが可能であり、これにより、困難であるかまたは不可能でさえある、さらなる処理がされる。40

#### 【0045】

典型的に、潜在カップリング剤は、ナノ粒子表面と化学的に反応性である1以上の基を含む。有用な潜在カップリング剤は、ナノ粒子の表面ヒドロキシル基と共有結合反応性である基を有してもよい。表面ヒドロキシル基と共有結合反応性である有用な基は、従来のカップリング剤に存在するものであり、式I：50

## 【化1】



(I) (式中、R<sup>1</sup>は、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルコキシ、C<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>アリールオキシ、ハロゲンまたはヒドロキシであり、かつ

R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、独立して、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルコキシ、C<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>アリールオキシ、C<sub>1</sub>～C<sub>2</sub>アルキル、C<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>アリール、C<sub>7</sub>～C<sub>30</sub>アルカルキル、C<sub>7</sub>～C<sub>30</sub>アルカリル、ハロゲン、ヒドロキシおよび水素である)で表される基を含む。

## 【0046】

望ましいR<sup>1</sup>は、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルコキシ、C<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>アリールオキシ、ハロゲンまたはヒドロキシである。

## 【0047】

典型的な潜在カップリング剤は、所望の時に、典型的にバインダー前駆体が硬化された後に除去することが可能な保護基によってマスクされている反応性官能性も有する。例えば、t-ブチルカルバメートとして、反応性アミノ官能性をマスクするためにt-ブトキシカルボニル基を使用することができる。t-ブチルカルバマト保護基の脱保護(すなわち、除去)により、最初のアミノ官能性が再生される。

## 【0048】

有用な保護基の例は多く、P.J.コシエンスキー(P.J.Kocienski)、「プロテクティング グループス(Protecting Groups)」、ジョージ・シーム・ヴェルラグ(Georg Thieme Verlag)、stattガード(Stuttgart)(1994)；ならびにT.W.グリーン(T.W.Green)およびP.G.M.ワツ(P.G.M.Wuts)、「プロテクティブ グループス イン オーガニック シンテシス(Protective Groups in Organic Synthesis)」、ワiley(Wiley)、ニューヨーク(NY)(1999)のような参考資料、インターネット等に見出すことができる。広範囲の様々な有用な反応性基を首尾よく保護および脱保護することができるにもかかわらず、望ましくは、脱保護によって生じ得る有用な反応性基は、少なくとも1つの活性水素、例えば、ヒドロキシル基、1°および2°アミノ基、スルフヒドリル基、カルボキシル基等を有する。これらの中で、それらの高い反応性および取り扱いの容易さのため、アミノ基はいくつかの実施形態において望ましい。

## 【0049】

アミンのための代表的な保護基としては、制限されないが、t-ブチル基のような第三級アルキル基；トリアルキルシリル基、ジアルキルアリールシリル基、アルキルジアリールシリル基およびトリアリールシリル基等のようなオルガノシリル基；-ブロモブチルオキシカルボニル基、およびt-ブトキシカルボニルを含むt-アルコキシカルボニル基等のようなアルコキシカルボニル基；ベンジルオキシカルボニル等のようなアリールオキシカルボニル基；トリフルオロアセチル基等のようなハロアセチル基；ベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基およびトリフルオロメタンスルホニル基等のようなスルホニル基；シクロヘキシリデン、イソプロピリデン、N-第三級ブチルアミノメチレン等のようなアルキリデン基；ベンジリデン、およびp-メトキシベンジリデン、サリチリデン等のような置換ベンジリデン等のようなアリーリデン基；ベンジル基、およびトリフェニルメチル等を含む置換ベンジル基等が挙げられる。

## 【0050】

10

20

30

40

50

アルコールおよびチオールのための代表的な保護基としては、制限されないが、t - プチル基のような第三級アルキル基；トリアルキルシリル基、ジアルキルアリールシリル基、アルキルジアリールシリル基およびトリアリールシリル基等のようなオルガノシリル基；t - プトキシカルボニルを含むt - アルコキシカルボニル基等のようなアルコキシカルボニル基；ベンジルオキシカルボニル等のようなアリールオキシカルボニル基；トリフルオロアセチル基等のようなハロアセチル基；アセチル基およびベンゾイル基等のようなアシル基；ベンゼンスルホニル基、p - トルエンスルホニル基およびトリフルオロメタンスルホニル基等のようなスルホニル基；メトキシメチル、, , -ジクロロメトキシメチル、ベンジルオキシメチル、イソブトキシメチル等のようなアルコキシアルキル基および置換アルコキシアルキル基；ベンジル基、およびジフェニルメチル基、パラ - ニトロベンジル基、ジベンゾスペリル基、トリフェニルメチル基等を含む置換ベンジル基等が挙げられる。10

#### 【0051】

カルボン酸のための具体的な保護基としては、制限されないが、t - プチル基、シアノメチル基等のようなアルキルおよび置換基；トリアルキルシリル基、ジアルキルアリールシリル基、アルキルジアリールシリル基およびトリアリールシリル基等のようなオルガノシリル基；t - プトキシカルボニルを含むt - アルコキシカルボニル基等のようなアルコキシカルボニル基；ベンジルオキシカルボニル等のようなアリールオキシカルボニル基；トリフルオロアセチル基、トリクロロアセチル等のようなハロアセチル基；アセチル基およびベンゾイル基等のようなアシル基；ベンゼンスルホニル基、p - トルエンスルホニル基およびトリフルオロメタンスルホニル基等のようなスルホニル基；メトキシメチル、ベンジルオキシメチル、イソブトキシメチル、テトラヒドロピラニル、フェニルアセトキシメチル等のようなアルコキシアルキル基および置換アルコキシアルキル基；ベンジル基、およびジフェニルメチル基、ジベンゾスペリル基、トリフェニルメチル基等を含む置換ベンジル基等が挙げられる。20

#### 【0052】

典型的に、フルオロケミカルと反応可能であり、任意にバインダー前駆体と反応可能である反応性基を有する従来のカップリング剤を選択し、保護基により反応性基をマスクして反応性ではない状態にすることにより、潜在カップリング剤を調製する。

#### 【0053】

従来のカップリング剤は、複合材材料の補強材（すなわち、無機粒子または纖維）および樹脂マトリックスの両方と反応可能な化学物質である。従来のカップリング剤の選択は、典型的に、表面変性ナノ粒子が分散されるバインダー前駆体の性質次第である。30

#### 【0054】

具体的な従来のカップリング剤としては、有機ケイ素化合物（すなわち、シランカップリング剤）および有機ジルコニウム化合物が挙げられる。適切な有機ケイ素化合物としては、A - 151 ビニルトリエトキシシラン、A - 172 ビニルトリ - (2 - メトキシエトキシ)シラン、A - 174 ガンマ - メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、A - 186 3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチルトリメトキシシラン、A - 187 ガンマ - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、およびA - 189 ガンマ - メルカプトプロピルトリメトキシシラン（ニューヨーク州、エンジコット（Endicott, NY）のOSi スペシャルティーズ（OSi Specialties）から市販品として入手可能）；Z - 6030 ガンマ - メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、Z - 6040 ガンマ - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、XZ - 8 - 0951 ガンマ - メルカプトプロピルトリメトキシシラン（ミシガン州、ミッドランド（Midland, MI）のダウ コーニング コーポレイション（Dow Corning Corp.）から全て入手可能）；A0564 アリルトリエトキシシラン、D4050 ジアリルジクロロシラン、D6205 ジビニルジエトキシシラン、G6720 グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、M8542 メタクリルオキシプロピルジメチルクロロシラン、およびS1588 m, p - スチリルエチルトリメトキシシラン（ベン  
40  
50

シルバニア州、ブリストル (B r i s t o l , P A ) のペトラルカ システムズ インコーポレイテッド (P e t r a r c h S y s t e m s , I n c . ) から市販品として入手可能) ; ガンマ - アミノプロピルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジヒドロキシジフェニルシラン、トリエトキシラノール、3 - (2 - アミノエチルアミノ) プロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン等、ならびにそれらの混合物が挙げられる。有機ケイ素化合物が、アルコキシ、アシロキシまたはハロゲンのような加水分解性官能基を含有する場合、所望であれば粒子の表面に化合物を適用する前に、これらの官能基を任意に加水分解して、シラノール基を形成することができる。有機ジルコニウムカップリング剤としては、アミノ官能性ジルコアルミネート、カルボキシ官能性ジルコアルミネートおよびメルカプト官能性ジルコアルミネートが挙げられる。

## 【0055】

耐汚染性保護コーティングが感熱性物品に適用される場合、化学的脱保護（例えば、酸触媒を使用する）を使用してもよい。

## 【0056】

表面変性ナノ粒子の脱保護により生じ得る追加的な有用な反応性基としては、活性水素を有する基に対して反応性である基が挙げられる。かかる基の非限定的な例としては、イソシアナト基、エポキシ基、ハロアシル基等が挙げられる。これらの中で、イソシアナト基が特に望ましい。

## 【0057】

様々な同様の一般方法により、表面変性ナノ粒子を調製することができる。式Iの基を有する潜在カップリング剤の場合、無機粒子ゾル（例えば、シリカゾル）をアルコール水混和性有機液体（例えば、アルコール、エーテル等）と組み合わせて、次いで、潜在カップリング剤を添加することにより、表面変性ナノ粒子を調製することができる。次いで、この混合物を加熱し、そして潜在カップリング剤を滴下して添加する。蒸留により水を除去する。得られた分散系をバインダー前駆体と直接組み合わせ、そしていずれの残渣溶媒を任意に除去または置換してもよい。

## 【0058】

典型的に、本発明の実施において使用される表面変性ナノ粒子は、望ましくは500 nm未満、より望ましくは200 nm未満、最も望ましくは100 nm未満の粒度を有する。

## 【0059】

使用される潜在カップリング剤は、望ましくは利用可能なナノ粒子表面反応性基の少なくとも30%と、より望ましくは利用可能なナノ粒子表面反応性基の少なくとも70%と、そしてさらにより望ましくは利用可能なナノ粒子表面反応性基の少なくとも90%と反応するために十分な量である。望ましくは、潜在カップリング剤の量は、利用可能なナノ粒子表面反応性基の110%を超過しない。

## 【0060】

代表的なカップリング剤は、第三級 - アルキルカルバメート有機ケイ素化合物等のような潜在アミンカップリング剤である。これらの化合物は容易に入手され、ほとんどのバインダー前駆体、特にアクリレートに対して非反応性であり、かつ容易に脱保護されてアミンを遊離する。熱的に（すなわち、加熱することにより）第三級 - アルキルのブロック（保護）基を除去することができ、または穏和な条件下で、酸のような触媒の添加によって第三級 - アルキル保護基を除去することができる。脱保護の副生物は気体であり得るため、脱保護工程は、バインダー残渣のような過剰量の材料からの変性ナノ粒子の表面の清浄化を補助することができる。代表的な潜在アミンカップリング剤としては、制限されないが、米国特許第5,322,873号（ポール（P o h l ）ら）に開示される第三級 - アルキルカルバメート有機ケイ素化合物が挙げられる。

## 【0061】

代表的な潜在アミンカップリング剤としては、例えば、第三級 - プチルN - (3 - トリ

10

20

30

40

50

メトキシシリルプロピル)カルバメート、第三級-ブチルN-(4-トリメトキシシリルブチル)カルバメート、第三級-ブチルN-(4-トリメトキシシリルフェニル)カルバメート、第三級-ブチルN-(4-トリメトキシシリルベンジル)カルバメート、第三級-ブチルN-(3-トリエトキシシリルプロピル)カルバメート等のような第三級ブチルN-(オメガ-トリアルコキシシリルアルキル)カルバメートが挙げられる。

#### 【0062】

代表的な潜在イソシアネート基含有カップリング剤としては、有機ケイ素アスパルギン酸エステル化合物が挙げられる。これらの化合物は容易に入手され、ほとんどのバインダー前駆体に非反応性であり、かつ容易に脱保護されてイソシアネートを遊離する。

#### 【0063】

ある特定の場合において、表面変性ナノ粒子とバインダー前駆体との適合性を達成するために、潜在官能性を有さない追加的なカップリング剤を使用することが必要となる。これを達成するための手順および材料は、同一出願人によって2001年1月8日に出願された「表面変性ナノメートルサイズ粒子を組み入れたエネルギー硬化性インクおよび他の組成物(Energy Curable Inks And Other Compositions Incorporating Surface Modified, Nanometer-Sized Particles)」、米国特許出願第09/756,303号(ワー(Wu)ら)に開示される。

#### 【0064】

表面変性ナノ粒子は、硬化前に、その後に加工することが可能な硬化性バインダー前駆体と密接に混合される。それが周囲条件下で表面変性ナノ粒子に対して反応性ではない限り、バインダー前駆体の選択は重要でない。バインダー前駆体の例としては、制限されないが、アクリレート、メタクリレート、アリル化合物、ビニルエーテル、ビニルエステル等のようなフリーラジカル重合性モノマーおよびオリゴマー；エポキシ樹脂；アルキド樹脂；フェノール樹脂；シアネートエステル；メラミンおよびメラミン-ホルムアルデヒド樹脂；ポリウレタン樹脂、ならびにそれらの混合物が挙げられる。望ましくは、バインダー前駆体は、アクリレートおよび/またはメタクリレートを含む。

#### 【0065】

バインダー前駆体は、硬化を促進するための触媒または他の硬化剤を含んでもよい。かかる触媒および他の硬化剤としては、バインダー前駆体の性質次第で、硬化分野で周知のもの、例えば、ペルオキシドおよびアゾ化合物のような熱フリーラジカル開始剤、フリーラジカル光開始剤、潜在酸触媒、アミン硬化剤、メルカプタン等が挙げられる。

#### 【0066】

バインダー前駆体は、熱または化学放射線(例えば、紫外線および電子ビーム放射線)のようなエネルギーの適用によって、あるいは触媒または硬化剤の添加を通して硬化することができる。望ましくは、フリーラジカル重合性バインダー前駆体の場合、光開始剤はバインダー前駆体中に存在し、混合物は、望ましくは窒素のような不活性雰囲気において、ランプからの紫外線化学放射線により照射される。バインダー前駆体を硬化するために化学放射線を使用することにより、保護基の選択における高度な適応性が可能となる。

#### 【0067】

使用される場合、硬化のために使用される化学放射線エネルギー量は、多くの要因、例えば、関係する反応物の量および種類、エネルギー源、ウェブ速度、エネルギー源からの距離および硬化される材料の厚さ次第である。一般的な指針として、化学放射線は、平方センチメートルにつき0.1から10ジュールの総エネルギー暴露を典型的に含み、そして電子ビーム放射線は、1メガラド未満から100メガラド以上の範囲、望ましくは1メガラドから10メガラドの総エネルギー暴露を典型的に含む。暴露時間は1秒未満から10分以上であってよい。

#### 【0068】

市販品として入手可能な、本発明に適切なフリーラジカル発生光開始剤としては、制限されないが、ニューヨーク州、アルドセイ(Ardsey, NY)のチバ-ガイギー・コ

10

20

30

40

50

—ポレイション（Ciba-Geigy Corp.）から、商品名イルガキュア（IR GACURE）およびダロカーレ（DAROCUR）で販売されるもののようなベンゾフェノン、ベンゾインエーテルおよびアシルホスフィン光開始剤が挙げられる。使用される光開始剤の量は、バインダー前駆体の総重量に基づき、典型的に、0.1重量%と15重量%との間で、望ましくは0.5重量%と7重量%との間で変更される。硬化速度を改善するために、助開始剤およびアミン協力剤が含まれてもよい。例としては、イソプロピルチオキサントン、エチル4-（ジメチルアミノ）ベンゾエート、2-エチルヘキシリジメチルアミノベンゾエートおよびジメチルアミノエチルメタクリレートが挙げられる。

## 【0069】

バインダー前駆体／表面変性粒子混合物は、追加的な溶媒、触媒、硬化剤、艶消し剤、酸化防止剤、UV安定化剤、光沢剤、顔料等を含有してもよい。溶媒が使用される場合、選択された被覆方法および所望のフィルム厚を促進するために十分な量で存在してよい。従って、溶媒は95重量%まで、またはさらに高い濃度で存在してもよい。あるいは多くの場合、溶媒の存在しない配合物を使用することが有利となり得る。

## 【0070】

表面変性ナノ粒子とバインダー前駆体との体積比は、1：99から70：30まで、望ましくは5：95から55：45まで、そしてより望ましくは10：90から40：60までの範囲であってよい。

## 【0071】

バインダー前駆体樹脂が硬化されてナノ複合材材料を形成した後、表面変性ナノ粒子の脱保護を実行する。ナノ複合材の表面上だけで、またはバルク（例えば、加熱により）を通して、脱保護を行うことができる。例えば、酸触媒との接触によって、または熱の適用によって表面上で実行される場合、このプロセスを、例えば、レーザーで書き込むことによる像様の様式で実行して、フッ素化有機基の像様結合が可能となる。

## 【0072】

脱保護されたナノ複合材ハードコートを反応性フルオロケミカルによって表面処理することにより、耐汚染性がハードコートに付与される。反応性フルオロケミカルの選択は、必然的に、潜在カップリング剤の性質次第である。望ましくは、反応性フルオロケミカルは、100未満の温度、望ましくは50未満の温度、より望ましくは周囲温度で共有結合を形成するように、第一級および／または第二級アミンに対して反応性である。永久的な共有結合の形成は、得られるコーティングの耐久性の保証を補助する。反応性フルオロケミカルによるナノ複合材ハードコートの表面処理は、反応性フルオロケミカルによりナノ複合材ハードコートの表面を浸漬または他の方法で被覆し、そして任意に加熱することによって、一般的に達成することができる。過剰量の反応性フルオロケミカルおよび反応副生物をすすぎ除去し、本発明の耐汚染性ナノ複合材ハードコートを得る。

## 【0073】

代表的な反応性フルオロケミカルとしては、ペルフルオロポリエーテルモノ-またはジ-エステルが挙げられる。望ましくは、ペルフルオロポリエーテルエステルは式 $R O_2 C C F_2 O (C F_2 O)_a (C_2 F_4 O)_b C F_2 CO_2 R$ （式中、Rは、1から8の炭素原子を有するアルキル基を表し、aおよびbは4より大きい整数を表す）を有する。この種類の材料は、ニュージャージー州、モリスタウン（Morristown, NJ）のオーシモント USA（Ausimont USA）からフォムブリン（FOMBLIN）の商品名（例えば、フォムブリンZ-ディール（FOMBLIN Z-DEAL））で入手可能である。追加的な望ましいペルフルオロポリエーテルエステルは、米国特許第5,488,142号（フォール（Fall）ら）に記載されており、式 $CH_3O_2CCF(CF_2)O(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)CO_2CH_3$ （式中、nは4より大きく、望ましくは約10である）で表されるペルフルオロポリエーテルエステルであり、これは、デラウェア州、ウィルミントン（Wilmington, DE）のE.I.デュポン・ド・ヌムール・カンパニー（E.I.duPont de Nemours Co.）から商品名クリトックス（KRYTOX）で市販品として入手可能である。ペルフルオロポリエ

10

20

30

40

50

ーテルエステルと、表面変性ナノ粒子上の脱保護された潜在アミンとの反応により、ペルフルオロポリ(アルキレンオキシ)セグメントを有する共有結合したフッ素化有機基が得られる。

#### 【0074】

追加的な代表的な反応性フルオロケミカルとしては、C<sub>4</sub>～C<sub>18</sub>ペルフルオロアルキル基を有するものが挙げられる。かかる材料の非限定的な例としては、フッ化ペルフルオロブタンスルホニル、ヨウ化ペルフルオロブチル、ヨウ化ペルフルオロドデシル、臭化ペルフルオロヘキシル、フッ化ペルフルオロオクタンスルホニルが挙げられ、これらは全て、ウィスコンシン州、ミルウォーキー(Milwaukee, WI)のシグマ-アルドリッチケミカルカンパニー(Sigma-Aldrich Chemical Co.)から市販品として入手可能である。10

#### 【0075】

本発明の耐汚染性ナノ複合材ハードコートは、実質的にいずれの基材(例えば、第1の、または第2の)において、それが剛性であっても可撓性であっても利用可能であるが、容易に引っ搔き傷が生じる基材上で使用される場合に最大の利益が得られる。かかる基材の非限定的な例としては、ガラス(電子ディスプレイを含む)、石英、透明性または半透明性セラミック木材、金属、塗装表面を含む塗装金属、ならびにアクリルポリマー(例えば、ポリメチルメタクリレート)、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンコポリマーおよびアクリロニトリル-スチレンコポリマーのようなスチレンコポリマー、セルロースエステル(例えば、酢酸セルロース、二酢酸セルロース、三酢酸セルロースおよび酢酸セルロース-ブチレートコポリマー)、ポリ塩化ビニル、ポリオレフィン(例えば、ポリエチレンおよびポリプロピレン)、ポリアミド、ポリイミド、フェノール樹脂、エボキシ樹脂、ポリフェニレンオキシドおよびポリエステル(例えば、ポリエチレンテレフタレート)のような熱硬化性および熱可塑性材料が挙げられる。熱可塑性材料は充填材および他のアジュバントを含有してもよく、かつ用途次第で不透明であっても透明であってもよい。20

#### 【0076】

いくつかの用途に関して、本発明の耐汚染性ナノ複合材ハードコートが反射防止性であることが望ましい。かかる実施形態において、脱保護されたナノ複合材ハードコートのフッ素化「層」の表面に共有結合されたフッ素化材料の層は、望ましくは少なくとも1/4波長厚(すなわち、少なくとも100ナノメートルの厚さ)の厚さを有する。30

#### 【0077】

具体的な適用によって記述される通り、本発明の実施において有用な基材は、実質的にいずれの厚さであってもよい。典型的に、可撓性の熱可塑性フィルム基材に関しては、それは典型的に0.1mmから1mmの範囲である。基材は、その間に接着剤層が存在しても存在しなくてもよい、一緒に接着された2以上の異なる材料のラミネートであり得る。

#### 【0078】

1以上の第1の基材を利用する本発明の実施形態においては、積み重ね物品の場合または第2の基材に結合された可撓性の第1の基材の場合と同様に、基材は個々に同一であっても異なっていてもよい。40

#### 【0079】

いくつかの例において、剛性の基材は、可撓性の基材と比較して、本発明に従って調製される耐汚染性ナノ複合材ハードコートの性質を増強することが見出された。従って、必要に応じて、可撓性または剛性の基材のいずれかが選択されてよい。

#### 【0080】

任意に押出フィルムの一軸または二軸配向を伴って、押出のような従来のフィルム製造技術を使用して、熱可塑性ポリマー基材をフィルムへと形成することができる。所望であれば、例えば、空気または窒素コロナのようなコロナ処理、プラズマフレームまたは化学放射線を使用して、第1の基材とナノ複合材ハードコートとの間の接着性を向上させるために第1の基材を任意に処理することができる。所望であれば、中間層接着性を増加させ50

るために、第1の基材とナノ複合材ハードコートとの間に任意の結合層を適用することもできる。

#### 【0081】

所望であれば、改善された粘性を付与し、そして第1の基材上へのセラマー(ceram e r)組成物の被覆を補助するために、適用される前に有機溶媒を、得られるセラマー組成物に添加することができる。被覆後、セラマー組成物を乾燥させ、いずれの添加溶媒も除去することができる。

#### 【0082】

第1の基材は、任意に剥離ライナーと密接している(すなわち、支持されている)接着剤バッキングを有してもよい。典型的な有用な接着剤としては、感圧接着剤、ホットメルト接着剤および熱硬化性接着剤が挙げられる。代表的な剥離ライナーとしては、シリコン処理された紙およびポリマーフィルムが挙げられる。10

#### 【0083】

接着剤が存在する場合、基礎をなすディスプレー装置の表示を過度に妨げないように、それは望ましくは透明性であるか、または十分に半透明性である。接着剤を天然製品(例えば、ゴムをベースとする接着剤)から誘導することができ、またはホモポリマー、ランダムコポリマー、グラフトコポリマーまたはブロックコポリマーのような合成材料であってもよい。接着剤は、架橋されることも未架橋であることも可能であり、粘性であること非粘性であることも可能である。望ましくは、接着剤は感圧特性を有する。感圧接着剤(P S A)に関する公認の量的記述は、ダールクイスト(Dahliquist)基準によって与えられる。これは、(10ラジアン/秒で、室温、20から22で測定された場合) $3 \times 10^5$ パスカル未満の貯蔵モジュール(G')を有する材料は感圧接着剤特性を有し、この値を超過するG'を有する材料はこの特性を有さないことを示す。代表的な適切な接着剤としては、米国特許第5,389,438号(ミラー(Miller)ら)；第5,851,664号(ベネット(Bennett)ら)；第6,004,670号(コベ(Kobe)ら)；および第6,099,682号(クランペ(Krampe)ら)に記載されるものが挙げられる。20

#### 【0084】

望ましくは、接着剤は、熱可塑性ブロックコポリマーエラストマー(セグメント分割されたAおよびBブロックまたはセグメントのコポリマーであり、熱可塑性およびエラストマー性を示す)を含む。有用な熱可塑性ブロックコポリマーエラストマーとしては、放射状、直鎖状A-Bジブロックおよび直鎖状A-B-Aトリブロック構造を有するマルチブロックコポリマー、ならびにかかるコポリマーのブレンドが挙げられる。適切な市販品として入手可能な熱可塑性ブロックコポリマーエラストマーとしては、ソルブレン(SOLPRENE)系統群の材料(フィリップスペトロリウムカンパニー(Philip s Petroleum Co.))、フィナブレン(FINAPRENE)系統群の材料(フィナ(FINA))、ツフブレン(TUFPRENE)およびアサブレン(ASAPRENE)系統群の材料(アサヒ)、ステレオン(STEREON)系統群の材料(フィレストンシンティックラバー&ラテックスカンパニー(Firestone Synthetic Rubber & Latex Co.))、ヨーロブレンゾル(EUROPRENE SOL)T系統群の材料(エニケム(Enichem))、ベクター(VECTOR)系統群の材料(デキスコポリマーズ(Dexco Polymers))、ならびにカリフレックス(CARIFLEX)TR系統群の材料(シェルケミカルカンパニー(Shell Chemical Co.))が挙げられる。他の適切な接着剤材料としては、高度に架橋されたアクリル接着剤、米国特許第5,670,598号(レイア(Leir)ら)に記載のもののようなシリコーンポリウレアエラストマー、セプトン(SEPTON)系統群の材料(クラレーカンパニー・リミテッド(Kurarray Co. Ltd.))、ならびにクラトン(KRATON)D-1101、D-1102、D-1107、D-1111、D1112、D-1113、D-1114PX、D-1116、D-1117、D-1118、D-1119、D-1122X、D-140  
50

124、D-1125PX、D-1160、D-1165、D-1161、D-1184、D-1193、D-1300、D-1320X、D-4141、D-4158、D-4433、RP-6485、RP-6409、RP-6614、RP-6906、RP-6912、G-1650、G-1651、G-1652、G-1654、G-1657、G-1701、G-1702、G-1726、G-1730、G-1750、G-1765、G-1780、FG-1901、FG1921、FG-1924およびTKG-101のようなクラトン(KRATON)系統群の材料(シェルケミカルカンパニー(Shell Chemical Co.))が挙げられる。接着剤材料の混合物を使用することもできる。

## 【0085】

10

接着剤(または接着剤を汚染混入から保護し、接着剤に乗せられたライナー)をマイクロテクスチャー化することができる。典型的に、単一シートの接着剤層またはシートの積み重ねの最低層をライナーでカバーする。接着剤が粘性の接着剤である場合、ライナーは望ましくは低い表面エネルギーを有する。接着剤が低粘性または非粘性である場合、普通の紙または他の高い表面エネルギー材料で製造されたライナーを使用してもよい。

## 【0086】

様々な異なる方法によって基材を製造することができる。例えば、熱可塑性材料をフィルムとして押出し、次いで所望の寸法に切断することができる。所望の形状および寸法を形成するために成型することができる。また、溶媒キャストし、その後、加熱および伸長してフィルムを形成することもできる。

20

## 【0087】

耐汚染性ナノ複合材ハードコートの基礎をなしている第1の基材は、典型的に耐汚染性ナノ複合材ハードコートと接触している下塗り表面を含んでもよい。アクリル層のような化学的な下塗り層の適用から、または化学的エッティング、電子ビーム照射、コロナ処理、プラズマエッティング、または接着性促進層の共押出から、下塗り表面を得ることができる。

## 【0088】

30

様々な方法で、第1の基材上で耐汚染性ナノ複合材ハードコートを形成させてよい。典型的に、表面変性ナノ粒子およびいずれかの追加成分(例えば、溶媒、触媒、硬化剤等)を含有するバインダー前駆体の混合物を、硬化前に第1の基材上へ被覆してよい。適切な被覆方法としては、例えば、スピンドルコーティング、ナイフコーティング、ワイヤーコーティング、フロードコーティング、パッディング、スプレー、汲尽し(exhaustion)、浸漬、ロールコーティング、フォーム技術等が挙げられる。

## 【0089】

40

適用される硬化性コーティング組成物の被覆厚は、特定の第1の基材および適用次第である。組成物を硬化する時に、保護層が1nmから50ミクロン(50マイクロメートル)またはより厚くまで、望ましくは0.5ミクロン(0.5マイクロメートル)から10ミクロン(10マイクロメートル)、そしてより望ましくは3ミクロン(3マイクロメートル)から6ミクロン(6マイクロメートル)の範囲の最終厚さを有するように、フィルムの厚さは十分でなければならない。より厚い保護層は時間が経つにつれ、クレーズ発生および他の欠陥へと導く可能性があるが、より薄い層では、しばしば耐引っ掻き性であるために十分な表面材料を提供しない。

## 【0090】

透明性または半透明性の基材上のコーティングとして存在する場合、耐汚染性ナノ複合材ハードコートの成分は、望ましくは、硬化されたハードコートが基材のものに近い屈折率を有するように選択される。これは、モアレパターンまたは他の可視の干渉フリンジの可能性の減少を補助することができる。

## 【0091】

50

また、耐汚染性ナノ複合材ハードコートが、表面処理剤、界面活性剤、静電防止剤(例えば、導電性ポリマー)、均染剤、開始剤(例えば、光開始剤)、光増感剤、UV吸収剤

、安定化剤、酸化防止剤、充填材、潤滑油、顔料、染料、可塑剤、懸濁剤等のような他の任意のアジュバントを含有してもよいことを当業者は認識するだろう。

#### 【0092】

耐汚染性保護コーティングが適用されて、本明細書に記載の通り使用することができる代表的な基材としては、制限されないが、レンズ（眼鏡レンズ、カメラレンズ、双眼鏡レンズ、望遠鏡レンズ、フレネルレンズ等を含む）、鏡、ウォッチクリスタル、ホログラム、窓、コンピュータープライバシーフィルター、コンパクトディスク、DVDディスク等のような光学素子；タッチスクリーンディスプレー（例えば、コンピュータタッチスクリーンおよびパーソナルデータアシスタントのもの）、テレビ、電子ペーパーのような可撓性の電子ディスプレイ、コンピューターモニター、携帯電話、グローバルポジショニングシステム、計算機等を含む電子ディスプレー装置を有する物品；バックライトおよび交通標識を含む野外標識を含むグラフィック物品；自動車、スカルプチャー、膜スイッチ、宝石等が挙げられる。

10

#### 【実施例】

#### 【0093】

実施例においては、以下の用語および材料を使用する。

#### 【0094】

「wt.%」は、重量パーセントを意味する。

#### 【0095】

「NM」は、表中に示される場合、測定していないことを意味する。

20

#### 【0096】

3M 906 アブレーション レジスタント コーティング トランスペレント - 50% ソリップス（3M 906 ABRASION RESISTANT COATING TRANSPARENT - 50% SOLIDS）は、コロイド状シリカの光硬化性分散系 - アクリレートモノマー中のアクリルオキシプロピルトリメトキシシランポリマーの商品名である。この分散系は2-プロパノールにおいて約50wt.%であり、ミネソタ州、セントポール（Saint Paul, MN）の3Mカンパニー（3M Company）から市販品として入手可能である。

#### 【0097】

実施例において使用されるアクリルシートは、3.2mm厚のオプティックス（OPTIX）であり、オハイオ州、コロンバス（Columbus, OH）のプラスコライト、インコーポレイテッド（Plaskolite, Inc.）から市販品として入手可能である。

30

#### 【0098】

ジブチルスズジラウレートは、ウィスコンシン州、ミルウォーキー（Milwaukee, WI）のアルドリッヂ ケミカル カンパニー（Aldrich Chemical Co.）から入手可能である。

#### 【0099】

ダウアノール（DOWANOL）PMは、1-メトキシ-2-プロパノール（CAS番号111-77-3）の商品名であり、ミシガン州、ミッドランド（Midland, MI）のダウ ケミカル カンパニー（Dow Chemical Co.）から入手可能である。

40

#### 【0100】

エベクリル（EBECRYL）220は、1000g/molオリゴマー分子量を有する、アクリル化ポリオール希釈剤を含有する5官能性芳香族ウレタンアクリレートの商品名であり、ジョージア州、スマルナ（Smyrna, GA）のUCB ラドキュア（UCB Radcure）から市販品として入手可能である。

#### 【0101】

フォムプリン（FOMBELIN）Z-ALは、ペルフルオロポリエーテルジエステルCH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>CCF<sub>2</sub>O(CF<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O)<sub>p</sub>CF<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>（式中、<m>および<p>

50

>は約9から11であり、<>は平均値を指す)の商品名であり、ニュージャージー州、モリスタウン(Morristown, NJ)のオーシモント USA, インコーポレイテッド(Ausimont USA, Inc.)から入手可能である。

#### 【0102】

「HFE-7100」は、HFE-7100 3M ノベック エンジニアド フルイド(HFE-7100 3M NOVEC ENGINEERED FLUID)を指し、これはメチルノナフルオロイソブチルエーテル50~70wt.%とメチルノナフルオロブチルエーテル30~50wt.%との混合物であり、ミネソタ州、セントポール(St. Paul, MN)の3Mカンパニー(3M Company)から入手可能である。

10

#### 【0103】

イルガキュア(IGACURE)184は、光開始剤、1-ヒドロキシシクロヘキシリフェニルケトンの商品名であり、ニューヨーク州、タリータウン(Tarrytown, NY)のチバスペシャルティー ケミカルズ(Ciba Specialty Chemicals)から市販品として入手可能である。

#### 【0104】

キムワイプ(KIMWIPPE)は、けば立たない(lintless)紙ワイパーの商品名であり、ジョージア州、ロスウェル(Roswell, GA)のキンバリー-クラーク コーポレイション(Kimberly-Clark Corp.)から入手可能である。

20

#### 【0105】

ナルコ(NALCO)2327は、20nmの平均粒度、150m<sup>2</sup>/gの表面積および9.3のpHを有する40wt.%シリカ含有率アンモニア安定化シリカゾルの商品名であり、イリノイ州、ナペerville(Naperville, IL)のオンデオナルコカンパニー(ONDEO Nalco Co.)から市販品として入手可能である。

#### 【0106】

サートマー(SARTOMER)295は、ペンタエリスリトールテトラアクリレートの商品名であり、サートマー(SARTOMER)444は、ペンタエリスリトールトリアクリレートの商品名であり、そしてサートマー(SARTOMER)CD 1010は、混合トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート塩カチオン性光開始剤の商品名であり、それぞれペンシルバニア州、エクストン(Exton, PA)のサートマー カンパニー(Sartomer Co.)から市販品として入手可能である。

30

#### 【0107】

「シャーピー(SHARPIE)」は、No. 30001 ブラック シャーピー ファイン ポイント パーマネント マーカー(No. 30001 Black SHARPIE FINE POINT PERMANENT MARKER)を指し、これは黒色永久マーカーの商品名であり、イリノイ州、ベルウッド(Bellwood, IL)のサンフォード コーポレイション(Sanford Corporation)から入手可能である。

#### 【0108】

UVプロセッサー A(UV Processor A)は、モデル # MC-6 RQN UV プロセッサーであり、メリーランド州、ロックビル(Rockville, MD)のフュージョン UV システムズ、コーポレイション(Fusion UV Systems, Corp.)から得られ、これに「H」型バルブを装備した。

40

#### 【0109】

UVプロセッサー B(UV Processor B)は、EPIQ 6000イラジエーターを備えたモデルVPS-6(100%出力で実行)電源であり、メリーランド州、ロックビル(Rockville, MD)のフュージョン UV システムズ、コーポレイション(Fusion UV Systems, Corp.)から入手可能であり、これに「H」型バルブを装備した。

50

**【0110】**

巻線ロッドは、ニューヨーク州、ウェブスター（W e b s t e r , N Y ）のR D スペシャルティーズ（R D S p e c i a l t i e s ）から得た。

**【0111】**

実施例において、以下の試験方法を使用した。

**【0112】****永久マークーペン負荷試験**

永久マークーペン負荷試験は、2部からなる。

**【0113】****インクビーディング試験**

シャーピー（S H A R P I E ）黒色永久インクの適用と、それに続く、手の圧力を使用するキムワイプ（K I M W I P E ）紙ワイパーによる乾燥拭き取りとの繰り返しサイクルを使用して実行されるインク除去試験により、コーティングの耐汚染性を評価した。試験手順に従って、シャーピー（S H A R P I E ）黒色永久マーカーを使用して、試験される試料の約2.5 cm × 2.5 cm領域で線を書く。視覚による検査により結果を決定する。Pは、インクが分離した小滴として玉状になることを意味し、P Bは、インクが玉状になって線または分離していない小滴を形成することを意味し、Fは、試験試料の表面においてインクビーディングが起こらないことを意味する。

**【0114】****インク除去性試験**

乾燥キムワイプ（K I M W I P E ）紙ワイパーおよび軽い手の圧力を使用して、インクを拭き取る。視覚による検査により結果を決定する。Pは、インクが容易に「除去される」ことを意味し、Fは、インク残渣が、拭き取られた表面に残ることを意味し、P Bは、表面からのインク除去が、追加圧力の使用によってのみ達成され得ることを意味する。失敗が観察されるまで試験を繰り返す。サイクル数に応じるインク除去の容易さを記録した。

**【0115】****乾燥摩擦耐久性試験**

乾燥摩擦試験は、M I L スペック C - 4 8 4 9 7 A (M I L S p e c C - 4 8 4 9 7 A )に基づく。これは、サイクル数に関して、表面に対して垂直な1.0 kg力の適用を含む。1サイクル=2「乾燥摩擦」である。磨耗された領域は幅1 cm × 長さ7 cmである。サマーズ オプティカル、E M S コントラクトパッケージング（S u m m e r s O p t i c a l , E M S C o n t r a c t P a c k a g i n g ）（ペンシルバニア州、フォート ワシントン（F o r t W a s h i n g t o n , P A ））から入手可能なグレード90（G r a d e 9 0 ）チーズクロス（カタログ番号12905）の12層を使用して、表面を磨耗した。磨耗試験後、視覚による検査により結果を得た。Pは、摩擦された表面の反射率の、視覚でわかる悪化がないことを意味し、Fは、摩擦された表面の悪化が明らかであることを意味する。

**【0116】**

乾燥摩擦耐久性試験の後、次いで、磨耗領域を典型的に、インクビーディングおよびインク除去性試験により検証する。

**【0117】****化学的暴露試験**

コカコーラ（C O C A - C O L A ）ソーダ水、コーヒー、トマトソース、アセトン、イソプロピルアルコール、ガラスクリーナー、永久インクおよび希釈アンモニアの小滴（直径15 mm ~ 20 mm）を、試験される材料の表面上に置く。室温で24時間、表面上に小滴を残したままにする。次いで、手で、キムワイプ（K I M W I P E ）紙ワイパーを使用して、各小滴を乾燥拭き取りし、変質の兆候に関して各領域を視覚的に検査する。

**【0118】****中間複合材の調製**

10

20

30

40

50

(第三級ブチルカルバマトプロピル)トリエトキシシランの調製

乾燥窒素雰囲気下で、純粋な第三級ブタノール(19.47g、0.263mol)をイソシアナトプロピルトリエトキシシラン(50g、0.202mol)に添加した。触媒としてジブチルスジラウレート(0.4g)を、攪拌された室温混合物に添加した。混合物を48時間、55まで加熱した。過剰量の第三級ブタノールを真空下55で除去し、本質的に定量的な収量で、無色液体として、純粋な(第三級ブチルカルバマトプロピル)トリエトキシシランを提供した。

【0119】

(第三級ブチルカルバマトプロピル)トリエトキシシラン変性コロイド状シリカゾル(ゾルA)の調製

ナルコ(NALCO)2327(54.92g)コロイド状シリカを、ダウアノール(DOWANOL)PMエーテル(プロピレングリコールメチルエーテル、ミシガン州、ミッドランド(Midland, MI)のダウケミカルカンパニー(Dow Chemical Co.)から市販品として入手可能)で希釈し、25wt.%シリカ濃度を達成し、次いで加熱した。混合物の温度が65に達した時、(第三級ブチルカルバマトプロピル)トリエトキシシラン(2.82g、0.009mol)を滴下して添加した。蒸留により、混合物から水を除去した。蒸留の間、ダウアノール(DOWANOL)PMエーテルを定期的に補充し、約25wt.%のシリカ含有率を保持した。蒸気温度が117に達した時、蒸留を停止し、23wt.%シリカ含有率を有する透明ゾル(ゾルA)を提供した。

【0120】

メタクリルオキシシラン表面変性シリカゾル(ゾルB)の調製

ナルコ(NALCO)2327(371.92g)を、250.9gのダウアノール(DOWANOL)PMで希釈した。加熱しながら、混合物を攪拌した。3-(メタクリルオキシプロピル)トリメトキシシラン(18.70g)を、23.63gのダウアノール(DOWANOL)PMで希釈し、そして液体が74.5に達した時に混合物へと添加した。追加の112.98gのダウアノール(DOWANOL)PMを直ちに添加し、そしてこの工程を通して、さらなる追加量(総量733.2gの追加のアルコール)を添加した。液体が~120に達した時に蒸留を停止し、28.0wt.%シリカ含有率を有する透明ゾル(ゾルB)が得られた。

【0121】

(第三級ブチルカルバマトプロピル)トリエトキシシラン変性コロイド状シリカゾル(ゾルC)の調製

ナルコ(NALCO)2327(70.00g)を、ダウアノール(DOWANOL)PMエーテルで希釈し、25wt.%シリカ濃度を達成し、次いで加熱した。混合物の温度が65に達した時、(第三級ブチルカルバマトプロピル)トリエトキシシラン(5.58g、0.017mol)を滴下して添加した。蒸留により、混合物から水を除去した。蒸留の間、ダウアノール(DOWANOL)PMエーテルを定期的に補充し、約25wt.%のシリカ含有率を保持した。蒸気温度が117に達した時、蒸留を停止し、22.5wt.%シリカ含有率を有する透明ゾル(ゾルC)を提供した。

【0122】

アクリルシート上ナノ複合材ハードコートH1の調製

ペンタエリスリトールトリアクリレートとエベクrylic(EBECRYL)220との重量比1:1の混合物をゾルAに添加し、約30wt.%総シリカ(シリカとアクリレートとの組み合わせ)を有するコーティング溶液を提供した。

【0123】

溶液の総固体重量を基準として、2wt.%の濃度で、イルガキュア(IRGACURE)184光開始剤をコーティング溶液に添加した。次いで、1ミクロン(1マイクロメートル)ガラス纖維シリングフィルターを通して、アクリルシート上にコーティング溶液をフローコーティングし、過剰量のコーティング溶液を4分間、回収トレー中にドリップ

10

20

30

40

50

させた。次いで、被覆シートを12分間、200 ft / 分(61 m / 分)空気流の換気フードに置き、蒸発によりダウアノール(DOWANOL)PMエーテルを除去した。

#### 【0124】

次いで、UVプロセッサーAを使用して、窒素下で、20 ft / 分(6.1 m / 分)の転移速度で、被覆アクリルシートを硬化し、アクリルシート上にコーティングとしてナノ複合材ハードコートH1を形成した。

#### 【0125】

アクリルシート上ナノ複合材ハードコートH2の調製

ゾルA(42.4 g)に、順番に、5.0 gのサートマー(SARTOMER)444、5.0 gのエベクリル(EBECRYL)220、5.0 gのメトキシ-2-プロパノール、0.40 gのイルガキュア(IRGACURE)184、および2.0 gのサートマー(SARTOMER)CD1010開始剤を添加した(理論的なシリカ含有率は50 wt.%であった)。次いで、1ミクロン(1マイクロメートル)ガラス纖維シリジフィルターを通して、アクリルシート上に混合物をフローコーティングし、過剰量のコーティング溶液を4分間、回収トレー中にドリップさせた。次いで、被覆シートを12分間、200 ft / 分(61 m / 分)空気流の換気フードに置き、蒸発によりダウアノール(DOWANOL)PMを除去した。ナノ複合材コーティングの硬化を窒素の存在下で、20 ft / 分(6.1 m / 分)の転移速度で、UVプロセッサーAを通して行い、アクリルシート上に被覆されたナノ複合材ハードコートH2を得た。

#### 【0126】

アクリルシート上ナノ複合材ハードコートH3の調製

8.5 gのゾルAと28.0 gのゾルBとの混合物に、5.0 gのサートマー(SARTOMER)444および5.0 gのエベクリル(EBECRYL)220を添加した。この混合物に、19.25 gのメトキシ-2-プロパノールおよび0.40 gのイルガキュア(IRGACURE)184ラジカル開始剤を添加した(理論的なシリカ含有率は50 wt.%であった)。次いで、1ミクロン(1マイクロメートル)ガラス纖維シリジフィルターを通して、アクリルシート上に混合物をフローコーティングし、過剰量のコーティング溶液を4分間、回収トレー中にドリップさせた。次いで、被覆シートを12分間、200 ft / 分(61 m / 分)空気流の換気フードに置き、蒸発によりダウアノール(DOWANOL)PMを除去した。ナノ複合材コーティングの硬化を窒素の存在下で、20 ft / 分(6.1 m / 分)の転移速度で、UVプロセッサーAを通して行い、アクリルシート上に被覆されたナノ複合材ハードコートH3を得た。

#### 【0127】

アクリルシート上ナノ複合材ハードコートH4の調製

25.5 gのゾルAと14.3 gのゾルBとの混合物に、5.0 gのサートマー(SARTOMER)444および5.0 gのエベクリル(EBECRYL)220を添加した。この混合物に、19.25 gのメトキシ-2-プロパノールおよび0.40 gのイルガキュア(IRGACURE)184光開始剤を添加した(理論的なシリカ含有率は50 wt.%であった)。次いで、1ミクロン(1マイクロメートル)ガラス纖維シリジフィルターを通して、アクリルシート上に混合物をフローコーティングし、過剰量のコーティング溶液を4分間、回収トレー中にドリップさせた。次いで、被覆シートを12分間、200 ft / 分空気流の換気フードに置き、蒸発によりダウアノール(DOWANOL)PMを除去した。ナノ複合材コーティングの硬化を窒素の存在下で、20 ft / 分(6.1 m / 分)の転移速度で、UVプロセッサーAを通して行い、アクリルシート上に被覆されたナノ複合材ハードコートH4を得た。

#### 【0128】

ポリエステルフィルム上ナノ複合材ハードコートH5の調製

30.0 gのゾルCに、3.38 gのサートマー(SARTOMER)295、3.38 gのエベクリル(EBECRYL)220および0.07 gのイルガキュア(IRGACURE)184ラジカル開始剤を添加した(理論的なシリカ含有率は50 wt.%であ

10

20

30

40

50

った)。巻線ロッド(#9、公称湿潤フィルム厚=20.3ミクロン(20.3マイクロメートル))を使用して、0.127mm厚のポリ塩化ビニリデン下塗りポリエチレンテレフタレートフィルムに混合物を被覆した。次いで、被覆フィルムを12分間、22.9m/min空気流の換気フードに置き、蒸発によりダウアノール(DOWANOL)PMを除去した。ナノ複合材コーティングの硬化を窒素の存在下で、12.2m/minの転移速度で、UVプロセッサーBを通して行い、ポリマーフィルムの第1の基材上に被覆されたナノ複合材ハードコートH5を得た。

## 【0129】

## 三酢酸セルロースフィルム上ナノ複合材ハードコートH6の調製

30.0gのゾルCに、3.38gのサートマー(SARTOMER)295、3.38gのエベクリル(EBECRYL)220および0.07gのイルガキュア(IRGACURE)184ラジカル開始剤を添加した(理論的なシリカ含有率は50wt.%であった)。巻線ロッド(#9、公称湿潤フィルム厚=20.3ミクロン(20.3マイクロメートル))を使用して、0.076mm厚の下塗りされていない三酢酸セルロース(TAC)フィルムの第1の基材上に混合物を被覆した。次いで、被覆フィルムを12分間、22.9m/min空気流の換気フードに置き、蒸発によりダウアノール(DOWANOL)PMを除去した。ナノ複合材コーティングの硬化を窒素の存在下で、30.5m/minの転移速度で、UVプロセッサーBを通して行い、ポリマーフィルムの第1の基材上に被覆されたナノ複合材ハードコートH6を得た。

## 【0130】

## 実施例1

この実施例は、脱保護されたナノ複合材ハードコート層を有するアクリルシートの調製を記載する。

## 【0131】

上記の通り調製された、ナノ複合材ハードコートH1被覆アクリルシートを1.5時間、メタンスルホン酸の10wt.%水溶液に浸漬させ、蒸留水ですすぎ、そして直ちに、1分間、8wt.%水性水酸化カリウムで処理した。被覆シートを蒸留水で完全にすすぎ、空气中で乾燥させ、アクリルシート上コーティングとして、脱保護されたナノ複合材ハードコートを得た。

## 【0132】

## 実施例2

この実施例は、脱保護されたナノ複合材ハードコート層を有するアクリルシートの調製を記載する。

## 【0133】

ナノ複合材ハードコートを3時間、メタンスルホン酸の10wt.%水溶液に浸漬させたことを除き、実施例1の手順を繰り返した。

## 【0134】

## 実施例3

この実施例は、脱保護されたナノ複合材ハードコート層を有するアクリルシートの調製を記載する。

## 【0135】

ナノ複合材ハードコートを、浸漬の代わりに、メタンスルホン酸の50wt.%ジエチルエーテル溶液でフローコーティングし、直ちにすすぎだこを除き、実施例1の手順を繰り返した。

## 【0136】

## 実施例4~6

これらの実施例は、耐汚染性ナノ複合材ハードコート層を有するアクリルシートの調製を記載する。

## 【0137】

巻線ロッド(#14、公称湿潤フィルム厚=32ミクロン(32マイクロメートル))

10

20

30

40

50

を使用して、H F E 7 1 0 0 中 0 . 1 w t . % 溶液として、フォムプリン Z - ディール ( F O M B L I N Z - D E A L ) を実施例 1 ~ 3 の脱保護された被覆アクリルシートに個々に適用した。次いで、得られた、処理された試料を 60 度で 12 時間、オーブン中に置いた。それぞれ実施例 1、2 および 3 から調製された耐汚染性ナノ複合材ハードコートで被覆された 3 つのアクリルシート ( 実施例 4、5 および 6 ) が得られた。これらの実施例における物理的試験の結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 3 8 】

## 【表 1 】

10

表 1 アクリルシート上耐汚染性ナノ複合材ハードコートの性能

実施例	永久マーカーペン負荷試験	乾燥摩擦耐久性試験
4	インクビーディング: 15サイクル後、P インク除去: 15サイクル後、P	25サイクル後、F
5	インクビーディング: 9サイクル後、F インク除去: 9サイクル後、F	25サイクル後、P 50サイクル後、F
6	インクビーディング: 15サイクル後、P インク除去: 15サイクル後、P	25サイクル後、P 50サイクル後、F

20

## 【 0 1 3 9 】

実施例 6 の耐汚染性ハードコート ( すなわち、フッ素化 ) 表面に、化学的暴露試験を受けさせた。未処理のアクリルシートも対照として試験した。実施例 6 は試験後、視覚的に変化がないままであったが、アセトン、コーヒーおよびインクに暴露された未処理のアクリルシートは変質の視覚的兆候 ( すなわち、曇りおよび / または染色 ) を示した。

## 【 0 1 4 0 】

## 実施例 7

この実施例は、脱保護されたナノ複合材ハードコート層を有するアクリルシートの調製を記載する。

## 【 0 1 4 1 】

30

上記の通り調製された、ナノ複合材ハードコート H 2 で被覆されたアクリルシートを、実施例 3 の手順に従って脱保護した。

## 【 0 1 4 2 】

## 実施例 8

この実施例は、耐汚染性ナノ複合材ハードコート層を有するアクリルシートの調製を記載する。

## 【 0 1 4 3 】

実施例 4 の手順に従って、実施例 7 の脱保護されたコーティングにフォムプリン Z - ディール ( F O M B L I N Z - D E A L ) を適用した。被覆シートの物理的特性を表 2 に示す。

40

## 【 0 1 4 4 】

## 実施例 9

この実施例は、脱保護されたナノ複合材ハードコート層を有するアクリルシートの調製を記載する。

## 【 0 1 4 5 】

上記の通り調製された、ナノ複合材ハードコート H 3 で被覆されたアクリルシートを、実施例 3 の手順に従って脱保護した。

## 【 0 1 4 6 】

## 実施例 10

この実施例は、耐汚染性ナノ複合材ハードコート層を有するアクリルシートの調製を記

50

載する。

**【0147】**

実施例4の手順に従って、実施例9の脱保護されたコーティングにフォムプリンZ-ディール(FOMB LIN Z-DEAL)を適用した。被覆シートの物理的特性を表2に示す。

**【0148】**

**実施例11**

この実施例は、脱保護されたナノ複合材ハードコート層を有するアクリルシートの調製を記載する。

**【0149】**

上記の通り調製された、ナノ複合材ハードコートH4で被覆されたアクリルシートを、実施例3の手順に従って脱保護した。

10

**【0150】**

**実施例12**

この実施例は、耐汚染性ナノ複合材ハードコート層を有するアクリルシートの調製を記載する。

**【0151】**

実施例4の手順に従って、実施例11の脱保護されたコーティングにフォムプリンZ-ディール(FOMB LIN Z-DEAL)を適用した。被覆シートの物理的特性を表2に示す。

20

**【0152】**

**実施例8、10および12の性能試験**

実施例8、10および12の永久マーカーペン負荷試験結果は、実施例8では、最初の2回のインク除去の間にP、3回目の負荷時におけるインク除去に対してF、実施例10では、2回目のインク負荷の間のインク除去に対してPB、3回目のインク負荷の間のインク除去に対してF、実施例12では、10回のインク負荷後、インク除去に対してPBであった。

**【0153】**

**【表2】**

30

**表2 乾燥摩擦耐久性試験結果**

実施例	乾燥摩擦数	インク除去性試験
8	25	PB
	50	PB
	75	F
10	25	P
	50	P
	75	PB
12	100	F
	25	P
	50	PB
	75	F

40

**【0154】**

**実施例13**

この実施例は、脱保護されたナノ複合材ハードコート層を有するPETフィルムの調製を記載する。

**【0155】**

50

上記の通り調製された、ナノ複合材ハードコートH5被覆P E Tフィルムを3時間、塩酸の10w t . %水溶液に浸漬させ、蒸留水ですすぎ、そして直ちに、1分間、8w t . %水性水酸化カリウムで処理した。被覆シートを蒸留水で完全にすすぎ、空気中で乾燥させ、P E Tフィルム上の脱保護されたナノ複合材ハードコートを得た。

【0156】

実施例14

この実施例は、脱保護されたナノ複合材ハードコート層を有するP E Tフィルムの調製を記載する。

【0157】

上記の通り調製された、ナノ複合材ハードコートH5で被覆されたP E Tフィルムを、  
10  
実施例2の手順に従って脱保護した。

【0158】

実施例15

この実施例は、脱保護されたナノ複合材ハードコート層を有するP E Tフィルムの調製を記載する。

【0159】

上記の通り調製された、ナノ複合材ハードコートH5で被覆されたP E Tフィルムを、  
実施例3の手順に従って脱保護した。

【0160】

実施例16～18

20

これらの実施例は、脱保護されたナノ複合材ハードコート層を有するP Cフィルムの調製を記載する。

【0161】

P E Tの代わりに、フィルムの第1の基材としてP C(厚さ0.076mmを有する)を使用して実施例13～15の手順を繰返し、それぞれ実施例16～18を得た。

【0162】

実施例16

この実施例は、脱保護されたナノ複合材ハードコート層を有するP Cフィルムの調製を記載する。

【0163】

30

上記の通り調製された、ナノ複合材ハードコートH5で被覆されたP Cフィルムを、  
実施例13の手順に従って脱保護した。

【0164】

実施例17

この実施例は、脱保護されたナノ複合材ハードコート層を有するP Cフィルムの調製を記載する。

【0165】

上記の通り調製された、ナノ複合材ハードコートH5で被覆されたP Cフィルムを、  
実施例2の手順に従って脱保護した。

【0166】

40

実施例18

この実施例は、脱保護されたナノ複合材ハードコート層を有するP Cフィルムの調製を記載する。

【0167】

無水メタンスルホン酸で湿潤されたキムワイプ(K I M W I P E)でナノ複合材ハードコートを拭き取り、蒸留水ですすぎ、直ちに、8w t . %水性水酸化カリウムでナノ複合材ハードコート表面を処理し(1分)、蒸留水で完全にすすぎ、そして被覆シートを空気中で乾燥させることにより、実施例17に記載の通り調製されたナノ複合材ハードコートH5で被覆されたP Cフィルムを脱保護した。

【0168】

50

**実施例 19**

この実施例は、脱保護されたナノ複合材ハードコート層を有するTACフィルムの調製を記載する。

**【0169】**

38 wt . % 塩酸で湿潤されたキムワイプ (KIMWIPPE) でナノ複合材ハードコートを拭き取り、蒸留水ですすぎ、直ちに、8 wt . % 水性水酸化カリウムで湿潤されたキムワイプ (KIMWIPPE) でナノ複合材ハードコート表面を処理し、蒸留水で完全にすすぎ、そして被覆シートを空气中で乾燥させることにより、実施例 17 に記載の通り調製されたナノ複合材ハードコート H 6 で被覆された TAC フィルムを脱保護し、TAC フィルム上の脱保護されたナノ複合材ハードコートを得た。 10

**【0170】****実施例 20**

この実施例は、脱保護されたナノ複合材ハードコート層を有するTACフィルムの調製を記載する。

**【0171】**

PC フィルムの代わりに TAC フィルムを使用したことを除き、実施例 18 の手順に従った。

**【0172】****実施例 21 ~ 28**

これらの実施例は、耐汚染性ナノ複合材ハードコート層を有するフィルムの調製を記載する。 20

**【0173】**

巻線ロッド (#9、公称湿潤フィルム厚 = 20 . 3 ミクロン (20 . 3 マイクロメートル)) を使用して、HFE7100 中 0 . 1 wt . % 溶液として、フォムプリン Z - ディール (FOMBLIN Z - DEAL) を実施例 13 ~ 20 の脱保護されたナノ複合材ハードコート表面を有するフィルムに適用した。次いで、被覆フィルムを 60 度 12 時間、オープン中に置き、ポリマーフィルムの第 1 の基材上に被覆された耐汚染性ナノ複合材ハードコートとして、それぞれ実施例 21 ~ 28 を得た (例えば、実施例 27 は、実施例 19 から誘導される)。実施例 21 ~ 28 の物理的特性を表 3 に示す。

**【0174】**

10

20

30

【表3】

表3 実施例21～28の耐汚染性および耐磨耗性

実施例	乾燥摩擦耐久性試験	乾燥摩擦数	インクビードイング試験	インク除去性試験
21	P	0	P	P
	P	10	F	F
	P	50	F	F
22	P	10	P	P
	P	50	P	P
	P	100	F	PB
23	P	250	F	PB
	P	350	F	F
	P	0	PB	P
24	P	10	F	P
	P	20	F	F
	P	0	F	P
25	P	10	F	P
	P	20	F	F
	P	0	F	P
26	P	10	F	P
	P	30	F	P
	P	50	F	F
27	P	0	PB	P
	P	20	F	P
	P	50	F	P
28	P	90	F	P
	P	150	F	F
	NM	0	PB	P

10

20

30

## 【0175】

## 比較例A

巻線ロッド(#5、公称湿潤フィルム厚=11.3ミクロン(11.3マイクロメートル))を使用して、3M 906 アブレーション レジスタント コーティング トランスペレント-50% ソリッズ(3M 906 ABRASION RESISTANT COATING TRANSPARENT-50% SOLIDS)を、0.076mm厚のポリカーボネートフィルムに被覆した。次いで、被覆フィルムを12分間、22.9m/min空気流の換気フードに置き、蒸発により2-プロパノールを除去した。ナノ複合材コーティングの硬化を窒素の存在下で、12.2m/minの転移速度で、「H」バルブを備えたEPIQイラジエーターを通して行い、ポリマーフィルムの第1の基材上に被覆されたナノ複合材ハードコートH7を得た。

40

## 【0176】

## 比較例B

50

巻線ロッド（#5、公称湿潤フィルム厚 = 11.3ミクロン（11.3マイクロメートル））を使用して、3M 906 アブレーション レジスタント コーティング トランスペレント - 50% ソリッズ（3M 906 ABRASION RESISTANT COATING TRANSPARENT - 50% SOLIDS）を、0.127 mm厚のポリ塩化ビニリデン下塗りポリエチレンテレフタレートフィルムに被覆した。次いで、被覆フィルムを12分間、22.9 m / 分空気流の換気フードに置き、蒸発により2 - プロパノールを除去した。ナノ複合材コーティングの硬化を窒素の存在下で、12.2 m / 分の転移速度で、「H」バルブを備えたEPIQイラジエーターを通して行い、ポリマーフィルムの第1の基材上に被覆されたナノ複合材ハードコートH7を得た。

## 【0177】

10

比較例CおよびD

#9巻線ロッド（公称湿潤フィルム厚 = 20.3ミクロン（20.3マイクロメートル））を使用して、フォムプリンZ - ディール（FOMBLIN Z - DEAL）のHFE7100中0.1wt.%溶液で、比較例AおよびBの被覆層を個々に処理した。次いで、被覆フィルムを60で12時間、オープン中に置き、それぞれ比較例CおよびDを得た。

## 【0178】

## 実施例29

この実施例は、脱保護されたナノ複合材ハードコート層を有するPCフィルムの調製を記載する。

20

## 【0179】

PETフィルムの代わりにPCフィルムを使用したことを除き、実施例22の手順に従った。

## 【0180】

## 実施例30

この実施例は、脱保護されたナノ複合材ハードコート層を有するPETフィルムの調製を記載する。

## 【0181】

TACフィルムの代わりにPETフィルムを使用したことを除き、実施例27の手順に従った。

30

## 【0182】

## 実施例31

この実施例は、脱保護されたナノ複合材ハードコート層を有するPCフィルムの調製を記載する。

## 【0183】

TACフィルムの代わりにPCフィルムを使用したことを除き、実施例27の手順に従った。

## 【0184】

## 実施例32～34

これらの実施例は、耐汚染性ナノ複合材ハードコート層を有するフィルムの調製を記載する。

40

## 【0185】

巻線ロッド（#9、公称湿潤フィルム厚 = 20.3ミクロン（20.3マイクロメートル））を使用して、HFE7100中0.1wt.%溶液として、フォムプリンZ - ディール（FOMBLIN Z - DEAL）を実施例29～31の脱保護されたナノ複合材ハードコート表面を有するフィルムに適用した。次いで、被覆フィルムを60で12時間、オープン中に置き、ポリマーフィルムの第1の基材上に被覆された耐汚染性ナノ複合材ハードコートとして、それぞれ実施例32～34を得た（例えば、実施例33は、実施例30から誘導される）。

## 【0186】

50

表4は、HFE-7100溶媒によるすすぎ前および後のナノ複合材ハードコートフィルムの物理的試験の結果を示す。約30秒間、HFE-7100溶媒を充填した噴射瓶を使用して、被覆表面のすすぎを達成した。

## 【0187】

【表4】

表4 インク耐性の溶媒すすぎ効果

実施例	すすぎ前の インクビーディ ング試験	すすぎ前の インク除去性 試験	すすぎ後の インクビーディ ング試験	すすぎ後の インク除去性 試験
比較例A	F	F	NM	NM
比較例B	F	F	NM	NM
比較例C	F	PB	F	F
比較例D	F	PB	F	F
25	F	PB	F	PB
32	PB	PB	F	PB
33	PB	P	PB	P
34	PB	P	PB	P
25	F*	PB*	F*	PB*
21	P*	P*	PB*	P*
22	PB*	P*	F*	P*
23	PB*	P*	F*	P*
24	F*	P*	F*	P*
26	F*	P*	F*	P*
27	PB*	P*	PB*	P*
28	PB*	P*	PB*	P*

10

20

30

## 【0188】

表4において、「\*」は、試験を実行する前のHFE-7100すすぎ前および後の両方でインク耐性に関して以前に試験された被覆フィルムの一部から結果を得たことを示す。

## 【0189】

## 実施例35

この実施例は、複合材物品を製造するために、その第1の主表面上に耐汚染性ハードコート層を有する基材の第2の主表面への、PSA層の適用を記載する。

## 【0190】

二重剥離ライナーを有する0.13mm厚のアクリル転移PSAフィルム（商品名3M 9483 Optical Clear Laminating Adhesive）を有し、ミネソタ州、セントポール（St. Paul, MN）の3Mカンパニー（3M Company）から入手可能）から1つの剥離ライナーを除去し、ラミネーティングゴムローラーを使用して、実施例33のPETポリマーフィルムの、被覆されていない表面（すなわち、第2の主表面）に適用した。

40

## 【0191】

## 実施例36

この実施例は、携帯用電子ディスプレー装置への、PSA層が裏付けされた耐汚染性ハードコート処理フィルムの適用を記載する。

50

**【0192】**

実施例35の残りの剥離ライナーを除去し、ラミネーティングゴムローラーを使用して、携帯用ディスプレーパネルの前面に接着剤層を適用した。

**【0193】**

実施例37

この実施例は、複合材物品を製造するために、その第1の主表面上に耐汚染性ハードコート層を有する基材の第2の主表面への、PSA層の適用を記載する。

**【0194】**

二重剥離ライナーを有する0.13mm厚のアクリル転移PSAフィルム（商品名3M 9483 Optical Clear Laminating Adhesive）から1つの剥離ライナーを除去し、ラミネーティングゴムローラーを使用して、実施例33のPETポリマー薄膜の、被覆されていない表面（すなわち、第2の主表面）に適用した。10

**【0195】**

実施例38

この実施例は、PSAが裏付けされた、耐汚染性ハードコートを有するフィルムの積み重ねの調製を記載する。

**【0196】**

実施例37において調製された材料から、全く同じに形成された4つのシートをカットした。第1のシートの残りの剥離ライナーを除去し、第2のシートの耐汚染性の前面に接着剤層を適用した。第2のシートの残りの剥離ライナーを除去し、第3のシートの耐汚染性の前面に接着剤層を適用した。第3のシートの残りの剥離ライナーを除去し、第4のシートの耐汚染性の前面に接着剤層を適用した。20

**【図面の簡単な説明】****【0197】**

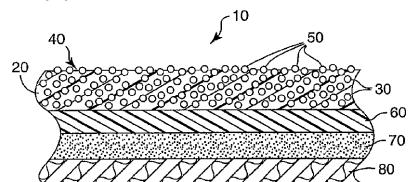
【図1】第1の基材と密接している耐汚染性ナノ複合材ハードコートを有する複合材物品の断面図。

【図2】接着剤で裏付けされた、耐汚染性ナノ複合材ハードコートが被覆された第1の基材の積み重ね形態の複合材物品の断面図。30

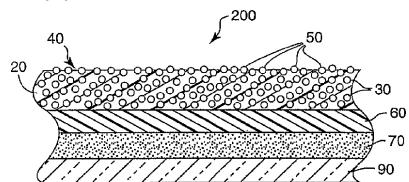
【図3】第2の基材に適用された、接着剤で裏付けされた、耐汚染性ナノ複合材ハードコートを有する第1の基材フィルムの断面図。

【図4】第2の基材に接着剤で結合された、接着剤で裏付けされた、耐汚染性ナノ複合材ハードコートが被覆された第1の基材の積み重ね形態の複合材物品の断面図。

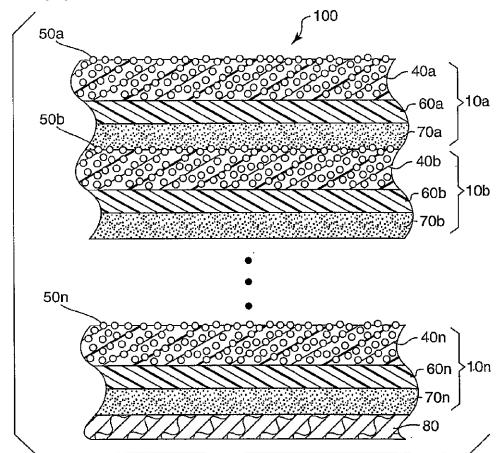
【図1】

**Fig. 1**

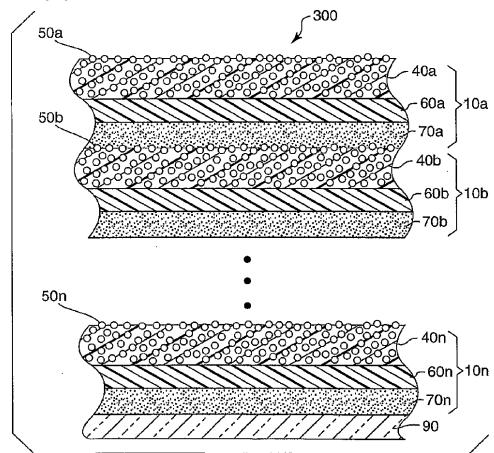
【図3】

**Fig. 3**

【図2】

**Fig. 2**

【図4】

**Fig. 4**

---

フロントページの続き

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 アーニー , デイビッド エス .

アメリカ合衆国 , ミネソタ 55133-3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボック  
ス 33427

(72)発明者 インビー , ジュディス エム .

アメリカ合衆国 , ミネソタ 55133-3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボック  
ス 33427

(72)発明者 ドウスト , アレクサンダー ビー .

アメリカ合衆国 , ミネソタ 55133-3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボック  
ス 33427

審査官 柴田 昌弘

(56)参考文献 国際公開第00/050517 (WO , A1 )

国際公開第99/057205 (WO , A1 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

B32B 9/00- 9/06

C09D 5/00