

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4755178号
(P4755178)

(45) 発行日 平成23年8月24日 (2011. 8. 24)

(24) 登録日 平成23年6月3日 (2011. 6. 3)

(51) Int. Cl.

F I

G O 2 B 1/10 (2006. 01)

G O 2 B 1/10

Z

C O 9 D 201/00 (2006. 01)

C O 9 D 201/00

C O 9 D 133/16 (2006. 01)

C O 9 D 133/16

C O 9 D 5/16 (2006. 01)

C O 9 D 5/16

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

B 3 2 B 27/18

Z

請求項の数 4 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-511575 (P2007-511575)
 (86) (22) 出願日 平成17年5月4日 (2005. 5. 4)
 (65) 公表番号 特表2007-536575 (P2007-536575A)
 (43) 公表日 平成19年12月13日 (2007. 12. 13)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2005/015573
 (87) 国際公開番号 W02005/111157
 (87) 国際公開日 平成17年11月24日 (2005. 11. 24)
 審査請求日 平成20年5月1日 (2008. 5. 1)
 (31) 優先権主張番号 60/569, 351
 (32) 優先日 平成16年5月7日 (2004. 5. 7)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 10/841, 159
 (32) 優先日 平成16年5月7日 (2004. 5. 7)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100102990
 弁理士 小林 良博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 防汚染性光学ハードコーティング

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

物品上に実質的に滑らかな外面を有する防汚染性光学ディスプレイを形成するためのフ
 ィルムであって、

光学基材と；

前記光学基材の主面上に配置されたハードコート組成物の層であって、前記ハードコ
 ート組成物が、

(1) ポリ (メタ) アクリルモノマーおよび表面変性無機粒子を含むハードコート組成
 物、

(2) 少なくとも 1 個の一価ヘキサフルオロポリプロピレンオキシド部分を有するモノ
 またはマルチ (メタ) アクリル化合物、および

(3) フルオロアルキル基含有相溶化剤およびフルオロアルキレン基含有相溶化剤から
 なる群から選択されるフリーラジカル反応性相溶化剤、
 を含む層と；

任意の接着性材料であって、前記光学基材が前記層と当該接着性材料との間に位置する
 ように、前記光学基材のもう一面に適用された任意の接着性材料と；

前記接着性材料に適用された任意の取外し可能な剥離層と；
 を含むフィルム。

【請求項 2】

前記フルオロアルキル基含有相溶化剤が化学式： $R_f Q (X)_n$ (式中、 R_f はフルオ

10

20

ロアルキルであり；Qはアルキレン基、アリーレン基、アリーレン-アルキレン基およびアルキレン-アリーレン基からなる群から選択される連結基であり；Xはメタ（アクリル）反応性基、SH-反応性基、アリル反応性基およびビニル反応性基からなる群から選択されるフリーラジカル反応性基であり；そしてnは1～3である）を有する、請求項1に記載のフィルム。

【請求項3】

前記フルオロアルキレン基含有相溶化剤が化学式： $(X)_nQR_{f/2}Q(X)_n$ （式中、 R_f はフルオロアルキレンであり；Qはアルキレン基、アリーレン基、アリーレン-アルキレン基およびアルキレン-アリーレン基からなる群から選択される連結基であり；Xはメタ（アクリル）基、SH基、アリル基およびビニル基からなる群から選択されるフリーラジカル反応基であり；そしてnは1～3である）を有する、請求項1に記載のフィルム。

10

【請求項4】

ポリ（メタ）アクリルモノマーおよび表面変性無機粒子を含むハードコート組成物と；
少なくとも1個の一価ヘキサフルオロポリプロピレンオキシド部分を有するモノまたはマルチ（メタ）アクリル化合物と；

フルオロアルキル基含有相溶化剤およびフルオロアルキレン基含有相溶化剤からなる群から選択されるフリーラジカル反応性相溶化剤と；

を含む光学ディスプレイにおいて実質的に滑らかなハードコート層として使用するための組成物。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は光学ハードコーティング、特に防汚染性（Stain repellent）光学ハードコーティングに関する。

【背景技術】

【0002】

光学ハードコーティングポリマーフィルムはディスプレイ産業において、ますます重要となっている。新たな応用は、例えばコンピュータ、テレビ、電気機器、携帯電話、航空宇宙産業および自動車産業における光学ディスプレイデバイスに適用されるハードコーティングフィルムに関して開発されている。

30

【0003】

ハードコーティングは、スクラッチングおよびマーキングからの保護のために光学ディスプレイ表面に適用される。光学ハードコートにおいて望ましい製品特徴は、低い反射率（例えば1.5%以下）、スクラッチおよび摩耗に対する抵抗性ならびにインクおよびステイン（Stains）に対する抵抗性の組み合わせである。

【0004】

現在まで表面保護用に使用されている材料としては、フッ素化ポリマーまたはフルオロポリマーが挙げられる。フルオロポリマーは、高い化学的不活性（酸および塩基に対する耐性に関して）、汚れ（dirt）および汚染（Stain）に対する抵抗性（低表面エネルギーによる）、低吸湿性ならびに天候および日射条件に対する耐性に関して従来の炭化水素をベースとする材料を超えるの利点を提供する。

40

【0005】

十分な付着を妨害する低表面エネルギー特性および良好な機械的耐久性を妨害する固有の柔らかさのため、フルオロポリマーコーティングの使用は単独では好ましくない。従って、硬度および基材への界面接着を改善する炭化水素をベースとするハードコーティング配合物に架橋されるフルオロポリマーが調査されている。例えば、カン（Kang）への米国特許第6,238,798号明細書に記載のように、フリーラジカル硬化性ペルフルオロポリエーテルは、複数のコロイド状無機酸化物粒子およびフリーラジカル硬化性バインダー前駆体を含むセラマーハードコート組成物に添加される場合に、ペンおよびパーマ

50

ネットマーカからのインクに対する良好なはじく性質 (repellency) を提供することは既知である。しかしながら、ペルフルオロポリエーテル誘導体はセラマーハードコートに対する十分な相溶性を有さず、そしてコーティングの不十分な濡れを引き起こし、粗い表面を生じる傾向がある。

【0006】

従って、十分な滑らかさ、耐久性、撥インク性および防汚染性を有し、かつ良好な光学的品質も有するフルオロポリマーをベースとするハードコーティングを形成することが望ましい。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0007】

本発明は、単層で適用された、清掃が容易で防汚染性および撥インク性の光学ハードコーティングを提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の一実施形態において、光学ディスプレイにおいて硬化されたハードコート層として使用するための組成物は、炭化水素をベースとするハードコート組成物と、少なくとも1個の一個ヘキサフルオロポリプロピレンオキシド部分を有するモノまたはマルチ(メタ)アクリル化合物と、フルオロアルキル基含有相溶化剤およびフルオロアルキレン基含有相溶化剤からなる群から選択されるフリーラジカル反応性相溶化剤とを含むフリーラジカル反応性材料の混合物から形成される。組成物は任意に無機粒子(「セラマー」ハードコーティング)を含有してもよい。本明細書で使用される場合、用語「(メタ)アクリル」は、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、アルファ-フルオロアクリレート、チオアクリレートおよびチオメタクリレートを含む官能基を指す。また、用語「アクリレート」は、全ての(メタ)アクリル官能基を包含するように意味される。

20

【0009】

さらに用語「セラマー」は、バインダーマトリックス中に分散されたサブミクロン寸法の無機酸化物粒子、例えばシリカを有する組成物である。「セラマー組成物」という語句は、少なくとも部分的に未硬化であり、従って流動性のコーティング可能な液体である本発明によるセラマー配合物を示すように意味される。「セラマー複合材料」または「コーティング層」という語句は、少なくとも部分的に硬化され、そのため実質的に非流動性の固体である本発明によるセラマー配合物を示すように意味される。さらに「フリーラジカル反応性」という語句は、モノマー、オリゴマー、ポリマー等が硬化エネルギーの適切な供給源への暴露時に架橋反応に関係する能力を指す。

30

【0010】

得られるコーティングは、十分な滑らかさ、耐久性、撥インク性および防汚染性を提供し、そしてさらに良好な光学的品質を有する。

【0011】

本発明の他の目的および利点は、以下の詳細な説明および添付の特許請求の範囲を考慮し、添付の図面を参照することによって明瞭となるだろう。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下の定義された用語に関して、別の定義が特許請求の範囲または本明細書の他の箇所において示されない限り、これらの定義が適用される。

【0013】

用語「ポリマー」は、ポリマー、コポリマー(例えば二種以上の異なるモノマーを使用するポリマー)、オリゴマーおよびそれらの組み合わせ、ならびに混和性ブレンド中に形成可能であるポリマー、オリゴマーまたはコポリマーを含むものとして理解される。

【0014】

50

終点による数域の列挙は、範囲内に包含される全ての数を含む（例えば範囲 1 ~ 10 は、1、1.5、3.33 および 10 を含む）。

【0015】

本明細書および添付の特許請求の範囲において使用される場合、単数形「a」、「an」および「the」は、特記されない限り、複数の指示物を含む。従って、例えば「化合物」を含有する組成物の言及は、二種以上の化合物の混合物を含む。本明細書および添付の特許請求の範囲において使用される場合、用語「または」は、特記されない限り、一般的に「および/または」を含む意味で使用される。

【0016】

特記されない限り、成分の量、接触角度等の特性の測定値等を表現する全ての数は、明細書および特許請求の範囲で使用される場合、全ての例において用語「約」で修飾されているものとして理解されるべきである。従って、矛盾して示されない限り、前記明細書および添付の特許請求の範囲において示す数値的パラメータは、本発明の教示を利用する当業者が得ようとする所望の特性次第で変更可能な近似値である。最低限でも、そして特許請求の範囲への同等物の原則の適用を限定する試行としてではなく、少なくとも各数値的パラメータは、報告された有効数字の数を考慮して、そして通常のみを適用することによって解釈されなければならない。本発明の広範囲で示す数値的範囲およびパラメータは近似値であるが、具体例に記載の数値は可能な限り正確に報告する。しかしながら、いずれの数値もそれらの各試験測定値において見られる標準偏差から必然的に生じる特定の誤差を本質的に含む。

【0017】

用語「光学ディスプレイ」または「ディスプレイパネル」は、限定されないが、液晶ディスプレイ（「LCD」）、プラズマディスプレイ、フロントおよびリアプロジェクションディスプレイ、陰極線管（「CRT」）および標識等のマルチマルチキャラクターラインディスプレイ、ならびに発光ダイオード（「LED」）、信号ランプおよびスイッチ等のシングルキャラクターまたはバイナリディスプレイを含むいずれかの従来の無照射および特に照射光学ディスプレイを指し得る。かかるディスプレイパネルの暴露面は「レンズ」として示されてもよい。本発明は、インクペン、マーカーおよび他のマーキングデバイス、ワイピングクロス、ペーパー品目等による接触感応性である表示面を有するディスプレイ用に特に有用である。

【0018】

本発明の保護コーティングは、様々な携帯型および非携帯型情報ディスプレイ物品において使用可能である。これらの物品としては、PDA、携帯電話（PDA / 携帯電話の組み合わせを含む）、LCDテレビ（ダイレクトライトおよびエッジライト）、接触感知スクリーン、リストウォッチ、カーナビゲーションシステム、グローバルポジショニングシステム、深度探知機、計算機、電子ブック、CDおよびDVDプレイヤー、プロジェクションテレビスクリーン、コンピューターモニター、ノート型パソコンディスプレイ、機器計器、機器パネルカバー、標識、例えばグラフィックディスプレイ等が挙げられる。表示面はいずれかの従来の大きさおよび形状を有し得、そして平面または非平面であり得るが、フラットパネルディスプレイが好ましい。コーティング組成物またはコーティングされたフィルムを同様に、例えばカメラレンズ、眼鏡レンズ、双眼鏡レンズ、鏡、再帰反射シート、自動車窓ガラス、建築物窓ガラス、電車窓ガラス、ボート窓ガラス、航空機窓ガラス、車両ヘッドライトおよびテールライト、ディスプレイケース、眼鏡、道路舗装マーカー（例えば隆起）および舗装マーキングテープ、オーバーヘッドプロジェクター、ステレオキャビネットドア、ステレオカバー、ウォッチカバーならびに光学および光磁気録音ディスク等の様々な他の物品上で使用することも可能である。

【0019】

光学的透明性を維持しながら、低表面エネルギー（例えば防塵性、防汚染性、撥油性および/または撥水性）および耐久性（例えば耐摩耗性）の組み合わせは、これらのディスプレイ用のコーティング層に関して望ましい。ハードコーティング層は、耐久性および光学

10

20

30

40

50

的透明性を改善しながら、グレア損失を低下するように機能する。

【0020】

実施例に記載される試験方法によって決定されるように、表面エネルギーを接触角度および撥インク性等の様々な方法によって特徴づけることができる。記載された表面層および物品は、好ましくは少なくとも70度の水との静的接触角度を示す。より好ましくは、接触角度は少なくとも80度、そしてより好ましくは少なくとも90度である。あるいは、またはそれに加えて、ヘキサデカンとの前進接触角度は少なくとも50度、そしてより好ましくは少なくとも60度である。低表面エネルギーは防塵性をもたらし、また、露出面の清掃が容易になる。

【0021】

低い表面エネルギーのもう1つの指標は、露出面に適用された時にペンまたはマーカーからのインクが玉状化する程度に関係する。ジョージア州ロズウェルのキンバリー クラーク コーポレーション (Kimberly Clark Corporation, Roswell, GA) から商標名「サーパス フェイシャル ティッシュ (SURPASS FACIAL TISSUE)」で入手可能なティッシュ等のティッシュまたはペーパータオルで露出面を拭くことによってペンおよびマーカーからのインクを容易に除去することができる場合、表面層および物品は「撥インク性」を示す。

【0022】

ここで図1を参照すると、ハウジング14内で連結された光学ディスプレイ12を有するものとして、物品（ここではコンピューターモニター10）の斜視図が示されている。光学ディスプレイ12は、それによって使用者がテキスト、グラフィックスまたは他の表示情報を見ることができる光学的増強特性を有する実質的に透明な材料である。光学ディスプレイ12は、光学基材16に適用されたハードコーティング層18を含む。

【0023】

様々な永久および取外し可能なグレードの接着剤組成物25を基材16の反対側（すなわちハードコート16の反対側）にコーティングしてよく、そして物品をディスプレイ表面に容易に取り付けられることができる。典型的には、接着剤25、基材16およびハードコーティング層18は、接着剤25に取り付けられた剥離層（図示せず）を有するフィルム27としてあらかじめ組み合わせられる。次いで、剥離層を取り外し、そして物品10のハウジング14または他の領域に接着剤層を結合して光学ディスプレイ12を形成する。

【0024】

適切な接着剤組成物25としては、テキサス州ウェストローのクラトン ポリマーズ (Kraton Polymers, Westhollow, Texas) から商標名「クラトン (Kraton) G-1657」で市販品として入手可能であるもの等の（例えば水素付加）ブロックコポリマー、ならびに他の（例えば同様の）熱可塑性ゴムが挙げられる。他の例示的な接着剤としては、アクリルベース、ウレタンベース、シリコンベースおよびエポキシベース接着剤が挙げられる。光学ディスプレイの表示品質を低下するように時間とともに、または天候暴露時に接着剤が黄色化しないように、好ましい接着剤は十分な光学的品質および光安定性を有するものである。トランスファーコーティング、ナイフコーティング、スピンコーティング、ダイコーティング等の様々な既知のコーティング技術を使用して接着剤を適用することができる。例示的な接着剤は米国特許出願公開第2003/0012936号明細書に記載される。かかる接着剤のいくつかは、ミネソタ州セントポールの3M カンパニー (3M Company, St. Paul, Minnesota) から商標名8141、8142および8161で市販品として入手可能である。

【0025】

基材層16は、多種多様な非ポリマー材料、例えばガラスまたは様々な熱可塑性および架橋ポリマー材料、例えばポリエチレンテレフタレート (PET)、（例えばビスフェノールA）ポリカーボネート、酢酸セルロース、ポリ（メチルメタクリレート）、ポリオレ

10

20

30

40

50

フィン、例えば二軸配向ポリプロピレンのいずれかを含むか、またはそれからなっておりよい。これらは様々な光学デバイスで一般に使用されている。また基材は、ポリアミド、ポリイミド、フェノール樹脂、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、エポキシ等を含むか、またはそれからなっておりよい。典型的に、基材は部分的に、意図された使用に望ましい光学特性および機械特性に基づいて選択される。かかる機械特性としては典型的に、屈曲性、寸法安定性および衝撃耐性が挙げられる。基材の厚さも典型的に、意図された用途次第である。ほとんどの適用に関して、約0.5 mm未満の基材の厚さが好ましく、そしてより好ましくは約0.02 ~ 約0.2 mmである。自己支持ポリマーフィルムは好ましい。押出および押出フィルムの任意の一軸または二軸配向によるなどの従来のフィルム製造技術を使用して、ポリマー材料をフィルムへと形成することができる。基材とハードコート層との間での接着を改善するために、例えば化学処置、コロナ処置、例えば空気または窒素コロナ、プラズマ、火炎または化学放射線によって基材を処理することができる。所望であれば、中間層接着を増加させるため、任意の結合層またはプライマーを基材および/またはハードコート層に適用することができる。

10

【0026】

ディスプレイパネルの場合、基材は光透過性であり、光が基材16を通して透過可能であって、そのためディスプレイを見ることができることを意味する。透明(例えば光沢)およびマット光透過性基材16の両方がディスプレイパネル10において使用される。マット基材16は典型的に、典型的な光沢フィルムより低い透過率および高いヘイズ値を有する。マットフィルムは典型的に、光を散乱するシリカ等のミクロンサイズの分散無機フィラーの存在によってこの特性を示す。例示的なマットフィルムは、ジョージア州セダータウンのU.S.A. キモト テック(U.S.A. Kimoto Tech, Cedar town, GA)から商標名「N4D2A」で市販品として入手可能である。透明基材、透明基材にコーティングされたハードコートならびに透明基材を含むディスプレイ物品の場合、ヘイズ値は好ましくは5%未満、より好ましくは2%未満、そしてなおより好ましくは1%未満である。あるいは、またはそれに加えて、透過率は好ましくは約90%より大きい。

20

【0027】

様々な光透過性光学フィルムが既知であり、限定されないが、多層光学フィルム、ミクロ構造フィルム、例えば再帰反射シートおよび輝度増強フィルム、(例えば反射または吸収)偏光フィルム、拡散性フィルム、ならびに(例えば二軸)リターダーフィルムおよびコンペンセーターフィルム、例えば2004年1月29日出願の米国特許出願公開第2004/0184150号明細書に記載されているものが挙げられる。

30

【0028】

多層光学フィルム、すなわち、異なる屈折率のミクロ層の配列によって少なくとも部分的に所望の透過および/または反射特性を提供するフィルムは米国特許出願公開第2003/0217806号明細書に記載されている。いくらかの光が隣接するミクロ層間の境界面で反映されるように、ミクロ層は異なる屈折率特性を有する。フィルム体に所望の反射または透過特性を与えるために、複数の境界面において反映される光が強め合うまたは弱め合う干渉を受けるように、ミクロ層は十分に薄い。紫外、可視または近赤外波長で光を反映するように設計された光学フィルムに関して、各ミクロ層は一般的に約1 μm未満の光学的厚さ(すなわち屈折率を乗じた物理的厚さ)を有する。しかしながら、フィルム外面のスキン層、またはミクロ層のパケットを分離するフィルム内では位置された保護境界層等のより厚い層を含むことも可能である。またラミネート中で多層光学フィルムの2枚以上のシートに結合するように、多層光学フィルム体が一層以上の厚い接着剤層を含むことも可能である。

40

【0029】

多層光学フィルム体の反射特性および透過特性は各ミクロ層の屈折率と関係がある。フィルムの厚さ軸と関連する面内屈折率 n_x 、 n_y および屈折率 n_z によって、各ミクロ層を少なくともフィルム中で局在化された位置において特徴づけることができる。これらの率

50

は、相互直交性の x 軸、 y 軸および z 軸に沿って偏光する光に関する対象材料の屈折率を表す。実際には、屈折率は適切な材料選択および加工条件によって制御される。典型的に二種の交互ポリマーA、Bの数十または数百の層の共押出によって、続いて任意に多層押出物を1個以上のマルチプリケーションダイに通過させ、次いで押出物を伸長するかまたは他の様式で配向し、最終フィルムを形成することによってフィルムを製造することができる。得られるフィルムは典型的に数十または数百の個々のミクロ層から構成され、その厚さおよび屈折率は、可視または近赤外等の所望のスペクトル領域において1以上の反射バンドを提供するように調整される。適切な数の層によって高い反射を達成するために、隣接するミクロ層は、好ましくは x 軸に沿って偏光された光に対して少なくとも0.05の屈折率差(n_x)を示す。2つの直交性の偏光に関して高い反射が望ましい場合、隣接するミクロ層は、好ましくは y 軸に沿って偏光された光に対して少なくとも0.05の屈折率差(n_y)も示す。あるいは、屈折率差は0.05未満および好ましくは約0であり得、1つの偏光状態の垂直入射光を反映し、そして直交性偏光状態の垂直入射光を透過する多層積層体を製造する。所望であれば、隣接するミクロ層間の z 軸に沿って偏光された光に対する屈折率差(n_z)も、斜入射光の p 偏光構成要素に関して所望の反射特性を達成するために調整可能である。

【0030】

ポリマー多層光学フィルムの製作に使用可能な例示的な材料は、国際公開99/36248号パンフレット(ネービン(Neavin)ら)に見られる。望ましくは、材料の少なくとも一種は、大きい絶対値を有する応力光学係数を有するポリマーである。言い換えると、このポリマーは、好ましくは伸長時に大きい複屈折(少なくとも約0.05、より好ましくは少なくとも約0.1またはさらには0.2)を発現させる。多層フィルムの適用次第で、フィルム平面の2つの直交方向間で、1以上の面内方向と、フィルム平面に対して垂直な方向との間で、またはこれらの組み合わせで複屈折が発現され得る。未伸長ポリマー層間の等方性屈折率が広範囲に分離される特別の場合において、依然として複屈折が望ましいことが多いが、少なくとも一種のポリマーにおける大きい複屈折に対する好ましさを低下することできる。かかる特別な場合は、2つの直交面内方向においてフィルムを引き抜く二軸プロセスを使用して形成されるミラーフィルム用および偏光フィルム用のポリマーの選択において生じ得る。さらに、仕上げフィルムに所望の光学特性が与えられるように、ポリマーが伸長後に複屈折を維持可能であることが望ましい。仕上げフィルムにおいて、少なくとも一方向で第2のポリマーの屈折率が同一方向での第1のポリマーの屈折率と著しく異なるように、多層フィルムの他の層に関して第2のポリマーを選択することができる。都合のよさのため、二種の別々のポリマー材料のみを使用して、そして押出プロセス間にそれらの材料を交互配置し、交互層A、B、A、B等を製造することによってフィルムを作成することができる。しかしながら、二種のための別々のポリマー材料を交互配置する必要はない。その代わり、多層光学フィルムの各層がフィルムにおいて他では見られない独特の材料またはブレンドから構成され得る。好ましくは、共押出されるポリマーは同一または同様の融解温度を有する。

【0031】

十分な屈折率差および十分な中間層接着を提供する例示的な二種類のポリマーの組み合わせとしては以下が挙げられる。(1)主に一軸延伸によるプロセスを使用して製造される偏光多層光学フィルムに関しては、PEN/copEN、PET/copET、PEN/sPS、PET/sPS、PEN/イースター(Eastar)(登録商標)およびPET/イースター(Eastar)(登録商標)である。「PEN」はポリエチレンナフタレートを指し、「copEN」はナフタレンジカルボン酸をベースとするコポリマーまたはブレンドを指し、「PET」はポリエチレンテレフタレートを指し、「copET」はテレフタル酸をベースとするコポリマーまたはブレンドを指し、「sPS」はシンジオタクチックポリスチレンおよびその誘導体を指し、そしてイースター(Eastar)(登録商標)はイーストマンケミカルカンパニー(Eastman Chemical Co.)から市販品として入手可能なポリエステルまたはコポリエステル(シクロヘキサ

10

20

30

40

50

ンジメチレンジオール単位およびテレフタレート単位を含むと考えられる)である。(2)二軸延伸プロセスのプロセス条件を実行することによって製造される偏光多層光学フィルムに関しては、PEN/c oPEN、PEN/PET、PEN/PBT、PEN/PETGおよびPEN/PETc oPBTである。「PBT」はポリブチレンテレフタレートを指し、「PETG」は第2のグリコール(通常、シクロヘキサンジメタノール)を利用するPETのコポリマーを指し、そして「PETc oPBT」はテレフタル酸またはそのエステルとエチレングリコールおよび1,4-ブタンジオールの混合物とのコポリエステルを指す。(3)ミラーフィルム(着色ミラーフィルムを含む)に関しては、PEN/PMMA、c oPEN/PMMA、PET/PMMA、PEN/エクデル(Ecdel)(登録商標)、PET/エクデル(Ecdel)(登録商標)、PEN/sPS、PET/sPS、PEN/c oPET、PEN/PETGおよびPEN/THV(登録商標)である。「PMMA」はポリメチルメタクリレートを指し、エクデル(Ecdel)(登録商標)はイーストマン ケミカル カンパニー(Eastman Chemical Co.)から市販品として入手可能な熱可塑性ポリエステルまたはコポリエステル(シクロヘキサンジカルボキシレート単位、ポリテトラメチレンエーテルグリコール単位およびシクロヘキサンジメタノール単位を含むと考えられる)であり、そしてTHV(登録商標)は3M カンパニー(3M Company)から市販品として入手可能なフルオロポリマーである。

【0032】

適切な多層光学フィルムおよび関連構造のさらなる詳細については、米国特許第5,882,774号明細書(ジョンザ(Jonz a)ら)および国際公開第95/17303号パンフレット(オウダーカーク(Ouder kirk)ら)および国際公開第99/39224号パンフレット(オウダーカーク(Ouder kirk)ら)で見ることが可能である。ポリマー多層光学フィルムおよびフィルム体は、それらの光学的特性、機械的特性および/または化学的特性に関して選択される追加的な層およびコーティングを含むことができる。米国特許第6,368,699号明細書(ギルバート(Gilbert)ら)を参照のこと。またポリマーフィルムおよびフィルム体は、無機層、例えば金属または金属酸化物コーティングまたは層を含むことも可能である。

【0033】

1つの好ましい実施形態において、ハードコート層18は硬化されたコーティング組成物から形成される。この組成物においては、少なくとも1個の一価ポリ(ヘキサフルオロプロピレンオキシド)(HFPO)部分を有する少量のモノまたはマルチ(メタ)アクリル化合物およびフルオロアルキルもしくはフルオロアルキレン置換アクリレートまたはマルチアクリレート等の相溶化剤が、任意選択的に無機粒子を含有していてもよい炭化水素をベースとするハードコーティング組成物(「セラマー」ハードコーティング)に添加されている。

【0034】

本発明の相溶化剤は、従来の炭化水素をベースとするハードコート組成物またはセラマーおよびHFPO誘導体間の非相溶性の問題を最小化する。結果として、視覚による検査によって見られるような、一般的により滑らかなハードコート外面が得られる。相溶化剤は、層12の組成物の全乾燥固形分の約2重量%~15重量%、より好ましくは約2重量%~10重量%で添加される。相溶化剤は、HFPOモノまたはマルチ(メタ)アクリル化合物の量に対して少なくとも3倍、そして好ましくは少なくとも5倍の量で存在しなければならない。

【0035】

フリーラジカル反応性フルオロアルキルまたはフルオロアルキレン基含有相溶化剤は各化学式: $R_fQ(X)_n$ および $(X)_nQR_{f2}Q(X)_n$ のものである。式中、 R_f はフルオロアルキルであり、 R_{f2} はフルオロアルキレンであり、Qはアルキレン、アリーレン、アリーレン-アルキレンまたはアルキレン-アリーレン基を含む連結基であり、かつO、NおよびS等のヘテロ原子を含有していてもよい直鎖または分枝鎖連結基を含んでいても

10

20

30

40

50

よく、Xは(メタ)アクリル、-SH、アリルまたはビニル基から選択されるフリーラジカル反応性基であり、そしてnは1~3である。典型的なQ基としては： $-SO_2N(R)CH_2CH_2-$ ； $-SO_2N(CH_2CH_2)_2-$ ； $-(CH_2)_m-$ ； $-CH_2O(CH_2)_3-$ ；および $-C(O)N(R)CH_2CH_2-$ が挙げられる。式中、RはHまたは炭素原子1~4個の低級アルキルであり、そしてmは1~6である。好ましくはフルオロアルキルまたはフルオロアルキレン基はペルフルオロアルキルまたはペルフルオロアルキレン基である。

【0036】

1つの好ましい実施形態において、相溶化剤は、アクリレート部分に結合された少なくとも5個の炭素原子の炭素鎖を有するペルフルオロアルキルまたはペルフルオロアルキレン置換相溶化剤であり、少なくとも30重量%のフッ素を含有する。

10

【0037】

ハードコート層18の組成物中での使用に関して、これらの基準を満たすフルオロアルキル-またはフルオロアルキレン-置換相溶化剤の1つの好ましい種類は、ペルフルオロブチル置換アクリレート相溶化剤である。これらの基準を満たし、そして本発明において有用な例示的で非限定的なペルフルオロブチル置換アクリレート相溶化剤としては、 $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$ 、 $C_4F_9SO_2N(CH_2CH_2OC(O)CH=CH_2)_2$ または $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$ の一種以上が挙げられる。

【0038】

20

ハードコート層18の組成物において利用できる好ましいフルオロアルキル置換相溶化剤の他の非限定的な例として、ニューハンプシャー州ウィンドアム(Windham, NH)のランカスター シンセシス(Lancaster Synthesis)から入手可能な1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロデシルアクリレートが挙げられる。ハードコート層18の組成物において利用できるペルフルオロアルキル部分を有する多数の他の(メタ)アクリル化合物は、ヒューム-ロウ(Hulme-Lowe)らへの米国特許第4,968,116号明細書およびバビラド(Babirad)らへの米国特許第5,239,026号明細書(ペルフルオロシクロヘキシルメチルメタクリレートを含む)に記載される。これらの基準を満たし、そして利用できる他のフルオロケミカル(メタ)アクリレートとしては、例えば2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロヘキサジオールジアクリレートおよび-ヒドロ2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルアクリレート($H-C_4F_8-CH_2O-C(O)-CH=CH_2$)が挙げられる。単独で、または混合物として利用できる他のフルオロケミカル(メタ)アクリレートは、カン(Kang)らへの米国特許第6,238,798号明細書に記載される。

30

【0039】

もう1つの好ましい実施形態において、コーティング組成物は少なくとも1個の一価ポリ(ヘキサフルオロプロピレンオキシド)(HFPO)部分を有する一種以上のモノまたはマルチ-(メタ)アクリル化合物およびフルオロアルキルもしくはフルオロアルキレン置換チオールまたはポリチオール等の相溶化剤をセラマーハードコーティング組成物に添加する。この種類の相溶化剤の非限定的な例としては以下： $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OC(O)CH_2SH$ 、 $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OC(O)CH_2CH_2SH$ 、 $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2SH$ および $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH(OC(O)CH_2SH)CH_2OC(O)CH_2SH$ の一種以上が挙げられる。

40

【0040】

例において使用される場合、特記されない限り、「HFPO-」は、メチルエステルF(CF(CF₃)CF₂O)_aCF(CF₃)C(O)OCH₃の末端基F(CF(CF₃)CF₂O)_aCF(CF₃)-を指す。式中、「a」は平均約6.8であり、そしてメチルエステルは1,211g/モルの平均分子量を有する。これは米国特許第3,250,808号明細書(ムーア(Moore)ら)に報告される方法によって調製可能であり、分別蒸留によって精製される。

50

【0041】

少なくとも1個の一価ポリ(ヘキサフルオロプロピレンオキシド)(HFPO)部分を有するモノまたはマルチ(メタ)アクリル化合物は好ましくはモノアクリレート、そしてより好ましくはマルチアクリレートの形態である。これらの材料は一般式： $R_{fpe}Q(X)_n$ であり、式中、 R_{fpe} は一価HFPO部分の残基であり、Qはアルキレン、アリーレン、アリーレン-アルキレンまたはアルキレン-アリーレン基を含む連結基であって、かつO、NおよびS等のヘテロ原子を含有し得る直鎖または分枝鎖連結基を含んでいてもよく、Xはメタ(アクリル)、-SH、アリルまたはビニル基から選択されるフリーラジカル反応性基であり、そしてnは1~3である。n=1である場合、典型的なQ基としては： $-(CH_2)_m-$ ； $-CH_2O(CH_2)_3-$ ；および $-C(O)NRCH_2CH_2-$ が挙げられ、式中、RはHまたは炭素原子1~4個の低級アルキルであり、そしてmは1~6である。

10

【0042】

少なくとも1個の一価ポリ(ヘキサフルオロプロピレンオキシド)(HFPO)部分を有する一種類のマルチ(メタ)アクリル化合物は、2004年5月7日出願の「フルオロポリエーテルポリアクリル化合物(Fluoropolyether Polyacryl Compounds)」と題された米国特許仮出願第60/569,351号明細書(事件整理番号59795US002)に記載の化合物を含む。

【0043】

少なくとも1個の一価ポリ(ヘキサフルオロプロピレンオキシド)(HFPO)部分を有する他のモノおよびマルチ(メタ)アクリル化合物は、HFPOアミノ誘導体と、2004年5月7日出願の「重合性組成物、その製造方法およびそれからの複合体物品(Polymerizable Compositions, Methods Of Making The Same, And Composite Articles Therefrom)」と題された米国特許出願第10/841,792号明細書(事件整理番号59644)に記載のマルチアクリレートとのミカエル付加物である化合物を含む。

20

【0044】

HFPO-マルチアクリレートは多くの異なる形態を持つことができる。以下の表Iは、本発明で使用され得る三種類の好ましいHFPO-マルチアクリレートを含む。もう1つの好ましい実施形態において、HFPO誘導体は次の構造： $F-(CF(CF_3)CF_2O)_aCFC(=O)NHCH_2CH_2OAc_r$ を有する。式中、 Ac_r は(メタ)アクリル基を示す。

30

【0045】

HFPO誘導体は、層18の全乾燥固形分組成の約0.01重量%~1.0重量%で添加される。より好ましくは、HFPO誘導体は層18の全乾燥固形分組成の約0.06重量%~0.75重量%で、そして最も好ましくは層18の全乾燥固形分組成の0.10重量%~0.24重量%で添加される。

【0046】

好ましい実施形態のいずれにおいても層18の組成物において使用される炭化水素をベースとするハードコート組成物は、光学分野の当業者に周知の炭化水素をベースとする材料である。最も好ましくは、炭化水素をベースとする材料はアクリレートをベースとするハードコート材料である。本発明での使用のための1つの好ましいハードコート材料は、PETA(ペンタエリトリトールトリ/テトラアクリレート)をベースとする。

40

【0047】

またハードコーティング組成物での使用のために有用な架橋剤としては、例えば、(a)1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールモノアクリレートモノメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、アルコキシル化脂肪族ジアクリレート、アルコキシル化シクロヘキサンジメタノールジアクリレート、アルコキシル化ヘキサンジオールジアクリレート、アルコキシル化ネオペンチルグリコールジアクリレ

50

ート、カプロラクトン変性ネオペンチルグリコールヒドロキシビバレートジアクリレート、カプロラクトン変性ネオペンチルグリコールヒドロキシビバレートジアクリレート、シクロヘキサンジメタノールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジブロピレングリコールジアクリレート、エトキシシ化(10)ビスフェノールAジアクリレート、エトキシシ化(3)ビスフェノールAジアクリレート、エトキシシ化(30)ビスフェノールAジアクリレート、エトキシシ化(4)ビスフェノールAジアクリレート、ヒドロキシビバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール(200)ジアクリレート、ポリエチレングリコール(400)ジアクリレート、ポリエチレングリコール(600)ジアクリレート、プロポキシシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリブロピレングリコールジアクリレート等のジ(メタ)アクリル含有化合物；(b)グリセリントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシシ化 トリアクリレート(例えば、エトキシシ化(3)トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシシ化(6)トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシシ化(9)トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシシ化(20)トリメチロールプロパントリアクリレート)、ペンタエリトリールトリアクリレート、プロポキシシ化トリアクリレート(例えば、プロポキシシ化(3)グリセリルトリアクリレート、プロポキシシ化(5.5)グリセリルトリアクリレート、プロポキシシ化(3)トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシシ化(6)トリメチロールプロパントリアクリレート)、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリ(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレート等のトリ(メタ)アクリル含有化合物；(c)ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリトリールペンタアクリレート、エトキシシ化(4)ペンタエリトリールテトラアクリレート、ペンタエリトリールテトラアクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリトリールヘキサアクリレート等の高官能性(メタ)アクリル含有化合物；(d)例えば、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート；前記のポリアクリルアミド類似体等のオリゴマー(メタ)アクリル化合物；ならびにそれらの組み合わせからなる群から選択されるポリ(メタ)アクリルモノマーが挙げられる。かかる化合物は、例えば、ペンシルバニア州エクストンのサートマー カンパニー(Sartomer Company, Exton, PA)；ジョージア州スミルナのUCB ケミカルズ コーポレイション(UCB Chemicals Corporation, Smyrna, GA)；およびウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ ケミカル カンパニー(Alldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)等の販売業者から広範囲に入手可能である。追加的な有用な(メタ)アクリレート材料としては、ヒダントイン部分含有ポリ(メタ)アクリレート、例えば米国特許第4,262,072号明細書(ウェンドリング(Wendling)ら)に記載のものが挙げられる。

【0048】

もう1つの実施形態において、グレア防止特性を層18に与えるために粒子状マツト剤を層18の組成物に組み入れる。粒子状マツト剤は、関連するハードコート層による干渉によって引き起こされる反射率低下および不均質な着色も防止する。粒子状マツト剤は、好ましくは透明であり、約90%より大きい透過率の値を示す。あるいは、またはそれに加えて、ヘイズ値は好ましくは約5%未満であり、そしてより好ましくは約2%未満、そして最も好ましくは約1%未満である。

【0049】

ハードコーティング層にマツト剤を組み入れる例示的な系は、異なるハードコーティング組成を有するが、例えば米国特許第6,693,746号明細書に記載される。さらに例示的なマツトフィルムは、ジョージア州セダータウン(Cedartown, GA)のU.S.A キモト テック(U.S.A. Kimoto Tech)から商標名「N4D2A」で市販品として入手可能である。

【0050】

添加される粒子状マツト剤の量は、層18の厚さに依存して組成物の総固形分の約0.5%~10%であり、好ましい量は約2%である。グレア防止層18は好ましくは0.5~10ミクロン、より好ましくは0.8~7ミクロンの厚さを有し、これは一般的に光沢ハードコーティングと同一の厚さ範囲である。

【0051】

粒子状マツト剤の平均粒径はあらかじめ定義された最低および最大を有し、これは部分的に層の厚さに依存する。しかしながら、一般的に、1.0ミクロン未満の平均粒径は、含める理由になるのに十分なグレア防止度を提供せず、一方、10.0ミクロンを超える平均粒径は透過像の鮮明さを悪化させる。従って平均粒径は、コウルター (Coulter) 法で測定される数平均値に関して、好ましくは約1.0ミクロン~10.0ミクロン、そしてより好ましくは1.7ミクロン~3.5ミクロンである。

10

【0052】

粒子状マツト剤として、例えば非晶質シリカ粒子、 TiO_2 粒子、 Al_2O_3 粒子、架橋ポリ(メチルメタクリレート)から製造されるもの等の架橋アクリルポリマー粒子、架橋ポリスチレン粒子、メラミン樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂粒子および架橋ポリシロキサン粒子を含む無機粒子または樹脂粒子が使用される。製造プロセス間のグレア防止層および/またはハードコート層用のコーティング混合物中の粒子の分散安定性および沈殿安定性を考慮すると、樹脂粒子はバインダー材料への高い親和性および低い比重を有するため、樹脂粒子がより好ましく、特に好ましくは架橋ポリスチレン粒子が使用される。

20

【0053】

粒子状マツト剤の形状に関しては、球形および非晶質粒子を使用することができる。しかしながら、一貫したグレア防止性を得るためには球形粒子が望ましい。二種類以上の粒子材料を組み合わせで使用してもよい。

【0054】

層18の炭化水素をベースとするハードコート組成物は、好ましくは得られるコーティングに機械的強度を加える表面変性無機粒子を含み、従って、より正確にはハードコート組成物はセラマー組成物と記載される。かかる粒子の一例は、A-174(ナトロケムインコーポレイテッド(Natroschem, Inc.)から入手可能)等のメタクリル置換シランカップリング剤、N,Nジメチルアクリルアミド等の他の分散助剤および様々な他の添加剤(安定剤、開始剤等)と反応させたコロイド状シリカである。

30

【0055】

本好ましい実施形態において使用され得るセラマー組成物の具体的な例はカン(Kang)らへの米国特許第6,238,798号明細書に記載される。かかるセラマーハードコートの一つは、米国特許第5,677,050号明細書の第10欄、第25~39行および実施例1に記載されるように製造される。

【0056】

いずれの好ましい実施形態の得られたコーティング層18は、物品10に特性の改善を提供する。これらの特性としては、コーティングされていない光学デバイスと比較して、または従来のハードコート材料でコーティングされた光学デバイスと比較して改善された光学的特性(グレアの減少および光学的透過の改善を含む)、改善された防塵性ならびに撥インク性および防汚染性が挙げられる。

40

【0057】

硬化を促進するため、本発明による重合性組成物は少なくとも一種のフリーラジカル熱開始剤および/または光開始剤をさらに含んでよい。典型的に、かかる開始剤および/または光開始剤が存在する場合、それは重合性組成物の総重量に基づき、重合性組成物の約10重量%未満、より典型的には約5重量%未満ので含まれる。フリーラジカル硬化技術は当該分野で周知であり、そして例えば熱による硬化法ならびに電子ビームまたは紫外放射線等の放射線による硬化法が挙げられる。フリーラジカル熱および光重合技術に関するさらなる詳細は、例えば米国特許第4,654,233号明細書(グラント(Grant

50

）ら）；同第4，855，184号明細書（クラン（K l u n）ら）；および同第6，224，949号明細書（ライト（W r i g h t）ら）に見られる。

【0058】

有用なフリーラジカル熱開始剤としては、例えばアゾ、ペルオキシド、ペルスルフェートおよびレドックス開始剤ならびにそれらの組み合わせが挙げられる。

【0059】

有用なフリーラジカル光開始剤としては、例えばアクリレートポリマーのUV硬化において有用であるものとして既知のものが挙げられる。かかる開始剤としてはベンゾフェノンおよびその誘導体；ベンゾイン、アルファ-メチルベンゾイン、アルファ-フェニルベンゾイン、アルファ-アリルベンゾイン、アルファ-ベンジルベンゾイン；ベンジルジメチルケタール（ニューヨーク州タリータウン（T a r r y t o w n , N e w Y o r k）のチバ スペシャルティ ケミカルズ コーポレーション（C i b a S p e c i a l t y C h e m i c a l s C o r p o r a t i o n）から商標名「イルガキュア（I R G A C U R E）651」で市販品として入手可能）、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-ブチルエーテル等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（チバ スペシャルティ ケミカルズ コーポレーション（C i b a S p e c i a l t y C h e m i c a l s C o r p o r a t i o n）から商標名「ダロカー（D A R O C U R）1173」で市販品として入手可能）および1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバ スペシャルティ ケミカルズ コーポレーション（C i b a S p e c i a l t y C h e m i c a l s C o r p o r a t i o n）から商標名「イルガキュア（I R G A C U R E）184」で市販品として入手可能）等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（チバ スペシャルティ ケミカルズ コーポレーション（C i b a S p e c i a l t y C h e m i c a l s C o r p o r a t i o n）から商標名「イルガキュア（I R G A C U R E）907」で市販品として入手可能）；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（チバ スペシャルティ ケミカルズ コーポレーション（C i b a S p e c i a l t y C h e m i c a l s C o r p o r a t i o n）から商標名「イルガキュア（I R G A C U R E）369」で市販品として入手可能）；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等の芳香族ケトン；ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩等のオニウム塩；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（C i b a S p e c i a l t y C h e m i c a l s C o r p o r a t i o n）から商標名「CGI 784 DC」で市販品として入手可能であるもの等のチタン錯体；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（C i b a S p e c i a l t y C h e m i c a l s C o r p o r a t i o n）から商標名「イルガキュア（I R G A C U R E）1700」、「イルガキュア（I R G A C U R E）1800」、「イルガキュア（I R G A C U R E）1850」、「イルガキュア（I R G A C U R E）819」、「イルガキュア（I R G A C U R E）2005」、「イルガキュア（I R G A C U R E）2010」、「イルガキュア（I R G A C U R E）2020」および「ダロカー（D A R O C U R）4265」で市販品として入手可能であるもの等のモノ-およびビス-アシルホスフィンが挙げられる。二種以上の光開始剤の組み合わせが使用されてもよい。さらにミシシッピー州パスカグーラのファースト ケミカル コーポレーション（F i r s t C h e m i c a l C o r p o r a t i o n , P a s c a g o u l a , M S）から市販品として入手可能な2-イソプロピルチオキサントンの増感剤を「イルガキュア（I R G A C U R E）369」等の光開始剤と組み合わせて使用してもよい。

【0060】

浸漬コーティング、フォワードおよびリバース（f o r w a r d a n d r e v e r s e）ロールコーティング、巻線（w i r e w o u n d）ロッドコーティングおよびダイコーティングを含む様々な技術を使用して、薄コーティング層18を基材16に適用す

10

20

30

40

50

ることができる。ダイコーティング機としては、特にナイフコーティング機、スロットコーティング機、スライドコーティング機、フルイドベアリングコーティング機、スライドカーテンコーティング機、ドロップダイカーテンコーティング機および押出コーティング機が挙げられる。多くの種類のダイコーティング機が、エドワード コヘン (Edward Cohen) およびエッジャー ガトフ (Edgar Gutoff) による「モダン コーティング アンド ドライング テクノロジー (Modern Coating and Drying Technology)」、VCH Publishers, NY 1992, ISBN 3-527-28246-7、ならびにガトフ (Gutoff) およびコヘン (Cohen)、「コーティング アンド ドライング デフェクツ: トラブルシューティング オペレーション プロダクツ (Coating and Drying Defects: Troubleshooting Operating Problems)」, ウィリー インターサイエンス (Wiley Interscience), NY ISBN 0-471-59810-0等の文献に記載されている。

10

【0061】

ダイコーティング機とは、一般的に、第1のダイブロックおよび第2のダイブロックを利用してマニホールドキャビティおよびダイスロットを形成する装置を指す。コーティング流体は、圧力下でマニホールドキャビティ中を流れ、そしてコーティングスロットから出て、コーティング材料のリボンを形成する。コーティングは単層として、または二層以上の積層として適用可能である。通常、基材が連続ウェブの形態であることは都合がよいが、基材は不連続シート of の連続であってもよい。基材 (例えば光学的フィルム) の主面上でハードコート層を提供する別の手段としては、コーティングされたフィルムの熱ラミネーションおよびコーティングされたフィルムの接着剤結合 (例えば感圧接着剤、放射線硬化性接着剤) が挙げられる。1つの具体的な方法において、反対面上に熱可塑性の接着剤層を含むフィルムは、成形ダイの内部キャビティ内にフィルムを供給し、ダイを閉鎖し、そして溶融ポリマー材料を注入して、内部キャビティを実質的に充填し (それによって、接着剤によって保護フィルムを取り付けると同時に光学基材が成形される)、前記溶融ポリマー材料を冷却し、そして成形ダイから光学基材を除去することによって基材 (例えばレンズ) へと熱的に結合される。

20

【0062】

上記の本発明のそれぞれの好ましい実施形態によるハードコート配合物の効果を証明するため、所定の組成物を有する試料ハードコートを配合してPET基材に適用し、そして全ての所望の成分を含まないハードコート配合物と比較した。撥インク性、耐久性および表面の粗さに関してコーティングを視覚的に検査および試験した。実験手順および作表された結果を以下に記載する。

30

【実施例】

【0063】

I. 実験手順:

A: 成分

特に断わらない限り、実施例で使用される場合、「HFPO-」は末端基 $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)-$ を指す。この式中、 a は平均約 6.8 である。 a が平均約 6.8 であり、平均分子量が 1,211 g/mol である $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)COOCH_3$ (HFPO-C(O)OCH₃) は米国特許第 3,250,808 号明細書 (ムーア (Moore) ら) に報告される方法によって調製可能であり、分別蒸留によって精製される。

40

【0064】

トリメチロールプロパントリアクリレート (「TMPTA」) は、商標名「SR351」(AC-1) でペンシルバニア州エクストンのサートマー カンパニー (Sartomer Company, Exton, PA) から入手した。

【0065】

ペンタエリトリールテトラアクリレート (「PETA」) は、商標名「SR295」

50

でサートマー カンパニー (S a r t o m e r C o m p a n y) から入手した。

【 0 0 6 6 】

アミントリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N - メチル - 1 , 3 - プロパンジアミン、2 - アミノ - 2 - エチル - 1 , 3 - プロパンジオール、2 - アミノ - 2 - メチル - 1 , 3 - プロパンジオールおよび2 - アミノ - 1 , 3 - プロパンジオール、2 - アミノエタノール、2 - (2 - アミノエチルアミノ) エタノールならびに3 - アミノ - 1 , 2 - プロパンジオールは、ウィスコンシン州ミルウォーキー (M i l w a u k e e , W I) のシグマ - アルドリッチ (S i g m a - A l d r i c h) から入手した。

【 0 0 6 7 】

塩化アクリロイルは、ウィスコンシン州ミルウォーキー (M i l w a u k e e W i s c o n s i n) のシグマ - アルドリッチ (S i g m a - A l d r i c h) から入手した。

【 0 0 6 8 】

使用されたUV光開始剤、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンは、ニューヨーク州タリータウンのチバ スペシャルティ プロダクツ (C i b a S p e c i a l t y P r o d u c t s , T a r r y t o w n , N Y) から入手し、これは商標名「イルガキュア (I r g a c u r e) 1 8 4 」で販売されていた。

【 0 0 6 9 】

使用された光開始剤、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 - オンは、ニューヨーク州タリータウンのチバ スペシャルティ プロダクツ (C i b a S p e c i a l t y P r o d u c t s , T a r r y t o w n , N Y) から入手し、これは商標名「イルガキュア (I r g a c u r e) 9 0 7 」で販売されていた。

【 0 0 7 0 】

B . 実験材料の調製

1 . 単官能性ペルフルオロポリエーテルアクリレート (M P - 1) - H F P O - C (O) N (H) C H ₂ C H ₂ O C (O) C H = C H ₂ (H F P O - A E A) の調製

a . H F P O - C (O) - N H - C H ₂ C H ₂ - O H 出発原料 (すなわち H F P O - A E - O H) の調製

5 0 . 0 g の H F P O - C (O) O C H ₃ (すなわち M w = 1 2 1 1 g / モル) を 2 0 0 m l 丸底フラスコに添加した。フラスコを窒素パージし、そして水浴中に置き、5 0 以下の温度を維持した。このフラスコに 3 . 0 g (0 . 0 4 5 モル) の 2 - アミノエタノールを添加した。反応混合物を約 1 時間攪拌し、その後、反応混合物の赤外線スペクトルにより、1 7 9 0 c m ⁻¹ におけるメチルエステル帯域の完全な喪失および 1 7 1 0 c m ⁻¹ における強いアミドカルボニル伸縮の存在が示された。2 0 0 m l のメチル t - ブチルエーテル (M T B E) を反応混合物に添加し、そして有機相を水 / H C l (約 5 %) で 2 回抽出し、未反応アミンおよびメタノールを除去した。M T B E 層を M g S O ₄ によって乾燥させた。M T B E を減圧下で除去し、透明粘性液体を得た。プロトン (¹ H) 核磁気共鳴スペクトル法 (N M R) および赤外線スペクトル法 (I R) によって標記の化合物の形成を確認した。

【 0 0 7 1 】

b . 出発原料から (M P - 1) の調製

メカニカルスターラー、還流冷却器、添加ポートおよび窒素ガスの供給源に接続されたホースアダプターを備えた三つ口丸底フラスコ中で、H F P O - A E - O H (6 0 0 g) を酢酸エチル (6 0 0 g) およびトリエチルアミン (5 7 . 9 g) と組み合わせた。混合物を窒素雰囲気下で攪拌し、そして 4 0 °C まで加熱した。塩化アクリロイル (5 1 . 7 5 g 、アルドリッチ ケミカル (A l d r i c h C h e m i c a l) から入手) を約 3 0 分かけて添加ポートからフラスコへ滴下した。混合物を 4 0 °C で一晩攪拌した。次いで混合物を室温まで冷却し、3 0 0 m l の 2 N H C l 水で希釈し、そして分液ポートへ移動した。水層を除去し、そして酢酸エチル層をもう一度 3 0 0 m l 部の 2 N H C l で抽出した。次いで有機相を 5 重量 % N a H C O ₃ 水で一度抽出して分離し、M g S O ₄ 上で乾燥

10

20

30

40

50

させ、そして濾過した。ロータリーエバポレーターの使用による揮発性成分の除去によって596 gの生成物(収率93%)が得られた。プロトン(^1H)NMRおよびIRによって標記の化合物の形成を確認した。

【0072】

2. 単官能性ペルフルオロポリエーテルメタクリレート(MP-2)の調製

HFPO-C(O)N(H)CH₂CH₂OC(O)C(CH₃)=CH₂(HFPO-EMA)(MP-2)を、(HFPO)_k-メタクリレートの合成に関する2002年5月24日出願の「フッ素化ポリマーを含むフルオロケミカル組成物およびそれによる繊維状基材の処理(Fluorochemical Composition Comprising a Fluorinated Polymer and Treatment of a Fibrous Substrate Therewith)」と題された米国特許出願公開第2004-0077775号明細書(事件整理番号57823)に記載の手順と同様の手順によって、a=10.5であるF(CF(CF₃)CF₂O)_aCF(CF₃)C(O)NHCH₂CH₂OHの代わりにa=6.8、分子量1344であるF(CF(CF₃)CF₂O)_aCF(CF₃)C(O)NHCH₂CH₂OHを使用して製造した。

【0073】

3. 単官能性ペルフルオロポリエーテルアクリレート(MP-3)-HFPO-C(O)N(H)(CH₂CH₂O)₃C(O)CH=CH₂の調製

a. HFPO-C(O)N(H)C(CH₂OH)₂CH₂CH₃出発原料の調製

下記のFC-1の調製におけるHFPO-C(O)N(H)C(CH₂OH)₂CH₂CH₃の調製と同様の方法によって、100 g(0.0826モル)のHFPO-C(O)CH₃を12.30 g(0.0825モル)のH₂N(CH₂CH₂O)₃Hと反応させ、所望の生成物を提供した。

【0074】

b. 出発原料から(MP-3)の調製

HFPO-C(O)N(H)C(CH₂OC(O)CH=CH₂)₂CH₂CH₃の調製と同様の方法において、50 gのメチル-t-ブチルエーテル中で25 g(0.01822モル)のHFPO-C(O)N(H)(CH₂CH₂O)₃H出発原料を1.98 g(0.02187モル)の塩化アクリロイルおよび2.83 g(0.02187)のジイソプロピルエチルアミンと反応させ、ワークアップおよびクロマトグラフィー後、透明液体として所望の生成物を得た。

【0075】

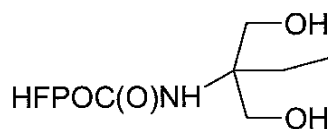
4. 多官能性ペルフルオロポリエーテルアクリレートHFPO-C(O)N(H)C(CH₂OC(O)CH=CH₂)₂CH₂CH₃(FC-1)の調製

a. HFPO-C(O)N(H)C(CH₂OH)₂CH₂CH₃出発原料の調製

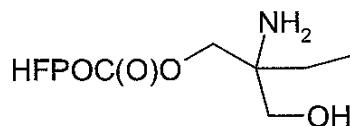
攪拌棒および還流冷却器を備えた500 mlの三口フラスコに、11.91 g(0.1モル)のH₂NC(CH₂OH)₂CH₂CH₃および60 gのTHFを充填した。次に滴下ポートを通して、約85 °Cの浴温度で約80分かけて121.1 g(0.1モル)のHFPO-C(O)OCH₃を添加した。反応物は最初は濁っていたが、反応物中へ約1時間で透明になった。添加の完了後、加熱浴を停止し、そして反応物を3日間冷却させた。材料をアスピレーター真空下55 °Cで濃縮し、130.03 gの淡色シロップを得た。NMR分析によって、生成物が以下の構造IとIIとの87:13混合物であることが示された。

【0076】

【化 1】



(1)



(2)

10

【0077】

b. 出発原料から (FC - 1) の調製

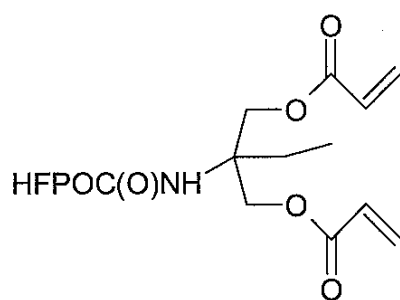
オーバーヘッドスターラーを備えた 250 ml 三つ口丸底フラスコに、65 g (0.05 モル) の $\text{HFPO-C(O)N(H)C(CH}_2\text{OH)}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、上記で生じた生成物の混合物、12.65 g (0.125 モル) のトリエチルアミンおよび 65 g の酢酸エチルを充填した。室温のフラスコに、12 分かけて均圧滴下ロートを使用して 11.31 g (0.125 モル) の塩化アクリロイルを添加すると、反応温度が 25 から最大 40 まで上昇した。次いで滴下ロートを 5 g の追加的な酢酸エチルですすぎ、これを反応フラスコに添加し、次いで 40 の浴中に置き、そしてさらに 2 時間 10 分間反応させた。次いで有機層を連続的に 65 g の 2% 硫酸水、65 g の 2% 重炭酸ナトリウム水および 65 g の水で洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥し、濾過して、16 mg のメトキシヒドロキノン (MEHQ) で処理し、そして 45 でロータリーエバポレーターにより濃縮して 62.8 g の粗製生成物を得た。次に 35 g のこの材料を、溶離剤として 25 : 75 の酢酸エチル : ヘプタンを使用して 600 ml のシリカゲル (SX0143U-3、グレード 62、60 - 200 メッシュ、EM サイエンス (EM Science)) 上でクロマトグラフィー分析した。最初の 2 つの画分は体積 250 ml であり、残りの画分は体積 125 ml であった。画分 4 ~ 10 を組み合わせ、この組み合わせた画分に 8 mg の MEHQ を添加し、そして 55 のロータリーエバポレーター上で溶媒を除去し、25.36 g の生成物が得られ、これを NMR で分析したところ、構造 III と IV との 88 : 12 混合物であることがわかった。

20

30

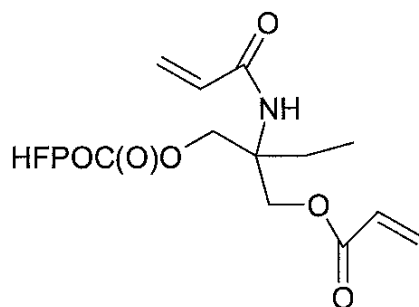
【0078】

【化 2】



(3)

10



(4)

20

【 0 0 7 9 】

5. 多官能性ペルフルオロポリエーテルアクリレート - HFPO - C(O)N(H)C(CH₂OC(O)CH=CH₂)₂H (FC - 2) の調製

a. HFPO - C(O)N(H)C(CH₂OH)₂H 出発原料の調製

HFPO - C(O)N(H)C(CH₂OH)₂CH₂CH₃ の調製と同様の方法によって、51 g の THF 中で 106.74 g (0.088 モル) の HFPO - C(O)CH₃ を 8.03 g (0.088 モル) の 2 - アミノ - 1, 3 - プロパンジオールと反応させて生成物を得た。生成物は 93 : 7 アミドジオール : エステルアミノ - アルコールであった。

30

【 0 0 8 0 】

b. 出発原料から (FC - 2) の調製

HFPO - C(O)N(H)C(CH₂OC(O)CH=CH₂)₂CH₂CH₃ の調製と同様の方法において、100 g の酢酸エチル中で 50 g (0.3936 モル) の HFPO - C(O)N(H)C(CH₂OH)₂H 出発原料を 8.55 g (0.0945 モル) の塩化アクリロイルおよび 9.56 g (0.946 モル) のトリエチルアミンと反応させ、ワークアップおよびクロマトグラフィー後、ジアクリレートおよびアクリルアミド - アクリレートの 93 : 7 混合物を得た。

【 0 0 8 1 】

6. 多官能性ペルフルオロポリエーテルアクリレート (FC - 3) HFPO - C(O)N(H)CH₂CH(OC(O)CH=CH₂)CH₂OC(O)CH=CH₂ の調製

40

a. HFPO - C(O)N(H)CH₂CH(OH)CH₂OH 出発原料の調製

HFPO - C(O)N(H)C(CH₂OH)₂CH₂CH₃ の調製と同様の方法によって、55.7 g の THF 中で 121.1 g (0.100 モル) の HFPO - C(O)CH₃ を 9.11 g (0.100 モル) の 1 - アミノ - 2, 3 - プロパンジオールと反応させて生成物を得た。生成物は 86 : 14 アミドジオール : エステルアミノ - アルコールであった。

【 0 0 8 2 】

b. 出発原料から (FC - 3) の調製

HFPO - C(O)N(H)C(CH₂OC(O)CH=CH₂)₂CH₂CH₃ の調製と

50

同様の方法において、100 gの酢酸エチル中で63.5 g (0.050 モル)の $\text{HFPO} - \text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ を11.26 g (0.0945 モル)の塩化アクリロイルおよび9.56 g (0.946 モル)のトリエチルアミンと反応させ、ワークアップおよびクロマトグラフィー後、ジアクリレートおよびアクリルアミド - アクリレートの86 : 14混合物を得た。

【0083】

7. ペルフルオロポリエーテルアクリレート $\text{HFPO} - \text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)_2(\text{FC} - 4)$ の調製

a. 多官能性 $\text{HFPO} - \text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 出発原料の調製

$\text{HFPO} - \text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ の調製と同様の方法によって、130 で100 g (0.0826 モル)の $\text{HFPO} - \text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ を13.40 g (0.0826 モル)の $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ と反応させて濃厚黄色液体として所望の生成物を得た。

【0084】

b. 出発原料から(FC - 4)の調製

$\text{HFPO} - \text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ の調製と同様の方法において、68 gのメチル - t - ブチルエーテル中で50 g (0.03728 モル)の $\text{HFPO} - \text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 出発原料を7.42 g (0.08202 モル)の塩化アクリロイルおよび10.60 (0.08202)のジイソプロピルエチルアミンと反応させ、ワークアップおよびクロマトグラフィー後、透明液体として所望の生成物を得た。

【0085】

8. 多官能性ペルフルオロポリエーテルアクリレート(FC - 5) - $\text{HFPO} - \text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CHN}(\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ の調製

a. $\text{HFPO} - \text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CHNHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 出発原料の調製

100 mlの丸底フラスコに50.0 g (0.413 モル)の $\text{HFPO} - \text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ を充填し、そして油浴中で40 まで加熱した。フラスコを浴から外し、そして4.30 (0.413 モル)の2 - (2 - アミノエチルアミノ)エタノールをフラスコに充填した。内容物を一緒に渦流させ、そして3時間、油浴中で攪拌しながら65 で加熱し、次いでアスピレーター圧力下のロータリーエバポレーターにより65 で濃縮し、生成物を得た。

【0086】

b. 出発原料から(FC - 5)の調製

$\text{HFPO} - \text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ の調製と同様の方法において、65 gの酢酸エチル中で64.15 g (0.050 モル)の $\text{HFPO} - \text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CHNHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ を11.26 g (0.125 モル)の塩化アクリロイルおよび12.65 g (0.125 モル)のトリエチルアミンと反応させ、ワークアップおよびクロマトグラフィー後、透明液体として所望の生成物を得た。

【0087】

9. モル比約1 : 1の $\text{HFPO} - \text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ 出発原料とTMP TAとの付加物(FC - 6)の調製

a. $\text{HFPO} - \text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ 出発原料の調製

1リットルの丸底フラスコに291.24 g (0.2405 モル)の $\text{HFPO} - \text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ および21.2 g (0.2405 モル)のN - メチル - 1,3 - プロパンジアミンを両方とも室温で充填し、濁った溶液を得た。このフラスコを渦流させ、そして混合物の温度が45 まで上昇し、無色透明な液体が得られ、これを一晩55 で加熱した。次いでこの生成物を75 および28 インチHg 真空にあるロータリーエバポレーター上に置き、メタノールを除去し、301.88 gの粘性淡黄色液体を得た。公称分子量 = 1267.15 g / モル。

10

20

30

40

50

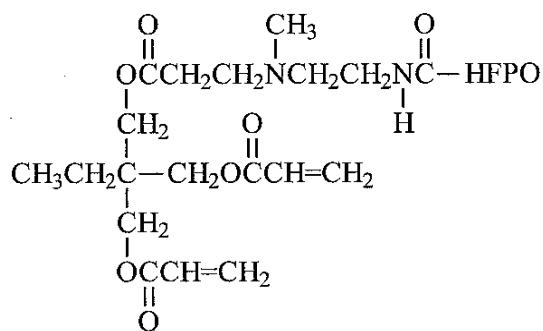
【 0 0 8 8 】

b. モル比約 1 : 1 の $\text{HFPO} - \text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ と TMPTA との付加物 (FC - 6) から FC - 6 の調製

250 mL の丸底フラスコに 4.48 g (15.13 ミリモル) の TMPTA 、4.45 g のテトラヒドロフラン (THF) および 1.6 mg のフェノチアジンを充填し、そして油浴中 55 で加熱した。次に 100 mL 瓶中、32 g の THF 中で 20 g (15.78 ミリモル) の $\text{HFPO} - \text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ を溶解させた。この溶液を均圧サイドアームを有する 60 mL 滴下ロートに入れた。約 3 mL の THF で瓶をすすぎ、これも滴下ロートに加えて、そしてロートの内容物を 38 分かけて空気雰囲気下で $\text{TMPTA} / \text{THF} / \text{フェノチアジン}$ 混合物に添加した。反応物は最初は濁っていたが、約 30 分後に透明になった。添加完了の 20 分後、反応フラスコを 45 ~ 55 および 28 インチ Hg 真空にあるロータリーエバポレーター上に置き、24.38 g の透明な粘性黄色液体を得た。これを ^1H および ^{13}C NMR ならびに HPLC / 質量スペクトル法によって特徴決定した。得られた材料は、HPLC / 質量スペクトル法によって決定されるように以下の適切なモル生成物分布を有した。TMPTA 20 パーセント、式 (5) :

【 0 0 8 9 】

【 化 3 】



(5)

【 0 0 9 0 】

を有すると考えられる一付加物を 40 パーセント、および二付加物を 40 パーセント。

【 0 0 9 1 】

10. フルオロアルキルおよびフルオロアルキレンアクリレート

以下の材料: 2, 2, 2 - トリフルオロエチル - メタクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロヘキサジオールジアクリレートおよび 1H, 1H - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロブチルアクリレート (ウィスコンシン州ミルウォーキーのシグマ - アルドリッチ (Sigma - Aldrich, Milwaukee, WI))、- ヒドロ 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロペンチルアクリレート (サウス カロライナ州ウェストコロンビアのオークウッド プロダクツ (Oakwood Products, West Columbia, S.C.)) は所定の販売業者から入手可能であり、そしてペルフルオロシクロヘキシルメチルメタクリレートはサブ (Savu) らへの米国特許第 5, 148, 511 号明細書の実施例 1 に記載の通り調製可能である。

【 0 0 9 2 】

FBSEA ($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$) は、国際公開第 01 / 30873 A 号パンフレットの実施例 2 A および 2 B の手順に従って製造される。

【 0 0 9 3 】

$\text{FBSEMA}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)$ は、アクリル酸の代わりにメタクリル酸を使用することを除き、国際公開第01/30873 A号パンフレットの実施例2 Aおよび2 Bの手順に従って製造される。

【0094】

$\text{FBSEE}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2)$ 、フルオロケミカルジオールは、米国特許第3,734,962号明細書(1973)の第5欄、第31行および図9に記載の通り調製可能である。

【0095】

$\text{FBSAA}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)_2)$ は、カン(Kang)らへの米国特許第6,238,798号明細書の第25欄、第49~63行の手順に従って調製される。

【0096】

11. $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{SH}:(\text{FC}-\text{SH})$ の調製
500 mLの三口丸底フラスコに16.86 gの $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (MW=357; 47.22ミリモル; 国際公開第01/30873号パンフレットからの実施例2、A)、4.35 gの $\text{HSCCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (MW=92.12、47.22ミリモル; シグマ-アルドリッチ(Sigma-Aldrich)から入手可能)、2滴の $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 触媒および120 mLのトルエンを充填した。この混合物を窒素下、115~120℃でメカニカルスターラーを使って8時間、還流するまで加熱した。共沸蒸留によって水を除去した。フーリエ変換赤外線スペクトル法(FTIR)分析によってエステル形成が示された。ロータリーエバポレーターを使用してトルエンを除去した(21.35 g 固体)。

【0097】

C. 実験

実施例において使用されたセラマーハードコート(「HC-1」)は、ビカルディ(Bilkaldi)らへの米国特許第5,677,050号明細書の第10欄、第25~39行および実施例1に記載の通り製造する。

【0098】

表IおよびIIの実施例に関してコーティングされた溶液は、イソプロピルアルコール中約40%固形分で調製し、そして5ミルのメリネックス(Melinex)618ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(デラウェア州ウィルミントンのE.I.デュポン・ヌムール・アンド・カンパニー(E.I. DuPont de Nemours and Company, Wilmington, DE))上にナンバー9巻線ロッドを使用して約6ミクロンの乾燥厚さでコーティングした。従来のセラマーハードコート樹脂としてHC-1を使用した。コーティングを約2分間80℃のオーブン中で乾燥させ、その後コンベヤーベルト上に置き、そして35 ft/分でフュージョン(Fusion)500ワット Hバルブを使用して窒素下で紫外線照射し、コーティングをPET基材上で硬化させた。表および実施例中の全ての値は乾燥コーティングの各成分の固形分(%)を指す。

【0099】

表IおよびIIにおいて、次いでキング(King)(登録商標)マーカーを使用して撥インク性に関してこれらの材料を評価した。ここでマーカーの先端を、広いマーキング幅を与える角度でカミソリ刃で切断し、そしてマーカーを1秒につき約6インチの速度でハードコーティングの上面を横切って引いた。インクをコーティング表面上で乾燥させ、そしてはじく性質のレベルは1(はじく性質が最も高い)から5(はじく性質が最も低い)までのスケールで等級付けた。プロセスを3回繰り返し、そして平均値を記録した。

【0100】

接触角度:

水接触角度測定をする前にコーティングをIPA中で手による振動によって1分間すすいだ。ASTプロダクツ(AST Products)(マサチューセッツ州ビレリカ

10

20

30

40

50

(Billerica, MA)) から製品番号 VCA - 2500XE として入手可能なビデオ接触角度アナライザー上でミリポア コーポレーション (Millipore Corporation) (マサチューセッツ州ビレリカ (Billerica, MA)) から得た濾過システムを通して濾過された脱イオン水を使用して測定を実行した。報告する値は、液滴の右側および左側で測定された少なくとも 3 滴の測定値の平均であり、これは表 2 に示される。液滴体積は静的測定に関して $5\ \mu\text{L}$ であり、前進および退行に関して $1\sim 3\ \mu\text{L}$ であった。

【0101】

平滑さ：

以下の表のいくつかに関して、適用された乾燥フィルムの滑らかさに関して視覚的に検査を実行した。視覚検査による滑らかさの測定は主観的決定であるが、平滑なフィルムは、本発明の目的に関して、多種多様な可能な角度でのコーティング表面の視覚による観察によって観測されるように、実質的に連続的で反射光において可視の欠損がない表面層であるとみなされる。典型的に、視覚による観察は垂直から約 60 度の角度でコーティング表面から光源の反射を見ることによって達成される。観測され得る視覚の欠損としては、限定されないが、ポックマーク、フィッシュアイ、オレンジピール、ランプまたは実質的なうねり、あるいは光学およびコーティング分野の当業者に既知の他の視覚的の指示が挙げられる。従って、下記の「粗い」表面は、これらの特性の一種以上を有し、そして組成物の一種以上成分が互いに相溶性ではないコーティング材料を示してもよい。逆に、本発明の目的に関して「滑らか」として以下に特徴づけられる実質的に滑らかなコーティングは、反応された最終状態で様々な成分がコーティングを形成するコーティング組成物を有すると仮定し、ここでは成分は互いに相溶性であるか、相溶性となるように変性され、そしてさらに、もしあるとしても「粗い」表面の特徴をほとんど有さない。

【0102】

表 I 中、HFPO - モノアクリレート (HFPO - A) および HFPO - マルチアクリレート (HFPO - MA) の増加するレベルについて、表面品質および撥インク性に関して視覚検査によって評価した。

【0103】

【表 1】

表I: HFP0アクリレートによって影響された撥マーカ性ハードコートの性能

HC-1 %	MP-1 %	FC-2 %	FC-4 %	FC-5 %	撥インク性
99.5	0.5				1
99.8	0.2				2-3
99.9	0.1				2-3
99.0		1.0			1
98.0		2.0			1
99.0			1.0		1
98.0			2.0		1
99.0				1.0	1
98.0				2.0	1

【0104】

表Iに示されるように、少量のHFPO-マルチアクリレート(HFPO-MA)の添加は撥インク性において顕著な性能を示した。さらにHC-1ハードコートにおける0.5重量%以上のHFPO-モノアクリレートの添加が同様の最適な撥インク性を達成したように見える。

【0105】

しかしながら、これらの試料の表面品質の視覚検査では、表面が滑らかではないことを示した。この表面不完全性は、HC-1ハードコートと、HFPO-モノアクリレートまたはマルチ-アクリレートとの間の非相溶性の問題の結果であると推論される。

【0106】

次に、表IIに示されるように、単独で、またはHFPO-モノアクリレートおよびマルチアクリレートと組み合わせられて添加された様々なフルオロポリマーケミカル相溶化剤は、表面特性および撥インク性に関して評価した。

【0107】

【表 2】

表II: FC相溶化剤によって影響された撥マーカ性ハードコートのパフォーマンス

HC-1 %	MP-1 %	FC-2 %	FBSEA %	FC-SH %	コーティングされた 表面	撥インク性
99.8	0.2				粗い	2-3
89.9	0.1		10		滑らか	1-2
95	0.2			4.8	滑らか	1
90			10		滑らか	3
90				10	滑らか	3

10

【0108】

表IIの結果は、HFPO - モノアクリレートMP - 1と組み合わせられたペルフルオロブチル置換アクリレートの添加（ここではFBSEA、10重量%添加）は、単独でHC - 1へのHFPO - アクリレートの添加（「標準」）と比較して改善された表面特性を示すことを表す。理論に拘束される意図はないが、ペルフルオロブチル - 置換アクリレートはHC - 1ハードコートとHFPO - モノアクリレートとの間の相溶性を改善し、そしてその結果、表面の滑らかさが改善されることが暗示される。

【0109】

20

この結果は、単独でのHC - 1へのペルフルオロブチル置換アクリレートの添加（ここではFBSEA、10重量%添加）は、所望の撥インク性以外は標準と比較して表面の滑らかさを改善しなかったことも示す。

【0110】

表IIは、HFPO - モノアクリレートまたはFC - 2と組み合わせるペルフルオロブチル置換オール（ここではFC - SH、4.8重量%添加）の添加は、標準と比較して改善された表面特性および滑らかさを示すことも示す。しかしながら、HFPO - モノアクリレートを含まないFC - SH（10%）の添加は、所望の撥インク性以外の所望の滑らかさを達成しなかった。

【0111】

30

以下の表IIIに一般的に記載される溶液は、1：1のイソプロパノール：酢酸エチルの溶媒ブレンド中で固形分30%で調製し、そして5ミルのメリネックス（Meline x）618フィルム上へナンバー9巻線ロッドを使用して約4ミクロンの乾燥厚さでコーティングした。コーティングを1分間80のオープン中で乾燥させ、次いで紫外線（「UV」）光硬化デバイスに連結されたコンベヤーベルト上に置き、そして20ft / 分でフュージョン（Fusion）500ワット Hバルブを使用して窒素下でUV硬化させた。

【0112】

コーティングは、修正されたオシレーティング サンド法（Oscillating Sand Method）（ASTM F735 - 94）を使用して耐久性に関して試験された。この方法では、直径85mmのディスクがコーティング基材から切断し、そして16オンスの瓶（ニュージャージー州ミルビル（Millville, NJ）のウィートン（Wheaton）からの瓶W216922）のふたに配置し、次いで50グラムの20～30メッシュのオタワサンド（Ottawa sand）（コネチカット州ブリストールのVWR（VWR, Bristol, CT））で覆った。ふたを瓶に載せ、そして、この集合体を毎分回転数275に設定されたオービタルシェーカー（VWR DE - 5000E、コネチカット州ブリストール（Bristol, CT）のVWR）に配置した。約10分間振動後、コーティングされた基材を除去し、そして表面の粗さに関して視覚的に検査した。さらに、「サンフォード シャーピー、ファイン ポイント パーマネント マーカー（Sanford Sharpie, Fine Point permanent

40

50

t marker)、ナンバー30001」からのインクを、コーティングされたディスク表面の直径を横切ってライン状に適用し、そして観察した。インクが基材を湿潤し、不十分な濡れまたはピーディングを示されないインクラインの部分を測定し、そして長さを表IIIに報告する。0mmの測定値が完全耐久性と考えられるが、85mmの値は撥インク性の完全な喪失であると考えられる。

【0113】

【表3】

表III:

HC-1 %	MP-2 %	フルオロケミカルアクリレート %	炭素鎖長、 フッ素化率 (%)	表面の 粗さの 有無	撥インク性 (mm)
90.9	0.10	9.0 2, 2, 2-トリフルオロエチル- メタクリレート	2, 34%	あり	69
90.9	0.10	9.0 ω-ヒドロ 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5- オクタフルオロペンチル アクリレート	5, 50%	なし	66
90.9	0.10	9.0 ペルフルオロシクロ- ヘキシルメチル メタクリレート	7, 51%	なし	59
90.9	0.10	9.0 1H, 1H-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4- ヘプタフルオロブチル アクリレート	4, 51%	あり	62
90.9	0.10	9.0 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5- オクタフルオロヘキサジ オールジアクリレート	6, 36%	なし	50
90.9	0.10	9.0 FBSAA	8, 34%	なし	52
90.9	0.10	9.0 FBSEMA	7, 40%	なし	52
90.9	0.10	9.0 FBSEA	7, 41.5%	なし	54
99.9	0.10	なし	該当なし	あり	59

【0114】

表IIIに示されるように、少なくとも5個の炭素原子の炭素鎖長および30%より高いフッ素含量を有するフルオロケミカルアクリレートの添加は、対照試料(HC-1ハードコートおよび0.1重量パーセントHFPO誘導体のみ含有)に対して改善された表面粗さ特徴を示し、そして同様の撥インク特性を示した。

【0115】

さらに少なくとも5個の炭素原子の炭素鎖長を有するフルオロケミカルアクリレートの添加は、より短鎖の炭素鎖長を有する試料に対して表面粗さ特徴の改善を示した。

【0116】

93.62%のHC-1/6.3%のFBSEA/0.08%のFC-6の30%固体(1:1イソプロパノール:酢酸エチルの溶媒ブレンド中)試料を調製した。表IIIの実施例と同一の手順によって溶液をコーティングし、硬化した。滑らかなコーティングは、270rpmで10分間のサンド試験後に57の撥インク性を与えた。

【0117】

94.82%のHC-1/5%のFBSEA/0.18%のFC-1の30%固体(1:1イソプロパノール:酢酸エチルの溶媒ブレンド中)試料を調製した。表IIIの実施例と同一の手順によって溶液をコーティングし、硬化した。コーティングは、270rpmで10分間のサンド試験後に40の撥インク性を与えた。

【0118】

次に、表IVにおいて、ペルフルオロブチル置換アクリレート(ここではFBSEA)およびHFPO-モノアクリレートの変化量をHC-1樹脂に添加して実験を実行した。得られたコーティングを撥インク性および退行接触角度(試験液体として水を使用)に関して評価した。これらの実験に関して、サンド試験は15分間300rpmで実行された。

【0119】

【表4】

表IV

HC-1 %	FBSEA %	MP-2 %	撥ペン性	退行接触角度 (度)
85.26	14.5	0.24	15	103.6
88.76	11	0.24	30	103.9
92.26	7.5	0.24	26	99.7
95.76	4	0.24	42	100.6
85.32	14.5	0.18	25	103.1
88.82	11	0.18	15	103.9
92.32	7.5	0.18	35	97.4
95.82	4	0.18	38	101.1
85.38	14.5	0.12	40	98.4
88.88	11	0.12	32	100
92.38	7.5	0.12	30	99
95.88	4	0.12	65	84.2
85.44	14.5	0.06	76	67.8
88.94	11	0.06	75	69.7
92.44	7.5	0.06	62	93.5
95.94	4	0.06	62	98.4

【0120】

HFPOモノアクリレート誘導体のあらゆるレベルに対してFBSEAの最適レベルがあることが分かる。HFPOモノアクリレート誘導体のレベルがより高い場合、最適の接触角度を得るために、より高いレベルのFBSEAが必要とされる。低レベルのHFPOモノアクリレートが高すぎるレベルのFBSEAと組み合わせられる場合、撥インク性の減少および接触角度の低下が引き起こされた。

【0121】

表Vにおいて、ペルフルオロブチル置換アクリレート(ここではFBSEA)およびHFPO-マルチアクリレートの変化量をHC-1樹脂に添加して実験を実行した。300rpmでの15分間のサンド試験後に、得られたコーティングを撥インク性および接触角度(試験液体として水を使用)に関して評価した。

【0122】

【表 5】

表V

HC-1 %	FBSAA %	HFPO誘導体、 %	撥インク性 (mm)	退行水接触角度 (度)
91.67	8.25	FC-3, 0.08	30	93.2
93.92	6.00	FC-3, 0.08	0	92.3
95.82	4.10	FC-3, 0.08	0	99.4
91.67	8.25	MP-3, 0.08	85	48.9
93.92	6.00	MP-3, 0.08	0	88.2
95.82	4.10	MP-3, 0.08	0	95.6
91.67	8.25	FC-2, 0.08	45	86.1
93.92	6.00	FC-2, 0.08	25	93.3
95.82	4.10	FC-2, 0.08	12	93.1

10

【0123】

表Vに示されるように、HFPOマルチアクリレートと組み合わせてより少ないFBSAAを利用する試料は、より高いFBSAAを利用する試料よりも良好な撥インク性を生じ、従って、撥インク性を損なう前にHFPOマルチアクリレート誘導体を利用してHC-1ハードコートに添加可能であるFBSAAの最大最適レベルがあることが確認される。

20

【0124】

定量された正確なダイコーティングプロセスによってHC-1を5ミルのメリネックス(Melindex)618フィルムに適用して、もう一つの実験を実行した。ハードコートをイソプロパノール中で固形分30重量%で希釈し、そして5ミルのPETバックング上へコーティングして、5ミクロンの乾燥厚さを達成した。フローメーターを使用して、加圧容器からの材料の流速を監視および設定した。密封容器内の気圧を変化させることによって流速を調節した。これによって液体をチューブに通し、フィルター、フローメーターに通して、次いでダイに通した。乾燥および硬化されたフィルムを巻取りロール上で巻き上げた。

30

【0125】

コーティングを100の10フィートオープン中で乾燥させ、そして100、75、50および25%電力で300ワットフュージョンシステムズ(Fusion Systems)Hバルブによって硬化した。配合物1において、相溶化剤としてのペルフルオロブチル置換アクリレートとしてFBSAA、HFPO誘導体としてMP-2、そしてセラマーハードコートとしてHC-1を使用してセラマーを形成した。配合物2において、相溶化剤としてのペルフルオロブチル置換アクリレートとしてFBSAA、HFPO誘導体としてFC-3、そしてセラマーハードコートとしてHC-1を使用してセラマーを形成した。サンド試験を300rpmにおいて15分間実行した。結果を表VIにまとめる。

40

【0126】

【表 6】

表VI

	重量% HC-1	重量% FBSEA	重量% HPF0化合物	UV線量% 出力	撥インク性
			MP-2		
配合物1	89.83	10.00	0.17	100	0
配合物1	89.83	10.00	0.17	75	38.5
配合物1	89.83	10.00	0.17	50	38.5
配合物1	89.83	10.00	0.17	25	64.1
			FC-3		
配合物2	97.87	2.00	0.13	100	0
配合物2	97.87	2.00	0.13	75	0
配合物2	97.87	2.00	0.13	50	0
配合物2	97.87	2.00	0.13	25	51.3

10

【0127】

表V Iの結果から、より高いUV照射レベルで撥インク性の増加によって示されるように、配合物1および2の両方で得られたセラマーコーティングは、紫外線暴露の間に架橋反応を受けた。さらに、HFPO-マルチアクリレートFC-3における追加的なアクリレート官能性は、特により低い照射レベルにおいて、HFPO-単官能性アクリレートMP-2よりも完全な硬化をもたらした。

20

【0128】

93.62%のHC-1/6.3%のFBSEA/0.08%のFC-6の試料を作成した。これは他の実施例と同一の手順によってコーティングされた。これによって、270rpmにおいて10分間のサンド試験後に57の撥インク性を有する滑らかなコーティングが得られた。

【0129】

PETAを含有する試料を酢酸エチルから30%固体分でコーティングしたことを除き、表I I Iの実施例と同様の様式で表V I Iの実施例を調製し、コーティングし、そして硬化させた。全ての得られたコーティングは滑らかであった。300rpmにおいて20分間、サンド試験を実行した。

30

【0130】

【表 7】

表VII

HC-1 %	PETA %	MP-2 %	FC-3 %	FBSEA %	イルガキュア (Irgacure) 907 %	撥インク性
89.8		0.2		10		52
	89.8	0.2		10	2	46
	97.85		0.15	2	2	0

40

【0131】

表V I Iのデータは、ナノ粒子を含まないが、HFPOアクリレートおよびマルチアクリレートと相溶化剤を含有するハードコートがハードコートとして良好に機能し得ることを示す。

【0132】

50

従って本発明は、光学デバイス上の単層としての使用のための滑らかでマーカおよび汚染に対する抵抗性の低表面エネルギーのハードコーティングを達成する多数の新規方法を提供する。コーティングは製造および適用が簡単である。

【0133】

好ましい実施形態に関して本発明が記載されるが、特に前記教示の観点において当業者によって変更が行なわれてもよいため、本発明はそれらに限定されないことは当然理解されるべきである。

【図面の簡単な説明】

【0134】

【図1】本発明の好ましい実施形態に従って形成された、ハードコーティングされた光学ディスプレイを有する物品を示す図。

10

【図1】

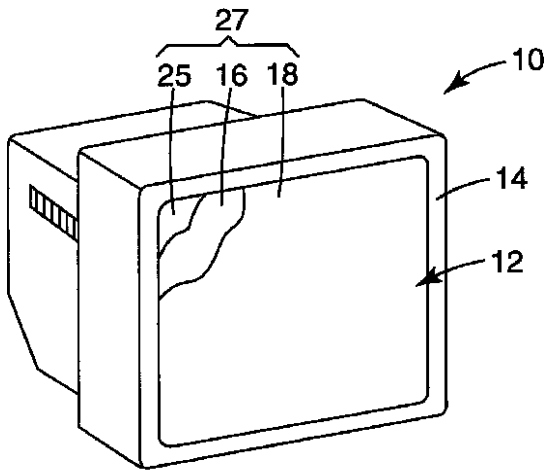


Fig. 1

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 3 2 B 27/30 (2006.01) B 3 2 B 27/30 A

(31)優先権主張番号 11/026,700

(32)優先日 平成16年12月30日(2004.12.30)

(33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 ジン, ナイヨン

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 キウ, ザイ - ミン

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 クルン, トーマス ピー .

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ボルコニー, リチャード ジェイ .

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ムーア, ジョージ ジー . アイ .

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ペレリット, マーク ジェイ .

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

審査官 大橋 憲

(56)参考文献 特開2004 - 263144 (JP, A)

特開2002 - 105141 (JP, A)

特開平07 - 233180 (JP, A)

国際公開第02 / 002668 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02B 1/10

B32B 27/18

B32B 27/30

C09D 5/16

C09D 133/16

C09D 201/00