

(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2016-522106

(P2016-522106A)

(43) 公表日 平成28年7月28日(2016.7.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B32B 27/18 (2006.01)	B32B 27/18	A 4F100
C08F 220/02 (2006.01)	C08F 220/02	4J038
C09D 133/00 (2006.01)	C09D 133/00	4J100

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 43 頁)

(21) 出願番号 特願2016-516651 (P2016-516651)
 (86) (22) 出願日 平成26年4月14日 (2014. 4. 14)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年1月26日 (2016. 1. 26)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2014/033933
 (87) 国際公開番号 W02014/193550
 (87) 国際公開日 平成26年12月4日 (2014. 12. 4)
 (31) 優先権主張番号 61/829, 332
 (32) 優先日 平成25年5月31日 (2013. 5. 31)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 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 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74) 代理人 100107456
 弁理士 池田 成人
 (74) 代理人 100128381
 弁理士 清水 義憲
 (74) 代理人 100162352
 弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光吸収性化合物又は光安定化化合物を含む高分子電解質を交互積層自己集合させる方法及び物品

(57) 【要約】

基材を光誘発劣化から保護する方法について説明する。該方法は、基材を提供する工程と、交互積層自己集合によって付着された複数の層を基材上に配置する工程とを含む。層の少なくとも一部は、高分子電解質内に分散された有機光吸収性化合物、有機光安定化化合物、又はその組み合わせを含む。更に、基材と、交互積層自己集合によって付着された複数の層と、を含む物品であって、層の少なくとも一部は、高分子電解質内に分散された有機光吸収性化合物、有機光安定化化合物、又はその組み合わせを含む、物品について説明する。該方法及び物品で使用するのに適したランダムコポリマーについても説明する。

【選択図】 図 1

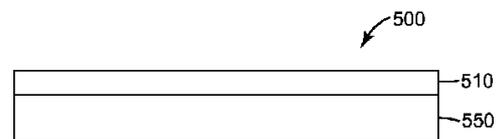


Fig. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

基材を光誘発劣化から保護する方法であって、
有機ポリマー材料を含む基材を提供する工程と、
交互積層自己集合によって付着された複数の層を前記基材上に配置する工程と、を含み

、
前記層の少なくとも一部が、高分子電解質内に分散された有機光吸収性化合物、有機光安定化化合物、又はその組み合わせを含む、方法。

【請求項 2】

基材を光誘発劣化から保護する方法であって、
基材を提供する工程と、

交互積層自己集合によって付着された、高分子電解質及び無機酸化物ナノ粒子の複数の交互層を前記基材上に配置する工程と、を含み、前記層の少なくとも一部が、前記高分子電解質内に分散された有機光吸収性化合物、有機光安定化化合物、又はその組み合わせを含む、方法。

【請求項 3】

前記基材が、無機材料又は有機材料からなる、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記基材が、可視光に対して光透過性である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記基材が、有機ポリマー材料を含むコーティングを更に含む無機材料であり、前記コーティングは、前記基材と、前記交互積層自己集合によって付着された複数の層と、の間に配置される、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記高分子電解質が、前記有機光吸収性化合物、前記有機光安定化化合物、又はその組み合わせに共有結合されている、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記層の少なくとも一部が、イオン性モノマーと共重合性有機光吸収性化合物、共重合性有機光安定化化合物、又はそれらの組み合わせとの高分子電解質コポリマーを含む、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記共重合性有機光吸収性化合物又は前記共重合性有機光安定化化合物が、(メタ)アクリル基又はビニル基を含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記イオン性モノマーが、(メタ)アクリル基又はビニルエーテル基、及びイオン基を含む、請求項 7 又は 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記高分子電解質が、グラフトコポリマー又はランダムコポリマーである、請求項 7 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記有機光吸収性化合物が、紫外光の透過率を低下させる、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

前記有機光安定化化合物又は前記有機紫外線吸収性化合物が、ヒンダードアミン、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン、トリアジン、及びこれらの混合物から選択される基を含む、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

前記交互積層自己集合によって付着された複数の層が、耐久性トップコート、又は 550 nm における表面反射の 2% 未満への低下を更にもたらず、請求項 1 ~ 12 のいずれか

10

20

30

40

50

一項に記載の方法。

【請求項 14】

前記基材が、織布又は不織布、光学フィルム、建築用フィルム、温室用フィルム、窓用フィルム、保護フィルム、窓割り製品、太陽光チューブ用フィルム、道路標識用フィルム、業務用グラフィックフィルム、太陽光発電フロントシート用フィルム、又は太陽熱発電集光ミラーである、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

前記光学フィルムが、紫外光反射体、青色光反射体、可視光反射体、赤外光反射体、又はその組み合わせから選択される多層フィルムである、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記交互積層自己集合によって付着された複数の層が、前記多層光学フィルムの全反射率を増加させる、低屈折率二重層及び高屈折率二重層の交互スタックを含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記高分子電解質が水性溶媒中に提供される、請求項 1 ~ 16 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 18】

有機ポリマー材料を含む基材と、

前記基材上に配置された、交互積層自己集合によって付着された複数の層と、を含む物品であって、前記層の少なくとも一部が、高分子電解質内に分散された有機光吸収性化合物、有機光安定化化合物、又はその組み合わせを含む、物品。

【請求項 19】

基材を提供する工程と、

前記基材上に配置された、交互積層自己集合によって付着された、高分子電解質及び無機酸化物ナノ粒子の複数の交互層と、を含む物品であって、前記層の少なくとも一部が、前記高分子電解質内に分散された有機光吸収性化合物、有機光安定化化合物、又はその組み合わせを含む、物品。

【請求項 20】

前記基材、前記高分子電解質、又は前記交互積層自己集合によって付着された複数の層が、請求項 1 ~ 17 のいずれか一項又は組み合わせによって更に特徴付けられる、請求項 18 又は 19 に記載の物品。

【請求項 21】

(メタ)アクリル基又はビニルエーテル基及びイオン基を含むモノマー、並びに(メタ)アクリル基又はビニル基を含む少なくとも一つの有機光吸収性又は光安定化化合物に由来する繰り返し単位を含む、ランダムコポリマー。

【請求項 22】

前記有機光安定化化合物又は前記有機紫外線吸収性化合物が、ヒンダードアミン、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン、トリアジン、及びこれらの混合から選択される基を含む、請求項 21 に記載のランダムコポリマー。

【請求項 23】

基材を光誘発劣化から保護する方法であって、

基材を提供する工程と、

交互積層自己集合によって付着された複数の層を前記基材上に配置する工程と、を含み、

前記層の少なくとも一部が、請求項 21 又は 22 に記載のランダムコポリマーを含む、方法。

【請求項 24】

基材と、

前記基材上に配置された、交互積層自己集合によって付着された複数の層と、を含む物品であって、前記層の少なくとも一部が、請求項 21 ~ 23 のいずれか一項に記載のラン

10

20

30

40

50

ダムコポリマーを含む、物品。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

太陽光、特に紫外線（UV）は、ポリマーフィルム及びコーティングなどの有機材料の劣化を誘発し得る。劣化は、変色、並びに光学的特性の低下（例えばヘイズの形成）及び機械的特性の低下をもたらす可能性がある。光酸化劣化の抑制は、長期耐久性が必須の屋外用途にとって重要である。ポリエチレンテレフタレートによるUV光の吸収は、例えば、約360nmで開始し、320nm未満で著しく増加し、300nm未満で極めて顕著である。ポリエチレンナフタレートは、310～370nmの範囲のUV光を強力に吸収し、吸収端は約410nmまで及び、吸収極大点は352nm及び337nmで生じる。鎖開裂が酸素の存在下で起こり、主な光酸化生成物は、一酸化炭素、二酸化炭素、及びカルボン酸である。エステル基の直接光分解に加えて、酸化反応を考慮しなければならない。酸化反応は、同様に過酸化ラジカルにより二酸化炭素を生成する。紫外光によって引き起こされる劣化に加えて、ポリマー（例えば、PEN（ポリエチレンナフタレート））は、400nm～490nmの波長域の青色光に曝露されると劣化する場合がある。

10

【0002】

したがって、光誘発劣化から基材を保護する新たな方法が得られたならば、本産業の利益になるであろう。

【発明の概要】

20

【課題を解決するための手段】

【0003】

いくつかの実施形態では、基材を光誘発劣化から保護する方法について記述する。該方法は、基材を提供する工程と、交互積層自己集合によって付着された複数の層を基材上に配置する工程と、を含む。層の少なくとも一部は、高分子電解質内に分散された有機光吸収性化合物、有機光安定化化合物、又はその組み合わせを含む。

【0004】

一実施形態では、基材は、有機ポリマーフィルムなどの有機材料、又は有機ポリマーコーティングを含む無機基材（例えばガラス）を含む。

【0005】

30

別の実施形態では、基材は有機材料を含んでも無機材料を含んでもよい。この実施形態では、該方法は、交互積層自己集合によって付着された、高分子電解質及び無機酸化ナノ粒子の複数の交互層を基材上に配置する工程を含み、層の少なくとも一部は、高分子電解質内に分散された有機光吸収性化合物、有機光安定化化合物、又はその組み合わせを含む。

【0006】

他の実施形態では、基材と、交互積層自己集合によって付着された複数の層と、を含む物品について記述し、層の少なくとも一部は、高分子電解質内に分散された有機光吸収性化合物、有機光安定化化合物、又はその組み合わせを含む。

【0007】

40

該方法及び物品で使用するのに適したランダムコポリマーについても記述する。ランダムコポリマーは、（メタ）アクリル基又はビニルエーテル基を含むイオン性モノマー、及び（メタ）アクリル基又はビニル基を含む少なくとも1つの有機光吸収性又は光安定化化合物に由来する繰り返し単位を含む。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】基材550と、基材550上に配置された、交互積層自己集合（layer-by-layer self-assembly）によって付着された複数の層510と、を含む例示的物品500の断面図である。

【図2】コーティング560を含む基材551と、コーティング560上に配置された、

50

交互積層自己集合によって付着された複数の層 5 1 0 と、を含む例示的物品 5 0 1 の断面図である。

【図 3】交互積層自己集合によって付着された複数の層 5 1 0 の一実施形態の断面図である。

【図 4】多層光学フィルム 1 3 0 と、多層光学フィルム 1 3 0 上に配置された、交互積層自己集合によって付着された複数の層 1 1 0 と、を含む例示的物品 1 0 0 の断面図である。

【図 4 A】例示的な多層光学フィルム 1 3 0 の断面図である。

【図 4 B】交互積層自己集合によって付着された複数の層 1 1 0 の断面図である。

【図 5】太陽電池の概略図である。

【図 6】太陽電池の別の実施形態の概略図である。

【図 7】集光型太陽熱発電システムの概略平面図である。

【図 8】集光型太陽熱発電システムの別の実施形態の概略平面図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本出願において使用するとき、

「ポリマー」とは、有機ポリマー及びコポリマー（即ち、2つ以上のモノマー又はコモノマーから形成されたポリマーであり、例えば、ターポリマーが挙げられる）を意味し、同様に、例えば、共押出又は反応（例えば、エステル交換が挙げられる）により混和性ブレンドに形成可能なコポリマー又はポリマーを意味する。ブロック、ランダム、グラフト、及び交互ポリマーが含まれる。

「高分子電解質」とは、静電相互作用が可能なイオン基を多数有する有機ポリマーを意味する。「強高分子電解質」は、広範囲の pH にわたって永久荷電を有する（例えば、第 4 級アンモニウム基又はスルホン酸基を含有するポリマー）。「弱高分子電解質」は、pH に依存する荷電レベルを有する（例えば、第 1 級、第 2 級、若しくは第 3 級アミン、又はカルボン酸を含有するポリマー）。

「（メタ）アクリル」は、メタクリレート、メタクリルアミド、アクリレート、又はアクリルアミドを指す。

「屈折率（index of refraction）」とは、「屈折率（index）」又は「RI」とも呼ばれ、別途記載のない限り、材料の平面内における、垂直入射又は近垂直入射（即ち 8 度）させた 633 nm の光に対する材料の屈折率を意味する。

「高屈折率」及び「低屈折率」は、相対的な語である。2つの層が、対象の両方の面内方向で比較された場合、より高い平均面内屈折率を有する層が、高屈折率層であり、より低い平均面内屈折率を有する層が、低屈折率層である。

「複屈折」とは、直交する x、y、及び z 方向における屈折率が、全て同じではないことを意味する。屈折率は、それぞれ x、y、及び z 方向に関して n_x 、 n_y 、及び n_z として示される。本明細書で記載されるポリマー層においては、軸は、x 及び y 軸が層の平面内にあり、z 軸が層の平面に対して直角であり、典型的には層の厚み又は高さに相当するように選択される。1つの面内方向での屈折率が、別の面内方向での屈折率より大きい場合、x 軸は一般に、最大屈折率を持つ面内方向となるように選択され、これは場合により、光学フィルムが配向される（例えば、延伸する）方向の 1つに対応する。複屈折値は本明細書において、別途記載のない限り、垂直入射させた 633 nm の光に対して表される。

一軸延伸フィルムの「面内複屈折、 n_{in} 」は、直交面内方向での屈折率（ n_x 及び n_y ）の差に関する。一軸延伸フィルムについてより具体的にいうと、面内複屈折とは、延伸方向と非延伸方向との差を意味する。例えば、フィルムが縦方向（MD）に一軸延伸されると仮定すると、面内複屈折は次のように表される。

【0010】

10

20

30

40

【数 1】

$$\Delta n_{in} = n_x - n_y$$

(式中、 n_x は延伸方向(この場合、MD)の屈折率であり、 n_y は非延伸方向(この場合、横方向(TD))の屈折率である。)二軸延伸フィルムの場合、面内複屈折は比較的小さく、バランスがとれているときにはほぼゼロの場合もある。その代わりに、面外複屈折は延伸フィルムの複屈折性をより明確に示す。

二軸配向フィルムの「面外複屈折、 n_{out} 」は、面内屈折率(n_x 及び n_y)の平均と、フィルムに垂直な屈折率(n_z)との差に関係する。面外複屈折は、以下のように表すことができる。

【0011】

【数 2】

$$\Delta n_{out} = \frac{(n_x + n_y)}{2} - n_z$$

(式中、 n_x はMDのRIであり、 n_y はTDのRIであり、 n_z はフィルムに垂直なRIである。)面外複屈折は、一軸延伸フィルムの複屈折性を測定するために使用することもできる。

「反射率」は、垂直入射における反射率を指し、特に断りのない限り、この垂直入射は90度からのわずかな偏差(例えば偏差8度)を含むことが理解される。

【0012】

特に断りのない限り、帯域幅は、290nm~1100nmの間の電磁放射の少なくとも10nmの任意の増分を指す。帯域幅はまた、25nm、50nm、又は100nmといったように10nmより大きくてもよい。本明細書において使用するとき、可視光は400nm~700nmの帯域幅を指し、紫外光は290~400nmの帯域幅を指し、UV~青色光は350~490nmの帯域幅であり、近赤外光は870~1100nmの帯域幅を指す。

【0013】

図1を参照すると、例示的物品500は、通常、基材550と、基材550上に配置された、交互積層自己集合により付着された複数の層510と、を含む。層の少なくとも一部は、高分子電解質内に分散された有機光吸収性化合物、有機光安定化化合物、又はそれらの組み合わせを含む。図1は、単一主表面上に交互積層自己集合によって付着された複数の層を示しているが、別の実施形態では、基材550の両方の主表面が、交互積層自己集合によって付着された複数の層510を含んでもよい。

【0014】

いくつかの実施形態では、基材は、典型的には、少なくとも20、30、40、又は50マイクロメートルから1、2、3、4、又は5cmまでの厚さを有する(例えば多孔性でない)プレート又は連続フィルムである。より典型的な実施形態では、基材の厚さは30、20、又は10mm以下である。更に、除去可能な剥離ライナーなどのキャリアによって基材が強化されている実施形態には、より薄い基材を使用することが可能である。

【0015】

本方法はあらゆる種類の基材に適しているが、有機材料は光誘発劣化の影響を非常に受けやすいという理由から、本方法は、有機材料を含む基材にとって特に有利である。

【0016】

いくつかの好ましい実施形態では、基材550は、有機ポリマーフィルム、又は織布若しくは(例えばメルトブロー、スパンボンド、又はカーディングされた)不織布ポリマー材料といった有機材料を含む。適切な合成繊維は、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリル酸、ポリ酢酸ビニル、

10

20

30

40

50

ポリエチル酢酸ビニル、非水溶性又は水溶性ポリビニルアルコール、ポリエチレン及びポリプロピレンなどのポリオレフィン、ナイロンなどのポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリスチレン、多成分繊維等から作製することができる。いくつかの実施形態では、合成繊維は、例えば、融点が少なくとも50 ~ 75 度かつ190 又は175 以下の熱可塑性樹脂である。

【0017】

好適な有機（例えばフィルム、織布及び不織布）ポリマー材料としては、例えばポリエステル（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、及びポリエチレンナフタレート（naphthalate））、ポリカーボネート、アリルジグリコールカーボネート、アクリル類（例えば、ポリメチルメタクリレート（PMMA））、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ホモエポキシポリマー、ポリジアミン及び/又はポリジチオールを有するエポキシ付加ポリマー、ポリアミド（例えば、ナイロン6及びナイロン6,6）、ポリイミド、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン及びポリプロピレン）、オレフィン系コポリマー（例えば、ポリエチレンコポリマー）、ポリウレタン、ポリ尿素、セルロースエステル（例えば、セルロースアセテート、セルローストリアセテート、及びセルロースブチレート）、フルオロポリマー、並びにこれらの組み合わせを含む任意のポリマー材料のホモポリマー、コポリマー、ブレンド、多層フィルム、及び多層ラミネートが挙げられる。

10

【0018】

有機材料を含む基材の別の例を図2に示す。この実施形態では、基材551は、有機材料を含んでもよく、又はガラス若しくは金属などの無機材料からなってもよい。基材551は、有機ポリマーコーティング560を更に含む。この実施形態では、交互積層自己集合によって付着された複数の層510が、ポリマーコーティング560上に配置されている。ポリマーコーティング560は、典型的には、少なくとも5又は10マイクロメートルの厚さを有し、100マイクロメートルにまで及ぶ場合がある。

20

【0019】

無機基材としては、例えば絶縁体/誘電体、半導体、又は導体が挙げられる。無機基材（例えば誘電体）は非晶質であっても結晶質であってもよく、例えば、ガラス（例えばフロートガラス、ソーダ石灰ガラス、ホウケイ酸ガラス）、石英、融解石英、サファイア、イットリア、及びその他の透明セラミックスを挙げることができる。無機基材（例えば半導体）としては、例えばケイ素、ゲルマニウム、III族/V族半導体（例えばガリウムヒ素）II族/VI族半導体、IV族/VI族半導体、又はIV族半導体（例えば炭化ケイ素）が挙げられる。無機基材（例えば導体）としては、例えば透明導電性酸化物（TCO）、例えばインジウムドープ酸化スズ（ITO）、フッ素ドープ酸化スズ（FTO）、及びアルミニウムドープ酸化亜鉛（AZO）など、又は金属、例えば金、銀、アルミニウム、銅、鉄など、又はステンレス鋼などの合金が挙げられる。

30

【0020】

ポリマーコーティングは、前述の有機ポリマー材料のいずれかを含むことができる。ポリマーコーティングは、水系コーティング、溶剤系コーティング、又は重合性樹脂を含む放射線硬化性（例えば固形分100%）コーティングであり得る。重合性樹脂は、様々な（メタ）アクリルモノマー及び/又はオリゴマーを含み得る。ポリマーコーティングは、導電性ポリマー（例えばポリアニリン又はポリ（3,4エチレンジオキシチオフエン）：ポリ（スチレンスルホネート））を含み得る。ポリマーコーティングには、無機材料（例えばナノシリカ、粘土等の無機酸化物）のナノ粒子又はマイクロ粒子を充填してもよい。ポリマーコーティングは、例えば、保護コーティング、構造コーティング、ハードコート、反射防止コーティング、又は選択反射コーティング（例えば可視光反射体、UV反射体、IR反射体、又はこれらの組み合わせ）であり得る。

40

【0021】

基材又はコーティング上に配置される層は、一般に「交互積層自己集合法」と呼ばれる方法によって付着された少なくとも2つの層を含む。この方法は、反対の電荷を有する高

50

分子電解質のフィルム又はコーティングを静電的に形成するために一般に使用されるが、水素結合ドナー/アクセプタ、金属イオン/リガンド、及び共有結合部分のような他の機能性もフィルム形成のための駆動力として利用できる。典型的には、この付着プロセスは、表面電荷を有する基材を、一連の溶液、又は液浴に曝露する工程を伴う。これは、液浴への基材の浸漬（浸漬コーティングとも呼ばれる）、噴霧、スピンコーティング、ロールコーティング、インクジェット印刷等によって行うことができる。基材と反対の電荷を有する第1のポリオン（例えば高分子電解質浴）溶液に曝露されると、基材表面近くの荷電種が急速に吸着し、濃度勾配が確立され、バルク溶液から基材表面に更なる高分子電解質が吸着される。更なる吸着は、下側の電荷を完全に遮蔽して基材表面の正味電荷を反転させるのに十分な層が発達するまで続く。

10

【0022】

質量移動と吸着が生じるためには、この曝露時間は典型的には約数分である。次いで、基材は、第1のポリオン（例えば浴）溶液から取り出され、その後一連の水すすぎ浴に曝露されて、物理的に絡んでいるか又は緩く結合している高分子電解質が除去される。これらのすすぎ（例えば浴）溶液に続いて、基材は、次に、第1のポリオン（例えば浴）溶液とは反対の電荷を有する第2のポリオン（例えば高分子電解質又は無機酸化物ナノ粒子浴）溶液に曝露される。基材の表面電荷は第2の（例えば浴）溶液の電荷とは反対であるので、ここでもまた吸着が起きる。第2のポリオン（例えば浴）溶液への曝露をさらに続けると、基材の表面電荷の逆転をもたらす。続くすすぎを行ってこのサイクルを完了する。この逐次工程は1対の層（本明細書では付着「二重層」とも呼ばれる）を形成すると言われ、所望通りに繰り返すことにより基材に更なる層の対を加えることができる。

20

【0023】

好適なプロセスのいくつかの例としては、Krogmanらの米国特許第8,234,998号、Hammond-Cunninghamらの米国特許出願第2011/0064936号、及びNogueiraらの米国特許第8,313,798号に記載されているものが挙げられる。更なる交互積層浸漬コーティングは、StratoSequence VI (NanoStrata Inc., Tallahassee, FL) 浸漬コーティングロボットを使用して行うことができる。

【0024】

図3を参照すると、一実施形態では、交互積層自己集合によって付着された複数の層510は、ポリマーポリカチオン512及びポリマーポリアニオン513を含む高分子電解質スタックである。ポリマーカチオン層、ポリマーアニオン層、又はそれらの組み合わせの少なくとも一部は、その中に分散された、好ましくは高分子電解質に共有結合された、光安定化合物又は光吸収性化合物を含む。この実施形態では、交互積層自己集合によって付着された複数の層は、複数の交互ポリマー-ポリマー層を含む。

30

【0025】

他の実施形態では、交互積層自己集合によって付着された複数の層は、高分子電解質と無機酸化物ナノ粒子とを交互に含む、つまり、複数の交互ポリマー-無機ナノ粒子層を有する。この実施形態では、交互積層自己集合によって付着された複数の層510は、高分子電解質層の少なくとも一部が中に分散された光安定化合物又は光吸収性化合物を含む、ポリマーポリカチオン又はポリマーポリアニオン（例えば512）と、反対の電荷を有するポリオンとして付着された無機酸化物ナノ粒子（例えば513）と、を含む。例えば、ポリアクリル酸などのポリマーポリアニオンを、ポリカチオンの代表としてのアナターゼ型TiO₂と交互に積層してもよい。別の例では、ポリ(メタクリロイルアミノ)プロピル]-トリメチルアンモニウムクロリドなどのポリマーポリカチオンを、ポリアニオンの代表としてのSiO₂と交互に積層してもよい。

40

【0026】

交互積層自己集合によって付着された複数の層は、典型的には、有機光吸収性又は光安定化合物を含むことによってもたらされる光誘発性劣化からの保護に加えて、追加の技術的効果をもたらす。例えば、交互積層自己集合によって付着された複数の層は、耐久性

50

のあるトップコート（例えばハードコート）、反射防止、又は電磁放射の特定帯域の反射率を更に提供することができる。この実施形態は、無機基材、並びに有機材料を含む基材の両方にとって有益である。

【0027】

一実施形態では、交互積層自己集合によって付着された複数の層510は、低又は高屈折率のスタックを形成する複数の二重層を含むことができる。その場合、低屈折率のスタックと高屈折率のスタックとは交互にされる。

【0028】

例えば、図4Bを参照すると、高屈折率のスタック111は、ポリカチオンとしての高屈折率無機酸化物ナノ粒子（ TiO_2 など）を含む112と、ポリ（メタクリル酸）などのポリマーポリアニオンである113と、の二重層を含むことができる。図4Bにおいて、例示的な高屈折率のスタック111は、8つの交互の二重層を含んでいる。低屈折率のスタック115は、ポリアニオンとして低屈折率無機酸化物ナノ粒子（ SiO_2 など）を含む116と、ポリ（メタクリロイルアミノ）プロピル-トリメチルアンモニウムクロリドなどのポリマーポリカチオンである117と、の二重層を含むことができる。図4Bにおいて、例示的な低屈折率のスタック115は4つの交互の二重層を含んでいる。各スタックは、複数のポリマー-無機酸化物二重層を含む高又は低屈折率層として特徴付けることができる。

10

【0029】

二重層の厚さ及び二重層の数は、典型的には自己集合層の最小全厚及び/又は最低数の交互積層付着工程を用いて、光誘発性劣化特性からの望まれる保護を達成するように選択される。いくつかの実施形態では、二重層の厚さ、1スタック当たりの二重層の数、スタック数、及び各スタックの厚さは、自己集合層の最小全厚及び/又は最低数の交互積層付着工程を用いて、所望の光学特性を達成するように選択される。各二重層の厚さは、典型的には、約1nm~100nmの範囲である。1スタック当たりの二重層の数は、典型的には、約1~200の範囲である。いくつかの実施形態では、1スタック当たりの二重層の数は、少なくとも2、5、10、20、又は30である。スタックの数は、典型的には、少なくとも1、2、3、又は4、かつ20、19、18、17、又は15以下である。スタックの厚さは、典型的には、少なくとも25nm、35nm、45nm、55nm、65nm、75nm、又は85nm、かつ5、6、7、8、9、又は10マイクロメートル以下である。いくつかの実施形態では、スタックの厚さは、500nm、400nm、300nm、250nm、200nm、又は150nm以下である。他の実施形態では、二重層の数は、所望の透過率と機械的耐久性との組み合わせを達成するように選択される。この実施形態では、二重層の厚さ及び二重層の数は、最大値に近くなる可能性がある。更に、この実施形態は、層が適用される基材又はコーティングと屈折率整合させることができる、低又は高屈折率の単一スタックを利用してもよい。

20

30

【0030】

光安定化又は光吸収性化合物は、高分子電解質層の少なくとも一部内に分散される。好ましい実施形態では、光安定化又は光吸収性化合物は、高分子電解質に共有結合される。

【0031】

いくつかの実施形態では、光安定化又は光吸収性化合物は、当該技術分野で既知の好適な方法によって、高分子電解質上にグラフトされる。例えば、ポリ（メタクリル酸）へのベンゾフェノンのグラフトの合成は、文献に記載されている（UV-Cross-Linkable Multilayer Microcapsules Made of Weak Polyelectrolytes, Qiangying Yi, Dongsheng Wen, and Gleb B. Sukorukov; Langmuir 2012, 28, 10922~10829を参照のこと）。ポリ（アクリル酸）及びポリ（アミン塩酸塩）へのベンゾフェノンのグラフトの合成も、文献に記載されている（pH-Sensitive Bipolar Ion-Permeable Ultrathin Films, Mi-Kyoung Park, Suxiang Deng,

40

50

Rigoberto C. Advincula; J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, (42), 13723~13731を参照のこと)。

【0032】

好適な高分子電解質としては、ポリカチオン性ポリマー、例えば、直鎖又は分枝鎖ポリ(エチレンイミン)、ポリ(アリルアミン塩酸塩)、ポリビニルアミン、キトサン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアミドアミン、ポリ(ビニルベンジルトリメチルアミン(vinylbenzyltrimethylamine))、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド、ポリ(ジメチルアミノエチルメタクリレート)、及びポリ(メタクリロイルアミノ)プロピル-トリメチルアンモニウムクロリドが挙げられる。好適なポリアニオン性ポリマーとしては、

10

【0033】

高分子電解質の分子量は、約1,000g/モル~約1,000,000g/モルの範囲で様々であってよい。いくつかの実施形態では、負に荷電したアニオン性層(例えばポリ(スチレンスルホネート))の分子量(Mw)は、50,000g/モル~100,000g/モルの範囲である。いくつかの実施形態では、正に荷電したカチオン性層(例えばポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド)の分子量(Mw)は、200,000g

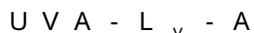
20

【0034】

好ましい実施形態では、ランダムコポリマーは、(メタ)アクリル基又はビニル基を含む光安定化又は光吸収性化合物と、(メタ)アクリル基又はビニルエーテル基を含むイオン性モノマーとを共重合させることによって形成される。

【0035】

高分子電解質上にグラフトするのに適した、又は(メタ)アクリル若しくはビニルエーテル官能性イオン性モノマーと共重合するのに適した重合性紫外線吸収性化合物は、次の一般式で表すことができる。

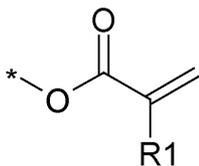


30

(式中、UVAは、紫外線吸収性又は光安定化基を表し、 L_v は、UVAをAに共有結合させる連結基であり、Aは、次式で表されるビニル(例えばエーテル)基又は(メタ)アクリレート基であり、

【0036】

【化1】



40

R1はメチル又はHである。)

【0037】

例えば、ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール、トリアジン、桂皮酸エステル、シアノアクリレート、ジシアノエチレン、サリチル酸塩、オキサニリド、及びパラ-アミノ安息香酸塩(para-amiobenzoates)などの様々な種類の化合物が、UVA基を提供するのに有用であり得る。いくつかの実施形態では、紫外線吸収性基は、長波UVA領域(例えば、350nm~400nm)において強化されたスペクトル範囲を有するので、ポリマーの黄化を引き起こし得る高波長紫外線を遮断することができる。いくつかの実施形態では、ペンダントUVA基は、トリアジン、ベンゾフェノン、又はベンゾトリアゾールを含む。

50

【 0 0 3 8 】

ヒドロキシ - ベンゾフェノン、ヒドロキシ - フェニル - ベンゾトリアゾール、又はヒドロキシ - フェニル - トリアジンのコア構造の芳香環は、所望により、当該技術分野において既知の様々な置換基を更に含み得る。例えば、コア構造は、エーテル結合基又はヒドロキシル基を任意に含有する、1つ以上の（例えば、 $C_1 \sim C_4$ の）アルキル基を含み得る。

【 0 0 3 9 】

重合性ヒドロキシル基（-OH）を有し、例えばアクリロイルクロリドと反応して、ヒドロキシル基を（メタ）アクリレート基を有する置換基に変換することができるいくつかの出発化合物は、市販されているか、又は文献に記載されている。この実施形態では、Lvは、化学結合である。他の実施形態では、Lvは、アルキレン、アリーレン、アルカリーレンであり、又は該連結基は、O、N、若しくはSなどのヘテロ原子（heteratom）を更に含む。

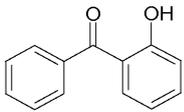
10

【 0 0 4 0 】

（例えばヒドロキシ）ベンゾフェノン紫外線吸収性基は、次の一般コア構造で表すことができる。

【 0 0 4 1 】

【 化 2 】



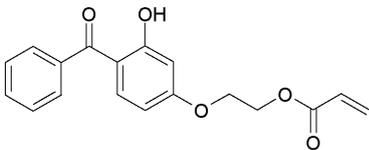
20

【 0 0 4 2 】

Aldrich (Milwaukee, WI) 及び Cytec Industries, Inc. (Woodland Park, NJ) から商品名「Cyasorb UV-416」で市販されている1つの好適な重合性ベンゾフェノン紫外線吸収性化合物は、以下に示す1,2-(4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェノキシ)エチルアクリレートである。

【 0 0 4 3 】

【 化 3 】



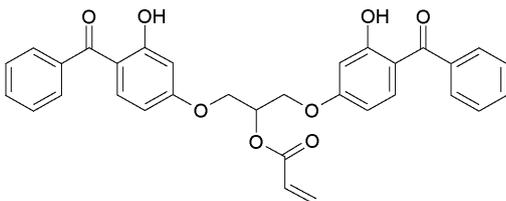
30

【 0 0 4 4 】

別の代表的な重合性ベンゾフェノン紫外線吸収性化合物は、次の化学式のものである。

【 0 0 4 5 】

【 化 4 】



40

【 0 0 4 6 】

この重合性紫外線吸収性化合物は、Monomer - Polymer & Dajac Laboratories, Inc (Trevose, PA) より市販されている。

【 0 0 4 7 】

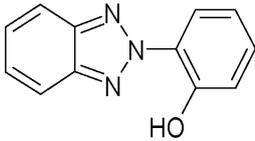
（例えばヒドロキシ - フェニル）ベンゾトリアゾール紫外線吸収性基は、次の一般コア

50

構造で表すことができる。

【0048】

【化5】



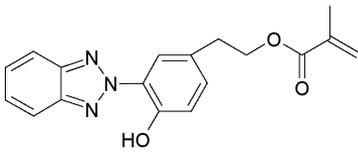
【0049】

1つの好適な重合性ベンゾトリアゾール紫外線吸収性化合物は、以下に示す2,2-[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]エチルメタクリレートである。

10

【0050】

【化6】



【0051】

この重合性紫外線吸収性化合物は、Aldrich (Milwaukee, WI)、更にはBASF (Ludwigshafen, Germany)から商品名「Tinuvin R 796」で、及びPharnorcia Inc. (Edison, NJ)から商品名「NORBLOC 7966」で市販されている。

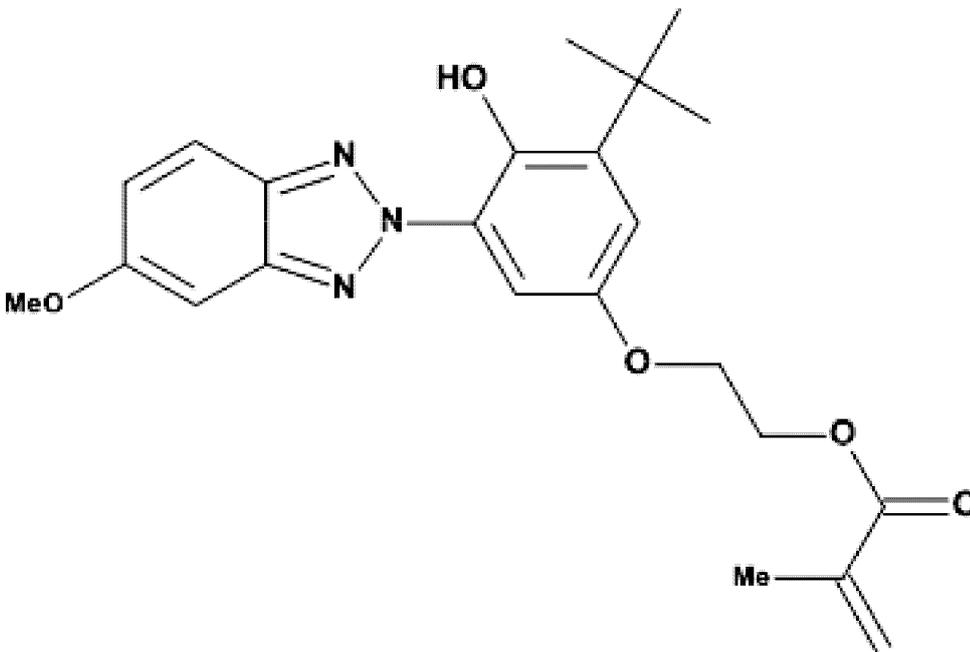
20

【0052】

別の重合性ベンゾトリアゾール紫外線吸収性化合物は、次の構造を有する。

【0053】

【化7】



30

40

【0054】

この重合性紫外線吸収性化合物は、Adesis Inc. (New Castle, DE)から商品名「ADESIS 16-102」で市販されている。

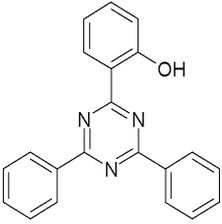
【0055】

50

トリアジン (traizines) は、次のトリアジン環構造を有することを特徴とする。

【0056】

【化8】



10

【0057】

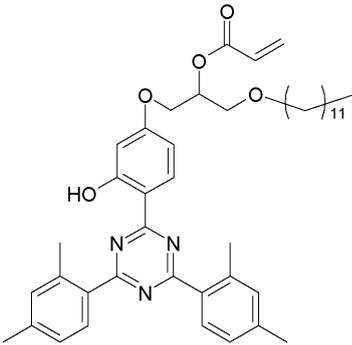
この芳香環は、メチル置換基などの置換基を更に含むことができる。

【0058】

1つの代表的な重合性(例えばヒドロキシ-フェニル)ベンゾトリアジン紫外線吸収性化合物を以下に示す。

【0059】

【化9】



20

【0060】

この重合性紫外線吸収化合物は、Ciba Specialty Chemicals Corp., Additives Divisionより市販の前駆体((メタ)アクリレート基を欠く)から調製可能である。

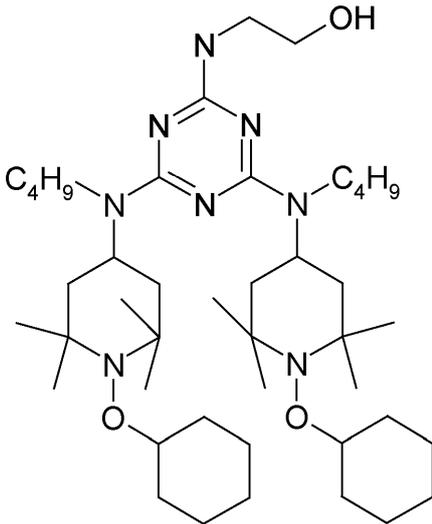
30

【0061】

高分子電解質上にグラフトするのに適した、又は(メタ)アクリル又はビニルエーテル官能性イオン性モノマーと共重合するのに適した重合性光安定化合物は、通常、ヒンダードアミン基を含む。そのような化合物は、典型的には、2,2,6,6-テトラメチルピペリジンの誘導体である。1つのヒンダードアミン光安定化合物(HALS)は、BASF(Ludwigshafen, Germany)から商品名「Tinuvin 152」で市販されており、以下の構造を有する。

【0062】

【化 1 0】



10

【 0 0 6 3】

ヒドロキシル基は、アクリロイルクロリドと反応して、ヒドロキシル基を（メタ）アクリレート基を有する置換基に変換することができる。

【 0 0 6 4】

（メタ）アクリル基を有する別のヒンダードアミン光安定化化合物は、T C I A m e r i c a (P o r t l a n d , O R) より入手可能な 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルメタクリレートである。

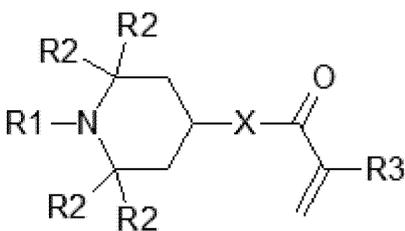
20

【 0 0 6 5】

その他のヒンダードアミン光安定化基は、次の一般コア構造で表すことができる。

【 0 0 6 6】

【化 1 1】



30

（式中、

R 1 は、水素又は C₁ ~ C₄ アルキルであり、

X は、O 又は N R 1 であり、

R 2 は、独立して、メチルなどの C₁ ~ C₄ アルキルであり、

R 3 は、水素又はメチルである。）

40

【 0 0 6 7】

ランダム高分子電解質コポリマーは、少なくとも 1 つの（メタ）アクリル又はビニル官能性光吸収性又は光安定化化合物と、少なくとも 1 つの（メタ）アクリル又はビニルエーテル官能性イオン性モノマーと、を共重合することによって形成され得る。

【 0 0 6 8】

好適なイオン性モノマーは、（メタ）アクリル基又はビニルエーテル基、及びイオン基、例えばアミン、ヒドロキシル、アミド、チオール、スルホン酸及びその塩、ホスホン酸及びその塩、スルフィン酸塩、スルホン酸塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、シラノール、カルボン酸、カルボン酸塩、アンモニウム塩等を含む。代表的なアニオン性モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クエン酸、ビニルスルホ

50

ン酸、ビニルホスホン酸、2 - カルボキシエチルアクリレート、スチレンスルホン酸、マレイン酸、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、及びオレイン酸が挙げられる。代表的なカチオン性モノマーとしては、例えば、アリルアミン、2 - (メタクリロイルオキシ)エチルトリメチルアンモニウムクロリド、2 - (メタクリロイルオキシ)エチルトリメチルアンモニウムメチルスルフェート、ビニルピリジン、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド、及びオレイルアミンが挙げられる。

【0069】

その他の共重合性モノマーも、それらを含むことによって意図する特性（例えば、光誘発劣化からの保護）が損なわれない限りにおいて、高分子電解質コポリマーの共重合の際に含まれてよい。そのような他の繰り返し単位は、光吸収性又は光安定化合物を欠く（メタ）アクリル又はビニル官能性共重合性非イオン性モノマー、並びに（メタ）アクリル又はビニルエーテルでない重合性部分を含むイオン性モノマーに由来し得る。

10

【0070】

本開示によるコポリマーを作製するための重合反応は、添加フリーラジカル開始剤の存在下で行われ得る。当該技術分野において広く知られかつ使用されているもののようなフリーラジカル開始剤を使用して、成分の重合を開始させることができる。好適なフリーラジカル開始剤の例としては、アゾ化合物（例えば、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、2, 2' - アゾビス(2 - メチルプロパノニトリル)、又はアゾ - 2 - シアノ吉草酸）、ヒドロペルオキシド（例えば、クメン、t - ブチル又はt - アミルヒドロペルオキシド）、ジアルキルペルオキシド（例えば、ジ - t - ブチル又はジクミルペルオキシド）、ペルオキシエステル（例えば、t - ブチルペルベンゾエート又はジ - t - ブチルペルオキシフタレート）、及びジアシルペルオキシド（例えば、過酸化ベンゾイル又はラウリルペルオキシド）が挙げられる。

20

【0071】

フリーラジカル開始剤は、光開始剤であってもよい。有用な光開始剤の例としては、ベンゾインエーテル（例えば、ベンゾインメチルエーテル又はベンゾインブチルエーテル）；アセトフェノン誘導体（例えば、2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン又は2, 2 - ジエトキシアセトフェノン）；1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン；並びにアシルホスフィンオキシド誘導体及びアシルホスホネート誘導体（例えば、ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、ジフェニル - 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルホスフィンオキシド、イソプロポキシフェニル - 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルホスフィンオキシド、又はジメチルピバロイルホスフェート）が挙げられる。多くの光開始剤は、例えば、BASF (Ludwigshafen, Germany) から商品名「IRGACURE」として入手可能である。光開始剤は、重合を開始するために必要な光の波長が紫外線吸収性基によって吸収されないように選択され得る。

30

【0072】

いくつかの実施形態では、重合反応は溶媒中で行われる。成分は、任意の好適な濃度（例えば、反応混合物の総重量を基準として、約5重量% ~ 約80重量%）で反応溶媒中に存在してよい。好適な溶媒の例示的な例としては、脂肪族及び脂環式炭化水素（例えば、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン）、芳香族溶媒（例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン）、エーテル（例えば、ジエチルエーテル、グリム、ジグリム、及びジイソプロピルエーテル）、エステル（例えば、エチルアセテート及びブチルアセテート）、アルコール（例えば、エタノール及びイソプロピルアルコール）、ケトン（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、及びメチルイソブチルケトン）、ハロゲン化溶媒（例えば、メチルクロロホルム、1, 1, 2 - トリクロロ - 1, 2, 2 - トリフルオロエタン、トリクロロエチレン、トリフルオロトルエン、並びに、例えば、3M Company (St. Paul, MN) から商品名「HFE - 7100」及び「HFE - 7200」として入手可能なヒドロフルオロエーテル）、及びこれらの混合物が挙げられる。

40

【0073】

50

好ましい実施形態では、高分子電解質は、水性溶媒中で調製される。用語「水性」とは、コーティング液体が、少なくとも85重量%の水を含有していることを意味する。それは、より大量の水、例えば少なくとも90重量%、95重量%、若しくは少なくとも99重量%又はそれ以上の水を含有し得る。水性液体媒体は、水と1種以上の水溶性有機共溶媒との混合物を、水性液体媒体が単一相を形成するような量で含み得る。水溶性有機共溶媒の例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、2-メトキシエタノール、3-メトキシプロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、テトラヒドロフラン、及びケトン又はエステル溶媒が挙げられる。有機共溶媒の量は、典型的には、コーティング組成物の総液体の15重量%を超えない。交互積層自己集合体中で使用するための水性高分子電解質組成物は、典型的には、少なくとも0.01重量%、0.05重量%、又は0.1重量%、及び典型的には5重量%、4重量%、3重量%、2重量%、又は1重量%以下の高分子電解質を含む。

【0074】

重合は、有機フリーラジカル反応を実施するのに好適な任意の温度で行うことができる。特定の用途のための温度及び溶媒は、試薬の溶解度、特定の反応開始剤の使用のために必要とされる温度及び所望の分子量などの考慮事項に基づいて、当業者が選択することができる。全ての開始剤及び全ての溶媒に好適な特定の温度を列挙するのは実践的ではないが、一般に好適な温度は、約30 ~ 約200 (いくつかの実施形態では、約40 ~ 約100、又は約50 ~ 約80)の範囲である。

【0075】

フリーラジカル重合は、連鎖移動剤の存在下で実施してもよい。本発明による組成物の調製に使用することができる典型的な連鎖移動剤としては、ヒドロキシル置換メルカプタン(例えば、2-メルカプトエタノール、3-メルカプト-2-プロパノール、3-メルカプト-2-プロパノール、3-メルカプト-1-プロパノール、及び3-メルカプト-1,2-プロパンジオール(即ち、チオグリセロール));ポリ(エチレングリコール)置換メルカプタン;カルボキシ置換メルカプタン(例えば、メルカプトプロピオン酸又はメルカプト酢酸);アミノ置換メルカプタン(例えば、2-メルカプトエチルアミン);二官能性メルカプタン(例えば、ジ(2-メルカプトエチル)スルフィド);及び脂肪族メルカプタン(例えば、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、及びオクタデシルメルカプタン)が挙げられる。

【0076】

例えば、反応開始剤の濃度及び活性、反応性モノマーそれぞれの濃度、温度、連鎖移動剤の濃度、並びに溶媒を当該技術分野において既知の技術を用いて調整することにより、コポリマーの分子量を制御することができる。

【0077】

本開示によるコポリマーは、それらの実施形態のいずれにおいても、ペンダント紫外線吸収性(UVA)基を含む第1の二価単位を含む。

【0078】

第1の二価単位は、本明細書に開示されるコポリマーにおける繰り返し単位と考えることができる。第1の二価単位は、式： $-[-CH_2 - C(H)UVA -] -$ 、 $-[-CH_2 - C(H)C(O) - O - X - UVA -] -$ 、 $-[-CH_2 - C(H)C(O) - NH - X - UVA -] -$ 、 $-[-CH_2 - C(CH_3)C(O) - O - X - UVA -] -$ 、又は $-[-CH_2 - C(CH_3)C(O) - NH - X - UVA -] -$ (式中、Xは、1~10個(いくつかの実施形態では、2~6個又は2~4個)の炭素原子を有し、1つ以上の-O-基により任意に中断されており、ヒドロキシル基によって任意に置換されている、アルキレン基又はアルキレンオキシ基であり、UVAは、UVA基の上記実施形態のいずれかを含む)によって表わすことができる。アルキレンオキシ基において、酸素はUVA基に結合している。コポリマーは、(例えば、少なくとも2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、又は少なくとも20から最大30、35、40、45、50、100まで、又は最大200までの)これら繰り返し単位を含むことができる。繰り返し単位は、

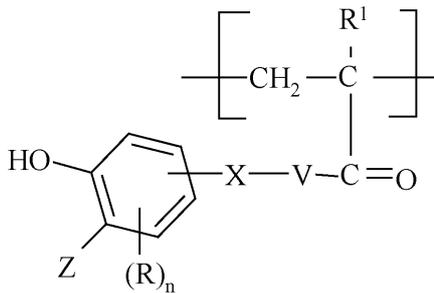
置換ビニル基、置換アクリレート基、又は置換メタクリレート基由来であってよい。

【0079】

いくつかの実施形態では、第1の二価単位は、次式によって表わされる。

【0080】

【化12】



10

(式中、 R^1 は水素又はメチルであり、 V は O 又は NH であり、 X は、1~10個(いくつかの実施形態では、2~6個又は2~4個)の炭素原子を有し、1つ以上の $-O-$ 基により任意に中断されており、ヒドロキシル基によって任意に置換されている、アルキレン基又はアルキレンオキシ基であり、 R はアルキルであり(例えば、1~4個の炭素原子を有する)、 n は0又は1であり、 Z はベンゾイル基、4,6-ビスフェニル[1,3,5]トリアジン-2-イル基、又は2H-ベンゾトリアゾール-2-イル基であり、ここで、ベンゾイル基、4,6-ビスフェニル[1,3,5]トリアジン-2-イル基、及び2H-ベンゾトリアゾール-2-イル基は、1つ以上のアルキル置換基、アリール置換基、アルコキシ置換基、ヒドロキシル置換基、若しくはハロゲン置換基、又はこれら置換基の組み合わせによって任意に置換されている。)いくつかの実施形態では、アルキル及び/又はアルコキシ置換基は、独立して、1~4個又は1~2個の炭素原子を有する。いくつかの実施形態では、各ハロゲン置換基は、独立して、クロロ基、プロモ基、又はヨード基である。いくつかの実施形態では、各ハロゲン置換基はクロロ基である。本明細書で使用する用語「アリール」としては、炭素環式芳香環、又は例えば、1,2又は3個の環を有し、かつ場合により、環内に少なくとも1個のヘテロ原子(例えば、 O 、 S 又は N)を含有する環構造が挙げられる。アリール基の例としては、フェニル、ナフチル、ピフェニル、フルオレニルに加えて、フリル、チエニル、ピリジル、キノリニル、イソキノリニル、インドリル、イソインドリル、トリアゾリル、ピロリル、テトラゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、オキサゾリル、及びチアゾリルが挙げられる。アルキレンオキシ基において、酸素は置換ベンゼン環に結合している。いくつかの実施形態では、各 V は O であり、 X は、エチレン、プロピレン、ブチレン、エチレンオキシ、プロピレンオキシ、又はブチレンオキシであり、酸素は置換ベンゼン環に結合している。いくつかの実施形態では、 n は0である。いくつかの実施形態では、 R は、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 s -ブチル、又は t -ブチルであり、 n は1である。いくつかの実施形態では、 Z は、非置換ベンゾイル基である。いくつかの実施形態では、 Z は、4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)[1,3,5]トリアジン-2-イル、4,6-ビス(2,4-ジエチルフェニル)[1,3,5]トリアジン-2-イル、4,6-ビス(2,4-ジメトキシフェニル)[1,3,5]トリアジン-2-イル、又は4,6-ビス(2,4-ジエトキシフェニル)[1,3,5]トリアジン-2-イルである。いくつかの実施形態では、 Z は、2H-ベンゾトリアゾール-2-イル又は5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イルである。

20

30

40

【0081】

典型的な実施形態では、有機光吸収性化合物、有機光安定化化合物、又はこれらの組み合わせは、可視光の透過率を5、4、3、2、又は1%を超えては低下させない。更に、有機光吸収性化合物又は有機光安定化化合物は、通常は、高分子電解質に色を付与しない、つまり、明度を意味する次元 L 並びに補色次元の a 及び b を持つHunter 194

50

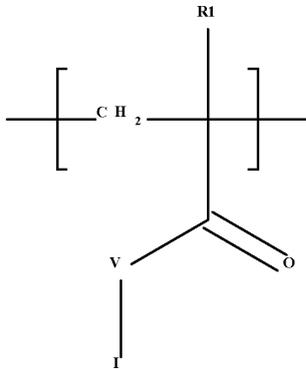
8色空間による E 値が 1 単位以下である。

【0082】

本明細書に開示されるコポリマーは、それらの実施形態のいずれかにおいて、独立して次式によって表わされる（例えば、少なくとも 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、又は少なくとも 20 から、最大 30、35、40、45、50、100、又は最大 200 までの）第 2 の二価単位を含む。

【0083】

【化 13】



10

（式中、R¹ は水素又はメチルであり、V は二価連結基であり、I はイオン基である。）

20

【0084】

好適なイオン基 I としては、アミン、ヒドロキシル、アミド、チオール、スルホン酸塩、ホスホン酸塩、スルフィン酸塩、シラノール、カルボン酸、カルボン酸塩、又はアンモニウム塩が挙げられる。V は、化学結合、アルキレン、アリーレン、アルカリーレン、又はそれらの組み合わせであり得、あるいは該連結基は、O、N、又は S などのヘテロ原子を更に含む。

【0085】

光吸収性又は光安定化基を含む第 1 の二価単位は、コポリマーの総重量を基準として、少なくとも 0.5、1.0、1.5、2.5、3、3.5、4、4.5、又は 5 から 50 パーセントまでの量でコポリマー中に存在する。いくつかの実施形態では、第 1 の二価単位は、コポリマーの少なくとも 5.5、6、6.5、7、7.5、8、8.5、9、又は 10 重量%の量で存在する。いくつかの実施形態では、第 1 の二価単位は、コポリマーの 45、40、35、30、25、又は 20 重量%以下の量で存在する。イオン性基を含む第 2 の二価単位は、典型的には、コポリマーの総重量を基準として、少なくとも 50 パーセントの量で存在する。いくつかの実施形態では、第 2 の二価単位は、コポリマーの少なくとも 55、60、65、70、75、又は 80 重量%の量で存在する。いくつかの実施形態では、第 2 の二価単位は、コポリマーの少なくとも 85 重量%又は 90 重量%の量で存在する。いくつかの実施形態では、第 2 の二価単位は、コポリマーの少なくとも 91、92、93、94、95、96、97、98、又は 99 重量%の量で存在する。コポリマーが第 1 及び第 2 の二価単位のみを含む場合、第 1 の二価単位と第 2 の二価単位との合計は 100 重量%となる。しかしながら、コポリマーが、イオン性基又は光吸収性基若しくは光安定化基のいずれかを欠く他の単位を含んでいる場合、第 1 の二価単位と第 2 の二価単位との合計は 100 重量%未満であり得る。

30

40

【0086】

交互積層自己集合によって付着された複数の層内の光吸収性及び / 又は光安定化化合物の総濃度は、コポリマー中に存在する光吸収性基又は光安定化基を含む第 1 の二価単位の重量%、かかる第 1 の二価単位を含有する適用される層の数、並びにかかる層の厚さによって異なり得る。いくつかの実施形態では、ポリアニオンのみ又はポリカチオンのみが（例えば高分子電解質に共有結合された）光吸収性及び / 又は光安定化化合物を含む。他の

50

実施形態では、ポリアニオン又はポリカチオンの両方が、（例えば高分子電解質に共有結合された）光吸収性及び／又は光安定化化合物を含む。これらの実施形態では、交互積層自己集合によって付着された各層又は1つおきの層は、（例えば高分子電解質に共有結合された）光吸収性及び／又は光安定化化合物を含むことができる。更に他の実施形態では、より高濃度の光吸収色及び／又は光安定化化合物を、より少ない頻度で（例えば4層毎、又は露出表面層に近い及びそれを含む数層に）利用及び適用してもよい。交互積層付着技術にかかわらず、交互積層自己集合によって付着された複数の層内の光吸収性及び／又は光安定化化合物の総濃度は、典型的には、少なくとも0.5、1.0、1.5、2.5、3、3.5、4、4.5、又は5から30重量%までである。いくつかの実施形態では、交互積層自己集合によって付着された複数の層内の光吸収性及び／又は光安定化化合物の総濃度は、典型的には、少なくとも5.5、6、6.5、7、7.5、8、8.5、9、又は10重量%である。いくつかの実施形態では、交互積層自己集合によって付着された複数の層内の光吸収性及び／又は光安定化化合物の総濃度は、典型的には、25重量%又は20重量%又は15重量%以下である。

10

20

30

40

50

【0087】

いくつかの実施形態では、交互積層自己集合によって付着された複数の層は、複数の交互のポリマー-無機酸化物ナノ粒子層を含む。交互に積層されたポリマー層及び無機ナノ粒子層の無機ナノ粒子は、典型的には、少なくとも1、2、3、4、又は5ナノメートル、典型的には80、90又は100ナノメートル以下の平均一次粒径直径又は平均凝集粒径直径を有する。いくつかの実施形態では、ナノ粒子は、比較的小さい平均粒径を有する。例えば、平均一次又は凝集粒径は、30nm、又は25nm、又は20nm、又は15nm未満であってよい。

【0088】

乾燥した自己集合層のナノ粒子の平均粒径は、例えば、透過電子顕微鏡法又は走査電子顕微鏡法により測定することができる。ナノ粒子懸濁液中のナノ粒子の平均粒径は、動的光散乱を用いて測定することができる。「凝集」とは、電荷又は極性によりまとまってよく、より小さい構成要素に分解可能である、一次粒子間の弱い会合を意味する。「一次粒径」は、単一の（非粒塊、非凝集）粒子の平均直径を指す。本明細書において粒子に関して使用する「粒塊」とは、得られた外表面積が個々の構成要素の計算された表面積の合計より有意に小さい場合がある、強く結合した又は縮合した粒子を指す。例えば、共有結合、又は焼結若しくは複雑な物理的もつれから生じるもの等の粒塊をまとめる力は、強い力である。凝集したナノ粒子は、表面処理を施すことなどにより分離性の一次粒子等のより小さい構成要素に分解可能であるが、粒塊に表面処理を施しても、表面処理された粒塊が得られるだけである。いくつかの実施形態では、大半のナノ粒子（すなわち、少なくとも50%）は、分離性の非凝集ナノ粒子として存在する。例えば、少なくとも70%、80%、又は90%のナノ粒子が、分離性の非凝集ナノ粒子として存在する。

【0089】

存在する場合、無機ナノ粒子の濃度は、典型的には、乾燥した低屈折率のスタック、高屈折率のスタック、又は自己集合ポリマー-ナノ粒子層全体の少なくとも30重量%である。無機ナノ粒子の濃度は、典型的には、約80、85、90、又は95重量%以下である。無機ナノ粒子の濃度は、熱重量分析などの当該技術分野で既知の方法によって求めることができる。いくつかの実施形態では、乾燥した低屈折率のスタック、高屈折率のスタック、又は自己集合ポリマー-ナノ粒子層全体は、前述の反射率特性に加えてより良好な機械的耐久性及び引っかき抵抗性を提供するために、少なくとも50、55、60、65、又は70重量%の無機ナノ粒子を含む。

【0090】

自己集合ポリマー層-ナノ粒子層で使用するためのナノ粒子としては、1.50以下の屈折率を有するナノ粒子、例えばシリカ（ジルコニア、アルミナ、セリア、酸化スズ（酸化第2スズ）など他の酸化物を使用することも可能である）、又はコアシェルナノ粒子などの複合ナノ粒子が挙げられる。コア-シェルナノ粒子は、1つの酸化物（例えば、酸化

鉄)又は金属(例えば、金又は銀)のコア、及びコア上に配置されているシリカのシェルを含むことができる。本明細書において、「シリカナノ粒子」は、シリカだけを含むナノ粒子、並びにシリカを含む表面を有するコアシェルナノ粒子を指す。しかしながら、特にナノ粒子が水分散液の形態で提供される場合には、未修飾のシリカナノ粒子は、通常、ナノ粒子の表面にヒドロキシル又はシラノール官能基を含むことが理解される。シリカナノ粒子の水分散液はまた、アンモニウム安定化又はナトリウム安定化されていてもよい。シリカの等電点は約pH2であるので、2超のpH値、より好ましくは3以上のpH値の交互積層自己集合プロセスにおいてシリカをポリアニオンとして使用することができる。

【0091】

水性媒質中の無機シリカゾルは、当該技術分野において周知であり、市販されている。水又は水-アルコール溶液中のシリカゾルは、LUDOX (E. I. du Pont de Nemours and Co., Inc. (Wilmington, DE)により製造)、NYACOL (Nyacol Co. (Ashland, MA)より入手可能)、又はNALCO (Nalco Chemical Co. (Naperville, IL)により製造)等の商品名で入手可能である。一部の有用なシリカゾルは、平均粒径が4ナノメートル(nm)~77nmであるシリカゾルとして入手可能なNALCO 1115、2326、1050、2327及び2329である。別の有用なシリカゾルは、平均粒径が20ナノメートルのシリカゾルとして入手可能なNALCO 1034aである。有用なシリカゾルは、平均粒径が5ナノメートルのシリカゾルとして入手可能なNALCO 2326である。好適なコロイド状シリカの更なる例が、米国特許第5,126,394号(Revisら)に記載されている。

10

20

【0092】

特に自己集合層が基材に耐久性トップコートを提供する実施形態では、クレイ小板ナノ粒子(モンモリロナイトナノ粒子、ベントナイトナノ粒子、及びヘクトライトナノ粒子など)を使用することができる。クレイ小板含有交互積層自己集合コーティングはまた、コーティングされた基材に難燃性、酸素バリア性、水バリア性、及び耐腐食性を付与することができる。

【0093】

いくつかの実施形態では、交互積層自己集合層のナノ粒子は、1.60、1.65、1.70、1.75、1.80、1.85、1.90、1.95、2.00、2.05、2.10、2.15、2.20、2.25、2.30、2.35、2.40、2.45、2.50、2.55、2.60超の屈折率を有し、例えばチタニア、ジルコニア、アルミナ、酸化スズ、酸化アンチモン、セリア、酸化亜鉛、酸化ランタン、酸化タンタル、それらの混合金属酸化物、及びこれらの混合物などである。ジルコニアゾルは、Nalco Chemical Co. (Naperville, IL)から商品名「Nalco 00SS008」で、Buhler AG (Uzwil, Switzerland)から商品名「Buhler zirconia Z-WO sol」で、及びNissan Chemical America Corporation (Houston, TX)からNanoUse ZR(商標)という商標名で入手可能である。ジルコニアナノ粒子はまた、米国特許公開第2006/0148950号(Davidsonら)及び米国特許第6,376,590号(Kolbら)に記載されているように調製することができる。酸化アンチモン(RI~1.9)により被覆された酸化スズとジルコニアとの混合物を含むナノ粒子分散液は、Nissan Chemical America Corporation (Houston, TX)から商品名「HX-05M5」で市販されている。酸化スズナノ粒子分散液(RI~2.0)は、Nissan Chemicals Corp.から商品名「CX-S501M」で市販されている。

30

40

【0094】

いくつかの実施形態では、交互積層自己集合ポリマー-ナノ粒子層はチタニアを含む。アナターゼ型、ブルッカイト型、ルチル型及び非晶質形態といった様々な形態のチタニアを使用することができる。アナターゼチタニアナノ粒子(直径5~15nm)分散液は、

50

U . S . R e s e a r c h N a n o m a t e r i a l s (H o u s t o n , T X) から 1 5 重量%の水性懸濁液として市販されている。強酸又は塩基条件で分散した TiO_2 ゾルもまた、石原産業株式会社(大阪、日本)から入手可能である。チタニアの等電点は約pH 4~6であるので、pH 6超、好ましくはpH 7超、より好ましくはpH 8超の交互積層自己集合体においてポリアニオンとして、又はpH 4未満、より好ましくはpH 3未満の交互積層自己集合体においてポリカチオンとして使用することができる。

【0095】

当該技術分野で既知であるように、様々なその他の有機及び無機ナノ粒子状粒子を使用することができ、それらの一部は米国特許出願第2010/0290109号(Kurtら)に記載されている。

10

【0096】

交互積層自己集合ポリマー-無機酸化物ナノ粒子層は、耐久性のある保護トップコートを提供することができる。この実施形態では、交互積層自己集合スタックは、基材又はコーティング表面と屈折率整合された低又は高屈折率のスタックを含むことができる。機械的強度及び耐摩耗性が改善された交互積層自己集合コーティングは、米国特許第8,277,899号(Krogmanら)及び国際公開特許第WO 2012/112624号(Olmeijerら)に教示されている。

【0097】

いくつかの実施形態では、無機材料の選択は、対象となる反射帯域幅に依存する。例えば、交互積層自己集合によって付着された複数の層は1/4波長スタックであってもよく、1/4波長スタックでは、スペクトルの制御は、付着される二重層の数を変更することにより高及び低屈折率スタックの厚さを制御することによって、及び/又は交互積層自己集合プロセスの際の条件(例えば液体(例えば浴)溶液のpH及びイオン強度など)を変化させることによって達成される。交互積層自己集合によって付着された複数の層は、典型的には、低屈折率スタックと高屈折率のスタックとの間の屈折率差を作り出すために複屈折を利用しないことが理解される。

20

【0098】

いくつかの実施形態では、交互積層自己集合によって付着された複数の層は、可視光(400~700nm)に対して光透過性であり、即ち、典型的には、ポリマー-ポリマー層で少なくとも85%又は90%の透過率、及びポリマー-無機酸化物ナノ粒子層では少なくとも70%又は75%の透過率を示す。いくつかの実施形態では、基材は可視光(400~700nm)に対して光透過性であり、即ち、典型的には、少なくとも85%又は90%の透過率を示す。

30

【0099】

一実施形態では、交互積層自己集合ポリマー-無機酸化物ナノ粒子層は、基材に反射防止コーティングを提供することができる。交互積層自己集合層を含めることにより表面反射を低減させて、透過率を1、2、3、4、又は5%増大させることができる。

【0100】

反射防止フィルム及びコーティングが機能する物理的原理は公知である。ARフィルムは、正しい光学厚さの交互の高屈折率及び低屈折率(「RI」)ポリマー層から構成される場合が多い。可視光では、この厚みは、反射される光の波長の約4分の1である。人間の目は、550nm前後の光に最も敏感である。したがって、この光学範囲に反射光の量を最小限(例えば3%、2%、1%以下)に抑える形で、低及び高屈折率のコーティング厚を策定するのが望ましい。いくつかの実施形態では、本明細書に記載される反射防止コーティングを含めることで、400~700nmにおける平均反射率が少なくとも1、2、3、又は4%低下する。更に、550nmにおける反射率は、反射防止交互積層コーティングを欠く多層光学フィルムと比べて、少なくとも1、2、3、又は4%低下させることができる。反射防止コーティングは、 SiO_2 含有二重層を1/4波長の光学厚さでコーティングすることによって作り出すことができる。他の実施形態では、反射防止コーテ

40

50

ィングは、少なくとも1つの低屈折率二重層スタックと少なくとも1つの高屈折率二重層スタックとを含む。

【0101】

いくつかの実施形態では、交互積層自己集合ポリマー-無機酸化物ナノ粒子層は、所望の帯域を反射するように選択されてもよい。交互積層自己集合によって付着された複数の層は、UVミラー、青色光ミラー、可視光ミラー、近赤外光ミラー、又はこれらの組み合わせとして機能する。そのような自己集合層は、米国特許出願第2010/0290109号(Kurtら)に記載されているような1/4波長スタック又は非1/4波長スタックであってもよい。

【0102】

図4を参照すると、一実施形態では、本発明は、交互積層自己集合によって付着された複数の層110が多層光学フィルム130上に配置され、これら層の少なくとも一部が、高分子電解質内に分散された有機光吸収性化合物又は有機光安定化合物を含む、多層光学フィルム(MOF)基材に関する。いくつかの実施形態では、交互積層自己集合によって付着された複数の層110は、環境に曝露されている主表面層を形成する。

【0103】

多層光学フィルムは、2つ以上の層を有するフィルムを含む。例えば、多層光学フィルムは、高効率ミラー及び/又は偏光子として有用である。

【0104】

様々な多層光学フィルムが知られている。多層光学フィルムは、一般に、少なくとも1つの複屈折ポリマー(例えば配向された半結晶質ポリマー)と1つの第2のポリマーとの交互ポリマー層を含み、これら層は、特定帯域の電磁放射線の反射を達成するように選択される。

【0105】

図4Aは、例えば、光学偏光子又はミラーとして使用することができる多層ポリマーフィルム130を示す。フィルム16は、1つ以上の第1の光学層12、1つ以上の第2の光学層14、及び任意選択的に、1つ以上の(例えば、非光学的な)追加の層18を含む。図4Aは、少なくとも2つの材料の交互層12、14を有する多層積層体を含む。一実施形態では、層12及び14の材料は、ポリマーである。高屈折率層12の1つの面内方向での面内屈折率 n_1 は、同じ面内方向での低屈折率層14の面内屈折率 n_2 より大きい。層12、14間の各境界での屈折率差によって、入射光の一部が反射される。多層フィルム16透過特性及び反射特性は、層12、14間の屈折率差によって生じる光のコヒーレント干渉及び層12、14の厚さに基づいている。実効屈折率(又は垂直入射の場合の面内屈折率)が、層12、14間で異なる場合、隣接層12、14間の界面は、反射面を形成する。反射面の反射能は、層12、14の実効屈折率間の差の二乗(例えば、 $(n_1 - n_2)^2$)に依存する。層12、14間の屈折率差を増大させることによって、改善された屈折力(より高い反射率)、より薄いフィルム(より薄い又はより少ない層)、及びより広い帯域幅性能を達成することができる。代表的な実施形態における1つの面内方向での屈折率差は、少なくとも約0.05、好ましくは約0.10超、より好ましくは約0.15超、更により好ましくは約0.20超である。

【0106】

一実施形態では、層12、14の材料は、本来的に異なる屈折率を有する。別の実施形態では、層12、14の材料の少なくとも1つは、応力誘発性複屈折の性質を有し、その結果、材料の屈折率(n)は、延伸プロセスの影響を受ける。多層フィルム16を一軸方向から二軸方向にかけて延伸することによって、配向が異なる平面偏光した入射光線に対して一定の範囲を持った反射率を有するフィルムが作り出される。

【0107】

層の数は、典型的には、少なくとも10、25、50又は100である。好ましい実施形態では、多層フィルム16内の層の数は、フィルム厚、柔軟性、及び経済性の理由により、最小数の層を使用して所望の光学特性を達成するように選択される。偏光子及びミラ

10

20

30

40

50

ーなどの反射性フィルムの場合、層の数は、好ましくは約 2,000 未満、より好ましくは約 1,000 未満、更により好ましくは約 750 未満である。いくつかの実施形態では、層の数は少なくとも 150 又は 200 である。他の実施形態では、層の数は少なくとも 250 である。

【0108】

いくつかの実施形態では、多層ポリマーフィルムは、任意の追加的な非光学層又は光学層を更に含む。追加の層 18 は、フィルム 16 内に配置されたポリマー層である。このような追加層は、光学層 12、14 を損傷から保護し、共押出加工を補助し、及び/又は後処理機械特性を向上させることができる。追加の層 18 は、多くの場合、光学層 12、14 よりも厚い。追加の（例えば、表面薄）層 18 の厚みは、通常、個々の光学層 12、14 の厚みの少なくとも 2 倍、好ましくは少なくとも 4 倍、より好ましくは少なくとも 10 倍である。追加の層 18 の厚さは、特定の厚さを有する多層ポリマーフィルム 16 を作製するために変えることができる。非光学表面薄層と光学層との間に連結層（図示せず）が存在してもよい。更に、表面薄層の上にトップコート（同様に図示せず）が配置されてもよい。典型的には、1つ以上の追加の層 18 は、光学層 12、14 によって透過、偏光、及び/又は反射される光の少なくとも一部もまた、当該追加の層を通して伝わるように設置される（即ち、追加の層は、光学層 12、14 を通って伝わる又は光学層 12、14 によって反射される光の光路内に設置される）。

10

【0109】

多層フィルム 16 の一実施形態は、複数の低/高屈折率のフィルム層の対を含み、各低/高屈折率の層の対の合計光学厚さは、反射するように設計された帯域の中心波長の 1/2 である。このようなフィルムのスタックは、通常、1/4 波長スタックと呼ばれている。可視波長及び近赤外波長に関する多層光学フィルムの場合、1/4 波長スタックの設計により、多層積層体内の層 12、14 のそれぞれの平均厚さは約 0.5 マイクロメートル以下となる。他の例示的实施形態では、例えば、広帯域反射光学フィルムが所望される場合などは、異なる低/高屈折率の層の対は、異なる合計光学厚さを有してもよい。

20

【0110】

更に、非対称反射性フィルム（不均衡な二軸延伸から生じたフィルムなど）が、特定用途に望ましい場合がある。その場合、例えば、可視スペクトル（約 380 nm ~ 750 nm）の帯域幅にわたって、又は可視スペクトルから近赤外（例えば、約 380 nm ~ 850 nm）に及ぶ範囲にわたって、1つの延伸方向に沿った平均透過率は、望ましくは、例えば約 50% 未満であり得、一方で、もう1つの延伸方向に沿った平均透過率は、望ましくは、例えば約 20% 未満であり得る。

30

【0111】

多層光学フィルムはまた、反射性偏光子として動作するように設計することもできる。多層反射偏光子を作製するための1つの方法は、多層積層体を一軸延伸することである。得られた反射偏光子は、光に対する高い反射率を有し、広範囲の入射角度に関して第1の面内軸線（通常は、延伸方向）と平行する偏光面を持ち、同時に、光に対する低い反射率及び高い透過率を有し、広範囲の入射角度に関して第1の面内軸線と直交する第2の面内軸線（通常は、非延伸方向）と平行する偏光面を持つ。各フィルムの3つの屈折率 n_x 、 n_y 及び n_z を制御することによって、所望の偏光子挙動を得ることができる。例えば、米国特許第 5,882,774 号（Jonzara）を参照のこと。

40

【0112】

第1の光学層（単一又は複数）は、配向後に少なくとも 0.10、好ましくは少なくとも 0.15 の面内複屈折性（ $n_x - n_y$ の絶対値）を有する複屈折ポリマーから調製される。いくつかの実施形態では、第1の光学層の複屈折性は 0.20 以上である。延伸方向に平行な平面内で偏光した 632.8 nm の光でのポリエステルの屈折率は、約 1.62 から約 1.87 の大きさまで増大することができる。例えばミラーフィルムとして使用されるものなど、他の種類の多層光学フィルムでは、面外複屈折特性が重要である。いくつかの実施形態では、平均面外複屈折性は、少なくとも 0.10、少なくとも 0.15、又

50

は少なくとも0.20である。

【0113】

光学層12、14及び多層ポリマーフィルム16の任意の追加の層18は、典型的には、ポリエステルなどのポリマーから構成される。ポリエステルは、カルボキシレート及びグリコールサブユニットを含み、カルボキシレートモノマー分子をグリコールモノマー分子と反応させることによって生成される。各カルボキシレートモノマー分子は、2つ以上のカルボン酸又はエステル官能基を有し、各グリコールモノマー分子は、2つ以上のヒドロキシ官能基を有する。カルボキシレートモノマー分子は、全て同一であってもよいし、又は2つ以上の異なるタイプの分子であってもよい。グリコールモノマー分子についても同様である。ポリマー層又はフィルムの特徴は、ポリエステルのモノマー分子の特定の種類によって異なる。

10

【0114】

種々の好適なポリエステルポリマーが当該技術分野で記載されており、そのうちの一部は、2013年2月25日出願の仮出願第61/768,631号に記載されており、当該特許文献は参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。本発明の多層光学フィルムにおいて複屈折層として有用な例示的ポリマーは、ポリエチレンナフタレート(PEN)であり、例えば、ナフタレンジカルボン酸をエチレングリコールと反応させることによって作製することができる。ポリエチレン2,6-ナフタレート(PEN)は、複屈折ポリマーとして選択される場合が多い。PENは大きい正の応力光係数を有し、延伸後に効果的に複屈折を保持し、可視範囲内でほとんど又は全く吸光度を有さない。PENはまた等方性状態において大きい屈折率を有する。偏光平面が延伸方向と平行になるとき、550nm波長の偏光入射光線におけるその屈折率は、約1.64から約1.9もの大きさまで増大する。分子配向の増大によって、PENの複屈折が増大する。分子配向は、材料をより高い延伸比まで延伸させ、他の延伸条件を一定に保つことにより増大し得る。米国特許第6,352,761号(Hebrinkら)及び米国特許第6,449,093号(Hebrinkら)に記載されているもののようなPENのコポリマー(CoPEN)は、低温で加工可能であり、熱的に不安定な第2のポリマーとの共押出により適合性があるので、特に有用である。複屈折ポリマーとして好適な他の半結晶質ポリエステルとしては、例えば、共に参照によりその全体が本明細書に組み込まれる米国特許第6,449,093 B2号(Hebrinkら)又は米国特許出願第2006/0084780号(Hebrinkら)に記載されるもののような、ポリブチレン2,6-ナフタレート(PBN)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、及びそれらのコポリマーが挙げられる。あるいは、シンジオタクチックポリスチレン(sPS)は、別の有用な複屈折ポリマーである。

20

30

【0115】

多層光学フィルムの第2のポリマーは、第1の複屈折ポリマーのガラス転移温度と互換性のあるガラス転移温度を有し、複屈折ポリマーの等方性屈折率に類似する屈折率を有する、多様なポリマーから作製することができる。光学フィルム、特に、第2ポリマー中で使用するのに好適な他のポリマーの例としては、ビニルナフタレン、スチレン、無水マレイン酸、アクリレート、及びメタクリレート等のモノマーから作製される、ビニルポリマー及びコポリマーが挙げられる。そのようなポリマーの例としては、ポリアクリレート、ポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)等のポリメタクリレート、及びアイソタクチック又はシンジオタクチックポリスチレンが挙げられる。その他のポリマーとしては、ポリスルホン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリアミック酸、及びポリイミドなどの縮合ポリマーが挙げられる。加えて、第2のポリマーは、ポリエステル、ポリカーボネート、フルオロポリマー、及びポリジメチルシロキサンのホモポリマー及びコポリマー、並びにそれらの混合物から形成することができる。

40

【0116】

いくつかの好ましい実施形態では、多層光学フィルムは、1/4波長フィルムのスタックを含むか、又は1/4波長フィルムのスタックからなる。この場合、スペクトルの制御

50

には、フィルムスタックの層厚プロファイルを制御する必要がある。空中の広範囲の角度にわたって可視光を反射する必要があるものなど、広帯域スペクトルでは、層がポリマーである場合、依然として多数の層が必要になるが、これは、無機フィルムに比べてポリマーフィルムで達成できる屈折率の差が比較的小さいためである。そのようなフィルムの層厚プロファイルは、参照により本明細書に組み込まれる米国特許第6,783,349号(Neavinら)に教示されている軸ロッド器具を、顕微鏡技術で得られる層プロファイル情報と併せて使用して、改善されたスペクトル特性を提供するように調整することができる。

【0117】

多層光学フィルムは、先に組み込まれた2013年2月25日出願の仮出願第61/768,631号に更に記載されている紫外光反射体、青色光反射体、可視光反射体、又は赤外光(infrared)反射体であってよい。

10

【0118】

いくつかの実施形態では、多層光学フィルムは、UV反射多層光学フィルム(即ちUV反射体又はUVミラー)として特徴付けることができる。UV反射多層光学フィルムは、290nm~400nmの範囲の帯域幅に関する垂直入射時の反射率が少なくとも50、60、70、80、又は90%であるフィルムを指す。いくつかの実施形態では、290nm~400nmの範囲の帯域幅に関する垂直入射時の反射率は、少なくとも91、92、93、94、95、96、97、又は98%である。UV反射多層光学フィルムは、可視光に対して低反射率及び高透過率を有し得る。例えば、可視光の透過率は、少なくとも85%又は90%とすることができる。

20

【0119】

いくつかの実施形態では、多層光学フィルムは、UV~青色光反射多層光学フィルム(即ちUV~青色光反射体又はUV~青色光ミラー)として特徴付けることができる。UV~青色光反射多層光学フィルムは、350nm~490nmの範囲の帯域幅に関する垂直入射時の反射率が少なくとも50、60、70、80、又は90%であるフィルムを指す。いくつかの実施形態では、350nm~490nmの範囲の帯域幅に関する垂直入射時の反射率は、少なくとも91、92、93、94、95、96、又は97%である。UV~青色光反射多層光学フィルムは、500nm超の波長を有する可視光に対して低反射率及び高透過率を有し得る。例えば、500nm超の波長を有する可視光の透過率は、少なくとも85%又は90%であり得る。

30

【0120】

いくつかの実施形態では、多層光学フィルムは、近赤外光反射多層光学フィルム(即ち近赤外光反射体又は近赤外光ミラー)として特徴付けることができる。近赤外光反射多層光学フィルムは、870nm~1100nmの範囲の帯域幅に関する垂直入射時の反射率が少なくとも50、60、70、80、又は90%であるフィルムを指す。いくつかの実施形態では、870nm~1100nmの範囲の帯域幅に関する垂直入射時の反射率は、少なくとも91、92、93、又は94%である。いくつかの実施形態では、該フィルムは、45度の角度においても同じ近赤外光反射率を示す。近赤外光反射多層光学フィルムは、可視光に対して低反射率及び高透過率を有し得る。例えば、可視光の透過率は少なくとも85%、86%、87%又は88%であり得る。

40

【0121】

可視光反射多層光学フィルム(例えば可視光反射体又は可視光ミラー)は、400nm~700nmの範囲の帯域幅に関する垂直入射時の反射率が少なくとも50、60、70、80、又は90%であるフィルムを指す。いくつかの実施形態では、400nm~700nmの範囲の帯域幅に関する垂直入射時の反射率は、少なくとも91、92、93、94、95、96、97、又は98%である。そのような広帯域反射体の近赤外光反射率特性は前述の通りである。

【0122】

他の実施形態では、1つの多層光学フィルムで1つを超える帯域幅を反射することがで

50

き、広帯域反射体と見なすことができる。例えば、多層光学フィルムは、可視光及び近赤外光反射多層光学フィルムであり得る。したがって、そのような多層光学フィルムは、可視光及び近赤外光帯域の両方において高い反射率を有する。

【0123】

加えて、反射帯域を拡大するために、例えば異なる反射帯域を有する2つ以上の多層光学フィルムミラーを一緒に積層する。例えば、前述したもののような多層光学フィルム可視光反射体を、UV反射体、UV～青色光反射体、及び/又は近赤外光反射体と組み合わせてもよい。当業者に理解されるように、様々なその他の組み合わせを行うことができる。

【0124】

いくつかの実施形態では、交互積層自己集合によって付着された複数の層は、多層光学フィルムと同じ帯域の電磁放射の少なくとも一部を反射する。例えば、交互積層自己集合によって付着された複数の層は、(例えば可視光に対する)平均反射率を約10%から20、30、又は35%に増大させることができる。

10

【0125】

他の実施形態では、交互積層自己集合によって付着された複数の層は、多層光学フィルムと異なる帯域の電磁放射の少なくとも一部を反射する。例えば、交互積層自己集合によって付着された複数の層を含めることにより、(例えばUV光に対する)平均反射率を約35%から40、45、又は50%に増大させることができる。更に別の実施形態では、交互積層自己集合によって付着された複数の層を含めることにより、(例えば290～400nmに対する)平均反射率を約15%から30、35、40、又は45%に増大させることができる。

20

【0126】

(例えばMOF)基材は、任意に、光への曝露に起因する早期劣化の防止に更に寄与することができる(例えば耐久性がある)保護トップコートを、一種の有機ポリマーコーティングとして含むことができる。元は基材の「トップコート」であった層は、複数の自己集合層が基材上に配置された後には中間層となることが理解される。

【0127】

ハードコートとも呼ばれる(例えば耐久性がある)保護トップコートは、摩耗及び衝撃に対して耐性であり、電磁放射線の選択された帯域幅を反射する主要機能を妨げない。トップコート層は、以下の非限定例のうちの1つ以上を含んでよい: PMMA/PVDFブレンド、熱可塑性ポリウレタン、硬化性ポリウレタン、COPEP、環状オレフィンコポリマー(COC)、フルオロポリマー及びそれらのコポリマー、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、エチレンテトラフルオロエチレン(tetrafluoroethylene)(ETFE)、フッ素化エチレンプロピレン(FEP)、及びテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、及びフッ化ビニリデン(THV)のコポリマー、熱可塑性及び硬化性アクリレート、架橋アクリレート、架橋ウレタンアクリレート、架橋ウレタン、硬化性又は架橋ポリエポキシド、並びにシリコンポリオキサミド。剥離性ポリプロピレンコポリマースキンを用いてもよい。あるいは、シランシリカゾルコポリマーハードコーティングを、耐性トップコートとして塗布して、引っかき抵抗性を向上させることができる。

30

40

【0128】

トップコートの厚みは、ベールの法則によって計算されるような特定の波長における光学密度の目標に依存する。いくつかの実施形態では、トップコートは、380nmにおいて3.5超、390nmにおいて1.7超、及び400nmにおいて0.5超の光学密度を有する。典型的な保護層厚は、0.5～1.5ミル(0.01～0.38mm)である。

【0129】

トップコートはまた、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン、又はトリアジン基を含む吸光剤(UVA)、ヒンダードアミン光安定剤(HALS)、及びこれらの組み合わせなどの様々な(重合性又は非重合性の)添加剤を、約2～10%の範囲の量で含むことができる。そのようなUVA吸収剤は、(メタ)アクリル基又はビニル基の含有が任意である

50

ことを除いては、前述したものと同一種類の化合物である。

【0130】

トップコートは、非顔料である酸化亜鉛及び酸化チタンなどの無機酸化物ナノ粒子を、光遮断又は散乱添加剤として含むことができる。例えば、ナノスケール粒子をポリマー又はコーティング基材中に分散させて、UV照射による劣化を最小限にすることができる。ナノスケール粒子は、有害なUV照射を散乱又は吸収すると同時に可視光線に対して透過性であることにより、熱可塑性樹脂に対する損傷を低減する。そのような無機酸化物ナノ粒子の濃度は、典型的には5、4、3、2、又は1重量%未満である。

【0131】

(例えばMOF)基材の両方の主表面上にUV保護トップコートを含むことは本開示の範囲内である。いくつかの実施形態では、交互積層自己集合によって付着された複数の層と基材との間のみ、又は交互積層自己集合によって付着された複数の層とは反対側の表面上のみにUV保護トップコートを有するのが望ましくあり得る。

10

【0132】

任意のUV保護ハードコートは、米国特許第7,153,588号(McManら)及び米国特許出願第61/614,297号(Clearら)に記載されている技術を含む当該技術分野で既知の技術によって設けることができる。更なるハードコートとしては、例えば、California Hard Coat(San Diego, CA)から商品名「PERMANEW」として、並びにMomentive Performance Materials(Albany, NY)から商品名「AS4000」、「AS4700」、及び「UVHC-3000」として入手可能なシリカ充填シロキサンが挙げられる。代表的なアクリル系UV保護ハードコートは、例えば、Red Spot Paint & Varnish Company(Evansville, IN)から商品名「UVT610(GENIV)」及び「UVT200」で入手可能である。代表的なUV保護アクリル系ハードコートは、例えば、国際公開出願第WO2013/142239号に開示されている。ハードコートの使用によって、例えば、屋外要素への曝露による物品の早期劣化を低減又は防止することができる。ハードコートは、一般に摩耗及び衝撃に対して耐性であり、電磁放射線の選択された帯域幅を反射する主要機能を妨げない。

20

【0133】

しかしながら、複数の交互積層自己集合層は、UV照射を反射することによってUV照射劣化を最小限に抑えることができるので、いくつかの実施形態では、基材(任意の層を含む)は無機酸化物粒子を含まず、更には、有機コーティング層(例えば、存在する場合にはトップコート)に有機光吸収性又は光安定化化合物を含んでいなくてもよい。

30

【0134】

層の少なくとも一部が、高分子電解質内に分散された、好ましくは高分子電解質に共有結合された有機光吸収性化合物、有機光安定化化合物、又はその組み合わせを含む、交互積層自己集合によって付着された複数の層を含むことにより、あらゆる基材を光誘発劣化から保護することができる。このことは、屋外使用のための基材及び物品、並びに/又は太陽放射に高レベルで曝露される基材にとって、特に有用である。有機光吸収性化合物、有機光安定化化合物、又はその組み合わせは、地上太陽放射から構成要素を保護するのに加えて、又はその代わりに、ランプなどの光源から放射される光から基材を保護するように選択することができる。

40

【0135】

いくつかの実施形態では、基材は、衣類、テント、天幕、ブラインドなどの窓のおおい、並びに家具及び自動車の室内装飾材料(例えばオープンカーの屋根)、及び帆などの船舶表面の用途に適した織布又は不織布材料である。

【0136】

他の実施形態では、基材は、高い可視光透過率を有する光学フィルム、例えば、光学ディスプレイ用カバー(ガラス又は有機)ポリマー基材、様々な液晶ディスプレイ(LCD)及び発光ダイオードディスプレイ(LED)で使用するのに適した(例えば反射)偏光

50

フィルム又は輝度向上フィルムなどである。

【0137】

UV、IR、及び可視光ミラーなどの高い可視光透過率を有するフィルムはまた、建築用途、温室用途、窓用フィルム、塗料保護フィルム、太陽光発電用途、照明、窓割り製品（即ち、例えば、光を通すように設計された窓、ドア、天窗、又はカーテンウォールなどの、建造物の開口部を充填する製品）、太陽光チューブ製品、及び太陽光を室内に導入するためのその他の昼光照明システム、並びにその他の用途で使用することができる。

【0138】

他の実施形態では、本明細書に記載される基材は、業務用グラフィックフィルム（例えば、広告用掲示板、建物外壁、看板、自動車、大量輸送車両等のためのフィルム）、道路標識用フィルム、及び自動車用ラップフィルムなどの保護フィルムで使用することができる。

10

【0139】

いくつかの好ましい実施形態では、本開示の多層光学フィルムは、太陽エネルギーシステムの太陽電池の太陽集光器の広帯域反射体として利用される。

【0140】

例えば、参照により本明細書に組み込まれる米国特許出願第2009/0283144号（Hebrinkら）に記載されているように、図5は、太陽光集光用ミラーとしての物品20の一般的な適用を示す。物品20は、太陽電池26に近接して位置付けられる、自己集合層110を有する多層光学フィルム130を含む。物品20は、太陽30から電磁放射線28を受ける。電磁放射線28の選択帯域幅32は、太陽電池26上に反射される。電磁放射線の所望されない帯域幅34は、物品20を通過し、太陽電池26上に反射されない。

20

【0141】

図6は、パラボラ状太陽光集光ミラー100の形態の本発明の物品を描く、別の一般的な実施形態である。太陽50からの電磁放射線42は、パラボラ状太陽光集光ミラー100によって受信される。好ましい帯域幅48は、太陽電池46上に反射されるが、電磁放射線の所望されない帯域幅44は、パラボラ状太陽光集光ミラー100を通過し、太陽電池46上に反射されず、そこで太陽電池の動作効率を改変する可能性がある。物品の形状には、パラボラ状、又は例えば正弦曲線状等その他の湾曲形状を挙げることができる。

30

【0142】

例えば、参照により本明細書に組み込まれる米国特許出願第2012/0011850号（Hebrinkら）に記載されているように、例示的な集光型太陽熱発電システム300が図7に概略的に示されている。集光型太陽熱発電システム300は、天体追尾機構320に接続された広帯域反射体100を備え、天体追尾機構320は、広帯域反射体100からの直達日射を中空の受容器330に向けて整列させることができる。熱伝導流体がポンプ360によって中空の受容器330を通過して循環し、そこで熱伝導流体は集光された太陽放射によって加熱される。次に、加熱された熱伝導流体は、発電機350（例えば、蒸気タービン）に向かって方向付けられ、そこで熱エネルギーが電気エネルギーに変換される。別の実施形態では、熱伝導流体は、発電機の代わりに熱交換器に向かって方向付けられてよく、そこでは熱含有量が液状媒体（例えば、水など）に移され、この液状媒体が蒸気に変換されて、これが発電機を駆動する。

40

【0143】

別の例示的な集光型太陽熱発電システム400が図8に概略的に示されている。集光型太陽熱発電システム400は、天体追尾機構420に接続されたパラボラ状の槽状広帯域反射体100を備え、天体追尾機構420は、広帯域反射体100からの直達日射を中空の受容器430に向けて整列させることができる。熱伝導流体440がポンプ460によって中空の受容器430を通過して循環し、そこで熱伝導流体は集光された太陽放射によって加熱される。次に、加熱された熱伝導流体440は加熱システム450に向かって方向付けられ、そこで熱エネルギーが電気エネルギーに変換される。

50

【0144】

中空の受容器は透明であっても不透明であってもよく、典型的には、広帯域反射体によって方向付けられた光及び熱に耐えることができる材料（例えば、金属又はガラス）で作製される必要がある。代表的な熱伝導流体としては、水、水/グリコール混合物、塩水、溶融塩、及び油が挙げられ、典型的には用途要件及びコストに応じて選定される。多くの場合、中空の受容器は、外側の透明な（例えば、ガラス）パイプの内部に配設された、太陽熱吸収材料でコーティングされている内側パイプを備えるが、他の構成を用いることも可能である。いくつかの実施形態では、太陽熱吸収中空受容器を通して流れる加熱された熱伝導流体は、水との間で熱交換して、発電機を駆動する蒸気を作る。

【0145】

反射防止表面構造化フィルム又はコーティングを中空受容器の前面に適用すると、集光型太陽熱発電システム出力の更なる強化を達成することができる。フィルム又はコーティングの表面構造は、通常、光の入射角を変え、それによって光が臨界角を超えてポリマー及び中空受容器に入り、内部で反射されて、中空受容器による吸収を高めるようにする。そのような表面構造は、例えば、直線角柱、ピラミッド、円錐、又は円柱構造の形状であり得る。角柱の場合、通常、角柱の頂角は90度未満（例えば、60度未満）である。表面構造フィルム又はコーティングの屈折率は、通常、1.55未満（例えば、1.50未満）である。これらの反射防止表面構造フィルム又はコーティングは、本質的に紫外線安定性かつ疎水性又は親水性の材料の使用によって、耐性を高め、洗浄を容易にすることができる。反射防止コーティング（例えば、ナノ構造コーティング又は低屈折率コーティング）は、中空受容器の内側のガラス表面に適用されてもよい。反射防止コーティング又はフィルムの耐久性は、無機ナノ粒子の添加によって強化することができる。

【0146】

本開示による広帯域反射体はまた、例えば、集中太陽光発電システムにも有用であり得る。例えば、本明細書に開示される広帯域反射体は、約350nm～約1750nmの吸収帯域幅を有する多接合GaAsセル、又は約400nm～約1150nmの吸収帯域幅を有する単結晶シリコン光電池に近接して設置された場合に有用であり得る。いくつかの実施形態では、熱管理装置（例えば、リップ、ピン、又はフィン）を使用して、太陽電池からの熱を消散させてもよい。

【0147】

本開示の利点及び実施形態を、以下の実施例によって更に例示するが、これらの実施例において記載される特定の材料及びその量並びにその他の条件及び詳細は、本開示を不当に限定するものとして解釈されるべきではない。特に記載するか又は明らかでない限り、全ての材料は市販されているか、又は当業者に既知である。

【実施例】

【0148】

材料

特に記載のない限り、実施例及び本明細書の残りの部分におけるすべての部、百分率、及び比率などは、重量による。特に記載のない限り、すべての化学物質は、Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI)などの化学物質供給業者から入手されており、あるいは入手可能である。

【0149】

以下に記載するのは実施例を通じて使用される材料のリスト、並びのそれらの簡単な説明及び由来である。

【0150】

「UVA-1」は、TCI（東京、日本）から入手した、重合性UV吸収剤である2-[2-ヒドロキシ-5-[2-(メタクリロイルオキシ)-エチル]フェニル]-2H-ベンゾトリアゾールを指す。

【0151】

「HALS-1」は、TCI America (Portland, OR)から入手し

10

20

30

40

50

た、重合性ヒンダードアミン光安定化化合物である 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルメタクリレートを指す。

【0152】

「AA」は、Alfa Aesar (Ward Hill, MA) から入手したアクリル酸を指す。

【0153】

「MAPTAC」は、Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI) から入手した、メタクリロイルアミノプロピル - トリメチルアンモニウムクロリドの 50% 固形分水溶液を指す。

【0154】

「AIBN」は、Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI) から入手した、2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオニトリル) を指す。

【0155】

「DADMAC」は、Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI) から入手した、ジアリル - ジメチルアンモニウムクロリドを指す。

【0156】

「TiO₂ (+)」は、U.S. Research Nanomaterials (Houston, TX) から 15 重量% の水中懸濁液として入手した、直径 5 ~ 15 nm のカチオン性アナターゼチタニアナノ粒子を指す。

【0157】

「TiO₂ (-)」は、Titan PE (Shanghai, China) から商品名「X500」で 0.82 重量% の水中懸濁液として入手した、直径 8 nm 超のアニオン性アナターゼチタニアナノ粒子を指す。

【0158】

「SiO₂」は、特に指定のない限り、Nalco Company (Naperville, IL) から商品名「NALCO 2326」で 15 重量% の水分散液として入手したシリカナノ粒子 (直径 5 nm、アンモニウム安定化) を指す。

【0159】

「IPA」は、VWR (West Chester, PA) から入手した 2 - プロパノールを指す。

【0160】

「MeOH」は、VWR (West Chester, PA) から入手したメタノールを指す。

【0161】

「HNO₃」は、VWR (West Chester, PA) から入手した硝酸を指す。

【0162】

「PDADMAC」は、PolySciences, Inc. (Warrington, PA) から 20 重量% の水溶液として入手した、分子量 240 K の正に荷電したポリマーであるポリ (ジアリル - ジメチルアンモニウムクロリド) を指す。

【0163】

「PAA」は、Alfa Aesar (Ward Hill, MA) から 25 重量% の水溶液として入手した、分子量 240 K の負に荷電したポリマーであるポリ (アクリル酸) を指す。

【0164】

「LIQUINOX (登録商標)」は、VWR (West Chester, PA) から入手した、Alconox, Inc. 製の液体実験室用ガラス製品クリーナーを指す。

【0165】

調製例 1 (PE - 1)

10

20

30

40

50

10重量%のUVA-1を含有するポリ(アクリル酸)(ポリ(AA-コ-UVA-1)の調製

アクリル酸とUVA-1とのコポリマーを、まず、磁気攪拌子を備えた250mL三口丸底フラスコの中に3.0gのUVA-1を入れることによって調製した。次に、アクリル酸27.0gを加え、次いでIPA 70.0g及びAIBN 0.3gを加えた。次いで混合物を室温で5分間攪拌した。水70.0gを攪拌しながら加えた。3回の真空/窒素サイクルでパージすることによって透明溶液から酸素を除去し、最後に、窒素の不活性雰囲気下で65の温度まで加熱した。混合物をこの温度で一晩攪拌した後、室温まで冷却した。最終配合物は約18.6重量%の固形分を含有し、半透明の外観であった。

【0166】

調製例2(PE-2)

10重量%のUVA-1を含有するポリ(メタクリロイルアミノ)プロピル-トリメチルアンモニウムクロリド-コ-UVA-1)(ポリ(MAPTAC-コ-UVA-1))の調製

メタクリロイルアミノプロピル-トリメチルアンモニウムクロリドとUVA-1とのコポリマーを、まず、磁気攪拌子を備えた250mL三口丸底フラスコの中に3.0gのUVA-1を入れることによって調製した。次に、メタクリロイルアミノプロピル-トリメチルアンモニウムクロリドの50%水溶液54.0gを加え、次いでメタノール120.0g及びAIBN 0.3gを加えた。次いで混合物を室温で5分間攪拌した。3回の真空/窒素サイクルでパージすることによって透明溶液から酸素を除去し、最後に、窒素の不活性雰囲気下で65の温度まで加熱した。混合物をこの温度で一晩攪拌した後、室温まで冷却した。最終配合物は約17.8重量%の固形分を含有し、半透明の分散液であった。

【0167】

調製例3(PE-3)

10重量%のHALS-1を含有するポリ((メタクリロイルアミノ)プロピル-トリメチルアンモニウムクロリド-コ-HALS-1)(ポリ(MAPTAC-コ-HALS-1))の調製

メタクリロイルアミノプロピル-トリメチルアンモニウムクロリドとHALS-1とのコポリマーを、まず、磁気攪拌子を備えた250mL三口丸底フラスコの中に3.0gのHALS-1を入れることによって調製した。次に、メタクリロイルアミノプロピル-トリメチルアンモニウムクロリドの50%水溶液54.0gを加え、次いでメタノール120.0g及びAIBN 0.3gを加えた。次いで混合物を室温で5分間攪拌した。3回の真空/窒素サイクルでパージすることによって透明溶液から酸素を除去し、最後に、窒素の不活性雰囲気下で65の温度まで加熱した。混合物をこの温度で一晩攪拌した後、室温まで冷却した。最終配合物は約18.2重量%の固形分を含有し、半透明の分散液であった。

【0168】

コーティング溶液のpHの測定方法

コーティングで使用する溶液のpHを、VWR sympathy(登録商標)pH計に接続されたVWR sympathy(登録商標)ラギッドバルブ(rugged bulb)pH電極を使用して測定した。較正のために標準緩衝液を使用した。

【0169】

コーティングの厚み及び屈折率の測定方法

交互積層自己集合コーティングの厚み及び屈折率を、可変角度分光エリブソメーター(M-2000VI(登録商標)、J.A.Woolllam Co., Inc., Lincoln, NE)を使用して測定した。これらの測定に使用したコーティングを、基材であるガラススライド上に付着させた。厚み測定の前に、コーティングを、かみそりの刃で基材の裏側から除去した。裏側の反射を抑制するために、マット仕上げされているScotch(登録商標)Magic(商標)テープ(3M Company, St. Paul,

10

20

30

40

50

MN)を基材の裏側に貼付した。370～1690nm、入射角50°、60°、及び70°で偏光解析データを取得した。サンプルを表すために使用した光学モデルは、ガラススライド基材のためのコーシー(Cauchy)層、及び交互積層自己集合コーティングのための別個のコーシー層からなっていた。場合によっては、データへの適合を改善するために、光学モデルに粗面層を付け加えた。粗層は、下層のコーシー材料50%及び空気50%からなる(屈折率=1.00)。厚さの値を、サンプル上の異なる3箇所における測定の前平均±1標準偏差として報告する。

【0170】

コーティングのUV及び可視光透過率の測定方法

ガラス又は石英スライド上のコーティングのUV及び可視光透過率を、積分球を備えたLAMBDA 1050 UV/Vis/NIR分光計(Perkin Elmer, Inc(Waltham, MA)より入手)で測定した。基材の両面上に存在するコーティングの透過率値を報告する。

10

【0171】

コーティングを調製するための一般的方法

交互積層自己集合コーティングは、StratoSequence VI(nanoStrata Inc., Tallahassee, FL)浸漬コーティングロボットを使用して作製された。ガラス顕微鏡スライド(VWR(West Chester, PA))及び石英スライド(ChemGlass Life Sciences, Vineland, NJ)を、バスソニケーター(Process Equipment and Supply Company(Cleveland, OH)から入手可能なBranson 3510)を使用し、LIQUINOX(登録商標)石鹼1%水溶液中で超音波処理により15分間洗浄した。次にこれらスライドを脱イオン(DI)水ですすぎ、それぞれ15分間2回にわたって超音波処理した。

20

【0172】

コーティングプロセスを開始するために、ガラス顕微鏡スライド又は石英スライドをまず、PDADMACの0.1重量%水溶液に少なくとも10分間浸漬した。スライドをDI水でよくすすいで、弱く結合しているポリマーを除去した。PDADMACのほぼ単層を吸着した後で正に荷電された基材を、次に、ポリアニオン(例えばPAA)溶液に1分間及びポリカチオン(例えばPDADMAC)溶液に1分間交互につけ、荷電されたポリマー又はナノ粒子溶液/懸濁液それぞれの後に30秒間のすすぎ工程を3回行った。各コーティング及びすすぎ溶液中で基材を約90rpmで回転させた。所望回数のコーティングサイクルの後、コーティングを脱イオン水ですすぎ、窒素ガス流下で乾燥させた。

30

【0173】

コーティングは、一般に、(ポリカチオン/ポリアニオン)_n又はポリカチオン(ポリアニオン/ポリカチオン)_nによって表わされ、nは付着した「二重層」の数である。「二重層」は、ポリカチオン層とポリアニオン層との組み合わせを指す。ポリカチオン層は、ポリカチオン性ポリマー又はナノ粒子を含むことができる。同様に、ポリアニオン層は、ポリアニオン性ポリマー又はナノ粒子を含むことができる。

40

【0174】

比較例1～3(CE-1、CE-2、CE-3)

(PDADMAC/PAA)_nの調製と特性評価

この実施例では、ポリカチオン及びポリアニオンのいずれもUVAを含有しない。PDADMACを、140mLの体積のDI水で水中20重量%から0.1重量%に希釈した。pHを測定したところ約4.5であった。PAAを、140mLの体積のDI水で水中25重量%から0.1重量%に希釈した。pHを測定したところ約3.5であった。すすぎ水はpHを調整していない(pH約5～6)DI水であった。続いて、10(CE-1)、20(CE-2)、及び30(CE-3)の二重層を有するコーティングを、StratoSequence VI浸漬コーティングロボットを使用して上述のように作製した。コーティング厚さ並びにUV領域(290～400nm)及び可視領域(400～7

50

00 nm)における平均透過率を以下の表1に報告する。

【0175】

比較例4~6(CE-4、CE-5、CE-6)

PDADMAC(PAA/TiO₂(+))_nの調製と特性評価

この実施例では、ポリカチオンは、金属酸化物ナノ粒子(即ち、アナターゼ型TiO₂)であり、ポリアニオンはPAAである。TiO₂は無機UV吸収剤であるので、これらコーティングは、TiO₂により寄与されたUV吸収性を有する。PAAを、140 mLの体積のDI水で水中25重量%から0.1重量%に希釈した。pHを測定したところ約3.5であり、HNO₃で3.0に至るまで調整した。水中15重量%のTiO₂(+)を、140 mLの体積のDI水で0.1重量%に希釈した。pHを測定したところ約3.5であり、HNO₃で3.0に至るまで調整した。すすぎ水は、HNO₃でpHが3.0に調整されているDI水であった。続いて、10(CE-4)、20(CE-5)、及び30(CE-6)の二重層を有するコーティングを、上述のようにStratoSequence VI浸漬コーティングロボットを使用して作製した。コーティング厚さ並びにUV領域(290~400 nm)及び可視領域(400~700 nm)における平均透過率を以下の表1に報告する。

10

【0176】

(実施例1~3)

PDADMAC/ポリ(AA-コ-UVA-1)_nの調製と特性評価

この実施例では、ポリカチオンはUVAを含有していないが、ポリアニオンは有機UVA(UVA-1)を含有している。PDADMACを、140 mLの体積のDI水で水中20重量%から0.1重量%に希釈した。pHを測定したところ約4.5であった。ポリ(AA-コ-UVA-1)を、140 mLの体積のDI水でIPA中18.6重量%から0.1重量%に希釈し、一晚攪拌し、0.2 μmのポリエーテルスルホン(PES)濾過膜を通して真空濾過して、澄んだ透明溶液を得た。pHを測定したところ約3.5であった。すすぎ水はpHを調整していない(pH約5~6)DI水であった。続いて、10(EX1)、20(EX2)、及び30(EX3)の二重層を有するコーティングを、上述のようにStratoSequence VI浸漬コーティングロボットを使用してガラスライド上で作製した。コーティング厚さ並びにUV領域(290~400 nm)及び可視領域(400~700 nm)における平均透過率を以下の表1に報告する。

20

30

【0177】

(実施例4~6)

PDADMAC(PAA/ポリ(MAPTAC-コ-UVA-1))_nの調製と特性評価

この実施例では、ポリカチオンは有機UVA(UVA-1)を含有しているが、ポリアニオンはUVAを含有していない。PAAを、140 mLの体積のDI水で水中25重量%から0.1重量%に希釈した。pHを測定したところ約3.5であった。ポリ(MAPTAC-コ-UVA-1)は、MeOH中17.8重量%の半透明分散液であり、140 mLの体積のDI水で0.1重量%まで希釈し、一晚攪拌して、半透明懸濁液を得た。pHを測定したところ約4.5であった。すすぎ水はpHを調整していない(pH約5~6)DI水であった。続いて、10(EX4)、20(EX5)、及び30(EX6)の二重層を有するコーティングを、上述のようにStratoSequence VI浸漬コーティングロボットを使用して作製した。コーティング厚さ並びにUV領域(290~400 nm)及び可視領域(400~700 nm)における平均透過率を以下の表1に報告する。

40

【0178】

(実施例7~9)

PDADMAC(ポリ(AA-コ-UVA-1)/ポリ(MAPTAC-コ-UVA-1))_nの調製と特性評価

この実施例では、ポリカチオン及びポリアニオンは共に、有機UVA(UVA-1)を

50

含有している。ポリ(AA-コ-UVA-1)を、140mLの体積のDI水でIPA中18.6重量%から0.1重量%に希釈し、一晚攪拌し、0.2 μ mのポリエーテルスルホン(PES)濾過膜を通して真空濾過して、澄んだ透明溶液を得た。pHを測定したところ約3.5であった。ポリ(MAPTAC-コ-UVA-1)は、MeOH中17.8重量%の半透明分散液であり、140mLの体積のDI水で0.1重量%まで希釈し、一晚攪拌して、半透明懸濁液を得た。pHを測定したところ約4.5であった。すすぎ水はpHを調整していない(pH約5~6)DI水であった。続いて、10(EX7)、20(EX8)、及び30(EX9)の二重層を有するコーティングを、上述のようにStratoSequence VI浸漬コーティングロボットを使用して作製した。コーティング厚さ並びにUV領域(290~400nm)及び可視領域(400~700nm)における平均透過率を以下の表1に報告する。

10

【0179】

(実施例10~12)

PDADMAC(ポリ(AA-コ-UVA-1)/TiO₂(+))_nの調製と特性評価

この例では、ポリカチオンは、金属酸化物ナノ粒子(即ち、アナターゼ型TiO₂)であり、ポリアニオンは有機UVA(UVA-1)を含有している。TiO₂は無機UV吸収剤でもあり、したがって、これらコーティングは、TiO₂及びUVA-1の両方により寄与されたUV吸収性を有する。

20

【0180】

ポリ(AA-コ-UVA-1)を、140mLの体積のDI水でIPA中18.6重量%から0.1重量%に希釈し、一晚攪拌し、0.2 μ mのポリエーテルスルホン(PES)濾過膜を通して真空濾過して、澄んだ透明溶液を得た。pHを測定したところ約3.5であり、HNO₃で3.0に至るまで調整した。水中15重量%のTiO₂(+)を、140mLの体積のDI水で0.1重量%に希釈し、1時間にわたり攪拌した。pHを測定したところ約3.5であり、HNO₃で3.0に至るまで調整した。すすぎ水は、HNO₃でpHが3.0に調整されているDI水であった。続いて、10(EX10)、20(EX11)、及び30(EX12)の二重層を有するコーティングを、上述のようにStratoSequence VI浸漬コーティングロボットを使用して作製した。コーティング厚さ並びにUV領域(290~400nm)及び可視領域(400~700nm)における平均透過率を以下の表1に報告する。

30

【0181】

比較例7(CE-7)

この比較例は、

3M Company(St. Paul, MN)から入手可能な厚さ2ミル(0.05mm)のPETである。

【0182】

(実施例13)(EX13)

PETフィルム基材上の(PDADMAC/ポリ(AA-コ-UVA-1))₃₀の調製と特性評価

40

この実施例は実施例3と同じコーティング配合物を有するが、コーティングは、ガラススライドの代わりにPETフィルム(即ち有機基材)上に付着される。

【0183】

この実施例では、ポリカチオンはUVAを含有していないが、ポリアニオンは有機UVA(UVA-1)を含有している。PDADMACを、140mLの体積のDI水で水中20重量%から0.1重量%に希釈した。pHを測定したところ約4.5であった。ポリ(AA-コ-UVA-1)を、140mLの体積のDI水でIPA中18.6重量%から0.1重量%に希釈し、一晚攪拌し、0.2 μ mのポリエーテルスルホン(PES)濾過膜を通して真空濾過して、澄んだ透明溶液を得た。pHを測定したところ約3.5であった。すすぎ水はpHを調整していない(pH約5~6)DI水であった。基材は、3M

50

Company (St. Paul, MN) から入手可能な厚さ 2 ミル (0.05 mm) の PET 片であった。PET を IPA ですすぎ、続いて DI H₂O ですすぎ、その後窒素ガス流で乾燥させた。次に、PET の両面に、BD-20AC 実験用コロナ処理機 (Electro-Technic Products, Inc. (Chicago, IL) より入手可能) を使用して、片面当たり約 30 秒ずつエアコロナ処理を施して、基材にわずかな負電荷を付与して、水性コーティング溶液の濡れ性を改善した。30 の二重層 (EX13) を有するコーティングを、上述のように StratoSequence VI 浸漬コーティングロボットを使用して、PET 上に付着させた。

【0184】

UV 領域 (290 ~ 400 nm) 及び可視領域 (400 ~ 700 nm) における平均透過率を以下の表 1 に報告する。

【0185】

【表 1】

表 1 : 比較例 1 ~ 7 及び実施例 1 ~ 13 に関するコーティングの厚さ、平均 UV 透過率、及び平均可視透過率のまとめ。

サンプル	ポリカチオン	ポリアニオン	二重層の数	コーティングの厚さ(nm)	平均透過率 (%) (290~400nm)	平均透過率 (%) (400~700nm)
CE-1	PDADMAC	PAA	10	189±8	78.7	91.5
CE-2	PDADMAC	PAA	20	398±11	77.1	91.6
CE-3	PDADMAC	PAA	30	655±12	77.9	91.5
EX1	PDADMAC	ポリ(AA-コーUVA-1)	10	135±4	67.5	92.1
EX2	PDADMAC	ポリ(AA-コーUVA-1)	20	323±12	56.1	91.4
EX3	PDADMAC	ポリ(AA-コーUVA-1)	30	955±70	40.6	91.5
EX4	ポリ(MAPTAC-コーUVA-1)	PAA	10	458±23	65.5	91.5
EX5	ポリ(MAPTAC-コーUVA-1)	PAA	20	839±24	54.4	91.5
EX6	ポリ(MAPTAC-コーUVA-1)	PAA	30	2620±390	35.6	91.4
EX7	ポリ(MAPTAC-コーUVA-1)	ポリ(AA-コーUVA-1)	10	255±6	52.7	91.2
EX8	ポリ(MAPTAC-コーUVA-1)	ポリ(AA-コーUVA-1)	20	493±14	38.7	91.1
EX9	ポリ(MAPTAC-コーUVA-1)	ポリ(AA-コーUVA-1)	30	755±20	30.4	91.1
CE-4	TiO ₂ (+)	PAA	10	34±1	76.6	84.2
CE-5	TiO ₂ (+)	PAA	20	54±2	61.6	78.8
CE-6	TiO ₂ (+)	PAA	30	73±1	61.2	84.3
EX10	TiO ₂ (+)	ポリ(AA-コーUVA-1)	10	31±1	64.5	88.0
EX11	TiO ₂ (+)	ポリ(AA-コーUVA-1)	20	70±1	57.7	78.1
EX12	TiO ₂ (+)	ポリ(AA-コーUVA-1)	30	96±2	56.5	80.5
CE-7 (PET フィルム)	なし	なし	0	該当せず	61.0	87.5
EX13	PDADMAC	ポリ(AA-コーUVA-1)	30		38.4	90.3

【0186】

実施例 1 ~ 13 は、実施例 1 と同じ又は同様の方法で、有機材料を含む基材上にコーティングされ得る。他の光透過性基材の透過特性は、ガラスでの特性と同じ又は同様である。

【0187】

(実施例 14)

PDADMAC (TiO₂(-)/ポリ(MAPTAC-コ-HALS))_n の調製と特性評価

10

20

30

40

50

この実施例では、ポリアニオンは、金属酸化物ナノ粒子（即ち、アナターゼ型 TiO_2 ）であり、ポリカチオンは有機光安定剤（即ち、ヒンダードアミン系光安定剤（HALS））を含有している。

【0188】

ポリ（MAPTAC - コ - HALS - 1）を、140 mL の体積のDI水でメタノール中18.2重量%から0.1重量%に希釈し、一晚攪拌し、0.2 μm のポリエーテルスルホン（PES）濾過膜を通して真空濾過して、澄んだ透明溶液を得た。pHをNaOHで10.0に調整した。0.82重量%の TiO_2 （-）（TitanPE（Shanghai, China）から商品名「X500」で入手可能）は未希釈のまま使用した。pHを測定したところ約9.7であり、調整しなかった。すすぎ水は、NaOHでpHが10.0に調整されているDI水であった。15の二重層を有するコーティングを、上述のようにStratoSequence VI浸漬コーティングロボットを使用して作製した。コーティング厚さを測定したところ約98 nmであり、表面粗さは8 nmであり、コーティング屈折率を、上記「コーティングの厚さ及び屈折率の測定方法」により測定したところ、633 nmの波長において約1.77であった。

【0189】

（実施例15）

UV吸収剤及び/又はHALSを含有するUV反射コーティングの調製

所望波長の光を選択的に反射するマルチスタックオプティカルコートを作製することができる。マルチスタックオプティカルコートは、高屈折率スタック（「H」と表わす）と低屈折率スタック（「L」と表わす）を交互に含む。

【0190】

高屈折率スタックは、 TiO_2 をポリアニオン又はポリカチオンのいずれかとして使用して付着させることができる。一実施形態において、高屈折率スタックは、（ TiO_2 （+）/ポリ（AA - コ - UVA - 1））_n と表わされる複数の二重層を含む。別の実施形態では、高屈折率スタックは、（ポリ（MAPTAC - コ - HALS - 1）/ TiO_2 （-））_n と表わされる複数の二重層を含む。二重層の数nは、スタックの光学厚さ（即ち物理的厚さに屈折率を乗算したもの）が、反射される所望の波長の約1/4となるように選択される。

【0191】

低屈折率スタックは、 SiO_2 をポリアニオンとして使用して付着させることができる。一実施形態において、低屈折率スタックは、（ポリ（MAPTAC - コ - UVA - 1）/ SiO_2 ）_n と表わされる複数の二重層を含む。別の実施形態では、低屈折率スタックは、（ポリ（MAPTAC - コ - HALS - 1）/ SiO_2 ）_n と表わされる複数の二重層を含む。二重層の数nは、スタックの光学厚さ（即ち物理的厚さに屈折率を乗算したもの）が、反射される所望の波長の約1/4となるように選択される。

【0192】

UV反射コーティングに関しては、コーティングは、290 ~ 400 nmの帯域幅の光を反射しなければならない。したがって、低及び高屈折率スタックの光学厚さは共に、72.5 ~ 100 nmの範囲となる。

【0193】

（実施例16）

UV吸収剤及び/又はHALSを含有する青色光反射コーティングの調製。

所望波長の光を選択的に反射するマルチスタックオプティカルコートを作製することができる。マルチスタックオプティカルコートは、高屈折率スタック（「H」と表わす）と低屈折率スタック（「L」と表わす）とを交互に含む。

【0194】

高屈折率スタックは、 TiO_2 をポリアニオン又はポリカチオンのいずれかとして使用して付着させることができる。一実施形態において、高屈折率スタックは、（ TiO_2 （+）/ポリ（AA - コ - UVA - 1））_n と表わされる複数の二重層を含む。別の実施形

態では、高屈折率スタックは、(ポリ(MAPTAC-コ-HALS-1)/TiO₂(-))_nと表わされる複数の二重層を含む。二重層の数nは、スタックの光学厚さ(即ち物理的厚さに屈折率を乗算したもの)が、反射される所望の波長の約1/4となるように選択される。

【0195】

低屈折率スタックは、SiO₂をポリアニオンとして使用して付着させることができる。一実施形態において、低屈折率スタックは、(ポリ(MAPTAC-コ-UVA-1)/SiO₂)_nと表わされる複数の二重層を含む。別の実施形態では、低屈折率スタックは、(ポリ(MAPTAC-コ-HALS-1)/SiO₂)_nと表わされる複数の二重層を含む。二重層の数nは、スタックの光学厚さ(即ち物理的厚さに屈折率を乗算したもの)が、反射される所望の波長の約1/4となるように選択される。

10

【0196】

青色光反射コーティングに関しては、コーティングは、約400~500nmの帯域幅の光を反射しなければならない。したがって、低及び高屈折率スタックの光学厚さは共に、100~125nmの範囲となる。

【0197】

(実施例17)

UV吸収剤及び/又はHALSを含有する近赤外(NIR)反射コーティングの調製。所望波長の光を選択的に反射するマルチスタックオプティカルコートを作製することができる。マルチスタックオプティカルコートは、高屈折率スタック(「H」と表わす)と低屈折率スタック(「L」と表わす)を交互に含む。

20

【0198】

高屈折率スタックは、TiO₂をポリアニオン又はポリカチオンのいずれかとして使用して付着させることができる。一実施形態において、高屈折率スタックは、(TiO₂(+)/ポリ(AA-コ-UVA-1))_nと表わされる複数の二重層を含む。別の実施形態では、高屈折率スタックは、(ポリ(MAPTAC-コ-HALS-1)/TiO₂(-))_nと表わされる複数の二重層を含む。二重層の数nは、スタックの光学厚さ(即ち物理的厚さに屈折率を乗算したもの)が、反射される所望の波長の約1/4となるように選択される。

【0199】

低屈折率スタックは、SiO₂をポリアニオンとして使用して付着させることができる。一実施形態において、低屈折率スタックは、(ポリ(MAPTAC-コ-UVA-1)/SiO₂)_nと表わされる複数の二重層を含む。別の実施形態では、低屈折率スタックは、(ポリ(MAPTAC-コ-HALS-1)/SiO₂)_nと表わされる複数の二重層を含む。二重層の数nは、スタックの光学厚さ(即ち物理的厚さに屈折率を乗算したもの)が、反射される所望の波長の約1/4となるように選択される。

30

【0200】

NIR反射コーティングに関しては、コーティングは、約750~1400の帯域幅の光を反射しなければならない。したがって、低及び高屈折率スタックの光学厚さは共に、187.5~350nmの範囲となる。

40

【 図 1 】

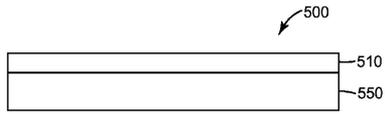


Fig. 1

【 図 2 】

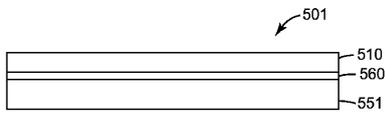


Fig. 2

【 図 3 】

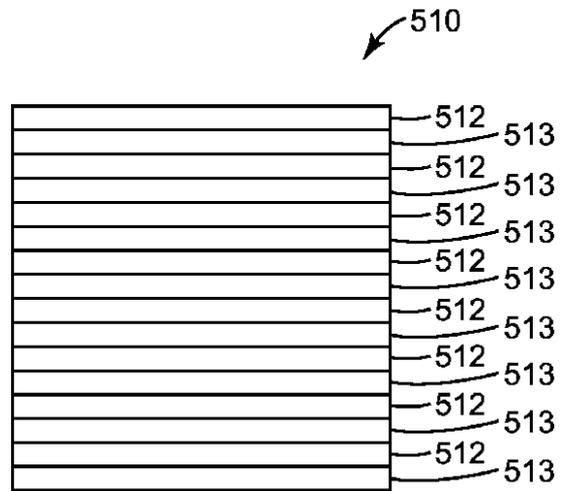


Fig. 3

【 図 4 】

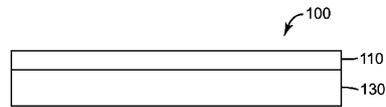


Fig. 4

【 図 4 A 】

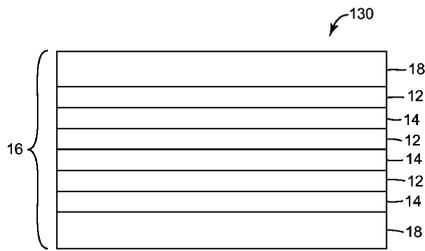


Fig. 4A

【 図 5 】

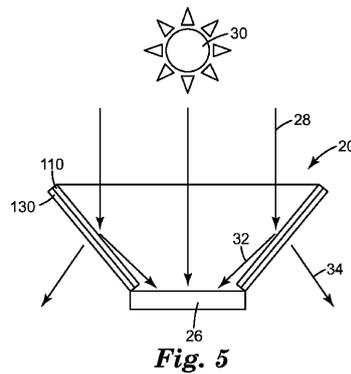


Fig. 5

【 図 4 B 】

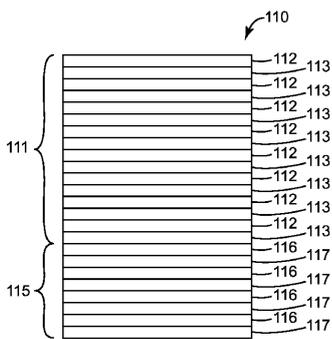


Fig. 4B

【 図 6 】

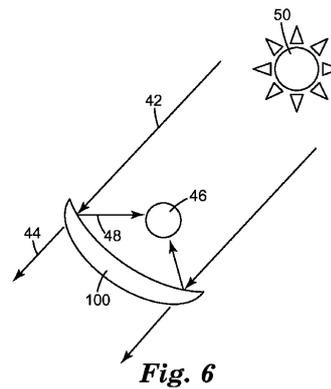


Fig. 6

【 図 7 】

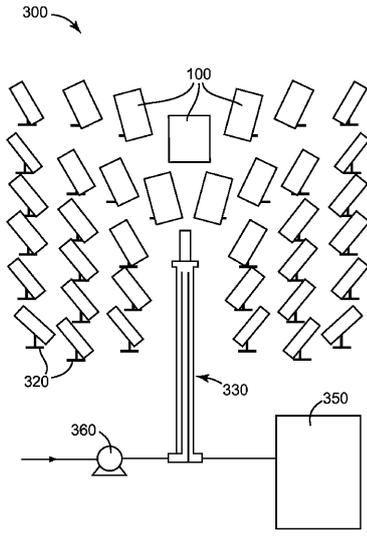


Fig. 7

【 図 8 】

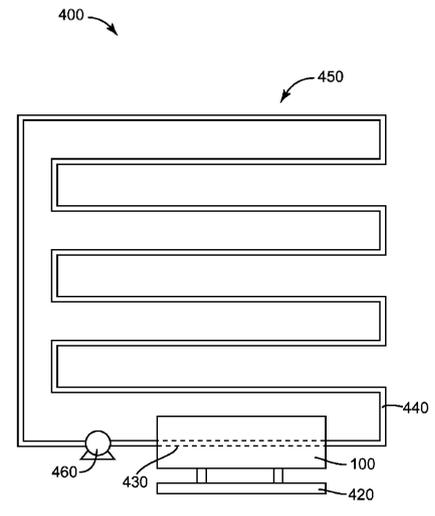


Fig. 8

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2014/033933

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09D5/00 C08F22/00 C08F18/00 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09D C08F C08K		
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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/015989 A2 (UNIV INDIANA RES & TECH CORP [US]; AGARWAL MANGILAL [US]; VARAHRAMYAN) 2 February 2012 (2012-02-02) claims 8 and 13; Figures 1, 5, 6, 7 and 8 -----	1-24
X	EP 2 393 124 A2 (LG CHEMICAL LTD [KR]) 7 December 2011 (2011-12-07) claims 1, 13 and 14; example 2 -----	1-24
X	WO 2011/026104 A2 (UNIV MICHIGAN [US]; KOTOV NICHOLAS A [US]) 3 March 2011 (2011-03-03) claim 10; examples 1 and 2 ----- -/--	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		*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
E earlier application or patent but published on or after the international filing date		*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
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)		*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
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		*G* document member of the same patent family
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 8 October 2014	Date of mailing of the international search report 15/10/2014	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Kositza, Matthias	

2

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2014/033933

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KOUJI FUJIMOTO ET AL: "Self-Assembled Nano-heterostructural Thin Film for Optical Lens", JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 50, no. 4, 1 April 2011 (2011-04-01), page 045803, XP55101686, ISSN: 0021-4922, DOI: 10.1143/JJAP.50.045803 "3. Results and Discussion" and Figure 1 -----	1-24
X	FEVZI Ç. CEBECI ET AL: "Nanoporosity-Driven Superhydrophilicity: A Means to Create Multifunctional Antifogging Coatings", LANGMUIR, vol. 22, no. 6, 1 March 2006 (2006-03-01), pages 2856-2862, XP55101612, ISSN: 0743-7463, DOI: 10.1021/la053182p "Experimental Section" and " Results and Discussion" -----	1-24
X	US 4 864 016 A (DUPONT PRESTON S [US] ET AL) 5 September 1989 (1989-09-05) examples I, II and III; col. 5 lines 17-21 -----	1-24
E	WO 2014/099367 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 26 June 2014 (2014-06-26) examples 1-5 -----	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2014/033933

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012015989 A2	02-02-2012	US 2013112263 A1 WO 2012015989 A2	09-05-2013 02-02-2012
EP 2393124 A2	07-12-2011	CN 102301492 A EP 2393124 A2 JP 2012516565 A KR 20100089038 A US 2011297221 A1 WO 2010087684 A2	28-12-2011 07-12-2011 19-07-2012 11-08-2010 08-12-2011 05-08-2010
WO 2011026104 A2	03-03-2011	US 2012156389 A1 WO 2011026104 A2	21-06-2012 03-03-2011
US 4864016 A	05-09-1989	NONE	
WO 2014099367 A1	26-06-2014	NONE	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74)代理人 100162640

弁理士 柳 康樹

(72)発明者 シュミット, ダニエル ジェイ.

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

(72)発明者 バッカニン, リチャード エス.

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

(72)発明者 ヘブリンク, ティモシー ジェイ.

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

(72)発明者 ミラー, ジェームズ アール.

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

Fターム(参考) 4F100 AA01A AH03B AH03C AK01A AK21B AK21C AK25B AK25C AL04B AL04C
BA03 BA05 CA05B CA05C CA07B CA07C DG12A DG15A EH46A GB07
GB72 JN01A
4J038 CG011 CG111 NA03 PA12 PB05 PB08 PC08
4J100 AJ02P AL08Q AM21P BA03Q BA32P BC43Q BC65Q BC73Q CA04 DA62
EA01 FA03 FA19 JA01 JA11 JA32 JA43 JA57 JA64 JA67