

(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2011-505465

(P2011-505465A)

(43) 公表日 平成23年2月24日(2011.2.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C09D 127/12</b> (2006.01)	C09D 127/12	2 K 0 0 9
<b>C09D 7/12</b> (2006.01)	C09D 7/12	4 D 0 7 5
<b>C09D 183/07</b> (2006.01)	C09D 183/07	4 J 0 3 8
<b>C09D 4/00</b> (2006.01)	C09D 4/00	
<b>C09D 5/00</b> (2006.01)	C09D 5/00 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 49 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2010-536098 (P2010-536098)	(71) 出願人	390023674
(86) (22) 出願日	平成20年11月24日 (2008.11.24)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(85) 翻訳文提出日	平成22年7月16日 (2010.7.16)		アンド・カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/084528		E. I. DU PONT DE NEMO
(87) 国際公開番号	W02009/073441		URS AND COMPANY
(87) 国際公開日	平成21年6月11日 (2009.6.11)		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイリミ
(31) 優先権主張番号	60/991, 294		ントン、マーケット・ストリート 100
(32) 優先日	平成19年11月30日 (2007.11.30)		7
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100127926
			弁理士 結田 純次
		(74) 代理人	100140132
			弁理士 竹林 則幸
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 低屈折率組成物、耐摩耗性反射防止コーティングおよび耐摩耗性反射防止コーティングを形成する方法

#### (57) 【要約】

(i) 少なくとも1つの硬化部位を有するフルオロエラストマー；(ii) 多オレフィン性架橋剤；(iii) フリーラジカル重合開始剤；(iv) (iv-a) 複数のナノシリカ粒子、ならびに(iv-b) 炭素-炭素二重結合を有するオキシシランの加水分解物および縮合物の少なくとも一方であって、有機酸および低級アルキルアルコールの存在下に、オキシシランのケイ素に結合している加水分解性官能基1モル当たり約3～約9モルの水をオキシシランと接触させることにより形成される加水分解物および縮合物の少なくとも一方を含むナノシリカ複合体；の反応生成物を含む低屈折率組成物が提供されている。本発明は、これらの低屈折率組成物から形成された耐摩耗性反射防止コーティング、および、これらの低屈折率組成物から光学ディスプレイ基材用の耐摩耗性反射防止コーティングを形成する方法をさらに提供する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- ( i ) 少なくとも 1 つの硬化部位を有するフルオロエラストマー；
- ( i i ) 多オレフィン性架橋剤；
- ( i i i ) フリーラジカル重合開始剤；
- ( i v )

( i v - a ) 複数のナノシリカ粒子、および

( i v - b ) 炭素 - 炭素二重結合を有するオキシシランの加水分解物および縮合物の少なくとも一つであって、ここで該オキシシランを、有機酸および低級アルキルアルコールの存在下、該オキシシランのケイ素に結合している加水分解性官能基 1 モル当たり約 3 ~ 約 9 モルの水と接触させることにより形成される、上記加水分解物および縮合物の少なくとも一つ

を含むナノシリカ複合体；

の反応生成物を含む低屈折率組成物。

## 【請求項 2】

複数のナノシリカ粒子が複数の中実ナノシリカ粒子を含み、そしてここで該複数の中実ナノシリカ粒子が、低屈折率組成物の少なくとも約 10 体積 % を占める、請求項 1 に記載の低屈折率組成物。

## 【請求項 3】

複数の中実ナノシリカ粒子が、少なくとも約 50 % であるが 100 % 未満の非反応性置換基で官能化された反応性シラノールを有する、請求項 2 に記載の低屈折率組成物。

## 【請求項 4】

ナノシリカ複合体が、反応生成物の形成の前に少なくとも約 25 °C の温度で少なくとも約 1 時間熟成される、請求項 1 に記載の低屈折率組成物。

## 【請求項 5】

有機酸が、25 °C の水中で少なくとも約 4 . 7 の  $pK_a$  を有する、請求項 1 に記載の低屈折率組成物。

## 【請求項 6】

複数のナノシリカ粒子が複数の中実ナノシリカ粒子を含み、そしてここで加水分解物および縮合物の少なくとも一方を形成するために用いられるオキシシランの量および上記複数の中実ナノシリカ粒子の量が、100 g の上記複数の中実ナノシリカ粒子当たり約 0 . 8 g ~ 約 110 g の上記オキシシランである、請求項 1 に記載の低屈折率組成物。

## 【請求項 7】

複数のナノシリカ粒子が複数の多孔性ナノシリカ粒子を含み、そしてここで加水分解物および縮合物の少なくとも一方を形成するために用いられるオキシシランの量および該複数の多孔性ナノシリカ粒子の量が、100 g の該複数の多孔性ナノシリカ粒子当たり約 0 . 8 g ~ 約 120 g の該オキシシランである、請求項 1 に記載の低屈折率組成物。

## 【請求項 8】

方法 1 による擦過の後に方法 4 により測定して、約 10 以下の擦傷割合を有する耐摩耗性反射防止コーティングを有する基材を含む物品であって、該耐摩耗性反射防止コーティングが：

- ( i ) 少なくとも 1 つの硬化部位を有するフルオロエラストマー；
- ( i i ) 多オレフィン性架橋剤；
- ( i i i ) フリーラジカル重合開始剤；ならびに
- ( i v )

( i v - a ) 上記耐摩耗性反射防止コーティングの少なくとも約 10 体積パーセントを占める複数の中実ナノシリカ粒子；および

( i v - b ) 炭素 - 炭素二重結合を有するオキシシランの加水分解物および縮合物の少なくとも一つであって、ここで該オキシシランを、有機酸および低級アルキルアルコールの存在下、該オキシシランのケイ素に結合している加水分解性官能基 1 モル当たり約 3

10

20

30

40

50

～約 9 モルの水と接触させることにより形成される、上記加水分解物および縮合物の少なくとも一つ

を含むナノシリカ複合体

の反応生成物を含み；そしてここで該ナノシリカ複合体が該反応生成物の形成前に少なくとも約 25 の温度で少なくとも約 1 時間熟成される物品。

【請求項 9】

複数の中実ナノシリカ粒子が、少なくとも約 50 % であるが 100 % 未満の、非反応性置換基で官能化された反応性シラノールを有する、請求項 8 に記載の物品。

【請求項 10】

有機酸が、25 の水中で少なくとも約 4.7 の  $pK_a$  を有する、請求項 8 に記載の物品。

【請求項 11】

加水分解物および縮合物の少なくとも一つを形成するために用いられるオキシシランの量および複数の中実ナノシリカ粒子の量が、100 g の該複数の中実ナノシリカ粒子当たり約 0.8 g ～ 約 110 g の該オキシシランである、請求項 8 に記載の物品。

【請求項 12】

複数の中実ナノシリカ粒子が複数の多孔性ナノシリカ粒子をさらに含み、そしてここで加水分解物および縮合物の少なくとも一つを形成するために用いられるオキシシランの量ならびに該複数の多孔性ナノシリカ粒子の量が、100 g の該複数の多孔性ナノシリカ粒子当たり約 0.8 g ～ 約 120 g の該オキシシランである、請求項 8 に記載の物品。

【請求項 13】

方法 1 による擦過の後に方法 4 により測定して、約 10 以下の擦傷割合を有する耐摩耗性反射防止コーティングを基材上に形成する方法であって：

(i)

(i - a) 炭素 - 炭素二重結合を有するオキシシランの加水分解物および縮合物の少なくとも一つであって、ここで該オキシシランを、有機酸および低級アルキルアルコールの存在下、該オキシシランのケイ素に結合している加水分解性官能基 1 モル当たり約 3 ～ 約 9 モルの水と接触させることにより形成される、上記加水分解物および縮合物の少なくとも一つと、

(i - b) 複数の中実ナノシリカ粒子と

を組み合わせてナノシリカ複合体前駆体を形成させる工程であって、該複数の中実ナノシリカ粒子が上記耐摩耗性反射防止コーティングの少なくとも約 10 体積パーセントを占める工程；

(ii) 該ナノシリカ複合体前駆体を少なくとも約 25 の温度で少なくとも約 1 時間熟成させてナノシリカ複合体を形成させる工程；

(iii) 該ナノシリカ複合体、少なくとも 1 つの硬化部位を有するフルオロエラストマー、多オレフィン性架橋剤、およびフリーラジカル重合開始剤を組み合わせて未硬化組成物を形成させる工程；

(iv) 該未硬化組成物のコーティングを上記基材上に塗布して、未硬化組成物コーティングを該基材上に形成する工程；ならびに

(v) 該未硬化組成物コーティングを硬化させて、これにより、上記耐摩耗性反射防止コーティングを該基材上に形成する工程、を含む方法。

【請求項 14】

複数の中実ナノシリカ粒子が、少なくとも約 50 % であるが 100 % 未満の、非反応性置換基で官能化された反応性シラノールを有する、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

有機酸が、25 の水中で少なくとも約 4.7 の  $pK_a$  を有する、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 16】

10

20

30

40

50

加水分解物および縮合物の少なくとも一つを形成するために用いられるオキシシランの量および複数の中実ナノシリカ粒子の量が、100gの該複数の中実ナノシリカ粒子当たり約0.8g～約110gの該オキシシランである、請求項13に記載の方法。

【請求項17】

ナノシリカ複合体前駆体が複数の多孔性ナノシリカ粒子をさらに含み、そしてここで加水分解物および縮合物の少なくとも一つを形成するために用いられるオキシシランの量および該複数の多孔性ナノシリカ粒子の量が、100gの該複数の多孔性ナノシリカ粒子当たり約0.8g～約120gの該オキシシランである、請求項13に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、低屈折率組成物、これらの低屈折率組成物から形成された耐摩耗性反射防止コーティング、および光学ディスプレイ基材用の耐摩耗性反射防止コーティングをこれらの低屈折率組成物から形成する方法の分野に関する。低屈折率組成物は、少なくとも1つの硬化部位を有するフルオロエラストマー、多オレフィン性架橋剤、フリーラジカル重合開始剤、ならびに、ナノシリカ粒子と炭素-炭素二重結合を有するオキシシランのヒドロシレートおよび/または縮合物とを含むナノシリカ複合体の反応生成物である。

【背景技術】

【0002】

光学材料は、それらの屈折率によって特徴付けられる。光が1つの物質から異なる指数の他の物質に移動する際にはいつでも、いくらかの光が反射される。望ましくない反射は、実質的に、光学物品の表面上に反射防止コーティングを特定の厚さで設けることにより低減させることが可能である。屈折率 $n$ を有する光学物品について、最大の有効性をもたらすために、反射防止コーティングは、入射光の波長の約4分の1の光学的厚さ（物理的厚さにそれ自体の屈折率を乗じたもの）を有するべきであると共に、 $n$ の平方根の屈折率を有するべきである。ほとんどの光学物品は1.4～1.6の範囲の屈折率を有する。

20

【0003】

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

30

【0004】

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

【0005】

低い可視光反射率、光学ディスプレイ基材に対する良好な接着性および良好な耐擦過性を有する反射防止コーティングに対する継続的な要求が光学ディスプレイ分野における産業において存在している。

40

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、低い可視光反射率、光学ディスプレイ基材フィルムに対する優れた接着性および優れた耐擦過性を有する反射防止コーティングの形成に有用な低屈折率組成物を提供することによりこれらの要件を満たす。

【0007】

簡潔に規定されるところ、本発明の一態様によれば、(i)少なくとも1つの硬化部位を有するフルオロエラストマー；(ii)多オレフィン性架橋剤；(iii)フリーラジ

50

カル重合開始剤；(i v) (i v - a) 複数のナノシリカ粒子、ならびに、(i v - b) 炭素 - 炭素二重結合を有するオキシシランの加水分解物および縮合物の少なくとも一方であって、有機酸および低級アルキルアルコールの存在下に、オキシシランのケイ素に結合している加水分解性官能基 1 モル当たり約 3 ~ 約 9 モルの水をオキシシランと接触させることにより形成される加水分解物および縮合物の少なくとも一方を含むナノシリカ複合体；の反応生成物を含む、低屈折率組成物が提供されている。

#### 【0008】

本発明の他の態様によれば、方法 1 (本明細書に教示されている) による擦過の後に、方法 4 (本明細書に教示されている) により測定される約 10 以下の擦傷割合を有する耐摩耗性反射防止コーティングを有する基材を含む反射防止フィルムが提供されており、耐摩耗性反射防止コーティングは、(i) 少なくとも 1 つの硬化部位を有するフルオロエラストマー；(i i) 多オレフィン性架橋剤；(i i i) フリーラジカル重合開始剤；ならびに、(i v) : (i v - a) 反射防止コーティングの少なくとも約 10 体積パーセントを構成する複数の中実ナノシリカ粒子；ならびに (i v - b) 炭素 - 炭素二重結合を有するオキシシランの加水分解物および縮合物の少なくとも一方であって、有機酸および低級アルキルアルコールの存在下に、オキシシランのケイ素に結合している加水分解性官能基 1 モル当たり約 3 ~ 約 9 モルの水をオキシシランと接触させることにより形成される加水分解物および縮合物の少なくとも一方を含むナノシリカ複合体；の反応生成物を含み、ここで、ナノシリカ複合体は、反応生成物の形成前に、少なくとも約 25 の温度で少なくとも約 1 時間熟成される。

#### 【0009】

本発明の他の態様によれば、耐摩耗性反射防止コーティングであって、方法 1 (本明細書に教示されている) による擦過の後に、方法 4 (本明細書に教示されている) により測定される約 10 以下の擦傷割合を有する耐摩耗性反射防止コーティングを基材上に形成するための方法が提供されており、これは：(i) (i - a) 炭素 - 炭素二重結合を有するオキシシランの加水分解物および縮合物の少なくとも一方であって、有機酸および低級アルキルアルコールの存在下に、オキシシランのケイ素に結合している加水分解性官能基 1 モル当たり約 3 ~ 約 9 モルの水をオキシシランと接触させることにより形成される加水分解物および縮合物の少なくとも一方と、(i - b) 複数の中実ナノシリカ粒子とを組み合わせさせてナノシリカ複合体前駆体を形成する工程であって、前記複数の中実ナノシリカ粒子が耐摩耗性反射防止コーティングの少なくとも約 10 体積パーセントを構成している工程；(i i) ナノシリカ複合体前駆体を少なくとも約 25 の温度で少なくとも約 1 時間熟成させてナノシリカ複合体を形成する工程；(i i i) ナノシリカ複合体、少なくとも 1 つの硬化部位を有するフルオロエラストマー、多オレフィン性架橋剤およびフリーラジカル重合開始剤を組み合わせる未硬化組成物を形成する工程；(i v) 未硬化組成物のコーティングを基材上に適用して基材上の未硬化組成物コーティングを形成する工程；ならびに、(v) 未硬化組成物コーティングを硬化し、これにより、耐摩耗性反射防止コーティングを基材上に形成する工程を含む。

#### 【0010】

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

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0011】

本低屈折率組成物は、(i) 少なくとも 1 つの硬化部位を有するフルオロエラストマー；(i i) 多オレフィン性架橋剤；(i i i) フリーラジカル重合開始剤；(i v) (i v - a) 複数のナノシリカ粒子、ならびに (i v - b) 炭素 - 炭素二重結合を有するオキシシランの加水分解物および縮合物の少なくとも一方であって、有機酸の存在下に、オキシシランのケイ素に結合している加水分解性官能基 1 モル当たり約 3 ~ 約 9 モルの水をオ

キシシランと接触させることにより形成される加水分解物および縮合物の少なくとも一方を含むナノシリカ複合体；を含む未硬化組成物の反応生成物を含む。

#### 【0012】

本明細書において、未硬化組成物という用語は、硬化されて本低屈折率組成物を形成する成分を含む混合物を指す。未硬化組成物の成分としては、少なくとも1つの硬化部位を有するフルオロエラストマー（本明細書においては、代わりに「フルオロエラストマー」とも称される）、多オレフィン性架橋剤（本明細書においては、代わりに「架橋剤」とも称される）、フリーラジカル重合開始剤（本明細書においては、代わりに「開始剤」とも称される）、ならびに、ナノシリカ粒子（本明細書においては、代わりに「ナノシリカ」とも称される）と炭素-炭素二重結合を有するオキシシランの加水分解物および縮合物の少なくとも一方（本明細書においては、代わりに「オキシシランヒドロシレートおよび/または縮合物」とも称される）とを含むナノシリカ複合体が挙げられる。未硬化組成物は、取り扱い性およびコーティングを促進させる極性非プロトン性溶剤などの他の成分をさらに含むことが可能である。

10

#### 【0013】

一実施形態において、本低屈折率組成物は、約1.20～約1.49の屈折率を有する。一実施形態において、本低屈折率組成物は、約1.30～約1.44の屈折率を有する。

#### 【0014】

未硬化組成物の1種の成分は、少なくとも1種の硬化部位を有するフルオロエラストマーである。実用性のある硬化部位の例としては、臭素、ヨウ素およびエチルが挙げられる。フルオロエラストマーは少なくとも約65重量%フッ素、好ましくは少なくとも約70重量%フッ素を含有し、コポリマー主鎖中に炭素-炭素結合を有することを特徴とする実質的に非晶質のコポリマーである。フルオロエラストマーは2つ以上のタイプのモノマーに由来する繰返し単位を含み、三次元的ネットワークを形成する架橋を許容する硬化部位を有する。第1のモノマータイプは、結晶化する傾向を有する直鎖状のフルオロエラストマー鎖セグメントをもたらす。嵩高い基を有する第2のモノマータイプは、このような結晶化傾向を断絶させる間隔でフルオロエラストマー鎖に混入され、実質的に非晶質のエラストマーをもたらす。直鎖セグメント用に実用的なモノマーは、嵩高い置換基を有さないものであり、：フッ化ビニリデン（VDF）、 $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ ；テトラフルオロエチレン（TFE）、 $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ ；クロロトリフルオロエチレン（CTFE）、 $\text{CF}_2 = \text{CFCl}$ ；およびエチレン（E）、 $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ が挙げられる。結晶性を阻害するために有用な嵩高い基を有するモノマーとしては、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）、 $\text{CF}_2 = \text{CFCF}_3$ ；1-ヒドロペンタフルオロプロピレン、 $\text{CHF} = \text{CFCF}_3$ ；2-ヒドロペンタフルオロプロピレン、 $\text{CF}_2 = \text{CHCF}_3$ ；パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（例えば、パーフルオロ（メチルビニル）エーテル（PMVE）、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_3$ ）；およびプロピレン（P）、 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3$ が挙げられる。フルオロエラストマーは、一般に、A.ムーア（A. Moore）によって、「フルオロエラストマーハンドブック：決定的ユーザーズガイドおよびデータブック（Fluoroelastomers Handbook：The Definitive User's Guide and Databook）」、ウィリアムアンドリュースパブリッシング（William Andrew Publishing）、ISBN 0-8155-1517-0（2006年）に記載されている。

20

30

40

#### 【0015】

一実施形態においては、フルオロエラストマーは、臭素、ヨウ素（ハロゲン）およびエチルからなる群から選択される少なくとも1種の硬化部位を有する。この硬化部位は、フルオロエラストマー主鎖上に位置されているか、またはこれに結合している基上に位置されていることが可能であり、この場合には、フルオロエラストマーを形成する重合における硬化部位モノマーの包含で誘導される。ハロゲン化硬化部位はまたフルオロエラストマー鎖末端に位置されていることも可能であり、この事例においては、フルオロエラスト

50

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

#### 【0016】

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

#### 【0017】

ヨウ素硬化部位を含有するフルオロエラストマーは、フルオロエラストマーを形成する重合の最中にヨウ化硬化部位モノマーをフルオロエラストマーに共重合することにより得ることが可能である。ヨウ化硬化部位モノマーは、二重結合または分子中の他の箇所に結合したヨウ素を有する炭素 - 炭素不飽和を有し、H、Br、F および O を含む他の元素を含有することが可能である。ヨウ化硬化部位モノマーの例としては、ヨードエチレン、ヨードトリフルオロエチレン、4 - ヨード - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロ - 1 - ブテン、3 - クロロ - 4 - ヨード - 3, 4, 4 - トリフルオロブテン、2 - ヨード - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 1 - (ビニルオキシ)エタン、2 - ヨード - 1 - (パーフルオロビニルオキシ) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチレン、1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - ヨード - 1 - (パーフルオロビニルオキシ)プロパン、2 - ヨードエチルビニルエーテル、および 3, 3, 4, 5, 5, 5 - ヘキサフルオロ - 4 - ヨードペンテンが挙げられる。さらなる例としては、式  $\text{CHR}=\text{CHZCH}_2\text{CHRI}$  のオレフィン（式中、各 R は独立して H または  $\text{CH}_3$  であり、Z は、任意により 1 つ以上のエーテル酸素原子を含有する、直鎖もしくは分岐の  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ （パー）フルオロアルキレンラジカル、または（パー）フルオロポリオキシアルキレンラジカルである）が挙げられる。実用的なヨウ化硬化部位モノマーのさらなる例は、式  $\text{I}(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{OCF}=\text{CF}_2$  および  $\text{ICH}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}=\text{CF}_2$ （式中、n =

10

20

30

40

50

1 ~ 3) の不飽和エーテルである。

【0018】

エテニル硬化部位を含有するフルオロエラストマーは、フルオロエラストマーを形成する重合の最中にエテニル含有硬化部位モノマーをフルオロエラストマーに共重合することにより得られる。エテニル硬化部位モノマーは、他の炭素 - 炭素または炭素 - 酸素不飽和と共役していないエテニル官能基を有する炭素 - 炭素不飽和を有する。それ故、エテニル硬化部位は、少なくとも2つの点の炭素 - 炭素不飽和を有する非共役ジエンに由来することが可能であり、任意によりH、Br、FおよびOを含む他の元素を含有する。炭素 - 炭素不飽和の一方の点はフルオロエラストマー主鎖に組み込まれ(すなわち重合され)、他方の点はフルオロエラストマー主鎖に対する側基であり、反応性硬化(すなわち、架橋性)に利用可能である。エテニル硬化部位モノマーの例としては、1, 4 - ペンタジエン、1, 5 - ヘキサジエン、1, 7 - オクタジエン、8 - メチル - 4 - エチリデン - 1, 7 - オクタジエン等などの非共役ジエンおよびトリエンが挙げられる。

10

【0019】

硬化部位モノマーのうち、プロモトリフルオロエチレン、4 - プロモ - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロ - 1 - ブテンおよび4 - ヨード - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロ - 1 - ブテン - 1 が好ましい。

【0020】

一実施形態においては、フルオロエラストマーの重合の最中の臭素および/またはヨウ素(ハロゲン化)連鎖移動剤の使用の結果として、ハロゲン硬化部位がフルオロエラストマー主鎖末端に存在していることが可能である。このような連鎖移動剤としては、ハロゲンをポリマー鎖の一端または両端に結合させるハロゲン化合物が挙げられる。実用的な連鎖移動剤の例としては、ヨウ化メチレン、1, 4 - ジヨードパーフルオロ - n - ブタン、1, 6 - ジヨード - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロヘキサン、1, 3 - ジヨードパーフルオロプロパン、1, 6 - ジヨードパーフルオロ - n - ヘキサン、1, 3 - ジヨード - 2 - クロロパーフルオロプロパン、1, 2 - ジ(ヨードジフルオロメチル)パーフルオロシクロブタン、モノヨードパーフルオロエタン、モノヨードパーフルオロブタン、2 - ヨード - 1 - ヒドロパーフルオロエタン、1 - プロモ - 2 - ヨードパーフルオロエタン、1 - プロモ - 3 - ヨードパーフルオロプロパン、および1 - ヨード - 2 - プロモ - 1, 1 - ジフルオロエタンが挙げられる。ヨウ素および臭素の両方を含有する連鎖移動剤が好ましい。

20

30

【0021】

硬化部位を含有するフルオロエラストマーは、フリーラジカル開始剤を利用する、不活性溶剤中の溶液中の、水性エマルジョンまたは水性懸濁液でのバルクでの適切なモノマー混合物の重合により調製することが可能である。この重合は、連続、バッチ、またはセミバッチプロセスで実施され得る。一般的な実用的な重合プロセスは、前述のムーア(Moore)、「フルオロエラストマーハンドブック(Fluoroelastomers Handbook)」において考察されている。一般的なフルオロエラストマー調製法は、米国特許第4, 281, 092号明細書；米国特許第3, 682, 872号明細書；米国特許第4, 035, 565号明細書；米国特許5, 824, 755号明細書；米国特許第5, 789, 509号明細書；米国特許第3, 051, 677号明細書；および米国特許第2, 968, 649号明細書に開示されている。

40

【0022】

硬化部位を含有するフルオロエラストマーの例としては、硬化部位モノマー、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンおよび、任意により、テトラフルオロエチレンのコポリマー；硬化部位モノマー、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレンおよびクロロトリフルオロエチレンのコポリマー；硬化部位モノマー、フッ化ビニリデン、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)および、任意により、テトラフルオロエチレンのコポリマー；硬化部位モノマー、テトラフルオロエチレン、プロピレンおよび、任意により、フッ化ビニリデンのコポリマー；ならびに硬化部位モノマー、テ

50



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

#### 【0023】

Mooreによって、米国特許第4,694,045号明細書において開示されているものなどのエチレン、テトラフルオロエチレン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）および臭素含有硬化部位モノマーを含むフルオロエラストマーが、本低屈折率組成物において実用的である。DuPont Performance Elastomers (DE, USA) から入手可能である、例えばViton（登録商標）GF-200Sといった、Viton（登録商標）GF-シリーズフルオロエラストマーもまた実用的である。

10

#### 【0024】

未硬化組成物の他の成分は、少なくとも1種の多オレフィン性架橋剤である。「多オレフィン性」とは、互いに共役していない少なくとも2つの「炭素-炭素二重結合を含有することを意味する。

#### 【0025】

多オレフィン性架橋剤は、硬化部位を含有するフルオロエラストマー100重量部当たり約1～約25重量部（phr）、好ましくは約5～約15 phrの量で未硬化組成物中に存在する。実用的な多オレフィン性架橋剤としては、アクリル系（例えば、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ）およびアリル系官能基を含有するものが挙げられる。

20

#### 【0026】

アクリル系多オレフィン性架橋剤としては、式 $R(OC(=O)CR' = CH_2)_n$ （式中：Rは直鎖もしくは分岐アルキレン、直鎖または分岐オキシアルキレン、芳香族、芳香族エーテル、または複素環であり；R'はHまたは $CH_3$ であり；およびnは2～8の整数である）により表されるものが挙げられる。アクリル系多オレフィン性架橋剤を調製することが可能である代表的なポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリメチロールプロパン、トリス-（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパンおよびジペンタエリスリトールが挙げられる。代表的なアクリル系多オレフィン性架橋剤としては、1,3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、エトキシ化ビスフェノール-Aジ（メタ）アクリレート、プロポキシ化ビスフェノール-Aジ（メタ）アクリレート、アルコキシ化シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ビストリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、エトキシ化グリセロールトリ（メタ）アクリレート、プロポキシ化グリセロールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、プロポキシ化ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、およびこれらの組み合わせが挙げられる。本明細書において、「（メタ）アクリレート」という記載は、アクリレートおよびメタクリレートの両方を包含することを意味する。

30

40

#### 【0027】

50

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

#### 【0028】

未硬化組成物が硬化されて、本低屈折率組成物が形成される。未硬化組成物は、フリーラジカル開始メカニズムを介して硬化されることが好ましい。フリーラジカルは、任意により、未硬化組成物中に包含される有機過氧化物、アゾ化合物、過硫酸塩、レドックス開始剤、およびこれらの組み合わせの熱分解によるもの、または紫外 (UV) 放射線、ガンマ線、もしくは電子ビーム放射線などの放射線によるものなどの数々の公知の方法により生成され得る。未硬化組成物は、紫外線の照射を介して硬化されることが好ましい。

#### 【0029】

未硬化組成物の他の成分は、少なくとも 1 種のフリーラジカル重合開始剤である。

#### 【0030】

紫外線開始反応が未硬化組成物を硬化させるために用いられる実施形態において、この未硬化組成物は、光開始剤を、一般に 1 ~ 10 phr で含み、好ましくは 5 ~ 10 phr で含む。光開始剤は、単独で、または 2 種以上の組み合わせで用いられることが可能である。実用的なフリーラジカル光開始剤としては、UV 硬化アクリレートポリマーに対して一般に有用であるものが挙げられる。実用的な光開始剤の例としては、ベンゾフェノンおよびその誘導体；ベンゾイン、 $\alpha$ -メチルベンゾイン、 $\alpha$ -フェニルベンゾイン、 $\alpha$ -アリルベンゾイン、 $\alpha$ -ベンジルベンゾイン；ベンジルジメチルケタール (Irgacure (登録商標) 651 (Ciba Specialty Chemicals Corporation (Tarrytown, NY, USA) から入手可能である Irgacure (登録商標) 製品) として市販されている)、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾイン n - ブチルエーテルなどのベンゾインエーテル；2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - 1 - プロパノン (Darocur (登録商標) 1173 (Ciba Specialty Chemicals Corporation (Tarrytown, NY, USA) から入手可能である Darocur (登録商標) 製品) として市販されている) および 1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (Irgacure (登録商標) 184 として市販されている) などのアセトフェノンおよびその誘導体；2 - メチル - 1 - [4 - メチルチオ]フェニル] - 2 - (4 - モルホリニル) - 1 - プロパノン (Irgacure (登録商標) 907 として市販されている)；ギ酸メチルベンゾイル (Darocur (登録商標) MBF として市販されている) などのギ酸アルキルベンゾイル；2 - ベンジル - 2 - (ジメチルアミノ) - 1 - [4 - (4 - モルホリニル)フェニル] - 1 - ブタノン (Irgacure (登録商標) 369 として市販されている)；ベンゾフェノンおよびその誘導体ならびにアントラキノンおよびその誘導体などの芳香族ケトン；ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩などのオニウム塩；例えば、Ciba Specialty Chemicals Corporation からまた「CGI 784 DC」として市販されているものなどのチタン錯体；ハロメチルニトロベンゼン；ならびに Ciba Specialty Chemicals Corporation から、商品名 Irgacure (登録商標) 1700、Irgacure (登録商標) 1800、Irgacure (登録商標) 1850、Irgacure (登録商標) 819、Irgacure (登録商標) 2005、Irgacure (登録商標) 2010、Irgacure (登録商標) 2020 および Darocur (登録商標) 4265 で入手可能であるものなどのモノ - およびビス - アシルホスフィンが挙げられる。さらに、Ciba Specialty Chemicals Corporation から、Darocur (登録商標) ITX として市販されている 2 - およ

10

20

30

40

50

び 4 - イソプロピルチオキサントンの増感剤が、前述の光開始剤と併せて用いられ得る。

#### 【0031】

光開始剤は、典型的には、約 254 nm ~ 約 450 nm の波長を有する入射光により活性化される。一実施形態において、この未硬化組成物は、波長 260 nm、320 nm、370 nm および 430 nm の周辺で強い発光を有する高圧水銀ランプからの光によって硬化される。この実施形態においては、より短い波長（すなわち 245 ~ 350 nm）で比較的強い吸収を示す少なくとも 1 種の光開始剤と、より長い波長（すなわち 350 ~ 450 nm）で比較的強い吸収を示す少なくとも 1 種の光開始剤との組み合わせが本未硬化組成物を硬化させるために実用的である。開始剤のこのような混合物は、UV 光源から放射されるエネルギーの最も効率的な利用をもたらす。より短い波長で比較的強い吸収を示す光開始剤の例としては、ベンジルジメチルケタール（Irgacure（登録商標）651）およびギ酸メチルベンゾイル（Darocur（登録商標）MBF）が挙げられる。より長い波長で比較的強い吸収を示す光開始剤の例としては、2 - および 4 - イソプロピルチオキサントンの（Darocur（登録商標）ITX）が挙げられる。光開始剤のこのような混合物の一例は、10 重量部の Irgacure（登録商標）651 と Darocur（登録商標）MBF との 2 : 1 重量比混合物対 1 重量部の Darocur（登録商標）ITX である。

10

#### 【0032】

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

20

#### 【0033】

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

#### 【0034】

本未硬化組成物の UV 硬化は、周囲温度で実施されることが可能である。約 60 ~ 約 85 の高温が実用的であり、約 75 の温度が好ましい。高温での UV 硬化の実施はより完全な硬化をもたらす。

#### 【0035】

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

30

40

#### 【0036】

未硬化組成物の他の成分はナノシリカ複合体である。

#### 【0037】

ナノシリカ複合体の形成に用いられる 1 つの成分は、炭素 - 炭素二重結合を有するオキ

50

シシランの加水分解物および縮合物の少なくとも一方である。ナノシリカ複合体の形成において実用的であるオキシシランヒドロシレートおよび/または縮合物は、i) 官能基を含有する炭素-炭素二重結合、ii) オキシシラン官能基、およびiii) 官能基を含有する炭素-炭素二重結合とオキシシラン官能基とを結合する二価有機ラジカル、を含むオキシシランから得られる。オキシシランは、式  $X-Y-SiR^1R^2R^3$  によって表すことが可能である。Xは、エテニル ( $CH_2=CH-$ )、アクリロイルオキシ ( $CH_2=CHC(=O)O-$ )、およびメタクリロイルオキシ ( $CH_2=C(CH_3)C(=O)O-$ ) などの官能基を含有する炭素-炭素二重結合を表す。Yは、官能基を含有する炭素-炭素二重結合およびオキシシラン官能基に共有結合された二価有機ラジカルを表す。Yラジカルの例としては、1~10個の炭素原子を有する置換および未置換アルキレン基、ならびに、6~20個の炭素原子を有する置換または非置換のアリーレン基が挙げられる。アルキレンおよびアリーレン基は、任意により、エーテル、エステル、およびアミドリンケージをその中に追加的に有する。さらなる置換基としては、ハロゲン、メルカプト、カルボキシル、アルキルおよびアリールが挙げられる。 $SiR^1R^2R^3$  は、1つ、2つまたは3つが(例えば、求核性)置換によって置換されることが可能である3つの置換基( $R^1 \sim R^3$ )を含有するオキシシラン官能基を表す。例えば、 $R^1 \sim R^3$  置換基の少なくとも1つは、アルコキシ、アリールオキシまたはハロゲンなどの基であって、置換性の基は、水、オキシシラン加水分解物もしくは縮合物に存在するヒドロキシル、または基材フィルム表面上に存在する等反応性官能基などの基を含む。代表的なオキシシラン官能基置換は、 $R^1$  が  $C_1 \sim C_{20}$  アルコキシ、 $C_6 \sim C_{20}$  アリールオキシ、またはハロゲンであると共に、 $R^2$  および  $R^3$  が、 $C_1 \sim C_{20}$  アルコキシ、 $C_6 \sim C_{20}$  アリールオキシ、 $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$  アリール、 $C_7 \sim C_{30}$  アラルキル、 $C_7 \sim C_{30}$  アルカリール、ハロゲン、および水素から独立して選択されるものを含む。 $R^1$  は、 $C_1 \sim C_4$  アルコキシ、 $C_6 \sim C_{10}$  アリールオキシまたはハロゲンであることが好ましい。オキシシランの例としては：アリルトリメトキシシラン、アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン (APTMS、 $H_2C=CHCO_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ )、アクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、アクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、およびメタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシランが挙げられる。オキシシランのうちAPTMSが好ましい。

#### 【0038】

オキシシランの加水分解物および縮合物の少なくとも一方がナノシリカ複合体を形成するために用いられる。オキシシラン加水分解生成物とは、 $R^1 \sim R^3$  置換基の少なくとも1つがヒドロキシルで置き換えられたオキシシランを意味する。例えば、 $X-Y-SiR_2OH$ 、 $X-Y-SiR(OH)_2$ 、および  $X-Y-Si(OH)_3$ 。オキシシラン縮合物とは、1種以上のオキシシランおよび/またはオキシシラン加水分解物の縮合反応により形成される生成物を意味する。例えば、縮合物としては： $X-Y-Si(R^1)(R^2)OSi(R^1)(OH)-Y-X$ ； $X-Y-Si(R^1)(OH)OSi(R^1)(OH)-Y-X$ ； $X-Y-Si(OH)_2OSi(R^1)(OH)-Y-X$ ； $X-Y-Si(R^1)(OH)OSi(R^1)(OSi(R^1)(OH)-Y-X)-Y-X$ ；および  $X-Y-Si(R^1)(R^2)OSi(R^1)(OSi(R^1)(OH)-Y-X)-Y-X$  が挙げられる。

#### 【0039】

オキシシランのヒドロシレートおよび/または縮合物は、オキシシランのケイ素に結合している加水分解性官能基1モル当たり約3~約9モルの水をオキシシランと接触させることにより形成される。オキシシランの加水分解は、加水分解後のAPTMSの残存量が1重量%未満であるために、25℃で24時間後に完了したとみなされる。好ましい実施形態において、オキシシランのヒドロシレートおよび/または縮合物は、オキシシランのケイ素に結合している加水分解性官能基1モル当たり約4~約9モルの水をオキシシランと接触させることにより形成される。より好ましい実施形態において、オキシシランのヒ

ドロシレートおよび／または縮合物は、オキシシランのケイ素に結合している加水分解性官能基 1 モル当たり約 5 ～ 約 7 モルの水をオキシシランと接触させることにより形成される。特に水の量が 5 ～ 9 モルである場合に、25 で 24 時間後に、200 g の重しで擦傷が 10 % 未満の耐摩耗性が生じる（ただし、適切な量の加水分解シランおよびナノシリカが用いられた場合）。オキシシラン官能基に結合している官能基を含有する炭素 - 炭素二重結合は、オキシシランのヒドロシレートおよび／または縮合物を形成するために用いられる条件には影響されない。

#### 【0040】

オキシシランのヒドロシレートおよび／または縮合物は、低級アルキルアルコール溶剤の存在下にオキシシランを水と接触させることにより形成される。代表的な低級アルキルアルコール溶剤としては、メタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノールおよびシクロペンタノールなどの脂肪族および脂環式  $C_1 \sim C_5$  アルコールが挙げられる。好ましい低級アルキルアルコール溶剤はエタノールである。

10

#### 【0041】

オキシシランのヒドロシレートおよび／または縮合物は、オキシシラン置換基  $R^1 \sim R^3$  の 1 つ、2 つまたは 3 つの加水分解を触媒すると共に得られるオキシシランヒドロシレートの縮合をさらに触媒し得る有機酸の存在下に、オキシシランを水と接触させることにより形成される。有機酸は、アルコキシおよびアリールオキシなどのオキシシラン置換基の加水分解を触媒し、その場にヒドロキシル（シラノール）基の形成をもたらす。有機酸は元素炭素、酸素および水素、任意により窒素および硫黄を含むと共に、少なくとも 1 個の易動性（酸性）プロトンを含む。有機酸の例としては、酢酸、マレイン酸、シュウ酸、およびギ酸などのカルボン酸、ならびに、メタンスルホン酸およびトルエンスルホン酸などのスルホン酸が挙げられる。一実施形態においては、有機酸は、少なくとも約 4 . 7 の  $pK_a$  を有する。好ましい有機酸は酢酸である。

20

#### 【0042】

一実施形態においては、低級アルキルアルコール溶剤中の約 0 . 1 重量 % ～ 約 1 重量 % 有機酸濃度が、オキシシランからのオキシシランのヒドロシレートおよび／または縮合物の形成に実用的である。一実施形態においては、低級アルキルアルコール溶剤中の約 0 . 4 重量 % 有機酸濃度が、オキシシランからのオキシシランのヒドロシレートおよび／または縮合物の形成に実用的である。

30

#### 【0043】

本明細書に教示されている、有機酸および低級アルキルアルコールの存在下でのオキシシランおよび水の反応のための条件は、形成されたオキシシランのヒドロシレートおよび／または縮合物中に残留される未加水分解オキシシラン ( $X - Y - SiR^1R^2R^3$ ) を約 1 mol % 未満とする。

#### 【0044】

ナノシリカ複合体を形成するために用いられる他の成分は、複数の中実および／または多孔性ナノシリカ粒子である。

#### 【0045】

実用的な中実ナノシリカ粒子は、球状および長円形を含む任意の形状であることが可能であり、比較的均一なサイズであって、および実質的に非凝集性のままである。一実施形態において、中実ナノシリカ粒子は約 1 nm ～ 約 90 nm の粒径中央値  $d_{50}$  を有する。一実施形態において、中実ナノシリカ粒子は、約 5 nm ～ 約 60 nm の  $d_{50}$  を有する。一実施形態において、中実ナノシリカ粒子は、約 15 nm ～ 約 30 nm の  $d_{50}$  を有する。中実ナノシリカ粒子が多孔性ナノシリカ粒子の不存在下で用いられる一実施形態において、中実ナノシリカ粒子は約 30 nm 以下の  $d_{50}$  を有する。中実ナノシリカ粒子が多孔性ナノシリカ粒子と一緒に用いられる一実施形態において、中実ナノシリカ粒子は約 1 nm ～ 約 50 nm の  $d_{50}$  を有する。粒径中央値 ( $d_{50}$ ) は、この値より小さい直径を有する粒子が粒子群の体積または質量の半分を構成すると共に、この値より大きい直径を有する粒子が粒子群の体積または質量の半分を構成する直径である。

40

50

## 【0046】

中実ナノシリカ粒子の凝集は、望ましくない沈殿、ゲル化、およびゾル粘度の劇的な増加をもたらし、これらは、未硬化組成物の均一なコーティングの達成を困難とし得る。中実ナノシリカ粒子は凝集してコロイド中の凝集粒子を形成し得、ここで、凝集粒子の各々は、複数のより小さなサイズの中実ナノ粒子を含む。コロイド中の平均凝集中実ナノシリカ粒径はコーティング前は約90nm未満であることが好ましい。

## 【0047】

ナノシリカ複合体を形成するために実用的な中実ナノシリカ粒子は、ケイ素酸化物のゾル（例えば、液体媒体中の中実ケイ素ナノ粒子のコロイド状分散体）、特に非結晶性、半結晶性および/または結晶性シリカのゾルから形成される。このようなゾルは、多様な技術によって、ヒドロゾル（水が液体媒体となっている）、オルガノゾル（有機液体が液体媒体となっている）、および混合ゾル（液体媒体は水および有機液体の両方を含んでいる）を含む多様な形態で調製されることが可能である。例えば、米国特許第2,801,185号明細書；米国特許第4,522,958号明細書；および米国特許第5,648,407号明細書における技術および形態の記載を参照のこと。中実ナノシリカゾルが他の未硬化組成物成分（例えば、フルオロエラストマー）が不溶である非プロトン性溶剤（例えば水、アルコール）中で生成される場合、ナノシリカ複合体の形成においてゾルが用いられる前に、このようなプロトン性溶剤の少なくとも約90体積パーセント、より好ましくは少なくとも約97体積パーセントを、他の未硬化組成物成分が可溶性である溶剤で置き換えることが好ましい。例えば、減圧下での蒸留のように、このような溶剤の置き換えのための方法は公知である。中実ナノシリカ粒子は、例えば、Nissan Chemicals America Corporation (Houston, TX, USA) から入手可能であるNissan MEK-ST（約0.5重量パーセントの水を含むメチルエチルケトン中の中実シリカコロイド、約16nmのナノシリカ粒径中央値 $d_{50}$ 、30～31重量%シリカ）のような、他の未硬化組成物成分が可溶性である極性非プロトン性溶剤中へ分散されたコロイド状分散体またはゾルとして商業的入手が可能である。

## 【0048】

一実施形態においては、多孔性ナノシリカ粒子が中実ナノシリカ粒子と一緒に用いられ、本低屈折率組成物の屈折率がさらに低減される。約1.15～約1.40、好ましくは約1.20～約1.35の屈折率を有し、約5nm～約90nm、好ましくは約5nm～約70nmの粒径中央値 $d_{50}$ を有する多孔性ナノシリカ粒子が実用的である。この文脈において用いられるところ、屈折率は、全体としての粒子の屈折率を指す。多孔性ナノシリカ粒子はいかなる形状の孔を有することも可能であるが、ただし、このような孔が、未硬化組成物中に存在する高屈折率成分がこれらの孔の中に進入することを許容するような寸法のものではないことを条件とする。一例は、孔が、ケイ素酸化物のシェル中に形成されたより低密度および低屈折率の空隙部（例えば空気を含む空隙部）を含む場合である（例えば中空ナノシリカ粒子）。シェルの厚さがナノ粒子の強度に影響する。中空シリカ粒子が低い屈折率および高い空隙率とされた場合、シェルの厚さが低減し、ナノ粒子の強度（耐破壊性）の低下がもたらされる。約1.15未満の屈折率を有する中空ナノシリカ粒子は、このような粒子は許容できない強度を有するであろうため望ましくない。粒子内部の空隙部の半径を $x$ とすると共に粒子のアウトーシェルの半径を $y$ としたとき、式 $P = (4x^3/3)/(4y^3/3) \times 100$ により表される空隙率（ $P$ ）は、一般に約10～約60%であり、好ましくは約20～約60%である。

## 【0049】

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

## 【0050】

この未硬化組成物における中実ナノシリカの量は、約1体積%～約45体積%、好まし

10

20

30

40

50

くは約 1 体積 % ~ 約 3 0 体積 % の範囲であることが可能である。本未硬化組成物中の多孔性ナノシリカの量は、約 1 体積 % ~ 約 6 0 体積 % の範囲であることが可能である。未硬化組成物が耐摩耗性反射防止コーティングの形成に用いられる実施形態において、中実および多孔性ナノシリカの総体積パーセントは少なくとも約 1 0 体積 %、好ましくは約 1 5 ~ 約 3 5 体積 %、より好ましくは約 2 5 体積 % である。これは、方法 1 による擦過の後に、方法 4 により測定される約 1 0 以下の擦傷割合を有する硬化耐摩耗性反射防止コーティングをもたらす。ナノシリカ粒子の体積割合は、本明細書において、乾燥ナノシリカ粒子の体積を硬化部位を有する乾燥フルオロエラストマー、多オレフィン性架橋剤、およびナノシリカ粒子の体積の総和で除した商の 1 0 0 倍として定義される。未硬化組成物が硬化の後に低屈折率組成物中に残留する成分をさらに含む実施形態において、分母における総和はこのような乾燥成分の体積をさらに含む。

10

#### 【 0 0 5 1 】

一実施形態においては、中実ナノシリカ粒子および多孔性ナノシリカ粒子がナノシリカ複合体における形成と一緒に用いられる。これは、中実ナノシリカ粒子が単独で用いられたものよりも低い  $R_{VIS}$  を有する反射防止コーティングをもたらす。中実ナノシリカ粒子および多孔性ナノシリカ粒子は、前述の体積 % および粒径中央値範囲内のいずれかの割合と一緒に用いられることが可能である。一般に、約 1 : 1 0 ~ 約 1 0 : 1 比の体積 % 中実ナノシリカ粒子対体積 % 多孔性ナノシリカ粒子が実用的である。

#### 【 0 0 5 2 】

一実施形態において、中実ナノシリカ粒子は、少なくとも約 5 0 % であるが 1 0 0 % 未満の非反応性置換基で官能基化された反応性シラノールを有する。一実施形態において、中実ナノシリカ粒子は、少なくとも約 6 0 % であるが 1 0 0 % 未満の非反応性置換基で官能基化された反応性シラノールを有する。一実施形態において、中実ナノシリカ粒子は、少なくとも約 7 5 % であるが 1 0 0 % 未満の非反応性置換基で官能基化された反応性シラノールを有する。一実施形態において、中実ナノシリカ粒子は、少なくとも約 9 0 % であるが 1 0 0 % 未満の非反応性置換基で官能基化された反応性シラノールを有する。反応性シラノールとは、求核試薬として反応に利用可能である、官能基化の前のナノシリカ粒子の表面上のシラノールを意味する。非反応性置換基での官能基化とは、このような官能基化シラノールは、官能基化シラノールと未硬化組成物のいかなる成分との反応も許容しない置換基に結合していることを意味する。非反応性置換基とは、未硬化組成物の成分のい

20

30

#### 【 0 0 5 3 】

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

#### 【 0 0 5 4 】

一実施形態においては、本オキシシランのヒドロシレートおよび / または縮合物が形成されるオキシシランと、ナノシリカ複合体を形成するための実用的な中実ナノシリカ粒子との相対量は、コロイド状ナノシリカの中実ナノシリカ粒子 1 0 0 g 当たり、平均で、約 0 . 8 g ~ 約 1 1 0 g、好ましくは約 4 g ~ 約 7 7 g、より好ましくは約 7 g ~ 約 7 7 g のオキシシランである。

40

#### 【 0 0 5 5 】

他の実施形態において、本オキシシランのヒドロシレートおよび / または縮合物が形成されるオキシシランと、ナノシリカ複合体を形成するための実用的な多孔性ナノシリカ粒子との相対量は、コロイド状ナノシリカの多孔性ナノシリカ粒子 1 0 0 g 当たり、平均で、約 0 . 8 g ~ 約 1 2 0 g、好ましくは約 4 g ~ 約 6 0 g、より好ましくは約 6 g ~ 約 4 8 g のオキシシランである。他の実施形態において、ナノシリカ ( 中実または中空または

50

これら2種のブレンドのいずれか) 100g 当たり約18g ~ 約40g オキシシランの範囲が、方法1(本明細書に教示されている)による擦過の後に、方法4(本明細書に教示されている)により測定される、200gの重しで擦傷が10%未満の所望の耐摩耗性コーティング結果をもたらす。

#### 【0056】

ナノシリカがオキシシランのヒドロシレートおよび/または縮合物と組み合わせられてナノシリカ複合体前駆体が形成される。ナノシリカ複合体前駆体は室温または高温で熟成させられる。ナノシリカゾルがオキシシランのヒドロシレートおよび/または縮合物と組み合わせられてナノシリカ複合体前駆体が形成され、これが、約25で少なくとも約1時間熟成させられて、方法1(本明細書に教示されている)による擦過の後に方法4(本明細書に教示されている)により測定される、200gの重しで擦傷が10%未満の耐摩耗性をもたらすナノシリカ複合体が形成される(ただし、適切な量のAPTMS-Hおよびナノシリカが用いられている場合)。一実施形態において、ナノシリカゾルは、オキシシランのヒドロシレートおよび/または縮合物と組み合わせられてナノシリカ複合体前駆体が形成され、これが、約25で約20時間~約7日間(168時間)熟成させられてナノシリカ複合体が形成されることが可能である。熟成は、ナノシリカ複合体前駆体が熟成されていない同様のコーティングよりも高い耐摩耗性を有する硬化耐摩耗性反射防止コーティングをもたらす。一実施形態において、ナノシリカ複合体前駆体は高温で熟成される。例えば、約50以下の温度である。この実施形態において、熟成時間は、例えば約1~24時間と前述のものよりも短くすることが可能であり、これは、方法1(本明細書に教示されている)による擦過の後に方法4(本明細書に教示されている)により測定される、200gの重しで擦傷が10%未満の耐摩耗性をもたらすであろう(ただし、適切な量のAPTMS-Hおよびナノシリカが用いられる場合)。

#### 【0057】

ナノシリカ複合体において中実および多孔性ナノシリカと一緒に用いられている一実施形態において、オキシシランのヒドロシレートおよび/または縮合物との各々のナノシリカ複合体前駆体は個別に形成されることが可能であると共に、個別に熟成させられる。ナノシリカ複合体において中実および多孔性ナノシリカと一緒に用いられている一実施形態においては、中実および多孔性ナノシリカ、ならびに、オキシシランのヒドロシレートおよび/または縮合物の両方を含むナノシリカ複合体前駆体が形成されると共に熟成させられることが可能である。このような実施形態の各々において、ナノシリカ複合体前駆体は、他の成分と組み合わせられる前に、室温または高温で熟成させられて未硬化組成物が形成されることが可能である。

#### 【0058】

オキシシランのヒドロシレートおよび/または縮合物上の炭素-炭素二重結合含有官能基は、周囲条件下では未硬化組成物の他の成分とは反応しない。しかしながら、未硬化組成物がエネルギー(例えば、熱、光)または化学処理(例えば、過酸化水素フリーラジカル重合開始剤)に露出された場合、炭素-炭素二重結合は、未硬化組成物の他の成分、例えば、フルオロエラストマー硬化部位、多オレフィン性架橋剤、光開始剤、ならびに、未硬化組成物がコートされる基材フィルムの表面上に存在する官能基と反応することが可能である。本ナノシリカ複合体は、硬化に先立って未硬化組成物反応性成分に望ましくない反応(架橋)を生じさせることなく、他の未硬化組成物反応性成分と組み合わせることが可能である。

#### 【0059】

本発明の低屈折率組成物の形成において実用的な未硬化組成物は、任意により、コーティングならびに、取り扱いおよび輸送を容易とする溶剤などの非反応性成分を含有する。それ故、本発明は、反射防止コーティングの形成に用いられる低屈折率組成物を形成するための液体混合物をさらに含み、この液体混合物は、その中に:(i)少なくとも1つの硬化部位を有するフルオロエラストマー;(ii)多オレフィン性架橋剤;(iii)フリーラジカル重合開始剤;(iv)(iv-a)複数のナノシリカ粒子、ならびに(iv

10

20

30

40

50



- b) 炭素 - 炭素二重結合を有するオキシシランの加水分解物および縮合物の少なくとも一方であって、有機酸の存在下に、オキシシランのケイ素に結合している加水分解性官能基 1 モル当たり約 3 ~ 約 9 モルの水をオキシシランと接触させることにより形成される加水分解物および縮合物の少なくとも一方を含むナノシリカ複合体が、溶解または分散された溶剤を含む。

#### 【0060】

溶剤は、コーティングを促進させるため、未硬化組成物の粘度を低減させるために未硬化組成物中に含まれていることが好ましい。溶剤を含有する未硬化組成物の適切な粘度レベルは、反射防止コーティングの所望の厚さ、未硬化組成物を基材に適用する技術、および未硬化組成物がその上に適用される基材などの種々の要因に応じ、過度な実験無しで当業者によって決定されることが可能である。一般に、未硬化組成物中の溶剤の量は、約 8 5 重量% ~ 約 9 7 重量% である。

#### 【0061】

溶剤は、未硬化組成物の硬化特性に悪影響をおよぼさず、または光学ディスプレイ基材を腐食させないように選択される。さらに、溶剤は、未硬化組成物への溶剤の添加が例えばナノシリカの凝析またはフルオロエラストマーの沈殿をもたらさないように選択される。しかも、溶剤は、適切な乾燥速度を有するよう選択されるべきである。すなわち、溶剤は、過度に遅く乾燥すべきではなく、これは未硬化組成物からの反射防止コーティングの形成プロセスを不当に遅延させる可能性がある。溶剤はまた、過度に急速に乾燥すべきではなく、これは、得られる反射防止コーティングにピンホールまたはクレーターなどの欠陥を生じさせる可能性がある。実用的な溶剤としては極性非プロトン性有機溶剤が挙げられ、代表例としては、脂肪族および脂環式：メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンなどのケトン；酢酸プロピルなどのエステル；ならびにこれらの組み合わせが挙げられる。好ましい溶剤としては、酢酸プロピルおよびメチルイソブチルケトンが挙げられる。低級アルキルヒドロカルビルアルコール（例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等）が溶剤中に存在していることが可能であるが、溶剤の約 1 5 重量% 以下を構成すべきである。

#### 【0062】

本発明による低屈折率組成物の形成における実用的な未硬化組成物は、任意により、摩擦係数を低下させる（すなわち、滑性を向上させる）ため、および / または、基材上での未硬化組成物コーティングの乾燥および硬化時の平滑化挙動を向上させるために添加剤を含有する。いくつかの実施形態において、添加剤は未硬化組成物中に可溶性である。いくつかの実施形態において、添加剤の量は、未硬化組成物の約 0 . 0 1 ~ 約 3 重量パーセントの範囲である。このような添加剤は当業者に公知であると共に、例えば：シリコーンオイル、高分子量ポリジメチルシロキサン、ポリエーテル変性シリコーン、およびシリコーングリコールコポリマー界面活性剤などのシリコーンまたはポリシロキサンベースの化合物を含む。

#### 【0063】

本発明は、耐摩耗性反射防止コーティングを基材上に形成する方法をさらに含み、方法 1（本明細書に教示されている）による擦過の後に、方法 4（本明細書に教示されている）により測定される約 1 0 以下の擦傷割合を有する前記耐摩耗性反射防止コーティングは：( i ) ( i - a ) 炭素 - 炭素二重結合を有するオキシシランの加水分解物および縮合物の少なくとも一方であって、有機酸および低級アルキルアルコールの存在下に、オキシシランのケイ素に結合している加水分解性官能基 1 モル当たり約 3 ~ 約 9 モルの水をオキシシランと接触させることにより形成される加水分解物および縮合物の少なくとも一方と ( i - b ) 複数の中実ナノシリカ粒子とを組み合わせるナノシリカ複合体前駆体を形成する工程であって、複数の中実ナノシリカ粒子が耐摩耗性反射防止コーティングの少なくとも約 1 0 体積パーセントを構成する工程；( i i ) ナノシリカ複合体前駆体を少なくとも約 2 5 の温度で少なくとも約 1 時間熟成させてナノシリカ複合体を形成する工程；( i i i ) ナノシリカ複合体、少なくとも 1 つの硬化部位を有するフルオロエラストマー、多オ

レフィン性架橋剤、およびフリーラジカル重合開始剤を組み合わせることで未硬化組成物を形成する工程；(iv)未硬化組成物のコーティングを基材上に適用して未硬化組成物コーティングを基材上に形成する工程；(v)任意により、液体混合物コーティング中の溶剤の量を低減させて(低溶剤)未硬化組成物を基材上に形成する工程；ならびに、(vi)未硬化組成物コーティングを硬化させると共に、これにより、耐摩耗性反射防止コーティングを基材上に形成する工程を含む。

【0064】

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

【0065】

本方法は、オキシシランのヒドロシレートおよび/または縮合物ならびに中実ナノシリカを組み合わせることでナノシリカ複合体前駆体を形成する工程を含む。このような組み合わせる工程は、適切な量の成分を計量し、これらの成分を静的なまたは掻き混ぜられた容器に移すなどの、公知の方法論により実施されることが可能である。

【0066】

本方法は、ナノシリカ複合体前駆体を熟成させてナノシリカ複合体を形成する工程を含む。ナノシリカ複合体前駆体の熟成工程は、本明細書において既に記載されている。

【0067】

本方法は、ナノシリカ複合体、少なくとも1つの硬化部位を有するフルオロエラストマー、多オレフィン性架橋剤、およびフリーラジカル重合開始剤を組み合わせることで未硬化組成物を形成する工程を含む。このような組み合わせる工程は、適切な量の成分を計量し、これらの成分を掻き混ぜられた容器に移すなどの、公知の方法論によって実施されることが可能である。一実施形態において、未硬化組成物は、未硬化組成物の他の成分および極性非プロトン性有機溶剤を含む混合物にナノシリカ複合体を添加することにより形成される。

【0068】

本方法は、未硬化組成物のコーティングを光学ディスプレイ基材上に適用して、未硬化組成物コーティングを基材の表面上に形成する工程を含む。一実施形態において、コーティング工程は、単一のコーティング工程で実施されることが可能である。未硬化組成物コーティングを基材上に、単一のコーティング工程で適用するために有用であるコーティング技術は、例えば、米国特許出願公開第2005/18733号明細書に記載されているものなどといったマイクログラビアコーティングなどの液体の薄く、均一な層を基材上に形成することが可能であるものである。

【0069】

本方法は、未硬化コーティング中の溶剤の量を低減させて(低溶剤)未硬化組成物コーティングを基材上に形成する任意の工程を含む。未硬化組成物コーティング中の溶剤の量は、例えば、加熱、減圧およびコートされた液体混合物に近接した不活性ガス流といった公知の方法により低減されることが可能である。この実施形態においては、溶剤の少なくとも約95重量%が、硬化に先立って未硬化組成物コーティングから除去される。

【0070】

本方法は、未硬化組成物コーティングを硬化させ、これにより、反射防止コーティングを基材上に形成する工程を含む。本明細書において既述のとおり、未硬化のコーティングは、好ましくはフリーラジカル開始メカニズムにより硬化される。フリーラジカルは、任意により未硬化組成物中に含まれる有機過酸化物の熱分解によるもの、または紫外(UV)放射線、ガンマ線、または電子ビーム放射線などの放射線によるものなどの公知の方法により生成され得る。未硬化組成物は、比較的安いコストおよび工業規模で適用された場合のこの硬化技術の速度により、UV硬化されることが好ましい。

【0071】

硬化された反射防止コーティングは、約120nm未満～約80nm超、および好ましくは約110nm未満～約90nm超、最も好ましくは約100nmの厚さを有する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 7 2 】

本発明は、耐摩耗性反射防止コーティングを有する透明基材を含む物品をさらに含み、ここで、耐摩耗性反射防止コーティングは：( i ) 少なくとも1つの硬化部位を有するフルオロエラストマー；( i i ) 多オレフィン性架橋剤；( i i i ) フリーラジカル重合開始剤；( i v ) ( i v - a ) 耐摩耗性反射防止コーティングの少なくとも約10体積パーセントを構成する複数の中実ナノシリカ粒子、ならびに( i v - b ) 炭素-炭素二重結合を有するオキシシランの加水分解物および縮合物の少なくとも一方であって、有機酸および低級アルキルアルコールの存在下に、オキシシランのケイ素に結合している加水分解性官能基1モル当たり約3～約9モルの水をオキシシランと接触させることにより形成される加水分解物および縮合物の少なくとも一方を含むナノシリカ複合体；の反応生成物を含み、ここで、ナノシリカ複合体は、反応生成物の形成前に、少なくとも約25の温度で少なくとも約1時間熟成される。

10

## 【 0 0 7 3 】

複数の中実ナノシリカ粒子は、基材に実質的に隣接している反射防止コーティング中に位置されている(すなわち、粒子成層反射防止コーティング)。

## 【 0 0 7 4 】

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

20

## 【 0 0 7 5 】

本明細書において用いられるところ、「鏡面反射」および「鏡面反射率」という用語は、鏡面角度を中心とした約2度の頂角を有する射出コーンへの光線の反射率を指す。「拡散反射」または「拡散反射率」という用語は、上に定義の鏡面コーン外の光線の反射を指す。透明基材上の本低屈折率組成物から形成される反射防止コーティングについての鏡面反射率は約2.2%以下、好ましくは約1.7%以下である。

30

## 【 0 0 7 6 】

本発明の低屈折率組成物は、擦過に対する優れた耐性を有すると共にディスプレイ基材上で反射防止コーティングとして用いられる場合、低い $R_{VIS}$ を有する。本発明は、約1.3%未満の $R_{VIS}$ および方法1(本明細書で教示されている)による擦過の後に、方法4(本明細書で教示されている)により測定される10以下、好ましくは7以下の擦傷割合を有する反射防止コーティングを包含する。

## 【 実施例 】

## 【 0 0 7 7 】

材料 / 製造業者：

40

APTMS：アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、92%オキシシラン、Aldrich (Saint Louis, Mo, USA) から入手可能

ATMS：アリルトリメトキシシラン、95%オキシシラン、Aldrich (Saint Louis, Mo, USA) から入手可能

Darocur (登録商標) ITX：2-イソプロピルチオキサントンおよび4-イソプロピルチオキサントンの混合物、Ciba Specialty Chemicals (Tarrytown, NY, USA) から入手可能な光開始剤

HTES：5-ヘキセニルトリエトキシシラン、95%オキシシラン、Gelest Inc. (Morrisville, Pa, USA) から入手可能

Irgacure (登録商標) 651：2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタ

50

ン - 1 - オン、Ciba Specialty Chemicals (Tarrytown, NY, USA) から入手可能な光開始剤。

Irgacure (登録商標) 907: 2 - メチル - 1 [ 4 - (メチルチオ) フェニル ] - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン、Ciba Specialty Chemicals (Tarrytown, NY, USA) から入手可能である光開始剤

Nissan MEK - ST: 約 0.5 重量パーセント水、約 10 ~ 16 nm の粒径中央値  $d_{50}$ 、30 ~ 32 重量% シリカ、 $2.30 \text{ g/cm}^3$  の乾燥密度を有するメチルエチルケトン (MEK) 中のシリカコロイドが、Nissan Chemicals America Corporation (Houston, TX, USA) から入手可能である。固体状態  $^{29}\text{Si}$  および  $^{13}\text{C}$  NMR (核磁気共鳴) 分光法による Nissan MEK - ST の試験は、MEK - ST ナノシリカ粒子の表面 (反応性シラノール) は、トリメチルシリル置換基で官能基化されていることを明らかにする。

【0078】

Nissan MEK - ST 固体ナノシリカ反応性シラノールがトリメチルシリル置換基で置換される程度の特徴づけ:

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

【0079】

ナノシリカコロイド中の溶剤が蒸発により室温で除去されて、ケイ素酸化物ナノコロイド粉末が形成される。DRIFTS 計測は、ハリック (Harrick) 「カマキリ (praying Mantis)」DRIFTS アクセサリーをバイオレッド (Biorad) FTS 6000 FTIR 分光計において用いて行った。サンプルは、DRIFTS 分析のために KCl 中に 10 % の濃度に希釈される。ナノシリカの表面の性質が変化することを防ぐために、希釈物の調製中における粉碎は回避される。データ処理は、Thermo Scientific 製の好適な GRAMS / 32 スペクトロスコピーソフトウェアを用いて実施される。ベースラインオフセット補正の後、データは、クベルカ - ムンク (Kubelka - Munk) 変換を用いて変換されて、サンプル濃度に対する応答が線形化される。スペクトルは、すべての比較において  $1874 \text{ cm}^{-1}$  付近のシリカ倍音帯の高さに対して正規化されて、サンプル濃度のわずかな違いについて補正される。Nissan MEK - ST のサンプルは、Nissan IPA - ST (Nissan) IPA - ST は、イソプロピルアルコール中の非官能基化 Nissan MEK - ST である) のサンプルと比較される。DRIFTS スペクトルがサンプルについて得られる。このサンプルが、次いで、APTMS の開放コンテナを含む密閉容器中に導入され、この容器中において標準状態下に 1 時間維持した。サンプルを抑制することなく、サンプルの DRIFTS スペクトルが次いで得られる。約  $3737 \text{ cm}^{-1}$  で観察されるバンドが反応性シラノール基に対応する。Nissan IPA - ST については、このサンプルの APTMS への露出の結果、このバンドの強度は著しく低減されている。理論に束縛されることは望まないが、本発明者らは、これは、APTMS と相互作用する非官能基化反応性シラノールによると考える。Nissan MEK - ST については、このサンプルの APTMS への露出の結果、このバンドの強度の変化は実質的にない。理論に束縛されることは望まないが、本発明者らは、これは、APTMS が相互作用するための Nissan MEK - ST の表面上の反応性シラノールの相対的な不在によると考える。Nissan IPA - ST サンプル由来の、 $3737 \text{ cm}^{-1}$  での反応性シラノールバンドの積分した強度に基づいて、Nissan MEK - ST サンプル上の反応性シラノール被覆度は、Nissan IPA - ST サンプルで観察された被覆度の 5 % 未満であることが推定される。従って、Nissan MEK - ST の表面上のおよそ 95 % 以上の反応性シラノールが、非反応性置換基 (トリメチルシリル) で置換されている。

【0080】

10

20

30

40

50

OTMS : 7 - オクテニルトリメトキシシラン、95 % オキシシラン、Gelest Inc. (Morrisville, Pa, USA) から入手可能

SR295 : ペンタエリスリトールテトラアクリレート、Sartomer Co. (Exton, PA, USA) から入手可能な非フッ素化多オレフィン性架橋剤

SR247 : ネオペンチルグリコールジアクリレート、Sartomer Co. (Exton, PA, USA) から入手可能な非フッ素化多オレフィン性架橋剤

SKK 中空ナノシリカ : メチルイソブチルケトン (MIBK) 中の「ELCOM」グレード中空ナノシリコン酸化物コロイド、約 41 nm の粒径中央値  $d_{50}$ 、約 20 ~ 23 重量 % シリカ、約  $1.59 \text{ g/cm}^3$  の乾燥密度、触媒化成工業株式会社 (日本国) から入手可能

TABTC : トリアリル - 1, 3, 5 - ベンゼントリカルボキシレート、非フッ素化多オレフィン性架橋剤、Aldrich (Saint Louis, Mo, USA) から入手可能

TAC : トリアリルシアヌレート (2, 4, 6 - トリアリルオキシ - 1, 3, 5 - トリアジン)、非フッ素化多オレフィン性架橋剤、Aldrich (Saint Louis, Mo, USA) から入手可能

TAIC : トリアリルイソシアヌレート (1, 3, 5 - トリアリル - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 (1H, 3H, 5H) - トリオン)、非フッ素化多オレフィン性架橋剤、Aldrich (Saint Louis, Mo, USA) から入手可能

UTMS : 10 - ウンデセニルトリメトキシシラン、95 % オキシシラン、Gelest Inc. (Morrisville, Pa, USA) から入手可能

Viton (登録商標) GF200S : フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンおよび硬化部位モノマーのコポリマー、DuPont Performance Elastomers (DE, USA) から入手可能なフルオロエラストマー。

【0081】

方法

方法 1 : 表面擦過

本発明の反射防止コーティングでコートされた  $3.7 \text{ cm} \times 7.5 \text{ cm}$  片の基材フィルムが、フィルムの周縁が接着テープでプレートに固定されることによりそのコート面が上向きになるよう平坦なガラスプレートの表面上に設置される。Liberon グレードの 0000 番スチールウールが  $1 \times 1 \text{ cm}$  よりわずかに大きいパッチに切り取られる。  $1 \times 1 \text{ cm}$  に切り取った軟質 (柔軟) な発泡パッドがスチールウールパッド上に置かれ、滑り嵌め Delrin (登録商標) スリーブに保持された 200 - グラムの黄銅ウエイトが発泡パッドの上に置かれる。このスリーブは、ステップモータ駆動式移動ステージモデル MB2509P5J - S3CO18762 により移動される。ベルメックス (VELMECH) VXM ステップモータコントローラがステップモータを駆動する。スチールウールおよびウエイトアセンブリはフィルム表面上に置かれ、 $3 \text{ cm}$  の距離にわたって  $5 \text{ cm/秒}$  の速度で、10 回 (20 パス) フィルム表面上を前後にこすられる。

【0082】

方法 2 : 鏡像反射率 ( $R_{VIS}$ ) の計測

本発明の反射防止コーティングでコートされた  $3.7 \text{ cm} \times 7.5 \text{ cm}$  片の基材フィルムが、計測のために、一片の黒色の PVC 絶縁テープ (日東電工株式会社 (Nitto Denko))、PVC プラスチックテープ 21 番) をフィルムのコートされていない側面に、裏面反射が妨げられるように閉じ込められた気泡がないよう接着することにより調製される。このフィルムは、次いで、分光計の光路に対して垂直に保持される。法線入射の約 2 度以内である反射光が捕捉され、赤外拡張範囲分光計 (フィルムトリックス (Filmetrics)、モデル F50) に指向される。この分光計は、裏面が粗面化されると共に黒色化されている BK7 ガラスの低反射率標準で、 $400 \text{ nm} \sim 1700 \text{ nm}$  の間で較正される。鏡面反射は、法線入射で、約 2 度の受光角で計測される。反射スペクトルは

、400nm～1700nmの範囲で約1nmの間隔をもって記録される。機器が約6%反射で最大範囲または飽和であるよう長い検出器積分時間を用いることにより低ノイズスペクトルが得られる。さらなるノイズの低減は3つ以上の個別のスペクトルの計測値を平均化することにより達成される。記録されたスペクトルから報告された反射率は、x、yおよびYの色計算の結果もたらされ、ここで、Yは、鏡面反射率( $R_{VIS}$ )として報告される。色座標計算は、10度標準観測者についてタイプC光源で実施される。

#### 【0083】

方法3：ヘーズ

ヘーズが、ASTM D1003法、「ヘーズおよび透明プラスチックの光透過率についての標準試験法」に準拠して、BYK-Gardner USA (Columbia, MD) から入手可能である「BYK Gardner Haze-Guard Plus」を用いて計測される。

10

#### 【0084】

方法4：表面擦過の定量化

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

#### 【0085】

存在するすべての可能性を網羅する単一の画像分析法はない。当業者は、実施される画像分析はきわめて特定のであることを理解するであろう。一般的な指針が、不特定のパラメータは必要以上の実験をせずに認識する当業者の能力の範囲内であることの理解と共にここに提供されている。

20

#### 【0086】

この分析は、サンプルの「軸上」および「軸外」照射の両方があり、画像は、法線入射から約7度の反射光で撮られると仮定する。また、引掻き傷は画像において垂直に配向されていると仮定する。適切な画像コントラストは、不必要な実験なしで実務者または当業者により確立されることが可能である。画像コントラストは、照明輝度、カメラホワイトおよびブラック基準設定、基材の屈折率、低屈折率組成物の屈折率および厚さにより制御される。また、画像のコントラストを高めるために、一片の黑色絶縁テープが基材の裏に接着される。これは、裏面反射を妨げる効果を有する。

#### 【0087】

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

30

#### 【0088】

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

40

#### 【0089】

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

#### 【0090】

画像におけるピクセルの明暗度の自動コントラスト調整用の調製において、左上のコー

50

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

#### 【0091】

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

10

#### 【0092】

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

20

#### 【0093】

##### 方法5：コーティング方法

米国特許第4,791,881号明細書に記載のとおり、日本国東京(Tokyo, Japan)の康井精機社(Yasui-Seiki Co., Ltd.)製のマイクログラビアコーティング装置を用いて、基材フィルムが未硬化組成物でコートされる。この装置は、ドクターブレードおよび20mmのロール径を有する康井精機社(Yasui-Seiki Co.)製グラビアロール230番(230ライン/インチ)、1.5~3.5μm濡れ厚さ範囲)を含む。コーティングは、3~11rpmのグラビアロール回転速度および0.5m/分の移動ライン速度を用いて実施される。

30

#### 【0094】

##### 方法6：硬化方法

10~1,000ppm酸素の計測範囲にわたる制御された窒素不活性化能を備えるDRSコンベヤ/UV処理器(15cm幅)に連結された、Fusion UV Systems/Gaithersburg MD製のLH-I6P1 UV光源(200w/cm)から構成されるUV露光ユニットを用いてコートされた基材が硬化される。

#### 【0095】

ランプ出力およびコンベヤ速度は、約0.7~1.0m/分輸送速度で、500~600ミリジュール/cm<sup>2</sup>(UV-A照射)の計測エネルギー密度を用いてフィルムが硬化されるよう設定される。

40

#### 【0096】

EIT UV Power Puck(登録商標)放射計を用いて、UV-A、UV-B、UV-CおよびUV-Vバンド幅中のUV総エネルギーが計測される。LH-I6において用いられる「H」バルブは、コートされた基材の硬化に典型的に用いられるランプ出力およびコンベヤ速度設定で、UV-A、UV-B、UV-CおよびUV-Vバンドにおいて以下の典型的なスペクトル出力を有する。

#### 【0097】

【表 1】

0.9 m/分、30 %出力での典型的な「H」バルブスペクトル性能

バンド	範囲 (nm)	エネルギー (J/cm <sup>2</sup> )	時間 (秒)	ライン速度 (m/分)	露光ゾーン (cm)
UV-V	395-445	0.270	2.1	0.9	3.1
UV-A	320-390	0.570	2.1	0.9	3.1
UV-B	280-320	0.422	2.1	0.9	3.1
UV-C	250-260	0.082	2.1	0.9	3.1

10

## 【0098】

コートされた基材フィルムは、ホットプレートの上で約70～75の表面温度に予熱された金属プレート上に載せられると共に、フレームによってこのプレートとの接触が保持される。次いで、フィルムおよびフレームアセンブリがUV露光ユニットのコンベヤベルト上に載せられて、約0.9m/分の速度で露光ゾーンを通過させられる。ランプ出力は約30%に設定される。露光ゾーンは、露光ゾーンにおける酸素レベルが100ppm未満、典型的には50ppm未満であるよう窒素ガスでパージされている。

## 【0099】

20

## 実施例 1

酸性エタノールが、0.4g氷酢酸および100gエタノール(95体積%、7.7重量%水を含む)を組み合わせることにより形成される。

## 【0100】

オキシシラン加水分解物および縮合物溶液である混合物第1番は、0.58gAPTMSおよび9.42g酸性エタノールをプラスチックボトル中で組み合わせると共に約25で約24時間攪拌することにより形成される。ガスクロマトグラフィ分析は、24時間の攪拌の後、残留する未加水分解オキシシランは1%未満であることを示した。

## 【0101】

ナノシリカ複合体前駆体が、6.0gのNissanMEK-ST(MEK中に31.8重量%のSiO<sub>2</sub>)および8.7gの混合物第1番を組み合わせることにより形成される。この混合物を25で約1時間維持してナノシリカ複合体を形成した。

30

## 【0102】

フルオロエラストマーを含む混合物は、1.0gのViton(登録商標)GF200S、0.1gのTAICおよび0.1gのIrgacure-651を、16.85gの酢酸プロピル中に組み合わせると共に溶解させることにより形成される。この混合物に、3.44gのナノシリカ複合体が添加されて未硬化組成物が形成される。次いで、この未硬化組成物が0.45μガラスマイクロファイバフィルタを通してろ過されると共に、コーティングに用いられる。

## 【0103】

40

アクリレート硬質コートトリアセチルセルロースフィルムの60cm×10.2cmストリップが、方法5(コーティング方法)により未硬化組成物でコートされる。このコートされたフィルムが、各々が30cm×10.2cmの2枚の切片に切断されると共に、方法6(硬化方法)により硬化される。

## 【0104】

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

50



## 【 0 1 0 5 】

## 実施例 2

酸性エタノールが、0.4 g 氷酢酸および 100 g エタノール（95 体積％、7.7 重量％水を含む）を組み合わせることにより形成される。

## 【 0 1 0 6 】

オキシシラン加水分解物および縮合物溶液である混合物第 1 番は、0.58 g APTMS および 9.42 g 酸性エタノールをプラスチックボトル中で組み合わせると共に約 25 で約 24 時間攪拌することにより形成される。ガスクロマトグラフィ分析は、24 時間の攪拌の後、残留する未加水分解オキシシランは 1 % 未満であることを示した。

## 【 0 1 0 7 】

ナノシリカ複合体前駆体が、6.0 g の Nissan MEK-ST（MEK 中に 31.8 重量％の SiO<sub>2</sub>）および 8.7 g の混合物第 1 番を組み合わせることにより形成される。この混合物を 25 で約 1 時間維持してナノシリカ複合体を形成した。

## 【 0 1 0 8 】

フルオロエラストマーを含む混合物は、1.0 g の Viton（登録商標）GF200S、0.1 g の TAIC および 0.1 g の Irgacure-651 を、16.55 g の酢酸プロピル中に組み合わせると共に溶解させることにより形成される。この混合物に、2.4 g のナノシリカ複合体が添加されて未硬化組成物が形成される。次いで、この未硬化組成物が 0.45 μm ガラスマイクロファイバフィルタを通してろ過されると共に、コーティングに用いられる。

## 【 0 1 0 9 】

アクリレート硬質コートトリアセチルセルロースフィルムの 60 cm × 10.2 cm ストリップが、方法 5（コーティング方法）により未硬化組成物でコートされる。このコートされたフィルムが、各々が 30 cm × 10.2 cm の 2 枚の切片に切断されると共に、方法 6（硬化方法）により硬化される。

## 【 0 1 1 0 】

コートされると共に硬化されたフィルム切片が方法 1（表面擦過）により擦過される。擦過されたフィルム切片の R<sub>vis</sub> は方法 2（鏡面反射率の計測）により計測される。擦過されたフィルム切片のヘーズは方法 3（ヘーズ）により計測される。擦過されたフィルム切片の擦傷％は方法 4（表面擦過の定量化）により計測される。結果が表 1 に報告されている。

## 【 0 1 1 1 】

## 実施例 3

酸性エタノールが、0.4 g 氷酢酸および 100 g エタノール（95 体積％、7.7 重量％水を含む）を組み合わせることにより形成される。

## 【 0 1 1 2 】

オキシシラン加水分解物および縮合物溶液である混合物第 1 番は、1.16 g APTMS および 18.84 g 酸性エタノールをプラスチックボトル中で組み合わせると共に約 25 で約 72 時間攪拌することにより形成される。ガスクロマトグラフィ分析は、24 時間の攪拌の後、残留する未加水分解オキシシランは 1 % 未満であることを示した。

## 【 0 1 1 3 】

ナノシリカ複合体前駆体が、12.0 g の Nissan MEK-ST（MEK 中に 31.8 重量％の SiO<sub>2</sub>）および 17.4 g の混合物第 1 番を組み合わせることにより形成される。この混合物を 25 で約 4 時間維持してナノシリカ複合体を形成した。

## 【 0 1 1 4 】

フルオロエラストマーを含む混合物は、5.0 g の Viton（登録商標）GF200S、0.5 g の TAIC および 0.3 g の Irgacure-907 を、80.7 g の酢酸プロピル中に組み合わせると共に溶解させることにより形成される。この混合物に、12.0 g のナノシリカ複合体が添加されて未硬化組成物が形成される。次いで、この未硬化組成物が 0.45 μm ガラスマイクロファイバフィルタを通してろ過されると共に、コー

10

20

30

40

50

ティングに用いられる。

【0115】

アクリレート硬質コートトリアセチルセルロースフィルムの60cm×10.2cmストリップが、方法5（コーティング方法）により未硬化組成物でコートされる。このコートされたフィルムが、各々が30cm×10.2cmの2枚の切片に切断されると共に、方法6（硬化方法）により硬化される。

【0116】

コートされると共に硬化されたフィルム切片が方法1（表面擦過）により擦過される。擦過されたフィルム切片の $R_{VIS}$ は方法2（鏡面反射率の計測）により計測される。擦過されたフィルム切片のヘーズは方法3（ヘーズ）により計測される。擦過されたフィルム切片の擦傷%は方法4（表面擦過の定量化）により計測される。結果が表1に報告されている。

10

【0117】

実施例4

酸性エタノールが、0.4g氷酢酸および100gエタノール（95体積%、7.7重量%水を含む）を組み合わせることにより形成される。

【0118】

オキシシラン加水分解物および縮合物溶液である混合物第1番は、1.16gAPTMSおよび18.84g酸性エタノールをプラスチックボトル中で組み合わせると共に約25で約24時間攪拌することにより形成される。ガスクロマトグラフィ分析は、24時間の攪拌の後、残留する未加水分解オキシシランは1%未満であることを示した。

20

【0119】

ナノシリカ複合体前駆体が、12.0gのNissanMEK-ST（MEK中に31.8重量%の $SiO_2$ ）および17.4gの混合物第1番を組み合わせることにより形成される。この混合物を25で約24時間維持してナノシリカ複合体を形成した。

【0120】

フルオロエラストマーを含む混合物は、2.5gのViton（登録商標）GF200S、0.25gのTAICおよび0.15gのIrgacure-907を、40.0gの酢酸プロピル中に組み合わせると共に溶解させることにより形成される。この混合物に、8.6gのナノシリカ複合体が添加されて未硬化組成物が形成される。次いで、この未硬化組成物が0.45μガラスマイクロファイバフィルタを通してろ過されると共に、コーティングに用いられる。

30

【0121】

アクリレート硬質コートトリアセチルセルロースフィルムの60cm×10.2cmストリップが、方法5（コーティング方法）により未硬化組成物でコートされる。このコートされたフィルムが、各々が30cm×10.2cmの2枚の切片に切断されると共に、方法6（硬化方法）により硬化される。

【0122】

コートされると共に硬化されたフィルム切片が方法1（表面擦過）により擦過される。擦過されたフィルム切片の $R_{VIS}$ は方法2（鏡面反射率の計測）により計測される。擦過されたフィルム切片のヘーズは方法3（ヘーズ）により計測される。擦過されたフィルム切片の擦傷%は方法4（表面擦過の定量化）により計測される。結果が表1に報告されている。

40

【0123】

実施例5

酸性エタノールが、0.4g氷酢酸および100gエタノール（95体積%、7.7重量%水を含む）を組み合わせることにより形成される。

【0124】

オキシシラン加水分解物および縮合物溶液である混合物第1番は、1.16gAPTMSおよび18.84g酸性エタノールをプラスチックボトル中で組み合わせると共に約

50

25 で約24時間攪拌することにより形成される。ガスクロマトグラフィ分析は、24時間の攪拌の後、残留する未加水分解オキシシランは1%未満であることを示した。

【0125】

ナノシリカ複合体前駆体が、6.0gのNissan MEK-ST (MEK中に31.8重量%のSiO<sub>2</sub>) および8.7gの混合物第1番を組み合わせることにより形成される。この混合物を25 で約20時間維持してナノシリカ複合体を形成した。

【0126】

フルオロエラストマーを含む混合物は、1.5gのViton (登録商標) GF200S、0.15gのTAICおよび0.09gのIrgacure-907を、24.2gの酢酸プロピル中に組み合わせると共に溶解させることにより形成される。この混合物に、3.6gのナノシリカ複合体が添加されて未硬化組成物が形成される。次いで、この未硬化組成物が0.45μmガラスマイクロファイバフィルタを通してろ過されると共に、コーティングに用いられる。

10

【0127】

アクリレート硬質コートトリアセチルセルロースフィルムの60cm×10.2cmストリップが、方法5 (コーティング方法) により未硬化組成物でコートされる。このコートされたフィルムが、各々が30cm×10.2cmの2枚の切片に切断されると共に、方法6 (硬化方法) により硬化される。

【0128】

コートされると共に硬化されたフィルム切片が方法1 (表面擦過) により擦過される。擦過されたフィルム切片のR<sub>VIS</sub>は方法2 (鏡面反射率の計測) により計測される。擦過されたフィルム切片のヘーズは方法3 (ヘーズ) により計測される。擦過されたフィルム切片の擦傷%は方法4 (表面擦過の定量化) により計測される。結果が表1に報告されている。

20

【0129】

実施例6

酸性エタノールが、0.4g氷酢酸および100gエタノール (95体積%、7.7重量%水を含む) を組み合わせることにより形成される。

【0130】

オキシシラン加水分解物および縮合物溶液である混合物第1番は、1.16g APTMSおよび18.84g酸性エタノールをプラスチックボトル中で組み合わせると共に約25 で約24時間攪拌することにより形成される。ガスクロマトグラフィ分析は、24時間の攪拌の後、残留する未加水分解オキシシランは1%未満であることを示した。

30

【0131】

ナノシリカ複合体前駆体が、12.0gのNissan MEK-ST (MEK中に31.8重量%のSiO<sub>2</sub>) および17.4gの混合物第1番を組み合わせることにより形成される。この混合物を25 で約9日間維持してナノシリカ複合体を形成した。

【0132】

フルオロエラストマーを含む混合物は、2.5gのViton (登録商標) GF200S、0.25gのTAICおよび0.15gのIrgacure-907を、45.5gの酢酸プロピル中に組み合わせると共に溶解させることにより形成される。この混合物に、8.6gのナノシリカ複合体が添加されて未硬化組成物が形成される。次いで、この未硬化組成物が0.45μmガラスマイクロファイバフィルタを通してろ過されると共に、コーティングに用いられる。

40

【0133】

アクリレート硬質コートトリアセチルセルロースフィルムの60cm×10.2cmストリップが、方法5 (コーティング方法) により未硬化組成物でコートされる。このコートされたフィルムが、各々が30cm×10.2cmの2枚の切片に切断されると共に、方法6 (硬化方法) により硬化される。

【0134】

50

コートされると共に硬化されたフィルム切片が方法 1（表面擦過）により擦過される。擦過されたフィルム切片の  $R_{VIS}$  は方法 2（鏡面反射率の計測）により計測される。擦過されたフィルム切片のヘーズは方法 3（ヘーズ）により計測される。擦過されたフィルム切片の擦傷 % は方法 4（表面擦過の定量化）により計測される。結果が表 1 に報告されている。

【0135】

#### 実施例 7

酸性エタノールが、0.4 g 氷酢酸および 100 g エタノール（95 体積 %、7.7 重量 % 水を含む）を組み合わせることにより形成される。

【0136】

オキシシラン加水分解物および縮合物溶液である混合物第 1 番は、1.16 g APTMS および 18.84 g 酸性エタノールをプラスチックボトル中で組み合わせると共に約 25 で約 24 時間攪拌することにより形成される。ガスクロマトグラフィ分析は、24 時間の攪拌の後、残留する未加水分解オキシシランは 1 % 未満であることを示した。

【0137】

ナノシリカ複合体前駆体が、12.0 g の Nissan MEK-ST（MEK 中に 31.8 重量 % の  $SiO_2$ ）および 17.4 g の混合物第 1 番を組み合わせることにより形成される。この混合物を 25 で約 8 日間維持してナノシリカ複合体を形成した。

【0138】

フルオロエラストマーを含む混合物は、2.5 g の Viton（登録商標）GF200S、0.25 g の TAIC および 0.15 g の Irgacure-907 を、45.5 g の酢酸プロピル中に組み合わせると共に溶解させることにより形成される。この混合物に、6.0 g のナノシリカ複合体が添加されて未硬化組成物が形成される。次いで、この未硬化組成物が 0.45  $\mu$  ガラスマイクロファイバフィルタを通してろ過されると共に、コーティングに用いられる。

【0139】

アクリレート硬質コートトリアセチルセルロースフィルムの 60 cm x 10.2 cm ストリップが、方法 5（コーティング方法）により未硬化組成物でコートされる。このコートされたフィルムが、各々が 30 cm x 10.2 cm の 2 枚の切片に切断されると共に、方法 6（硬化方法）により硬化される。

【0140】

コートされると共に硬化されたフィルム切片が方法 1（表面擦過）により擦過される。擦過されたフィルム切片の  $R_{VIS}$  は方法 2（鏡面反射率の計測）により計測される。擦過されたフィルム切片のヘーズは方法 3（ヘーズ）により計測される。擦過されたフィルム切片の擦傷 % は方法 4（表面擦過の定量化）により計測される。結果が表 1 に報告されている。

【0141】

#### 実施例 8

酸性エタノールが、0.4 g 氷酢酸および 100 g エタノール（95 体積 %、7.7 重量 % 水を含む）を組み合わせることにより形成される。

【0142】

オキシシラン加水分解物および縮合物溶液である混合物第 1 番は、1.74 g APTMS および 28.26 g 酸性エタノールをプラスチックボトル中で組み合わせると共に約 25 で約 48 時間攪拌することにより形成される。ガスクロマトグラフィ分析は、24 時間の攪拌の後、残留する未加水分解オキシシランは 1 % 未満であることを示した。

【0143】

ナノシリカ複合体前駆体が、6.0 g の Nissan MEK-ST（MEK 中に 31.8 重量 % の  $SiO_2$ ）および 8.7 g の混合物第 1 番を組み合わせることにより形成される。この混合物を 50 で約 24 時間維持してナノシリカ複合体を形成した。

【0144】

10

20

30

40

50

フルオロエラストマーを含む混合物は、2.0 gのViton（登録商標）GF200S、0.2 gのTAICおよび0.12 gのIrgacure-907を、36.4 gの酢酸プロピル中に組み合わせると共に溶解させることにより形成される。この混合物に、6.9 gのナノシリカ複合体が添加されて未硬化組成物が形成される。次いで、この未硬化組成物が0.45  $\mu$  ガラスマイクロファイバフィルタを通してろ過されると共に、コーティングに用いられる。

【0145】

アクリレート硬質コートトリアセチルセルロースフィルムの60 cm  $\times$  10.2 cmストリップが、方法5（コーティング方法）により未硬化組成物でコートされる。このコートされたフィルムが、各々が30 cm  $\times$  10.2 cmの2枚の切片に切断されると共に、方法6（硬化方法）により硬化される。

10

【0146】

コートされると共に硬化されたフィルム切片が方法1（表面擦過）により擦過される。擦過されたフィルム切片の $R_{VIS}$ は方法2（鏡面反射率の計測）により計測される。擦過されたフィルム切片のヘーズは方法3（ヘーズ）により計測される。擦過されたフィルム切片の擦傷%は方法4（表面擦過の定量化）により計測される。結果が表1に報告されている。

【0147】

実施例9

酸性エタノールが、0.4 g氷酢酸および100 gエタノール（95体積%、7.7重量%水を含む）を組み合わせることにより形成される。

20

【0148】

オキシシラン加水分解物および縮合物溶液である混合物第1番は、1.74 g APTMSおよび28.26 g酸性エタノールをプラスチックボトル中で組み合わせると共に約25 で約24時間攪拌することにより形成される。ガスクロマトグラフィ分析は、24時間の攪拌の後、残留する未加水分解オキシシランは1%未満であることを示した。

【0149】

ナノシリカ複合体前駆体が、6.0 gのNissan MEK-ST（MEK中に31.8重量%の $SiO_2$ ）および8.7 gの混合物第1番を組み合わせることにより形成される。この混合物を50 で約24時間維持してナノシリカ複合体を形成した。

30

【0150】

フルオロエラストマーを含む混合物は、2.5 gのViton（登録商標）GF200S、0.25 gのTAICおよび0.15 gのIrgacure-907を、45.5 gの酢酸プロピル中に組み合わせると共に溶解させることにより形成される。この混合物に、6.0 gのナノシリカ複合体が添加されて未硬化組成物が形成される。次いで、この未硬化組成物が0.45  $\mu$  ガラスマイクロファイバフィルタを通してろ過されると共に、コーティングに用いられる。

【0151】

アクリレート硬質コートトリアセチルセルロースフィルムの60 cm  $\times$  10.2 cmストリップが、方法5（コーティング方法）により未硬化組成物でコートされる。このコートされたフィルムが、各々が30 cm  $\times$  10.2 cmの2枚の切片に切断されると共に、方法6（硬化方法）により硬化される。

40

【0152】

コートされると共に硬化されたフィルム切片が方法1（表面擦過）により擦過される。擦過されたフィルム切片の $R_{VIS}$ は方法2（鏡面反射率の計測）により計測される。擦過されたフィルム切片のヘーズは方法3（ヘーズ）により計測される。擦過されたフィルム切片の擦傷%は方法4（表面擦過の定量化）により計測される。結果が表1に報告されている。

【0153】

実施例10

50

酸性エタノールが、0.4 g 氷酢酸および100 g エタノール（95体積%、7.7重量%水を含む）を組み合わせることにより形成される。

【0154】

オキシシラン加水分解物および縮合物溶液である混合物第1番は、1.72 g APTMSおよび28.3 g 酸性エタノールをプラスチックボトル中で組み合わせると共に約25で約72時間攪拌することにより形成される。ガスクロマトグラフィ分析は、24時間の攪拌の後、残留する未加水分解オキシシランは1%未満であることを示した。

【0155】

ナノシリカ複合体前駆体が、16.0 gのNissan MEK-ST（MEK中に31.8重量%のSiO<sub>2</sub>）および23.12 gの混合物第1番を組み合わせることにより形成される。この混合物を50で約28時間維持してナノシリカ複合体を形成した。

10

【0156】

フルオロエラストマーを含む混合物は、2.5 gのViton（登録商標）GF200S、0.25 gのTAIC、0.075 gのIrgacure-907および0.015 gのDarocur ITXを、44.5 gの酢酸プロピル中に組み合わせると共に溶解させることにより形成される。この混合物に、6.0 gのナノシリカ複合体が添加されて未硬化組成物が形成される。次いで、この未硬化組成物が0.45 μmガラスマイクロファイバフィルタを通してろ過されると共に、コーティングに用いられる。

【0157】

アクリレート硬質コートトリアセチルセルロースフィルムの60 cm × 10.2 cmストリップが、方法5（コーティング方法）により未硬化組成物でコートされる。このコートされたフィルムが、各々が30 cm × 10.2 cmの2枚の切片に切断されると共に、方法6（硬化方法）により硬化される。

20

【0158】

コートされると共に硬化されたフィルム切片が方法1（表面擦過）により擦過される。擦過されたフィルム切片のR<sub>VIS</sub>は方法2（鏡面反射率の計測）により計測される。擦過されたフィルム切片のヘーズは方法3（ヘーズ）により計測される。擦過されたフィルム切片の擦傷%は方法4（表面擦過の定量化）により計測される。結果が表1に報告されている。

【0159】

30

実施例 11

酸性エタノールが、0.4 g 氷酢酸および100 g エタノール（95体積%、7.7重量%水を含む）を組み合わせることにより形成される。

【0160】

オキシシラン加水分解物および縮合物溶液である混合物第1番は、1.72 g APTMSおよび28.3 g 酸性エタノールをプラスチックボトル中で組み合わせると共に約25で約72時間攪拌することにより形成される。ガスクロマトグラフィ分析は、24時間の攪拌の後、残留する未加水分解オキシシランは1%未満であることを示した。

【0161】

ナノシリカ複合体前駆体が、16.0 gのNissan MEK-ST（MEK中に31.8重量%のSiO<sub>2</sub>）および23.12 gの混合物第1番を組み合わせることにより形成される。この混合物を50で約28時間維持してナノシリカ複合体を形成した。

40

【0162】

フルオロエラストマーを含む混合物は、2.5 gのViton（登録商標）GF200S、0.25 gのTAIC、0.053 gのSR295および0.15 gのIrgacure-907を、44.5 gの酢酸プロピル中に組み合わせると共に溶解させることにより形成される。この混合物に、6.0 gのナノシリカ複合体が添加されて未硬化組成物が形成される。次いで、この未硬化組成物が0.45 μmガラスマイクロファイバフィルタを通してろ過されると共に、コーティングに用いられる。

【0163】

50

アクリレート硬質コートトリアセチルセルロースフィルムの60cm×10.2cmストリップが、方法5（コーティング方法）により未硬化組成物でコートされる。このコートされたフィルムが、各々が30cm×10.2cmの2枚の切片に切断されると共に、方法6（硬化方法）により硬化される。

【0164】

コートされると共に硬化されたフィルム切片が方法1（表面擦過）により擦過される。擦過されたフィルム切片の $R_{VIS}$ は方法2（鏡面反射率の計測）により計測される。擦過されたフィルム切片のヘーズは方法3（ヘーズ）により計測される。擦過されたフィルム切片の擦傷%は方法4（表面擦過の定量化）により計測される。結果が表1に報告されている。

10

【0165】

実施例12

酸性エタノールが、0.4g氷酢酸および100gエタノール（95体積%、7.7重量%水を含む）を組み合わせることにより形成される。

【0166】

オキシシラン加水分解物および縮合物溶液である混合物第1番は、1.72g APTMSおよび28.3g酸性エタノールをプラスチックボトル中で組み合わせると共に約25で約72時間攪拌することにより形成される。ガスクロマトグラフィ分析は、24時間の攪拌の後、残留する未加水分解オキシシランは1%未満であることを示した。

20

【0167】

ナノシリカ複合体前駆体が、16.0gのNissan MEK-ST（MEK中に31.8重量%の $SiO_2$ ）および23.12gの混合物第1番を組み合わせることにより形成される。この混合物を50で約28時間維持してナノシリカ複合体を形成した。

【0168】

フルオロエラストマーを含む混合物は、2.5gのVitron（登録商標）GF200S、0.25gのTAIC、0.064gのSR247および0.15gのIrgacure-907を、44.5gの酢酸プロピル中に組み合わせると共に溶解させることにより形成される。この混合物に、6.0gのナノシリカ複合体が添加されて未硬化組成物が形成される。次いで、この未硬化組成物が0.45μmガラスマイクロファイバフィルタを通してろ過されると共に、コーティングに用いられる。

30

【0169】

アクリレート硬質コートトリアセチルセルロースフィルムの60cm×10.2cmストリップが、方法5（コーティング方法）により未硬化組成物でコートされる。このコートされたフィルムが、各々が30cm×10.2cmの2枚の切片に切断されると共に、方法6（硬化方法）により硬化される。

【0170】

コートされると共に硬化されたフィルム切片が方法1（表面擦過）により擦過される。擦過されたフィルム切片の $R_{VIS}$ は方法2（鏡面反射率の計測）により計測される。擦過されたフィルム切片のヘーズは方法3（ヘーズ）により計測される。擦過されたフィルム切片の擦傷%は方法4（表面擦過の定量化）により計測される。結果が表1に報告されている。

40

【0171】

実施例13

酸性エタノールが、0.4g氷酢酸および100gエタノール（95体積%、7.7重量%水を含む）を組み合わせることにより形成される。

【0172】

オキシシラン加水分解物および縮合物溶液である混合物第1番は、1.72g APTMSおよび28.3g酸性エタノールをプラスチックボトル中で組み合わせると共に約25で約72時間攪拌することにより形成される。ガスクロマトグラフィ分析は、24時間の攪拌の後、残留する未加水分解オキシシランは1%未満であることを示した。

50

## 【0173】

ナノシリカ複合体前駆体が、16.0 gのNissan MEK-ST (MEK中に31.8重量%のSiO<sub>2</sub>) および23.12 gの混合物第1番を組み合わせることにより形成される。この混合物を50 で約28時間維持してナノシリカ複合体を形成した。

## 【0174】

フルオロエラストマーを含む混合物は、2.5 gのViton (登録商標) GF200S、0.25 gのTACおよび0.15 gのIrgacure-907を、44.5 gの酢酸プロピル中に組み合わせると共に溶解させることにより形成される。この混合物に、6.0 gのナノシリカ複合体が添加されて未硬化組成物が形成される。次いで、この未硬化組成物が0.45 μmガラスマイクロファイバフィルタを通してろ過されると共に、コーティングに用いられる。

10

## 【0175】

アクリレート硬質コートトリアセチルセルロースフィルムの60 cm×10.2 cmストリップが、方法5 (コーティング方法) により未硬化組成物でコートされる。このコートされたフィルムが、各々が30 cm×10.2 cmの2枚の切片に切断されると共に、方法6 (硬化方法) により硬化される。

## 【0176】

コートされると共に硬化されたフィルム切片が方法1 (表面擦過) により擦過される。擦過されたフィルム切片のR<sub>VIS</sub>は方法2 (鏡面反射率の計測) により計測される。擦過されたフィルム切片のヘーズは方法3 (ヘーズ) により計測される。擦過されたフィルム切片の擦傷%は方法4 (表面擦過の定量化) により計測される。結果が表1に報告されている。

20

## 【0177】

## 実施例14

酸性エタノールが、0.4 g氷酢酸および100 gエタノール (95体積%、7.7重量%水を含む) を組み合わせることにより形成される。

## 【0178】

オキシシラン加水分解物および縮合物溶液である混合物第1番は、1.72 g APTMSおよび28.3 g酸性エタノールをプラスチックボトル中で組み合わせると共に約25 で約72時間攪拌することにより形成される。ガスクロマトグラフィ分析は、24時間の攪拌の後、残留する未加水分解オキシシランは1%未満であることを示した。

30

## 【0179】

ナノシリカ複合体前駆体が、16.0 gのNissan MEK-ST (MEK中に31.8重量%のSiO<sub>2</sub>) および23.12 gの混合物第1番を組み合わせることにより形成される。この混合物を50 で約28時間維持してナノシリカ複合体を形成した。

## 【0180】

フルオロエラストマーを含む混合物は、2.5 gのViton (登録商標) GF200S、0.25 gのTABTCおよび0.15 gのIrgacure-907を、44.5 gの酢酸プロピル中に組み合わせると共に溶解させることにより形成される。この混合物に、6.0 gのナノシリカ複合体が添加されて未硬化組成物が形成される。次いで、この未硬化組成物が0.45 μmガラスマイクロファイバフィルタを通してろ過されると共に、コーティングに用いられる。

40

## 【0181】

アクリレート硬質コートトリアセチルセルロースフィルムの60 cm×10.2 cmストリップが、方法5 (コーティング方法) により未硬化組成物でコートされる。このコートされたフィルムが、各々が30 cm×10.2 cmの2枚の切片に切断されると共に、方法6 (硬化方法) により硬化される。

## 【0182】

コートされると共に硬化されたフィルム切片が方法1 (表面擦過) により擦過される。擦過されたフィルム切片のR<sub>VIS</sub>は方法2 (鏡面反射率の計測) により計測される。擦

50



過されたフィルム切片のヘーズは方法 3（ヘーズ）により計測される。擦過されたフィルム切片の擦傷 % は方法 4（表面擦過の定量化）により計測される。結果が表 1 に報告されている。

【0183】

#### 実施例 15

酸性エタノールが、0.4 g 氷酢酸および 100 g エタノール（95 体積 %、7.7 重量 % 水を含む）を組み合わせることにより形成される。

【0184】

オキシシラン加水分解物および縮合物溶液である混合物第 1 番は、1.67 g ATMS、1.4 g 蒸留水および 11.93 g 酸性エタノールをプラスチックボトル中で組み合わせると共に約 25 で約 24 時間攪拌することにより形成される。ガスクロマトグラフィ分析は、24 時間の攪拌の後、残留する未加水分解オキシシランは 1 % 未満であることを示した。

10

【0185】

ナノシリカ複合体前駆体が、6.0 g の Nissan MEK-ST（MEK 中に 31.8 重量 % の  $\text{SiO}_2$ ）および 8.68 g の混合物第 1 番を組み合わせることにより形成される。この混合物を 50 で約 24 時間維持してナノシリカ複合体を形成した。

【0186】

フルオロエラストマーを含む混合物は、2.5 g の Viton（登録商標）GF200S、0.25 g の TAIC および 0.15 g の Irgacure-907 を、44.35 g の酢酸プロピル中に組み合わせると共に溶解させることにより形成される。この混合物に、6.0 g のナノシリカ複合体が添加されて未硬化組成物が形成される。次いで、この未硬化組成物が 0.45  $\mu$  ガラスマイクロファイバフィルタを通してろ過されると共に、コーティングに用いられる。

20

【0187】

アクリレート硬質コートトリアセチルセルロースフィルムの 60 cm × 10.2 cm ストリップが、方法 5（コーティング方法）により未硬化組成物でコートされる。このコートされたフィルムが、各々が 30 cm × 10.2 cm の 2 枚の切片に切断されると共に、方法 6（硬化方法）により硬化される。

【0188】

コートされると共に硬化されたフィルム切片が方法 1（表面擦過）により擦過される。擦過されたフィルム切片の  $R_{VIS}$  は方法 2（鏡面反射率の計測）により計測される。擦過されたフィルム切片のヘーズは方法 3（ヘーズ）により計測される。擦過されたフィルム切片の擦傷 % は方法 4（表面擦過の定量化）により計測される。結果が表 1 に報告されている。

30

【0189】

#### 実施例 16

酸性エタノールが、0.4 g 氷酢酸および 100 g エタノール（95 体積 %、7.7 重量 % 水を含む）を組み合わせることにより形成される。

【0190】

オキシシラン加水分解物および縮合物溶液である混合物第 1 番は、1.67 g ATMS、1.4 g 蒸留水および 11.93 g 酸性エタノールをプラスチックボトル中で組み合わせると共に約 25 で約 24 時間攪拌することにより形成される。ガスクロマトグラフィ分析は、24 時間の攪拌の後、残留する未加水分解オキシシランは 1 % 未満であることを示した。

40

【0191】

ナノシリカ複合体前駆体が、6.0 g の Nissan MEK-ST（MEK 中に 31.8 重量 % の  $\text{SiO}_2$ ）および 8.68 g の混合物第 1 番を組み合わせることにより形成される。この混合物を 50 で約 24 時間維持してナノシリカ複合体を形成した。

【0192】

50

フルオロエラストマーを含む混合物は、2.5 gのViton（登録商標）GF200S、0.25 gのTAIC、0.065 gのSR247および0.15 gのIrgacure-907を、44.35 gの酢酸プロピル中に組み合わせると共に溶解させることにより形成される。この混合物に、6.0 gのナノシリカ複合体が添加されて未硬化組成物が形成される。次いで、この未硬化組成物が0.45 μmガラスマイクロファイバフィルタを通してろ過されると共に、コーティングに用いられる。

【0193】

アクリレート硬質コートトリアセチルセルロースフィルムの60 cm×10.2 cmストリップが、方法5（コーティング方法）により未硬化組成物でコートされる。このコートされたフィルムが、各々が30 cm×10.2 cmの2枚の切片に切断されると共に、方法6（硬化方法）により硬化される。

10

【0194】

コートされると共に硬化されたフィルム切片が方法1（表面擦過）により擦過される。擦過されたフィルム切片の $R_{VIS}$ は方法2（鏡面反射率の計測）により計測される。擦過されたフィルム切片のヘーズは方法3（ヘーズ）により計測される。擦過されたフィルム切片の擦傷%は方法4（表面擦過の定量化）により計測される。結果が表1に報告されている。

【0195】

実施例 17

酸性エタノールが、0.4 g氷酢酸および100 gエタノール（95体積%、7.7重量%水を含む）を組み合わせることにより形成される。

20

【0196】

オキシシラン加水分解物および縮合物溶液である混合物第1番は、1.04 g ATMS、0.58 g蒸留水および13.38 g酸性エタノールをプラスチックボトル中で組み合わせると共に約25 で約24時間攪拌することにより形成される。ガスクロマトグラフィ分析は、24時間の攪拌の後、残留する未加水分解オキシシランは1%未満であることを示した。

【0197】

ナノシリカ複合体前駆体が、6.0 gのNissan MEK-ST（MEK中に31.8重量%の $SiO_2$ ）および8.68 gの混合物第1番を組み合わせることにより形成される。この混合物を50 で約24時間維持してナノシリカ複合体を形成した。

30

【0198】

フルオロエラストマーを含む混合物は、2.5 gのViton（登録商標）GF200S、0.25 gのTAICおよび0.15 gのIrgacure-907を、44.35 gの酢酸プロピル中に組み合わせると共に溶解させることにより形成される。この混合物に、6.0 gのナノシリカ複合体が添加されて未硬化組成物が形成される。次いで、この未硬化組成物が0.45 μmガラスマイクロファイバフィルタを通してろ過されると共に、コーティングに用いられる。

【0199】

アクリレート硬質コートトリアセチルセルロースフィルムの60 cm×10.2 cmストリップが、方法5（コーティング方法）により未硬化組成物でコートされる。このコートされたフィルムが、各々が30 cm×10.2 cmの2枚の切片に切断されると共に、方法6（硬化方法）により硬化される。

40

【0200】

コートされると共に硬化されたフィルム切片が方法1（表面擦過）により擦過される。擦過されたフィルム切片の $R_{VIS}$ は方法2（鏡面反射率の計測）により計測される。擦過されたフィルム切片のヘーズは方法3（ヘーズ）により計測される。擦過されたフィルム切片の擦傷%は方法4（表面擦過の定量化）により計測される。結果が表1に報告されている。

【0201】

50

## 実施例 18

酸性エタノールが、0.4 g 氷酢酸および 100 g エタノール（95 体積%、7.7 重量%水を含む）を組み合わせることにより形成される。

## 【0202】

オキシシラン加水分解物および縮合物溶液である混合物第1番は、1.04 g ATMS、0.58 g 蒸留水および 13.38 g 酸性エタノールをプラスチックボトル中で組み合わせると共に約 25 で約 24 時間攪拌することにより形成される。ガスクロマトグラフィ分析は、24 時間の攪拌の後、残留する未加水分解オキシシランは 1%未満であることを示した。

## 【0203】

ナノシリカ複合体前駆体が、6.0 g の Nissan MEK-ST（MEK 中に 31.8 重量%の SiO<sub>2</sub>）および 8.68 g の混合物第1番を組み合わせることにより形成される。この混合物を 50 で約 24 時間維持してナノシリカ複合体を形成した。

## 【0204】

フルオロエラストマーを含む混合物は、2.5 g の Viton（登録商標）GF200S、0.25 g の TAIC、0.065 g の SR247 および 0.15 g の Irgacure-907 を、44.35 g の酢酸プロピル中に組み合わせると共に溶解させることにより形成される。この混合物に、6.0 g のナノシリカ複合体が添加されて未硬化組成物が形成される。次いで、この未硬化組成物が 0.45 μm ガラスマイクロファイバフィルタを通してろ過されると共に、コーティングに用いられる。

## 【0205】

アクリレート硬質コートトリアセチルセルロースフィルムの 60 cm × 10.2 cm ストリップが、方法 5（コーティング方法）により未硬化組成物でコートされる。このコートされたフィルムが、各々が 30 cm × 10.2 cm の 2 枚の切片に切断されると共に、方法 6（硬化方法）により硬化される。

## 【0206】

コートされると共に硬化されたフィルム切片が方法 1（表面擦過）により擦過される。擦過されたフィルム切片の R<sub>VIS</sub> は方法 2（鏡面反射率の計測）により計測される。擦過されたフィルム切片のヘーズは方法 3（ヘーズ）により計測される。擦過されたフィルム切片の擦傷%は方法 4（表面擦過の定量化）により計測される。結果が表 1 に報告されている。

## 【0207】

## 実施例 19

酸性エタノールが、0.4 g 氷酢酸および 100 g エタノール（95 体積%、7.7 重量%水を含む）を組み合わせることにより形成される。

## 【0208】

オキシシラン加水分解物および縮合物溶液である混合物第1番は、0.63 g ATMS、0.03 g 蒸留水および 14.34 g 酸性エタノールをプラスチックボトル中で組み合わせると共に約 25 で約 24 時間攪拌することにより形成される。ガスクロマトグラフィ分析は、24 時間の攪拌の後、残留する未加水分解オキシシランは 1%未満であることを示した。

## 【0209】

ナノシリカ複合体前駆体が、6.0 g の Nissan MEK-ST（MEK 中に 31.8 重量%の SiO<sub>2</sub>）および 8.67 g の混合物第1番を組み合わせることにより形成される。この混合物を 50 で約 24 時間維持してナノシリカ複合体を形成した。

## 【0210】

フルオロエラストマーを含む混合物は、2.5 g の Viton（登録商標）GF200S、0.25 g の TAIC および 0.15 g の Irgacure-907 を、44.35 g の酢酸プロピル中に組み合わせると共に溶解させることにより形成される。この混合物に、6.0 g のナノシリカ複合体が添加されて未硬化組成物が形成される。次いで、この

未硬化組成物が  $0.45 \mu$  ガラスマイクロファイバフィルタを通してろ過されると共に、コーティングに用いられる。

【0211】

アクリレート硬質コートトリアセチルセルロースフィルムの  $60 \text{ cm} \times 10.2 \text{ cm}$  ストリップが、方法5（コーティング方法）により未硬化組成物でコートされる。このコートされたフィルムが、各々が  $30 \text{ cm} \times 10.2 \text{ cm}$  の2枚の切片に切断されると共に、方法6（硬化方法）により硬化される。

【0212】

コートされると共に硬化されたフィルム切片が方法1（表面擦過）により擦過される。擦過されたフィルム切片の  $R_{\text{VIS}}$  は方法2（鏡面反射率の計測）により計測される。擦過されたフィルム切片のヘーズは方法3（ヘーズ）により計測される。擦過されたフィルム切片の擦傷%は方法4（表面擦過の定量化）により計測される。結果が表1に報告されている。

10

【0213】

実施例20

酸性エタノールが、 $0.4 \text{ g}$  氷酢酸および  $100 \text{ g}$  エタノール（95体積%、7.7重量%水を含む）を組み合わせることにより形成される。

【0214】

オキシシラン加水分解物および縮合物溶液である混合物第1番は、 $0.63 \text{ g}$  ATM S、 $0.03 \text{ g}$  蒸留水および  $14.34 \text{ g}$  酸性エタノールをプラスチックボトル中で組み合わせると共に約25で約24時間攪拌することにより形成される。ガスクロマトグラフィ分析は、24時間の攪拌の後、残留する未加水分解オキシシランは1%未満であることを示した。

20

【0215】

ナノシリカ複合体前駆体が、 $6.0 \text{ g}$  の N i s s a n MEK-ST（MEK中に31.8重量%の  $\text{SiO}_2$ ）および  $8.67 \text{ g}$  の混合物第1番を組み合わせることにより形成される。この混合物を50で約24時間維持してナノシリカ複合体を形成した。

【0216】

フルオロエラストマーを含む混合物は、 $2.5 \text{ g}$  の V i t o n（登録商標）GF200 S、 $0.25 \text{ g}$  の T A I C、 $0.065 \text{ g}$  の SR247および  $0.15 \text{ g}$  の I r g a c u r e - 907を、 $44.35 \text{ g}$  の酢酸プロピル中に組み合わせると共に溶解させることにより形成される。この混合物に、 $6.0 \text{ g}$  のナノシリカ複合体が添加されて未硬化組成物が形成される。次いで、この未硬化組成物が  $0.45 \mu$  ガラスマイクロファイバフィルタを通してろ過されると共に、コーティングに用いられる。

30

【0217】

アクリレート硬質コートトリアセチルセルロースフィルムの  $60 \text{ cm} \times 10.2 \text{ cm}$  ストリップが、方法5（コーティング方法）により未硬化組成物でコートされる。このコートされたフィルムが、各々が  $30 \text{ cm} \times 10.2 \text{ cm}$  の2枚の切片に切断されると共に、方法6（硬化方法）により硬化される。

【0218】

コートされると共に硬化されたフィルム切片が方法1（表面擦過）により擦過される。擦過されたフィルム切片の  $R_{\text{VIS}}$  は方法2（鏡面反射率の計測）により計測される。擦過されたフィルム切片のヘーズは方法3（ヘーズ）により計測される。擦過されたフィルム切片の擦傷%は方法4（表面擦過の定量化）により計測される。結果が表1に報告されている。

40

【0219】

実施例21

酸性エタノールが、 $0.4 \text{ g}$  氷酢酸および  $100 \text{ g}$  エタノール（95体積%、7.7重量%水を含む）を組み合わせることにより形成される。

【0220】

50

オキシシラン加水分解物および縮合物溶液である混合物第1番は、0.87g HTE Sおよび14.13g 酸性エタノールをプラスチックボトル中で組み合わせると共に約25で約24時間攪拌することにより形成される。ガスクロマトグラフィ分析は、24時間の攪拌の後、残留する未加水分解オキシシランは1%未満であることを示した。

【0221】

ナノシリカ複合体前駆体が、2.46gのNissan MEK-ST (MEK中に31.8重量%のSiO<sub>2</sub>)および4.26gの混合物第1番を組み合わせることにより形成される。この混合物を50で約24時間維持してナノシリカ複合体を形成した。

【0222】

フルオロエラストマーを含む混合物は、2.5gのViton (登録商標) GF200 S、0.25gのTAICおよび0.15gのIrgacure-907を23.8g 酢酸プロピルおよび15.9g メチルイソブチルケトン中に組み合わせると共に溶解させることにより形成される。この混合物に、6.7gのナノシリカ複合体が添加されて未硬化組成物が形成される。次いで、この未硬化組成物が0.45μm ガラスマイクロファイバフィルタを通してろ過されると共に、コーティングに用いられる。

10

【0223】

アクリレート硬質コートトリアセチルセルロースフィルムの60cm×10.2cm ストリップが、方法5 (コーティング方法) により未硬化組成物でコートされる。このコートされたフィルムが、各々が30cm×10.2cmの2枚の切片に切断されると共に、方法6 (硬化方法) により硬化される。

20

【0224】

コートされると共に硬化されたフィルム切片が方法1 (表面擦過) により擦過される。擦過されたフィルム切片のR<sub>vis</sub>は方法2 (鏡面反射率の計測) により計測される。擦過されたフィルム切片のヘーズは方法3 (ヘーズ) により計測される。擦過されたフィルム切片の擦傷%は方法4 (表面擦過の定量化) により計測される。結果が表1に報告されている。

【0225】

実施例22

酸性エタノールが、0.4g 氷酢酸および100g エタノール (95体積%、7.7重量%水を含む) を組み合わせることにより形成される。

30

【0226】

オキシシラン加水分解物および縮合物溶液である混合物第1番は、0.87g OTMSおよび14.13g 酸性エタノールをプラスチックボトル中で組み合わせると共に約25で約24時間攪拌することにより形成される。ガスクロマトグラフィ分析は、24時間の攪拌の後、残留する未加水分解オキシシランは1%未満であることを示した。

【0227】

ナノシリカ複合体前駆体が、2.46gのNissan MEK-ST (MEK中に31.8重量%のSiO<sub>2</sub>)および3.41gの混合物第1番を組み合わせることにより形成される。この混合物を50で約24時間維持してナノシリカ複合体を形成した。

【0228】

フルオロエラストマーを含む混合物は、2.5gのViton (登録商標) GF200 S、0.25gのTAICおよび0.15gのIrgacure-907を、24.3g 酢酸プロピルおよび16.2g メチルイソブチルケトン中に組み合わせると共に溶解させることにより形成される。この混合物に、5.9gのナノシリカ複合体が添加されて未硬化組成物が形成される。次いで、この未硬化組成物が0.45μm ガラスマイクロファイバフィルタを通してろ過されると共に、コーティングに用いられる。

40

【0229】

アクリレート硬質コートトリアセチルセルロースフィルムの60cm×10.2cm ストリップが、方法5 (コーティング方法) により未硬化組成物でコートされる。このコートされたフィルムが、各々が30cm×10.2cmの2枚の切片に切断されると共に、

50

方法 6 ( 硬化方法 ) により硬化される。

【 0 2 3 0 】

コートされると共に硬化されたフィルム切片が方法 1 ( 表面擦過 ) により擦過される。擦過されたフィルム切片の  $R_{VIS}$  は方法 2 ( 鏡面反射率の計測 ) により計測される。擦過されたフィルム切片のヘーズは方法 3 ( ヘーズ ) により計測される。擦過されたフィルム切片の擦傷 % は方法 4 ( 表面擦過の定量化 ) により計測される。結果が表 1 に報告されている。

【 0 2 3 1 】

実施例 2 3

酸性エタノールが、0.4 g 氷酢酸および 100 g エタノール ( 95 体積 %、7.7 重量 % 水を含む ) を組み合わせることにより形成される。

10

【 0 2 3 2 】

オキシシラン加水分解物および縮合物溶液である混合物第 1 番は、0.87 g U T M S および 14.13 g 酸性エタノールをプラスチックボトル中で組み合わせると共に約 25 で約 24 時間攪拌することにより形成される。ガスクロマトグラフィ分析は、24 時間の攪拌の後、残留する未加水分解オキシシランは 1 % 未満であることを示した。

【 0 2 3 3 】

ナノシリカ複合体前駆体が、2.46 g の N i s s a n M E K - S T ( M E K 中に 31.8 重量 % の  $S i O_2$  ) および 3.41 g の混合物第 1 番を組み合わせることにより形成される。この混合物を 50 で約 24 時間維持してナノシリカ複合体を形成した。

20

【 0 2 3 4 】

フルオロエラストマーを含む混合物は、2.5 g の V i t o n ( 登録商標 ) G F 2 0 0 S、0.25 g の T A I C および 0.15 g の I r g a c u r e - 9 0 7 を、24.3 g 酢酸プロピルおよび 16.2 g メチルイソブチルケトン中に組み合わせると共に溶解させることにより形成される。この混合物に、5.9 g のナノシリカ複合体が添加されて未硬化組成物が形成される。次いで、この未硬化組成物が 0.45  $\mu$  ガラスマイクロファイバフィルタを通してろ過されると共に、コーティングに用いられる。

【 0 2 3 5 】

アクリレート硬質コートトリアセチルセルロースフィルムの 60 cm  $\times$  10.2 cm ストリップが、方法 5 ( コーティング方法 ) により未硬化組成物でコートされる。このコートされたフィルムが、各々が 30 cm  $\times$  10.2 cm の 2 枚の切片に切断されると共に、方法 6 ( 硬化方法 ) により硬化される。

30

【 0 2 3 6 】

コートされると共に硬化されたフィルム切片が方法 1 ( 表面擦過 ) により擦過される。擦過されたフィルム切片の  $R_{VIS}$  は方法 2 ( 鏡面反射率の計測 ) により計測される。擦過されたフィルム切片のヘーズは方法 3 ( ヘーズ ) により計測される。擦過されたフィルム切片の擦傷 % は方法 4 ( 表面擦過の定量化 ) により計測される。結果が表 1 に報告されている。

【 0 2 3 7 】

比較例 A

酸性エタノールが、0.4 g 氷酢酸および 100 g エタノール ( 95 体積 %、7.7 重量 % 水を含む ) を組み合わせることにより形成される。

40

【 0 2 3 8 】

オキシシラン加水分解物および縮合物溶液である混合物第 1 番は、0.58 g A P T M S および 9.42 g 酸性エタノールをプラスチックボトル中で組み合わせると共に約 25 で約 72 時間攪拌することにより形成される。ガスクロマトグラフィ分析は、24 時間の攪拌の後、残留する未加水分解オキシシランは 1 % 未満であることを示した。

【 0 2 3 9 】

ナノシリカ複合体前駆体が、6.0 g の N i s s a n M E K - S T ( M E K 中に 31.8 重量 % の  $S i O_2$  ) および 8.7 g の混合物第 1 番を 25 で組み合わせることによ

50

り形成される。この混合物は熟成させず、混合後すぐに用いた。

【0240】

フルオロエラストマーを含む混合物は、1.0 gのViton（登録商標）GF200S、0.1 gのTAICおよび0.1 gのIrgacure-651を、16.0 g酢酸プロピル中に組み合わせると共に溶解させることにより形成される。この混合物に、3.43 gの新たに調製されたナノシリカ複合体前駆体を添加して未硬化組成物を形成した。次いで、この未硬化組成物が0.45  $\mu$  ガラスマイクロファイバフィルタを通してろ過されると共に、コーティングに用いられる。

【0241】

アクリレート硬質コートトリアセチルセルロースフィルムの60 cm  $\times$  10.2 cmストリップが、方法5（コーティング方法）により未硬化組成物でコートされる。このコートされたフィルムが、各々が30 cm  $\times$  10.2 cmの2枚の切片に切断されると共に、方法6（硬化方法）により硬化される。

10

【0242】

コートされると共に硬化されたフィルム切片が方法1（表面擦過）により擦過される。擦過されたフィルム切片の $R_{VIS}$ は方法2（鏡面反射率の計測）により計測される。擦過されたフィルム切片のヘーズは方法3（ヘーズ）により計測される。擦過されたフィルム切片の擦傷%は方法4（表面擦過の定量化）により計測される。結果が表1に報告されている。

【0243】

比較例 B

酸性エタノールが、0.4 g氷酢酸および100 gエタノール（95体積%、7.7重量%水を含む）を組み合わせることにより形成される。

20

【0244】

オキシシラン加水分解物および縮合物溶液である混合物第1番は、0.58 g APTMSおよび9.42 g酸性エタノールをプラスチックボトル中で組み合わせると共に約25で約72時間攪拌することにより形成される。ガスクロマトグラフィ分析は、24時間の攪拌の後、残留する未加水分解オキシシランは1%未満であることを示した。

【0245】

ナノシリカ複合体前駆体が、6.0 gのNissan MEK-ST（MEK中に31.8重量%の $SiO_2$ ）および8.7 gの混合物第1番を25で組み合わせることにより形成される。この混合物は熟成させず、混合後すぐに用いた。

30

【0246】

フルオロエラストマーを含む混合物は、1.0 gのViton（登録商標）GF200S、0.1 gのTAICおよび0.1 gのIrgacure-651を、16.1 g酢酸プロピル中に組み合わせると共に溶解させることにより形成される。この混合物に、2.4 gの新たに調製されたナノシリカ複合体前駆体を添加して未硬化組成物を形成した。次いで、この未硬化組成物が0.45  $\mu$  ガラスマイクロファイバフィルタを通してろ過されると共に、コーティングに用いられる。

【0247】

アクリレート硬質コートトリアセチルセルロースフィルムの60 cm  $\times$  10.2 cmストリップが、方法5（コーティング方法）により未硬化組成物でコートされる。このコートされたフィルムが、各々が30 cm  $\times$  10.2 cmの2枚の切片に切断されると共に、方法6（硬化方法）により硬化される。

40

【0248】

コートされると共に硬化されたフィルム切片が方法1（表面擦過）により擦過される。擦過されたフィルム切片の $R_{VIS}$ は方法2（鏡面反射率の計測）により計測される。擦過されたフィルム切片のヘーズは方法3（ヘーズ）により計測される。擦過されたフィルム切片の擦傷%は方法4（表面擦過の定量化）により計測される。結果が表1に報告されている。

50

## 【0249】

## 比較例 C

ビニル変性 / HMD S 粒子は、以下のとおり、( 3 M に対する ) 米国特許出願公開第 2006 / 0147177 A 1 号明細書、[ 0127 ] の手法を用いて調製される。

## 【0250】

0.57 g ビニルトリメトキシシラン ( Aldrich ) を含有する 1 - メトキシ - 2 - プロパノール 10 g の溶液を調製すると共に、15 g の穏やかに攪拌している NaIco 2327 ( 水中の 40.9 重量 % コロイダルシリカ、アンモニウム安定化、NaIco ( Naperville, IL ) から入手可能 ) に周囲温度で徐々に添加した。追加の 5.42 g ( 5 ml ) の 1 - メトキシ - 2 - プロパノールを用いて、シラン溶液容器をすすいでシリカ混合物に入れた。この反応混合物を 90 度でおよそ 20 時間加熱した。

10

## 【0251】

この反応混合物を周囲温度にまで冷却し、次いで、窒素流を表面上に流過させることにより、乾燥するまで穏やかに蒸発させた。得られた白色の粒状の固形分を、50 ml テトラヒドロフランおよび 2.05 g ヘキサメチルジシラザン ( HMD S、Aldrich ) と組み合わせ、次いで、超音波浴に 10 時間入れて、再分散させると共に反応させた。得られたわずかに濁った分散体を、ロータリーエバポレータで減圧下に乾燥するまで蒸発させた。得られた固形分を 100 度エアオープン中に約 20 時間入れた。これは、6.52 g のビニル変性 / HMD S 粒子をもたらした。

20

## 【0252】

ビニル変性 / HMD S 粒子の分散体を、3.00 g のビニル変性 / HMD S 粒子を 12.00 g のメチルエチルケトン ( MEK ) と組み合わせ、次いで、超音波浴中に 12 時間入れて分散させることにより調製した。少量の沈降物が分散体中にあったために、粒子のすべては分散されなかった。分散体は 0.45 ミクロンガラスマイクロファイバフィルタを通して容易にろ過され、これにより、沈降物を除去すると共に、MEK 中に 20.4 重量 % ビニル変性 / HMD S 粒子を含有する分散体を得た。

## 【0253】

フルオロエラストマーを含む混合物は、2.5 g の Viton ( 登録商標 ) GF200 S、0.25 g の TAIC および 0.15 g の Irgacure - 907 を、46.5 g 酢酸プロピル中に組み合わせると共に溶解させることにより形成される。この混合物に、MEK 中に 20.4 重量 % ビニル変性 / HMD S 粒子を含有する 3.83 g の分散体が添加されて未硬化組成物が形成される。

30

## 【0254】

次いで、得られた未硬化組成物は 0.45  $\mu$  ガラスマイクロファイバメンブランフィルタを通してろ過されると共に、調製から 24 時間以内にコーティングに用いられる。

## 【0255】

アクリレート硬質コートトリアセチルセルロースフィルムの 60 cm  $\times$  10.2 cm ストリップが、方法 5 ( コーティング方法 ) により未硬化組成物でコートされる。このコートされたフィルムが、各々が 30 cm  $\times$  10.2 cm の 2 枚の切片に切断されると共に、方法 6 ( 硬化方法 ) により硬化される。

40

## 【0256】

コートされると共に硬化されたフィルム切片が方法 1 ( 表面擦過 ) により擦過される。擦過されたフィルム切片の  $R_{VIS}$  は方法 2 ( 鏡面反射率の計測 ) により計測される。擦過されたフィルム切片のヘーズは方法 3 ( ヘーズ ) により計測される。擦過されたフィルム切片の擦傷 % は方法 4 ( 表面擦過の定量化 ) により計測される。結果が表 1 に報告されている。

## 【0257】

## 比較例 D

A - 174 / HMD S 粒子は、以下のとおり、( 3 M に対する ) 米国特許出願公開第 2006 / 0147177 A 1 号明細書、[ 0128 ] の手法を用いて調製される。

50



## 【0258】

0.47 g の 3 - (トリメトキシシリル) プロピルメタクリレート (A - 174、Aldrich) を含有する 1 - メトキシ - 2 - プロパノール 10 g の溶液を調製すると共に、15 g の穏やかに攪拌している NaIco 2327 (水中の 40.9 重量%コロイダルシリカ、アンモニウム安定化、NaIco (Naperville, IL) から入手可能) に周囲温度で徐々に添加した。追加の 5.42 g (5 ml) の 1 - メトキシ - 2 - プロパノールを用いて、シラン溶液容器をすすいでシリカ混合物に入れた。この反応混合物を 90 °C でおよそ 20 時間加熱した。

## 【0259】

この反応混合物を周囲温度にまで冷却し、次いで、窒素流を表面上に流過させることにより、乾燥するまで穏やかに蒸発させた。得られた白色の粒状の固形分を、50 ml テトラヒドロフランおよび 2.05 g ヘキサメチルジシラザン (HMDS、Aldrich) と組み合わせ、次いで、超音波浴に 10 時間入れて、再分散させると共に反応させた。得られたわずかに濁った分散体を、ロータリーエバポレータで減圧下に乾燥するまで蒸発させた。得られた固形分を 100 °C エアオープン中に約 20 時間入れた。これは、5.0 g の A - 174 / HMDS 粒子をもたらした。

10

## 【0260】

A - 174 / HMDS 粒子の分散体を、3.00 g の A - 174 / HMDS 粒子を 12.00 g のメチルエチルケトン (MEK) と組み合わせ、次いで、超音波浴中に 12 時間入れて分散させることにより調製した。少量の沈降物が分散体中にあったために、粒子のすべては分散されなかった。分散体は 0.45 ミクロンガラスマイクロファイバフィルタを通して容易にろ過され、これにより、沈降物を除去すると共に、MEK 中に 20.4 重量%の A - 174 / HMDS 粒子を含有する分散体を得た。

20

## 【0261】

フルオロエラストマーを含む混合物は、2.5 g の Viton (登録商標) GF200S、0.25 g の TAIC および 0.15 g の Irgacure - 907 を、46.5 g 酢酸プロピル中に組み合わせると共に溶解させることにより形成される。この混合物に、MEK 中に 20.4 重量%の A - 174 / HMDS 粒子を含有する 3.83 g の分散体が添加されて未硬化組成物が形成される。

## 【0262】

次いで、得られた未硬化組成物は 0.45  $\mu$  ガラスマイクロファイバメンブランフィルタを通してろ過されると共に、調製から 24 時間以内にコーティングに用いられる。

30

## 【0263】

アクリレート硬質コートトリアセチルセルロースフィルムの 60 cm  $\times$  10.2 cm ストリップが、方法 5 (コーティング方法) により未硬化組成物でコートされる。このコートされたフィルムが、各々が 30 cm  $\times$  10.2 cm の 2 枚の切片に切断されると共に、方法 6 (硬化方法) により硬化される。

## 【0264】

コートされると共に硬化されたフィルム切片が方法 1 (表面擦過) により擦過される。擦過されたフィルム切片の  $R_{VIS}$  は方法 2 (鏡面反射率の計測) により計測される。擦過されたフィルム切片のヘーズは方法 3 (ヘーズ) により計測される。擦過されたフィルム切片の擦傷%は方法 4 (表面擦過の定量化) により計測される。結果が表 1 に報告されている。

40

## 【0265】

## 実施例 24

酸性エタノールが、0.4 g 氷酢酸および 100 g エタノール (95 体積%、7.7 重量%水を含む) を組み合わせることにより形成される。

## 【0266】

オキシシラン加水分解物および縮合物溶液である混合物第 1 番は、2.32 g APTMS、1.0 g 蒸留水および 16.7 g 酸性エタノールをプラスチックボトル中で組み合

50

わせると共に約 25 で約 24 時間攪拌することにより形成される。ガスクロマトグラフィ分析は、24 時間の攪拌の後、残留する未加水分解オキシシランは 1 % 未満であることを示した。

【0267】

ナノシリカ複合体前駆体が、1.92 g の N i s s a n M E K - S T ( M E K 中に 31.8 重量%の  $\text{SiO}_2$  )、3.78 g の S K K 中空ナノシリカ ( M I B K 中に 22.1 重量%  $\text{SiO}_2$  ) および 2.77 g の混合物第 1 番を組み合わせることにより形成される。この混合物を 25 で約 20 時間維持してナノシリカ複合体を形成した。

【0268】

フルオロエラストマーを含む混合物は、1.5 g の V i t o n (登録商標) G F 200 S、0.15 g の T A I C および 0.15 g の I r g a c u r e - 651 を、33.5 g 酢酸プロピル中に組み合わせると共に溶解させることにより形成される。この混合物に、8.47 g のナノシリカ複合体のすべてを添加して未硬化組成物が形成される。次いで、この未硬化組成物が 0.45  $\mu$  ガラスマイクロファイバフィルタを通してろ過されると共に、コーティングに用いられる。

10

【0269】

アクリレート硬質コートトリアセチルセルロースフィルムの 60 cm x 10.2 cm ストリップが、方法 5 (コーティング方法) により未硬化組成物でコートされる。このコートされたフィルムが、各々が 30 cm x 10.2 cm の 2 枚の切片に切断されると共に、方法 6 (硬化方法) により硬化される。

20

【0270】

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

【0271】

実施例 25

酸性エタノールが、0.4 g 氷酢酸および 100 g エタノール (95 体積%、7.7 重量% 水を含む) を組み合わせることにより形成される。

30

【0272】

オキシシラン加水分解物および縮合物溶液である混合物第 1 番は、1.44 g A P T M S および 23.57 g 酸性エタノールをプラスチックボトル中で組み合わせると共に約 25 で約 24 時間攪拌することにより形成される。ガスクロマトグラフィ分析は、24 時間の攪拌の後、残留する未加水分解オキシシランは 1 % 未満であることを示した。

【0273】

ナノシリカ複合体前駆体が、2.55 g の N i s s a n M E K - S T ( M E K 中に 31.8 重量%の  $\text{SiO}_2$  )、5.04 g の S K K 中空ナノシリカ ( M I B K 中に 22.1 重量%の  $\text{SiO}_2$  ) および 7.46 g の混合物第 1 番を組み合わせることにより形成される。この混合物を 50 で約 24 時間維持してナノシリカ複合体を形成した。

40

【0274】

フルオロエラストマーを含む混合物は、2.0 g の V i t o n (登録商標) G F 200 S、0.2 g の T A I C および 0.12 g の I r g a c u r e - 907 を 26.0 g 酢酸ブチルおよび 16.55 g メチルイソブチルケトン中に組み合わせると共に溶解させることにより形成される。この混合物に、15.05 g のナノシリカ複合体のすべてを添加して未硬化組成物が形成される。次いで、この未硬化組成物が 0.45  $\mu$  ガラスマイクロファイバフィルタを通してろ過されると共に、コーティングに用いられる。

【0275】

アクリレート硬質コートトリアセチルセルロースフィルムの 60 cm x 10.2 cm ストリップが、方法 5 (コーティング方法) により未硬化組成物でコートされる。このコー

50

トされたフィルムが、各々が  $30\text{ cm} \times 10.2\text{ cm}$  の 2 枚の切片に切断されると共に、方法 6（硬化方法）により硬化される。

【0276】

コートされると共に硬化されたフィルム切片が方法 1（表面擦過）により擦過される。擦過されたフィルム切片の  $R_{VIS}$  は方法 2（鏡面反射率の計測）により計測される。擦過されたフィルム切片のヘーズは方法 3（ヘーズ）により計測される。擦過されたフィルム切片の擦傷 % は方法 4（表面擦過の定量化）により計測される。結果が表 2 に報告されている。

【0277】

表 1：

表 1 は、実施例 1 ~ 23 および比較例 A ~ D についてのパラメータおよびデータを表す。表 1 の表題欄は以下のとおり定義される：「p h r ナノシリカ」（100 重量部のフルオロエラストマー当たりの、乾燥ナノシリカの重量部）；「体積 % ナノシリカ」（乾燥ナノシリカの体積を、乾燥ナノシリカと、フルオロエラストマーと、多オレフィン性架橋剤との体積の総和によって除した商の 100 倍）；「オキシシラン」（用いられたオキシシラン）；「当量の水 / 加水分解性 S i - O R」（加水分解されたオキシシランのモル数とオキシシラン上の加水分解性 S i - O R 基の数とを乗じた積により除したオキシシラン加水分解物および縮合物溶液の形成に用いた水のモル数の比）；「p p h オキシシラン v s . ナノシリカ」（オキシシランの重量部 / 100 重量部の乾燥ナノシリカ）；「ナノシリカ処理温度 / オキシシランとの時間」（ナノシリカ複合体前駆体が熟成されてナノシリカ複合体が形成される温度およびその温度での時間）；「 $R_{VIS}$  (%)」（方法 2 により測定される鏡面反射率）；「ヘーズ (%)」（方法 3 により測定されるヘーズ）；「擦傷 (%)」（方法 1 により擦過された後に方法 4 により測定される表面擦過の定量化）。

【0278】

表 2：

表 2 は、実施例 24 ~ 25 についてのパラメータおよびデータを表す。表 2 の表題欄は以下のとおり定義される：「p h r 中実ナノシリカ」（乾燥中実ナノシリカの重量部 / 100 重量部のフルオロエラストマー）；「体積 % 中実ナノシリカ」（乾燥中実ナノシリカの体積を、乾燥中実ナノシリカと、乾燥中空ナノシリカと、フルオロエラストマーと、多オレフィン性架橋剤との体積の総和によって除した商の 100 倍）；「p h r 中空ナノシリカ」（乾燥中空ナノシリカの重量部 / 100 重量部のフルオロエラストマー）；「体積 % 中空ナノシリカ」（乾燥中空ナノシリカの体積を、乾燥中実ナノシリカと、乾燥中空ナノシリカと、フルオロエラストマーと、多オレフィン性架橋剤との体積の総和によって除した商の 100 倍）；残りの表題欄は表 1 の表題欄と同様に定義されている。

【0279】

10

20

30

【表 2】

表 1

例番号	phr ナノシリカ	体積% ナノシリカ	オキシシラン	当量の 水/加水分解性 Si-OR	pph オキシシラン 対 ナノシリカ	ナノシリカ 処理温度/ オキシシラン との時間	Rvis (%)	ヘーズ (%)	擦傷 (%)
1	44.6	23.0	APTMS	5.40	24	25°C/1 時間	1.25	0.43	2.7
2	31.2	17.3	APTMS	5.40	24	25°C/1 時間	1.07	0.38	8.6
3	31.2	17.3	APTMS	5.40	24	25°C/4 時間	1.01	0.54	3.4
4	44.7	23.1	APTMS	5.40	24	25°C/24 時間	1.11	0.39	1.7
5	31.2	17.3	APTMS	5.40	24	25°C/20 時間	1.07	0.38	2.3
6	44.7	23.1	APTMS	5.40	24	25°C/9 日間	1.29	0.52	0.5
7	31.2	17.3	APTMS	5.40	24	25°C/8 日間	1.07	0.62	0.1
8	44.8	23.1	APTMS	5.40	24	50°C/24 時間	1.28	0.55	0.2
9	31.2	17.3	APTMS	5.40	24	50°C/24 時間	1.08	0.45	0.4
10	31.2	17.3	APTMS	5.50	24	50°C/28 時間	1.11	0.54	1.4
11	31.2	16.9	APTMS	5.50	24	50°C/28 時間	1.05	0.35	5.2
12	31.2	16.8	APTMS	5.50	24	50°C/28 時間	1.10	0.39	0.9
13	31.2	17.2	APTMS	5.50	24	50°C/28 時間	1.02	0.46	3.2
14	31.2	17.3	APTMS	5.50	24	50°C/28 時間	1.03	0.38	2.8
15	31.2	17.3	ATMS	4.18	48	50°C/24 時間	0.99	0.45	1.4
16	31.2	16.8	ATMS	4.18	48	50°C/24 時間	1.01	0.47	4.2
17	31.2	17.3	ATMS	4.65	30	50°C/24 時間	1.04	0.31	1.7
18	31.2	16.8	ATMS	4.65	30	50°C/24 時間	1.03	0.32	1.8
19	31.2	17.3	ATMS	5.45	18	50°C/24 時間	1.10	0.34	6.4
20	31.2	16.8	ATMS	5.45	18	50°C/24 時間	1.01	0.41	1.6

【 0 2 8 0 】

10

20

30

40

【表 3】

表 1(続き)

例番号	phr ナノシリカ	体積% ナノシリカ	オキシシラン	当量の 水/加水分解性 Si-OR	pph オキシシラン 対 ナノシリカ	ナノシリカ 処理温度/ オキシシラン との時間	Rvis (%)	ヘーズ (%)	擦傷 (%)
21	31.3	17.4	HTES	5.71	30	50°C/24 時間	1.04	0.29	8.3
22	31.3	17.4	OTMS	5.38	24	50°C/24 時間	1.03	0.25	9.4
23	31.3	17.4	UTMS	6.36	24	50°C/24 時間	1.06	0.26	9.3
A	44.5	23.0	APTMS	5.40	24	N/A	1.21	0.38	14.2
B	31.2	17.3	APTMS	5.40	24	N/A	1.05	0.33	11.5
C	31.2	17.3	N/A	N/A	N/A	N/A	1.18	0.28	98.4
D	31.2	17.3	N/A	N/A	N/A	N/A	1.22	0.22	99.5

【表 4】

表 2

例番号	phr 中実 ナノシリカ	体積%中実 ナノシリカ	phr 中空 ナノシリカ	体積%中空 ナノシリカ	オキシシラン APTMS	当量の 水/加水 分解性 Si-OR	pph オキシシラン 対 ナノシリカ	ナノシリカ 処理温度/ オキシシラン との時間	Rvis (%)	ヘーズ (%)	擦傷 (%)
24	40.6	15.0	55.7	30.0	APTMS	4.27	20.4	25°C/20 時間	0.98	0.45	1.6
25	40.6	15.0	55.7	30.0	APTMS	5.50	20.4	50°C/24 時間	1.13	0.29	0.5

10

20

30

40

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2008/084528

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C09D127/12	C08K3/36	C08K5/5425 602B1/11
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)		
G02B C09D C08K C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/147177 A1 (JING NAIYONG [US] ET AL) 6 July 2006 (2006-07-06) paragraph [0147]; claims; table 8	1-17
P, X	WO 2008/019077 A (DU PONT [US]; KOURTAKIS KOSTANTINOS [US]; MCKEEVER MARK R [US]; BEKIAR) 14 February 2008 (2008-02-14) claims; examples	1-17
P, X	WO 2008/019078 A (DU PONT [US]; KOURTAKIS KOSTANTINOS [US]; MCKEEVER MARK R [US]; BEKIAR) 14 February 2008 (2008-02-14) claims; examples	1-17
A	WO 2006/073918 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]; JING NAIYONG [US]; CAO CHUNTAO [US];) 13 July 2006 (2006-07-13) paragraphs [0148] - [0150]; example 4	1-17
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
3 March 2009		16/03/2009
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  Baeckelmans, Didier

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2008/084528

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006147177	A1	06-07-2006	CN 101120024 A	06-02-2008
			JP 2008527417 T	24-07-2008
			KR 20070103403 A	23-10-2007
			WO 2006083425 A2	10-08-2006
WO 2008019077	A	14-02-2008	US 2008032053 A1	07-02-2008
WO 2008019078	A	14-02-2008	US 2008032052 A1	07-02-2008
WO 2006073918	A	13-07-2006	NONE	



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)		
<b>B 0 5 D</b>	<b>7/24</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 0 5 D</b>	<b>7/24</b>	<b>3 0 2 L</b>			
<b>B 0 5 D</b>	<b>5/06</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 0 5 D</b>	<b>5/06</b>	<b>Z</b>			
<b>G 0 2 B</b>	<b>1/11</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G 0 2 B</b>	<b>1/10</b>	<b>A</b>			

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

(72) 発明者 ポール・グレゴリー・ベキアリアン

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 1 0 . ウィルミントン . キムプロウドライヴ 2 6 2 1

(72) 発明者 コスタンティノス・コウルタキス

アメリカ合衆国ペンシルベニア州 1 9 0 6 3 . メディア . スプリングローンドライヴ 8 0 4

F ターム(参考) 2K009 CC09 CC21 CC42 DD02 DD05

4D075 BB60X CA02 CB03 DB13 DB33 DB37 DB39 DB43 DB48 DB53

DC24 EA21 EB16 EB45 EC03 EC37

4J038 CD091 CD101 CD111 CD121 CD131 CD151 DL101 FA111 FA121 FA131

FA141 FA211 FA271 HA446 JA66 KA04 NA19 PA17 PB08