

(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2015-511254

(P2015-511254A)

(43) 公表日 平成27年4月16日 (2015.4.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08F 2/44 (2006.01)	C08F 2/44 A	4D075
C08F 20/20 (2006.01)	C08F 20/20	4F006
C08F 2/46 (2006.01)	C08F 2/46	4F071
C08J 7/04 (2006.01)	C08J 7/04 CFCA	4J011
C08J 5/18 (2006.01)	C08J 5/18 CEY	4J100
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 95 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2014-555664 (P2014-555664)
 (86) (22) 出願日 平成25年1月30日 (2013.1.30)
 (85) 翻訳文提出日 平成26年10月1日 (2014.10.1)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2013/023794
 (87) 国際公開番号 W02013/116302
 (87) 国際公開日 平成25年8月8日 (2013.8.8)
 (31) 優先権主張番号 61/593,666
 (32) 優先日 平成24年2月1日 (2012.2.1)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 61/738,748
 (32) 優先日 平成24年12月18日 (2012.12.18)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

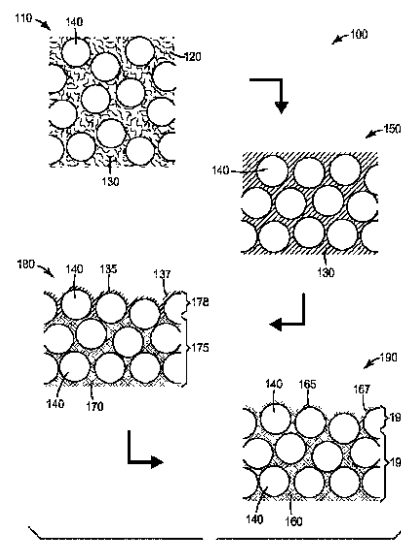
(71) 出願人 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100111903
 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノ構造化材料及び同材料を製造する方法

(57) 【要約】

高分子マトリックス中に分散したサブマイクロメートル粒子を含む材料。本材料は、物品において、例えば、ディスプレイ用途（例えば、液晶ディスプレイ (LCD)、発光ダイオード (LED) ディスプレイ又はプラズマディスプレイ）、光抽出、電磁干渉 (EMI) 遮蔽、眼科用レンズ、フェイスシールドレンズ若しくはフィルム、ウィンドウフィルム、建築用途向けの反射防止、及び建築用途又は交通標識を含む多くの用途において有用である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高分子マトリックス中に分散したサブマイクロメートル粒子を含む材料であって、厚み及び該厚みにわたって少なくとも第 1 及び第 2 の一体領域を有し、該第 1 の領域が、外側主表面を有し、少なくとも最外のサブマイクロメートル粒子が、該高分子マトリックスによって部分的にコンフォーマルコーティングされ、該第 1 及び第 2 の領域が、第 1 及び第 2 の平均密度をそれぞれ有し、該第 1 の平均密度が、該第 2 の平均密度未満である、材料。

【請求項 2】

前記第 1 の平均密度と前記第 2 の平均密度との間の差が、 $0.1 \text{ g/cm}^3 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$ の範囲にある、請求項 1 に記載の材料。 10

【請求項 3】

前記第 2 の領域が、密閉気孔率を実質的に含まない、請求項 1 又は 2 のいずれか一項に記載の材料。

【請求項 4】

少なくとも 1 のスチールウール引っ掻き試験値を有する、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の材料。

【請求項 5】

少なくとも前記最外のサブマイクロメートル粒子が、前記高分子マトリックスによって部分的にコンフォーマルコーティングされ、かつ、前記高分子マトリックスに共有結合される、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の材料。 20

【請求項 6】

少なくとも一部の前記高分子が、フリーラジカル硬化性プレポリマーを含むプレポリマーから製造される、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の材料。

【請求項 7】

少なくとも一部の前記プレポリマーが、少なくとも 1 つのモノマー又はオリゴマーの多官能性（メタ）アクリレートを含む、請求項 6 に記載の材料。

【請求項 8】

少なくとも一部の前記プレポリマーが、少なくとも 1 つのモノマー又はオリゴマーの二官能性（メタ）アクリレートを含む、請求項 6 に記載の材料。 30

【請求項 9】

少なくとも一部の前記プレポリマーが、少なくとも 1 つのモノマー又はオリゴマーの単官能性（メタ）アクリレートを含む、請求項 6 に記載の材料。

【請求項 10】

少なくとも一部の前記プレポリマーが、多官能性、二官能性及び単官能性の（メタ）アクリレートの混合物を含む、請求項 6 に記載の材料。

【請求項 11】

前記プレポリマー組成物が、 $1.25 \sim 2.75$ の官能性を有する、請求項 6 ～ 10 のいずれか一項に記載の材料。

【請求項 12】

前記サブマイクロメートル粒子が、表面改質されたサブマイクロメートル粒子を含む、請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の材料。 40

【請求項 13】

前記サブマイクロメートル粒子が、少なくとも $5 \text{ nm} \sim 1000 \text{ nm}$ のサブマイクロメートル粒子径を有する、請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載の材料。

【請求項 14】

前記サブマイクロメートル粒子が、シリカを含む、請求項 1 ～ 13 のいずれか一項に記載の材料。

【請求項 15】

前記サブマイクロメートル粒子が、 $5 \text{ nm} \sim 10 \text{ }\mu\text{m}$ の範囲の粒径を有す 50

る、請求項 1～14 のいずれか一項に記載の材料。

【請求項 16】

上記突出しているサブマイクロメートル粒子間の平均間隔が、40nm～300nmの範囲にある、請求項 1～15 のいずれか一項に記載の材料。

【請求項 17】

サブマイクロメートル粒子が分散されたフリーラジカル硬化性層を提供する工程と、
該フリーラジカル硬化性層の主表面領域の硬化を阻害するのに十分な量の阻害剤ガスの存在下で該フリーラジカル硬化性層を化学線硬化して、第1の硬化度を有するバルク領域及び第2の硬化度を有する主表面領域を有する層を提供する工程とを含み、

該第1の硬化度が該第2の硬化度より大きく、前記材料が一部の該サブマイクロメートル粒子を含む構造化表面を有する、請求項 1～16 のいずれか一項に記載の材料を製造する方法。

10

【請求項 18】

前記阻害剤ガスが、100ppm～100,000ppmである酸素含有量を有する、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

全ての化学線硬化が、1つのチャンバ内で行われる、請求項 17 又は 18 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 20】

一部の前記化学線硬化が、第1の阻害剤ガス及び第1の化学線レベルを有する第1のチャンバ内で行われ、一部の前記化学線硬化が、第2の阻害剤ガス及び第2の化学線レベルを有する第2のチャンバ内で行われ、前記第1の阻害剤ガスが、前記第2の阻害剤ガスより低い酸素含有量を有し、前記第1の化学線レベルが、前記第2の化学線レベルより高い、請求項 17～19 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 21】

前記第1の阻害剤ガスが、100ppm～100,000ppmの範囲の酸素含有量を有し、前記第2の阻害剤ガスが、100ppm～100,000ppmの範囲の酸素含有量を有する、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】

前記フリーラジカル硬化性層の最終的な硬化が、前記第2のチャンバ内で行われる、請求項 20 又は 21 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 23】

一部の前記化学線硬化が、第1の阻害剤ガス及び第1の化学線レベルを有する第1のチャンバ内で行われ、一部の前記化学線硬化が、第2の阻害剤ガス及び第2の化学線レベルを有する第2のチャンバ内で行われ、前記第1の阻害剤ガスが、前記第2の阻害剤ガスより高い酸素含有量を有し、前記第1の化学線レベルが、前記第2の化学線レベルより低い、請求項 17～22 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 24】

前記第1の阻害剤ガスが、100ppm～100,000ppmの範囲の酸素含有量を有し、前記第2の阻害剤ガスが、100ppm～100,000ppmの範囲の酸素含有量を有する、請求項 23 に記載の方法。

40

【請求項 25】

前記フリーラジカル硬化性層の最終的な硬化が、前記第2のチャンバ内で行われる、請求項 23 又は 24 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 26】

高分子マトリックス中に分散したサブマイクロメートル粒子を含む材料であって、厚み及び該厚みにわたって少なくとも第1及び第2の一体領域を有し、該第1及び第2の領域が、第1及び第2の平均密度をそれぞれ有し、該第1の平均密度が該第2の平均密度より小さく、少なくとも1のスチールウール引っ掻き試験値を有する、材料。

【請求項 27】

50

前記第 1 の領域が、外側主表面を有し、少なくとも最外のサブマイクロメートル粒子が、前記高分子マトリックスによって部分的にコンフォーマルコーティングされる、請求項 26 に記載の材料。

【請求項 28】

前記サブマイクロメートル粒子が、前記高分子マトリックスに共有結合される、請求項 26 又は 27 のいずれか一項に記載の材料。

【請求項 29】

前記第 1 の平均密度と前記第 2 の平均密度との間の差が、 $0.1 \text{ g/cm}^3 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$ の範囲にある、請求項 26 ～ 28 のいずれか一項に記載の材料。

【請求項 30】

前記第 2 の領域が、密閉気孔率を実質的に含まない、請求項 26 ～ 29 のいずれか一項に記載の材料。

【請求項 31】

少なくとも一部の前記高分子が、フリーラジカル硬化性プレポリマーを含むプレポリマーから製造される、請求項 26 ～ 30 のいずれか一項に記載の材料。

【請求項 32】

少なくとも一部の前記プレポリマーが、少なくとも 1 つのモノマー又はオリゴマーの多官能性（メタ）アクリレートを含む、請求項 31 に記載の材料。

【請求項 33】

少なくとも一部の前記プレポリマーが、少なくとも 1 つのモノマー又はオリゴマーの二官能性（メタ）アクリレートを含む、請求項 31 に記載の材料。

【請求項 34】

少なくとも一部の前記プレポリマーが、少なくとも 1 つのモノマー又はオリゴマーの単官能性（メタ）アクリレートを含む、請求項 31 に記載の材料。

【請求項 35】

少なくとも一部の前記プレポリマーが、多官能性、二官能性及び単官能性の（メタ）アクリレートの混合物を含む、請求項 34 に記載の材料。

【請求項 36】

前記プレポリマー組成物が、 $1.25 \sim 2.75$ の官能性を有する、請求項 31 ～ 35 のいずれか一項に記載の材料。

【請求項 37】

前記サブマイクロメートル粒子が、表面改質されたサブマイクロメートル粒子を含む、請求項 26 ～ 36 のいずれか一項に記載の材料。

【請求項 38】

前記サブマイクロメートル粒子が、少なくとも $5 \text{ nm} \sim 1000 \text{ nm}$ の粒径を有する、請求項 26 ～ 37 のいずれか一項に記載の材料。

【請求項 39】

前記サブマイクロメートル粒子が、シリカを含む、請求項 26 ～ 38 のいずれか一項に記載の材料。

【請求項 40】

前記サブマイクロメートル粒子が、 $5 \text{ nm} \sim 10 \text{ マイクロメートル}$ の範囲のサブマイクロメートル粒子径を有する、請求項 26 ～ 39 のいずれか一項に記載の材料。

【請求項 41】

突出しているサブマイクロメートル粒子間の平均間隔が、 $40 \text{ nm} \sim 300 \text{ nm}$ の範囲にある、請求項 26 ～ 40 のいずれか一項に記載の材料。

【請求項 42】

前記材料が、シリカナノ粒子の粒塊を含む外層を更に備え、該シリカナノ粒子が 40 ナノメートル 以下の平均粒子直径を有し、前記粒塊がシリカナノ粒子の三次元多孔性網状組織を含み、更に、該シリカナノ粒子が隣接するシリカナノ粒子に結合される、請求項 26 ～ 41 のいずれか一項に記載の材料。

10

20

30

40

50

【請求項 4 3】

サブマイクロメートル粒子が分散されたフリーラジカル硬化性層を提供する工程と、
該フリーラジカル硬化性層の主表面領域の硬化を阻害するのに十分な量の阻害剤ガスの存在下で該フリーラジカル硬化性層を化学線硬化して、第 1 の硬化度を有するバルク領域及び第 2 の硬化度を有する主表面領域を有する層を提供する工程とを含み、

該第 1 の硬化度が該第 2 の硬化度より大きく、前記材料が、一部の前記サブマイクロメートル粒子を含む構造化表面を有する、請求項 2 6 ～ 4 2 のいずれか一項に記載の材料を製造する方法。

【請求項 4 4】

前記阻害剤ガスが、100 ppm～100,000 ppmである酸素含有量を有する、
請求項 4 3 に記載の方法。

10

【請求項 4 5】

全ての化学線硬化が、1つのチャンバ内で行われる、請求項 4 3 又は 4 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 4 6】

一部の前記化学線硬化が第 1 の阻害剤ガス及び第 1 の化学線レベルを有する第 1 のチャンバ内で行われ、一部の前記化学線硬化が第 2 の阻害剤ガス及び第 2 の化学線レベルを有する第 2 のチャンバ内で行われ、前記第 1 の阻害剤ガスが前記第 2 の阻害剤ガスより低い酸素含有量を有し、前記第 1 の化学線レベルが前記第 2 の化学線レベルより高い、請求項 4 3 ～ 4 5 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 4 7】

前記第 1 の阻害剤ガスが、100 ppm～100,000 ppmの範囲の酸素含有量を有し、前記第 2 の阻害剤ガスが、100 ppm～100,000 ppmの範囲の酸素含有量を有する、請求項 4 6 に記載の方法。

【請求項 4 8】

前記フリーラジカル硬化性層の最終的な硬化が、前記第 2 のチャンバ内で行われる、請求項 4 6 又は 4 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 4 9】

一部の前記化学線硬化が第 1 の阻害剤ガス及び第 1 の化学線レベルを有する第 1 のチャンバ内で行われ、一部の前記化学線硬化が第 2 の阻害剤ガス及び第 2 の化学線レベルを有する第 2 のチャンバ内で行われ、前記第 1 の阻害剤ガスが前記第 2 の阻害剤ガスより高い酸素含有量を有し、前記第 1 の化学線レベルが前記第 2 の化学線レベルより低い、請求項 4 3 ～ 4 8 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 5 0】

前記第 1 の阻害剤ガスが、100 ppm～100,000 ppmの範囲の酸素含有量を有し、前記第 2 の阻害剤ガスが、100 ppm～100,000 ppmの範囲の酸素含有量を有する、請求項 4 9 に記載の方法。

【請求項 5 1】

前記フリーラジカル硬化性層の最終的な硬化が、前記第 2 のチャンバ内で行われる、請求項 4 9 又は 5 0 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 5 2】

a) 0.5～99 重量%の水と、b) 0.1～20 重量%の、40 nm以下の平均粒子直径を有するシリカナノ粒子と、c) 0～20 重量%の、50 nm以上の平均粒子直径を有するシリカナノ粒子と、b) 及び c) の合計は0.1～20 重量%であり、d) pHを5未満に低下させるのに十分な量の $pK_a < 3.5$ を有する酸と、e) 該シリカナノ粒子の該量に対して、0～20 重量%のテトラアルコキシシランと、を含むコーティング組成物に、前記層を接触させる工程と、

乾燥して前記層上にシリカナノ粒子コーティングを提供する工程と、を更に含む、請求項 1 7 ～ 2 5 又は 4 3 ～ 5 1 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5 3】

50

請求項 5 2 に記載の方法に基づいて製造されるナノ構造化材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、2012年2月1日に出願された米国特許仮出願第61/593,666号、及び2012年12月18日に出願された同第61/738,748号の利益を主張し、これらの開示内容は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【0002】

本開示は、概ね、ナノ構造化材料及びこのような材料を製造する方法に関し、より具体的には、ナノ構造化フィルム及びこのようなフィルムを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0003】

有望な用途は、低反射透明フィルム、超親水性又は超疎水性のコーティング、防曇コーティング、表面の摩擦係数を変化させるコーティング及び引っ掻き抵抗を増大させたコーティングの作製に及ぶ。影響を受ける産業には、急成長する市場、例えば、家電製品、再生可能エネルギー及び省エネルギーが挙げられる。表面構造と固有の材料特性との相互作用により、複数の用途を共に組み合わせたコーティングの作製も可能となる。

【0004】

光が1つの媒体から他へと移動するときは、光の一部が2つの媒体間の境界面から反射される。例えば、典型的には、透明なプラスチック基材上で光っている光の約4~5%が上面で反射される。

【0005】

携帯ハンドヘルドデバイス及びラップトップデバイスのための背光は、ディスプレイデバイスの上面及び内部境界面からの外部照明の反射の存在下で、所望の標示品質を提供するのに効果的ではなく、これは、したがって、コントラスト比を低下させ、外部物体の干渉画像から視聴品質を落とす可能性がある。

【0006】

ディスプレイデバイスの上面の反射を低減させるために、異なるアプローチが用いられている。1つのアプローチは、反射防止コーティングを使用することであり、例えば、反射を低減するために、対照的な屈折率の交互の層を備える、透明な薄膜構造体からなる多層反射コーティングを使用することである。しかしながら、多層反射防止コーティング技術を用いて広帯域の反射防止を達成することは困難な場合がある。

【0007】

他のアプローチは、広帯域反射防止のために、サブ波長表面構造（サブ波長スケールの表面グレーティングなど）を使用することを伴う。サブ波長表面構造を（例えば、リソグラフィによって）作製する方法は、比較的複雑で高価である傾向にある。加えて、前面用途のためにサブ波長スケールの表面グレーティングから耐久性のある反射防止表面を得ることは困難な場合がある。

【0008】

ディスプレイデバイスの正反射を低減させるために、反射防止及び感光防止の解決策が、開発されている。しかしながら、ハイブリッド反射防止感光防止表面は、可視光スペクトルの波長に近い構造寸法を有するため、より高いヘイズ（即ち、>4%）を誘発させて、表示品質を低下させる場合がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

したがって、サブ波長構造化表面勾配の解決策が所望される。好ましくは、この解決策は、比較的低い反射率（即ち、2.0パーセント未満（いくつかの実施形態において、1.5パーセント未満又は更には1.0パーセント未満）の可視範囲にわたる平均反射率）

10

20

30

40

50

及び耐久性を提供して、ディスプレイデバイスの視聴品質を向上させる。

【課題を解決するための手段】

【0010】

一態様においては、本開示は、高分子マトリックス中に分散したサブマイクロメートル粒子を含む材料であって、厚み及び厚みにわたって少なくとも第1及び第2の一体領域を有し、第1の領域が、外側主表面を有し、少なくとも最外のサブマイクロメートル粒子が、高分子マトリックスによって部分的にコンフォーマルコーティングされ（かつ、高分子マトリックスに、任意に共有結合され）、第1及び第2の領域が、第1及び第2の平均密度をそれぞれ有し、第1の平均密度が、第2の平均密度より小さい、材料を記載する。いくつかの実施形態においては、第1の平均密度と第2の平均密度との間の差は、 $0.1\text{ g/cm}^3 \sim 0.8\text{ g/cm}^3$ （いくつかの実施形態においては、 $0.2\text{ g/cm}^3 \sim 0.7\text{ g/cm}^3$ 又は更には $0.3\text{ g/cm}^3 \sim 0.6\text{ g/cm}^3$ ）の範囲にある。いくつかの実施形態においては、第2の領域は、密閉気孔率を実質的に含まない（即ち、直径が 200 nm より大きい（いくつかの実施形態においては、 150 nm 、 100 nm より大きい又は更には 50 nm より大きい）密閉気孔を含まない。）。いくつかの実施形態においては、サブマイクロメートル粒子はそれぞれ、外側表面を有し、少なくとも50（いくつかの実施形態においては、少なくとも60、70、75、80、90、95、99又は更には100）体積パーセントのサブマイクロメートル粒子は、フッ素を含まないその外側表面を有する。いくつかの実施形態においては、材料は、少なくとも1（いくつかの実施形態においては、少なくとも2、3、4又は更には5）のスチールウール引っ掻き試験値を有する。いくつかの実施形態においては、高分子マトリックス中に分散したサブマイクロメートル粒子は、平均粒径を有し、第1の領域は、サブマイクロメートル粒子の平均粒径より小さい（いくつかの実施形態においては、平均粒径に等しい、いくつかの実施形態においては、平均粒径より大きい、いくつかの実施形態においては、平均粒径の少なくとも2倍、いくつかの実施形態においては、平均粒径の3～5倍）の厚みを有する。

【0011】

他の態様においては、本開示は、高分子マトリックス中に分散したサブマイクロメートル粒子を含む材料であって、厚み及び厚みにわたって少なくとも第1及び第2の一体領域を有し、第1及び第2の領域は、第1及び第2の密度をそれぞれ有し、第1の平均密度が、第2の平均密度より小さく、少なくとも1（いくつかの実施形態においては、少なくとも2、3、4又は5）のスチールウール引っ掻き試験値を有する、材料を記載する。いくつかの実施形態においては、第1の領域は、外側主表面を有し、少なくとも最外のサブマイクロメートル粒子は、高分子マトリックスによって部分的にコンフォーマルコーティングされる。いくつかの実施形態においては、サブマイクロメートル粒子は、高分子マトリックスに共有結合される。いくつかの実施形態においては、第2の領域は、密閉気孔率を実質的に含まないいくつかの実施形態においては、サブマイクロメートル粒子はそれぞれ、外側表面を有し、少なくとも50（いくつかの実施形態においては、少なくとも60、70、75、80、90、95、99又は更には100）体積パーセントのサブマイクロメートル粒子は、フッ素を含まないその外側表面を有する。いくつかの実施形態においては、高分子マトリックス中に分散したサブマイクロメートル粒子は、平均粒径を有し、第1の領域は、サブマイクロメートル粒子の平均粒径より小さい（いくつかの実施形態においては、平均粒径に等しい、いくつかの実施形態においては、平均粒径より大きい、いくつかの実施形態においては、平均粒径の少なくとも2倍、いくつかの実施形態においては、平均粒径の3～5倍）の厚みを有する。

【0012】

更なる例示の実施形態においては、前述の材料又は物品のいずれかは、シリカナノ粒子の粒塊を含む外層を更に備えてもよい。シリカナノ粒子は、40ナノメートル以下の平均粒子直径を有し、前記粒塊は、シリカナノ粒子の三次元多孔性網状組織を含み、更に、シリカナノ粒子は、隣接するシリカナノ粒子に結合される。

【0013】

他の態様においては、本開示は、（前述の段落に記載の材料及び本明細書に記載のそのバリエーションを含む）構造化表面を有する材料を製造する方法であって、サブマイクロメートル粒子が分散されたフリーラジカル硬化性層を提供する工程と、フリーラジカル硬化性層の主表面領域の硬化を阻害するのに十分な量の阻害剤ガス（例えば、酸素及び空気）の存在下でフリーラジカル硬化性層を化学線硬化（UV硬化及び電子ビーム硬化）して、第1の硬化度を有するバルク領域及び第2の硬化度を有する主表面領域を有する層を提供する工程とを含み、第1の硬化度が第2の硬化度より大きく、材料が一部のサブマイクロメートル粒子を含む構造化表面を有する、方法を提供する。

【0014】

更なる例示の実施形態においては、この方法は、a) 0.5～99重量%の水と、b) 0.1～20重量%の、40nm以下の平均粒子直径を有するシリカナノ粒子と、c) 0～20重量%の、50nm以上の平均粒子直径を有するシリカナノ粒子と、b) 及びc) の合計は0.1～20重量%であり、d) pHを5未満に低下させるのに十分な量のpKa<3.5を有する酸と、e) シリカナノ粒子の量に対して、0～20重量%のテトラアルコキシシランと、を含むコーティング組成物に、層を接触させる工程と、乾燥して層上にシリカナノ粒子コーティングを提供する工程と、を更に含む。

【0015】

任意に、本明細書に記載の物品は、基材の第1の主表面と本明細書に記載の材料の層との間に配設された機能層（例えば、透明な導電層、ガスバリア層、帯電防止層又はプライマー層の少なくとも1つ）を更に備える。任意に、本明細書に記載の物品は、本明細書に記載の材料の層上に配設された機能層（例えば、透明な導電層、ガスバリア層、帯電防止層又はプライマー層の少なくとも1つ）を更に備える。

【0016】

任意に、本明細書に記載の物品は、基材の第2の主表面上に、（本明細書に記載され、2011年2月28日に出願された国際出願第US2011/026454号並びに2011年3月14日に出願された米国特許出願第61/452,403号及び61/452,430号に記載のものを含む）材料の（第2の）層を更に備える。任意に、本明細書に記載の物品は、基材の第2の主表面と材料の（第2の）層との間に配設された機能層（即ち、透明な導電層又はガスバリア層の少なくとも1つ）を更に備える。任意に、本明細書に記載の物品は、材料の（第2の）層上に配設された機能層（即ち、透明な導電層又はガスバリア層の少なくとも1つ）を更に備える。

【0017】

本明細書に記載の物品は、例えば、高性能で低干渉縞の反射防止光学物品を作製するために使用され得る。機能層が本明細書に記載された材料の層上に配設される場合、本明細書に記載の物品は、例えば、更なる所望の光学特性を有してもよい。

【0018】

本発明に記載される物品の実施形態は、ディスプレイ用途（例えば液晶ディスプレイ（LCD）、発光ダイオード（LED）ディスプレイ、又はプラズマディスプレイ）、光抽出、電磁干渉（EMI）遮蔽、眼科用レンズ、フェイスシールドレンズ若しくはフィルム、ウィンドウフィルム、建築用途の反射防止、並びに建築用途若しくは交通標識を含む多くの用途に有用である。本明細書に記載の物品は、ソーラー用途（例えば、ソーラーフィルム）にも有用である。これらは、例えば、太陽熱高温液体／空気加熱パネル又は任意の太陽エネルギー吸収デバイスの前面として、追加のナノスケール表面構造を有するマイクロ又はマクロコラムを有する太陽熱吸収表面に、アモルファスシリカ光電池又はCIGS光電池で製造された可撓性太陽光電池の前面に、及び可撓性光電池の表面上に適用されたフィルムの前面にも有用であり得る。

【0019】

例示の実施形態の列挙

本開示の様々な例示の実施形態が、下記列挙の実施形態により更に説明される。この実施形態は、本開示を過度に限定するように解釈されるべきではない。

10

20

30

40

50

1 A. 高分子マトリックス中に分散したサブマイクロメートル粒子を含む材料であって、厚み及びこの厚みにわたって少なくとも第1及び第2の一体領域を有し、第1の領域が、外側主表面を有し、少なくとも最外のサブマイクロメートル粒子が、部分的にコンフォーマルコーティングされ、第1及び第2の領域が、第1及び第2の平均密度をそれぞれ有し、第1の平均密度が、第2の平均密度より小さい、材料。

2 A. 第1の平均密度と第2の平均密度との間の差が、 $0.1 \text{ g/cm}^3 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$ (いくつかの実施形態においては、 $0.2 \text{ g/cm}^3 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ 又は更には $0.3 \text{ g/cm}^3 \sim 0.6 \text{ g/cm}^3$) の範囲にある、実施形態 1 A に記載の材料。

3 A. 第2の領域が、密閉気孔率を実質的に含まない、実施形態 1 A 及び 2 A のいずれか一つに記載の材料。

4 A. 少なくとも最外のサブマイクロメートル粒子が、高分子マトリックスに共有結合される、実施形態 1 A ～ 3 A のいずれか一つに記載の材料。

5 A. サブマイクロメートル粒子がそれぞれ、外表面を有し、少なくとも 50 (いくつかの実施形態においては、少なくとも 60、70、75、80、90、95、99 又は更には 100) 体積パーセントのサブマイクロメートル粒子が、フッ素を含まないその外表面を有する、実施形態 1 A ～ 4 A のいずれか一つに記載の材料。

6 A. 少なくとも 1 (いくつかの実施形態においては、少なくとも 2、3、4 又は更には 5) のスチールウール引っ掻き試験値を有する、実施形態 1 A ～ 5 A のいずれか一つに記載の材料。

7 A. 少なくとも一部のポリマーマトリックスが、フリーラジカル硬化性プレポリマーを含むプレポリマーから製造される、実施形態 1 A ～ 6 A のいずれか一つに記載の材料。

8 A. 少なくとも一部のプレポリマーが、少なくとも 1 つのモノマー又はオリゴマーの多官能性 (メタ) アクリレートを含む、実施形態 7 A に記載の材料。

9 A. 少なくとも一部のプレポリマーが、少なくとも 1 つのモノマー又はオリゴマーの二官能性 (メタ) アクリレートを含む、実施形態 7 A に記載の材料。

10 A. 少なくとも一部のプレポリマーが、少なくとも 1 つのモノマー又はオリゴマーの単官能性 (メタ) アクリレートを含む、実施形態 7 A に記載の材料。

11 A. 少なくとも一部のプレポリマーが、多官能性、二官能性及び単官能性の (メタ) アクリレートの混合物を含む、実施形態 7 A に記載の材料。

12 A. プレポリマー組成物が、 $1.25 \sim 2.75$ (いくつかの実施形態においては、 $1.5 \sim 2.5$ 又は $1.75 \sim 2.25$) の官能性を有する、実施形態 7 A ～ 11 A のいずれか一つに記載の材料。

13 A. ラジカル硬化性プレポリマーが、ハードコートを含む、実施形態 1 A ～ 12 A のいずれか一つに記載の材料。

14 A. サブマイクロメートル粒子が、表面改質されたサブマイクロメートル粒子を含む、実施形態 1 A ～ 13 A のいずれか一つに記載の材料。

15 A. サブマイクロメートル表面改質粒子が、ポリマーマトリックス内でラジカル硬化される官能基を有する表面改質剤により改質される、実施形態 1 A ～ 14 A のいずれか一つに記載の材料。

16 A. サブマイクロメートル表面改質粒子が、ポリマーマトリックス内でラジカル硬化されなかった官能基を有する表面改質剤により改質される、実施形態 1 A ～ 14 A のいずれか一つに記載の材料。

17 A. サブマイクロメートル表面改質粒子が、(a) ポリマーマトリックス内でラジカル硬化される官能基を有する表面改質剤により改質された表面改質粒子と、(b) ポリマーマトリックス内でラジカル硬化されなかった官能基を有する表面改質剤により改質されたサブマイクロメートル表面改質粒子と、を含む、実施形態 1 A ～ 14 A のいずれか一つに記載の材料。

18 A. サブマイクロメートル表面改質粒子が、少なくとも 2 つの異なる表面改質剤で改質される、実施形態 1 A ～ 14 A のいずれか一つに記載の材料。

19 A. サブマイクロメートル粒子が、第1の表面改質剤で改質された第1の表面改質

10

20

30

40

50

粒子と、表面改質剤で改質された第2の表面改質粒子と、を含む、実施形態1A～14Aのいずれか一つに記載の材料。

20A. サブマイクロメートル粒子が、少なくとも5nm～1000nm（いくつかの実施形態においては、20nm～750nm（いくつかの実施形態においては、50nm～500nm、75nm～300nm又は更には100nm～200nm）の範囲）の粒径を有する、実施形態1A～19Aのいずれか一つに記載の材料。

21A. サブマイクロメートル粒子が、炭素、金属、金属酸化物、金属炭化物、金属窒化物又はダイヤモンドのうちの少なくとも1つを含む、実施形態1A～20Aのいずれか一つに記載の材料。

22A. サブマイクロメートル粒子が、シリカを含む、実施形態1A～21Aのいずれか一つに記載の材料。

23A. サブマイクロメートル粒子が、5nm～10マイクロメートル（いくつかの実施形態においては、25nm～5マイクロメートル、50nm～1マイクロメートル又は更には75nm～500nm）の範囲の粒径を有する、実施形態1A～22Aのいずれか一つに記載の材料。

24A. 3マイクロメートル～100マイクロメートル（いくつかの実施形態においては、3マイクロメートル～50マイクロメートル）の範囲の粒径を有する粒子（ポリマービーズなど）を更に含む、実施形態1A～23Aのいずれか一つに記載の材料。

25A. サブマイクロメートル粒子が、二峰性（いくつかの実施形態においては、三峰性）の分布を有する、実施形態1A～24Aのいずれか一つに記載の材料。

26A. 突出しているサブマイクロメートル粒子間の平均間隔が、40nm～300nm（いくつかの実施形態においては、50nm～275nm、75nm～250nm又は更には100nm～225nm）の範囲にある、実施形態1A～25Aのいずれか一つに記載の材料。

27A. 高分子マトリックス中に分散したサブマイクロメートル粒子が平均粒径を有し、第1の領域がサブマイクロメートル粒子の平均粒径より小さい厚みを有する、実施形態1A～26Aのいずれか一つに記載の材料。

28A. 高分子マトリックス中に分散したサブマイクロメートル粒子が平均粒径を有し、第1の領域がサブマイクロメートル粒子の平均粒径より大きい厚みを有する、実施形態1A～26Aのいずれか一つに記載の材料。

29A. 高分子マトリックス中に分散したサブマイクロメートル粒子が平均粒径を有し、第1の領域がサブマイクロメートル粒子の平均粒径の少なくとも2倍の厚みを有する。実施形態1A～26Aのいずれか一つに記載の材料。

30A. 層である、実施形態1A～29Aのいずれか1つに記載の材料。

31A. 層が厚みを有し、高分子マトリックス中に分散したサブマイクロメートル粒子が平均粒径を有し、層が、サブマイクロメートル粒子の平均粒径の3～5倍の範囲の厚みを有する、実施形態30Aに記載の層。

32A. 少なくとも500nm（いくつかの実施形態においては、少なくとも1マイクロメートル、1.5マイクロメートル、2マイクロメートル、2.5マイクロメートル、3マイクロメートル、4マイクロメートル、5マイクロメートル、7.5マイクロメートル、又は更には少なくとも10マイクロメートル）の厚みを有する、実施形態31Aに記載の層。

33A. 第1の主表面上に、実施形態30A～32Aのいずれか一つに記載の層を有する、第1の主表面及び第2の概ね対向する主表面を有する基材を備える物品。

34A. 基材が、偏光子（例えば、反射性偏光子又は吸収性偏光子）である、実施形態33Aに記載の物品。

35A. マルチ（メタ）アクリレート、エポキシ、フルオロポリマー、ウレタン又はシロキサンの中の少なくとも1つを含む架橋可能なマトリックス中に分散した、SiO₂ナノ粒子又はZrO₂ナノ粒子の中の少なくとも1つを含む、ハードコートを更に備える、実施形態33A又は34Aのいずれか一つに記載の物品。

10

20

30

40

50

36 A. 3.5パーセント未満（いくつかの実施形態においては、3、2.5、2、1.5%未満、又は更には1パーセント未満）の反射率を有する、実施形態33 A～35 Aのいずれか一つに記載の物品。

37 A. 5パーセント未満（いくつかの実施形態においては、4、3、2.5、2パーセント、1.5パーセント未満、又は更には1パーセント未満）のヘイズを有する、実施形態33 A～36 Aのいずれか一つに記載の物品。

38 A. 少なくとも90パーセント（いくつかの実施形態においては、少なくとも94パーセント、95パーセント、96パーセント、97パーセント、又は更には98パーセント）の可視光透過率を有する、実施形態33 A～37 Aのいずれか一つに記載の物品。

39 A. 基材の第1の主表面と層との間に配設された機能層を更に備える、実施形態33 A～38 Aのいずれか一つに記載の物品。

40 A. 層上に配設されたプレマスキフィルムを更に備える、実施形態33 A～39 Aのいずれか一つに記載の物品。

41 A. 層上に配設された機能層を更に備える、実施形態33 A～40 Aのいずれか一つに記載の物品。

42 A. 基材の第2の主表面上に配設された機能層を更に備える、実施形態33 A～38 A又は41 Aのいずれか一つに記載の物品。

43 A. 基材の第2の表面上に配設された光学的に透明な接着剤を更に含み、光学的に透明な接着剤が、少なくとも90%の可視光透過率及び5%未満のヘイズを有する、実施形態33 A～38 Aのいずれか一つに記載の物品。

44 A. 光学的に透明な接着剤に付着されるガラス基材の主表面を更に備える、実施形態43 Aに記載の物品。

45 A. 光学的に透明な接着剤に付着される偏光子基材の主表面を更に備える、実施形態44 Aに記載の物品。

46 A. 光学的に透明な接着剤に付着される触覚センサの主表面を更に備える、実施形態44 Aに記載の物品。

47 A. 光学的に透明な接着剤の第2の主表面上に配設された剥離ライナーを更に備える、実施形態44 Aに記載の物品。

48 A. シリカナノ粒子の粒塊を含む外層を更に備え、シリカナノ粒子が40ナノメートル以下の平均粒子直径を有し、前記粒塊がシリカナノ粒子の三次元多孔性網状組織を含み、更に、シリカナノ粒子が隣接するシリカナノ粒子に結合される、実施形態1 A～47 Aに記載の材料、層又は物品。

1 B. 高分子マトリックス中に分散したサブマイクロメートル粒子を含む材料であって、厚み及び厚みにわたって少なくとも第1及び第2の一体領域を有し、第1及び第2の領域が、第1及び第2の平均密度をそれぞれ有し、第1の平均密度が、第2の平均密度より小さく、少なくとも1（いくつかの実施形態においては、少なくとも2、3、4又は更には5）のスチールウール引っ掻き試験値を有する、材料。

2 B. 第1の領域が、外側主表面を有し、少なくとも最外のサブマイクロメートル粒子が、高分子マトリックスによって部分的にコンフォーマルコーティングされる、実施形態2 Bに記載の材料。

3 B. サブマイクロメートル粒子が、高分子マトリックスに共有結合される、実施形態1 B又は2 Bのいずれか一つに記載の材料。

4 B. 第1の平均密度と第2の平均密度との間の差が、 $0.1 \text{ g/cm}^3 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$ （いくつかの実施形態においては、 $0.2 \text{ g/cm}^3 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ 又は更には $0.4 \text{ g/cm}^3 \sim 0.6 \text{ g/cm}^3$ ）の範囲にある、実施形態1 B～3 Bのいずれか一つに記載の材料。

5 B. 第2の領域が、密閉気孔率を実質的に含まない、実施形態1 B～4 Bのいずれか一つに記載の材料。

6 B. サブマイクロメートル粒子がそれぞれ、外側表面を有し、少なくとも50（いくつかの実施形態においては、少なくとも60、70、75、80、90、95、99又は

10

20

30

40

50

更には100)体積パーセントのサブマイクロメートル粒子が、フッ素を含まないその外側表面を有する、実施形態1B~5Bのいずれか一つに記載の材料。

7B. 少なくとも一部の高分子が、フリーラジカル硬化性プレポリマーを含むプレポリマーから製造される、実施形態1B~6Bのいずれか一つに記載の材料。

8B. 少なくとも一部のプレポリマーが、少なくとも1つのモノマー又はオリゴマーの多官能性(メタ)アクリレートを含む、実施形態7Bに記載の材料。

9B. 少なくとも一部のプレポリマーが、少なくとも1つのモノマー又はオリゴマーの二官能性(メタ)アクリレートを含む、実施形態7Bに記載の材料。

10B. 少なくとも一部のプレポリマーが、少なくとも1つのモノマー又はオリゴマーの単官能性(メタ)アクリレートを含む、実施形態7Bに記載の材料。

11B. 少なくとも一部のプレポリマーが、多官能性、二官能性及び単官能性の(メタ)アクリレートの混合物を含む、実施形態7Bに記載の材料。

12B. プレポリマー組成物が、1.25~2.75(いくつかの実施形態においては、1.5~2.5又は1.75~2.25)の官能性を有する、実施形態7B~11Bのいずれか一つに記載の材料。

13B. ラジカル硬化性プレポリマーが、ハードコートを含む、実施形態1B~12Bのいずれか一つに記載の材料。

14B. サブマイクロメートル粒子が、表面改質されたサブマイクロメートル粒子を含む、実施形態1B~13Bのいずれか一つに記載の材料。

15B. サブマイクロメートル表面改質粒子が、ポリマーマトリックス内でラジカル硬化される官能基を有する表面改質剤により改質される、実施形態1B~14Bのいずれか一つに記載の材料。

16B. サブマイクロメートル表面改質粒子が、ポリマーマトリックス内でラジカル硬化されなかった官能基を有する表面改質剤により改質される、実施形態1B~14Bのいずれか一つに記載の材料。

17B. サブマイクロメートル表面改質粒子が、(a)ポリマーマトリックス内でラジカル硬化される官能基を有する表面改質剤により改質された表面改質粒子と、(b)ポリマーマトリックス内でラジカル硬化されなかった官能基を有する表面改質剤により改質されたサブマイクロメートル表面改質粒子と、を含む、実施形態1B~14Bのいずれか一つに記載の材料。

18B. サブマイクロメートル表面改質粒子が、少なくとも2つの異なる表面改質剤で改質される、実施形態1B~14Bのいずれか一つに記載の材料。

19B. サブマイクロメートル粒子が、第1の表面改質剤で改質された第1の表面改質粒子と、表面改質剤で改質された第2の表面改質粒子と、を含む、実施形態1B~14Bのいずれか一つに記載の材料。

20B. サブマイクロメートル粒子が、少なくとも5nm~1000nm(いくつかの実施形態においては、20nm~750nm(いくつかの実施形態においては、50nm~500nm、75nm~300nm又は更には100nm~200nm)の範囲)の粒径を有する、実施形態1B~19Bのいずれか一つに記載の材料。

21B. サブマイクロメートル粒子が、材料の全体積に基づいて、10体積パーセント~70体積パーセント(いくつかの実施形態においては、30体積パーセント~60体積パーセント、又は更には35体積パーセント~55体積パーセント)の範囲で存在する、実施形態1B~20Bのいずれか一つに記載の材料。

22B. サブマイクロメートル粒子が、炭素、金属、金属酸化物、金属炭化物、金属窒化物又はダイヤモンドのうちの少なくとも1つを含む、実施形態1B~21Bのいずれか一つに記載の材料。

23B. サブマイクロメートル粒子が、シリカを含む、実施形態1B~22Bのいずれか一つに記載の材料。

24B. サブマイクロメートル粒子が、5nm~10マイクロメートル(いくつかの実施形態においては、25nm~5マイクロメートル、50nm~1マイクロメートル又は

10

20

30

40

50

更には75 nm～500 nm)の範囲の粒径を有する、実施形態1 B～2 3 Bのいずれか一つに記載の材料。

2 5 B. 3 マイクロメートル～1 0 0 マイクロメートル(いくつかの実施形態においては、3 マイクロメートル～5 0 マイクロメートル)の範囲の粒径を有する粒子(ポリマービーズなど)を更に含む、実施形態1 B～2 4 Bのいずれか一つに記載の材料。

2 6 B. サブマイクロメートル粒子が、二峰性(いくつかの実施形態においては、三峰性)の分布を有する、実施形態1 B～2 5 Bのいずれか一つに記載の材料。

2 7 B. 突出しているサブマイクロメートル粒子間の平均間隔が、4 0 nm～3 0 0 nm(いくつかの実施形態においては、5 0 nm～2 7 5 nm、7 5 nm～2 5 0 nm又は更には1 0 0 nm～2 2 5 nm)の範囲にある、実施形態1 B～2 6 Bのいずれか一つに記載の材料。

10

2 8 B. 高分子マトリックス中に分散したサブマイクロメートル粒子が平均粒径を有し、第1の領域がサブマイクロメートル粒子の平均粒径より小さい厚みを有する、実施形態1 B～2 7 Bのいずれか一つに記載の材料。

2 9 B. 高分子マトリックス中に分散したサブマイクロメートル粒子が平均粒径を有し、第1の領域がサブマイクロメートル粒子の平均粒径より大きい厚みを有する、実施形態1 B～2 7 Bのいずれか一つに記載の材料。

3 0 B. 高分子マトリックス中に分散したサブマイクロメートル粒子が平均粒径を有し、第1の領域がサブマイクロメートル粒子の平均粒径の少なくとも2 倍の厚みを有する、実施形態1 B～2 7 Bのいずれか一つに記載の材料。

20

3 1 B. 層である、実施形態1 B～3 0 Bのいずれか一つに記載の材料。

3 2 B. 層が厚みを有し、高分子マトリックス中に分散したサブマイクロメートル粒子が平均粒径を有し、層が、サブマイクロメートル粒子の平均粒径の3～5 倍の範囲の厚みを有する、実施形態3 1 Bに記載の層。

3 3 B. 少なくとも5 0 0 nm(いくつかの実施形態においては、少なくとも1 マイクロメートル、1. 5 マイクロメートル、2 マイクロメートル、2. 5 マイクロメートル、3 マイクロメートル、4 マイクロメートル、5 マイクロメートル、7. 5 マイクロメートル、又は更には少なくとも1 0 マイクロメートル)の厚みを有する、実施形態3 2 Bに記載の層。

3 4 B. 第1の主表面上に、実施形態3 1 B～3 3 Bのいずれか一つに記載の層を有する、第1の主表面及び第2の概ね対向する主表面を有する基材を備える物品。

30

3 5 B. 基材が、偏光子(例えば、反射性偏光子又は吸収性偏光子)である、実施形態3 4 Bに記載の物品。

3 6 B. マルチ(メタ)アクリレート、エポキシ、フルオロポリマー、ウレタン又はシロキサンの中の少なくとも1つを含む架橋可能なマトリックス中に分散した、SiO₂ ナノ粒子又はZrO₂ ナノ粒子の中の少なくとも1つを含む、ハードコートを更に備える、実施形態3 4 B又は3 5 Bのいずれか一つに記載の物品。

3 7 B. 3. 5 パーセント未満(いくつかの実施形態においては、3、2. 5、2、1. 5 パーセント未満、又は更には1 パーセント未満)の反射率を有する、実施形態3 4 B～3 6 Bのいずれか一つに記載の物品。

40

3 8 B. 5 パーセント未満(いくつかの実施形態においては、4、3、2. 5、2 パーセント未満、1. 5 パーセント未満、又は更には1 パーセント未満)のヘイズを有する、実施形態3 4 B～3 7 Bのいずれか一つに記載の物品。

3 9 B. 少なくとも9 0 パーセント(いくつかの実施形態においては、少なくとも9 4 パーセント、9 5 パーセント、9 6 パーセント、9 7 パーセント、又は更には9 8 パーセント)の可視光透過率を有する、実施形態3 4 B～3 8 Bのいずれか一つに記載の物品。

4 0 B. 基材の第1の主表面と層との間に配設された機能層を更に備え、機能層が、透明な導電層又はガスバリア層の中の少なくとも1つである、実施形態3 4 B～3 9 Bのいずれか一つに記載の物品。

4 1 B. 層上に配設されたプレマスキフィルムを更に備える、実施形態3 4 B～4 0 B

50

のいずれか一つに記載の物品。

4 2 B. 層上に配設された機能層を更に備え、この機能層が、透明な導電層又はガスバリア層のうちの少なくとも1つである、実施形態 3 4 B～4 1 B のいずれか一つに記載の物品。

4 3 B. 基材の第 2 の主表面上に配設された機能層を更に備え、この機能層が、透明な導電層又はガスバリア層のうちの少なくとも1つである、実施形態 3 3 B～3 9 B 又は 4 2 B のいずれか一つに記載の物品。

4 4 B. 基材の第 2 の表面上に配設される光学的に透明な接着剤を更に含み、光学的に透明な接着剤が、少なくとも 9 0 % の可視光透過率及び 5 % 未満のヘイズを有する、実施形態 3 4 B～3 9 B のいずれか 1 つに記載の物品。

4 5 B. 光学的に透明な接着剤に付着されるガラス基材の主表面を更に備える、実施形態 4 4 B に記載の物品。

4 6 B. 光学的に透明な接着剤に付着される偏光子基材の主表面を更に備える、実施形態 4 5 B に記載の物品。

4 7 B. 光学的に透明な接着剤に付着される触覚センサの主表面を更に備える、実施形態 4 5 B に記載の物品。

4 8 B. 光学的に透明な接着剤の第 2 の主表面上に配設された剥離ライナーを更に備える、実施形態 4 5 B に記載の物品。

4 9 B. シリカナノ粒子の粒塊を含む外層を更に備え、シリカナノ粒子が 4 0 ナノメートル以下の平均粒子直径を有し、前記粒塊がシリカナノ粒子の三次元多孔性網状組織を含み、更に、シリカナノ粒子が隣接するシリカナノ粒子に結合される、実施形態 1 B～4 8 B に記載の材料、層又は物品。

1 C. 粒子が分散されたフリーラジカル硬化性層を提供する工程と、フリーラジカル硬化性層の主表面領域の硬化を阻害するのに十分な量の阻害剤ガス（例えば、酸素及び空気）の存在下でフリーラジカル硬化性層を化学線硬化して、第 1 の硬化度を有するバルク領域及び第 2 の硬化度を有する主表面領域を有する層を提供する工程とを含み、第 1 の硬化度が第 2 の硬化度より大きく、材料が一部の粒子を含む構造化表面を有する、（実施形態 1 A～3 2 A 又は 1～3 3 B のいずれかの任意の材料を含む）構造化表面を有する材料を製造する方法。

2 C. 主表面領域（及び、任意にバルク領域）が、第 2 の硬化度を有するように、層を更に硬化する工程を更に含む、実施形態 1 C に記載の方法。

3 C. 阻害剤ガスが、1 0 0 p p m～1 0 0, 0 0 0 p p mである酸素含有量を有する、実施形態 1 C 又は 2 C のいずれか一つに記載の方法。

4 C. 全ての化学線硬化が、1 つのチャンバ内で行われる、実施形態 1 C～3 C のいずれか一つに記載の方法。

5 C. 一部の化学線硬化が第 1 の阻害剤ガス及び第 1 の化学線レベルを有する第 1 のチャンバ内で行われ、一部の化学線硬化が第 2 の阻害剤ガス及び第 2 の化学線レベルを有する第 2 のチャンバ内で行われ、第 1 の阻害剤ガスが、第 2 の阻害剤ガスより低い酸素含有量を有し、第 1 の化学線レベルが、第 2 の化学線レベルより高い、実施形態 1 C～4 C のいずれか一つに記載の方法。

6 C. 第 1 の阻害剤ガスが、1 0 0 p p m～1 0 0, 0 0 0 p p mの範囲の酸素含有量を有し、第 2 の阻害剤ガスが、1 0 0 p p m～1 0 0, 0 0 0 p p mの範囲の酸素含有量を有する、実施形態 5 C に記載の方法。

7 C. フリーラジカル硬化性層の最終的な硬化が、第 2 のチャンバ内で行われる、実施形態 5 C 又は 6 C のいずれか一つに記載の方法。

8 C. 一部の化学線硬化が第 1 の阻害剤ガス及び第 1 の化学線レベルを有する第 1 のチャンバ内で行われ、一部の化学線硬化が第 2 の阻害剤ガス及び第 2 の化学線レベルを有する第 2 のチャンバ内で行われ、第 1 の阻害剤ガスが、第 2 の阻害剤ガスより高い酸素含有量を有し、第 1 の化学線レベルが、第 2 の化学線レベルより低い、実施形態 1 C～7 C のいずれか一つに記載の方法。

10

20

30

40

50

9 C. 第1の阻害剤ガスが、100 ppm～100,000 ppmの範囲の酸素含有量を有し、第2の阻害剤ガスが、100 ppm～100,000 ppmの範囲の酸素含有量を有する、実施形態8 Cに記載の方法。

10 C. フリーラジカル硬化性層の最終的な硬化が、第2のチャンバ内で行われる、実施形態8 C又は9 Cのいずれか一つに記載の方法。

11 C. フリーラジカル硬化性層が、メタクリレート、アクリレート、スチレン系化合物、不飽和炭化水素又はビニル化合物のうちの少なくとも1つを含む、実施形態1 C～10 Cのいずれか一つに記載の方法。

12 C. フリーラジカル硬化性層が、溶媒（イソプロピルアルコールメチルエチルケトン、1メトキシ2プロパノール、アセトン、エタノール及び水）を含み、硬化前に溶媒を除去するために、フリーラジカル硬化性層を少なくとも部分的に乾燥させる工程を更に含む、実施形態1 C～11 Cのいずれか一つに記載の方法。

13 C. フリーラジカル硬化性層が、少なくとも2つの異なる溶媒の配合物を含む、実施形態1 C～11 Cのいずれか一つに記載の方法。

14 C. フリーラジカル硬化性層が、光開始剤を更に含む、実施形態1 C～13 Cのいずれか一つに記載の方法。

15 C. 化学線硬化前に、粒子が分散されたフリーラジカル硬化性層をニップに通過させる工程、又は粒子が分散されたフリーラジカル硬化性層をエンボス加工する工程の少なくとも1つであって、フリーラジカル硬化性層上に、ナノ構造化表面又はマイクロ構造化表面のうちの少なくとも1つを提供する、工程を更に含む、実施形態1 C～14 Cのいずれか一つに記載の方法。

16 C. 化学線硬化が完了する前に、粒子が分散されたフリーラジカル硬化性層をニップに通過させる工程、又は粒子が分散されたフリーラジカル硬化性層をエンボス加工する工程の少なくとも1つであって、フリーラジカル硬化性層上に、ナノ構造化表面又はマイクロ構造化表面のうちの少なくとも1つを提供する、工程を更に含む、実施形態1 C～15 Cのいずれか一つに記載の方法。

17 C. a) 0.5～99重量%の水と、b) 0.1～20重量%の、40 nm以下の平均粒子直径を有するシリカナノ粒子と、c) 0～20重量%の、50 nm以上の平均粒径を有するシリカナノ粒子と、b) 及びc) の合計は0.1～20重量%であり、d) pHを5未満に低下させるのに十分な量のpKa<3.5を有する酸と、e) シリカナノ粒子の量に対して、0～20重量%のテトラアルコキシシランと、を含むコーティング組成物に、層を接触させる工程と、乾燥して層上にシリカナノ粒子コーティングを提供する工程と、を更に含む、実施形態1 C～16 Cのいずれか一つに記載の方法。

【0020】

以上が本開示の例示の実施形態における様々な態様及び効果の概要である。前述の課題を解決するための手段は、本開示の例示されたそれぞれの実施形態又は全ての実施を記載するものではない。以下の図面及び発明を実施するための形態には、特定の現時点での好ましい実施形態を、本明細書に開示された原則を使用して、より具体的に例示する。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本明細書に記載の例示のナノ構造化材料を製造するための例示のプロセスの概略図である。

【図2】本明細書に記載の例示のナノ構造化材料の走査電子顕微鏡（SEM）のデジタル顕微鏡写真である。

【図3A】本明細書に記載の例示のナノ構造化材料を製造するための例示のプロセスの概略図である。

【図3B】図3Aの重合区域の概略図である。

【図3C】図3Aの2つの非連結重合区域の直列の概略図である。

【図3D】図3Aにおける2つの連結した重合区域の概略図である。

【図4A】比較例1-1の（上面視）での、走査電子顕微鏡のデジタル顕微鏡写真である

10

20

30

40

50

。【図 4 B】比較例 1 - 1 の（断面視）での、走査電子顕微鏡のデジタル顕微鏡写真である。

。【図 5 A】実施例 1 - 6 の（上面視）での、走査電子顕微鏡のデジタル顕微鏡写真である。

。【図 5 B】実施例 1 - 6 の（断面視）での、走査電子顕微鏡のデジタル顕微鏡写真である。

。【図 6 A】比較例 1 2 A - 1 の走査電子顕微鏡（上面視）のデジタル顕微鏡写真である。

【図 6 B】実施例 1 2 A - 3 の走査電子顕微鏡のデジタル顕微鏡写真（上面視）である。

【図 7】実施例 1 5 についての、波長に対する % 反射率のプロットである。

【図 8 A】2 つのスケールのマイクロ構造及びナノ構造化材料（実施例 1 6 A - 3）のステッチ表面プロファイルである。

【図 8 B】2 つのスケールのマイクロ構造及びナノ構造化材料（実施例 1 6 A - 3）の走査電子顕微鏡のデジタル顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

明細書全体を通して、終点による数値範囲の言及は、その範囲内に包含される全ての数を含む（例えば、1 ~ 5 は、1、1.5、2、2.75、3、3.8、4、及び 5 を含む）。特に指示がない限り、明細書及び実施形態に使用されている量又は成分、性質の測定値などを表す全ての数は、全ての例において、用語「約」により修飾されていることを理解されたい。したがって、特に指示がない限り、先行の本明細書及び添付の実施形態の列挙に記載の数値的パラメータは、本開示の教示を利用して当業者により得ることが求められる所望の性質に応じて変化し得る。最低限でも、また、請求項に記載の実施形態の範囲への均等論の適用を制限しようとする試みとしてもなく、各数値的パラメータは、既報の有効数字の数を踏まえて通常の上捨五入法を当てはめることによって、少なくとも解釈されなければならない。

【0023】

以下の用語集の定義された用語について、請求項又は明細書の他の箇所で異なる定義が提供されない限り、これらの定義が出願全体に適用されるものとする。

【0024】

用語

説明及び特許請求の範囲の全体を通して特定の用語が使用されており、大部分は周知であるが、いくらか説明を必要とする場合がある。本明細書で使用される場合、

数値又は形状への言及に関する用語「約」又は「おおよそ」は、数値又は特性若しくは特徴の + / - 5 パーセントを意味するが、明示的に、正確な数値を含むと理解されなければならない。例えば、「約」100 °C の温度は、95 °C ~ 105 °C の温度を意味するが、明示的に、正確に 100 °C の温度も含む。

【0025】

特性又は特徴への言及に関する用語「実質的に」は、その特性又は特徴が、その特性又は特徴の反対のものが示されるより大きい範囲に示されることを意味する。例えば、「実質的に」断熱性であるプロセスは、プロセス外への熱移動量が、プロセス内への熱移動量と、+ / - 5 % を伴って同じであることを意味する。

【0026】

用語「a」、「an」及び「the」は、その内容が明確に指示しない限り、複数の指示対象を含む。したがって、例えば、「化合物（a compound）」を含有する材料への言及は、2 つ又はそれ以上の化合物の混合物を含む。

【0027】

用語「又は」は、その内容が明確に指示しない限り、通常は「及び／又は」を含む意味で用いられる。

【0028】

10

20

30

40

50

本明細書で使用する時、用語「モノマー」は、1つ又はそれ以上のラジカル重合性基を有する比較的分子量の材料（即ち、約500g／モル未満の分子量を有すること）を意味する。

【0029】

用語「オリゴマー」は、約500g／モル～約10,000g／モルの範囲の分子量を有する、比較的中間の分子量の材料を意味する。

【0030】

用語「ポリマー」は、少なくとも約10,000g／モル（いくつかの実施形態においては、10,000g／モル～100,000g／モルの範囲）の分子量を有する比較的高分子量の材料を意味する。

10

【0031】

用語「(コ)ポリマー((co)polymer)」又は「(コ)ポリマー((co)polymers)」は、ホモポリマー及びコポリマー並びに、例えば、共押出しにより又は例えば、エステル交換反応を含む反応により、混和性配合物に形成され得るホモポリマー又はコポリマーを含む。用語「(コ)ポリマー」は、ランダム、ブロック及びスター（例えば、樹状性）の(コ)ポリマーを含む。

【0032】

用語「分子量」は、本明細書全体を通して用いられるとき、明示的に別段の定めをした場合を除いて数平均分子量を意味する。

【0033】

モノマー、オリゴマーに関する用語「(メタ)アクリレート」は、アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸との応生成物として形成される、ビニル官能アルキルエステルを意味する。

20

【0034】

用語「ガラス転移点」又は「 T_g 」は、薄膜形状においてよりむしろバルクにおいて評価される場合、(コ)ポリマーのガラス転移点を意味する。(コ)ポリマーが薄膜形状においてのみ試験され得る例においては、バルク形状の T_g は、通常合理的な精度で推定され得る。バルク形状の T_g 値は、(コ)ポリマーについての部分移動の開始及び、(コ)ポリマーがガラス状からゴム状に変化すると見なすことが出来る時点での変曲点（通常、二次転移）を決定する、示差走査熱量計(DSC)を使用して、温度に対する熱対流の比を評価することにより通常測定される。バルク形状の T_g 値は、動的機械熱分析(DMTA)法を使用しても推測され得る。同方法は、温度及び振動の周波数の関数としての(コ)ポリマーの係数の変化を測定する。

30

【0035】

用語「一次粒径」は、本明細書において、会合していない単一の粒子の大きさとして定義される。サブマイクロメートル分散相の寸法又は大きさは、電子顕微鏡（例えば、透過型電子顕微鏡(TEM)）により測定され得る。

【0036】

用語「サブマイクロメートル粒子」は、本明細書において、約1,000nm未満の直径を有するコロイド（一次粒子又は会合粒子）を意味するのに定義される。

40

【0037】

本明細書で使用する時、用語「会合した粒子」は、凝集及び／又は粒塊される2つ又はそれ以上の一次粒子の群を指す。

【0038】

本明細書で使用する時、用語「凝集した」は、互いに化学的に結合し得る一次粒子間の強い会合を表す。凝集体のより小さい粒子への分解は、達成が困難である。

【0039】

用語「粒塊した」は、本明細書で使用する時、電荷又は極性によって互いに保持され得、より小さい要素へと分解され得る、一次粒子の弱い会合を表す。

【0040】

50

用語「層」は、2つの主表面間に形成された単一の層を意味する。1つの層が、単一のウェブ、例えば、ウェブの厚みを画定する第1及び第2の主表面を有する単一のウェブ内に多数の層と共に形成される単一の層内に内部的に存在する場合がある。層はまた、例えば、ウェブの厚みを画定する第1及び第2の主表面を有する第1のウェブに単一の階層があり、そのウェブが、第2のウェブの厚みを画定する第1及び第2の主表面を有する第2のウェブにより上又は下から重ねられ、この場合、第1及び第2のウェブのそれぞれが少なくとも1つの層を形成するように、複数のウェブを含む複合物品で存在する場合もある。加えて、単一のウェブ内、及びそれぞれが1つの層を形成するそのウェブと1つ又はそれ以上の他のウェブとの間に、複数の層が同時に存在し得る。

【0041】

特定の第1の層に関する用語「隣接する」は、第1及び第2の層がいずれかの隣にある（即ち、隣接する）、及び互いに直接接触するか、又は、互いに連続しているが、直接接触していない（即ち、第1の層と第2の層との間に介在する、1つ又はそれ以上の更なる層が存在する。）位置で、他の第2の層と一緒になるか、又は、同第2の層に付着することを意味する。

【0042】

開示のコーティングされた物品の様々な構成要素の位置に関する方向の用語、例えば、「頂上に」、「上に」、「覆う」、「最上部」「下にある」等の使用は、水平に配設され、上方に面した基材に関する構成要素の相対的な位置を意味する。これは、基材又は物品が製造時又は製造後において何らかの空間的な向きを有さなければならないということを意味するものではない。

【0043】

基材又は本開示の膜の他の構成要素に関する層の位置を説明するための用語「オーバーコーティングされた」を使用することは、基材又は他の構成要素の頂上にあるが、基材又は他の構成要素のいずれかに連続している必要はない、層を意味する。

【0044】

2つの無機バリア層に関する（コ）ポリマー層の位置を説明するための用語「により分離された」を使用することは、無機バリア層間にあるが、無機バリア層のいずれか連続している必要はない、（コ）ポリマー層を意味する。

【0045】

本開示の様々な例示の実施形態が、これから説明される。本開示における例示の実施形態は、本開示の趣旨及び範囲を逸脱することなく、種々の修正及び変更を受け入れ得る。したがって、本開示の実施形態は、以下に記述する例示の実施形態に限定されず、請求項及びそれと同等の任意のものに定められた制限によって支配されるものと理解されたい。

【0046】

本明細書に記載されるナノ構造化物品を製造するための例示のプロセス及び装置が説明される。このプロセスは、制御された阻害剤ガスの環境における、硬化性樹脂及びサブマイクロメートル粒子の混合物の硬化を対象にする。材料は、化学線を用いて重合され得る。ラジカル線硬化性プレポリマー、サブマイクロメートル粒子及び（任意の）溶媒を含む溶液は、表面構造化物品の製造に特に十分適していることができる。溶媒は、複数の溶媒の混合物であり得る。重合時（第1の硬化）に、表面層は、阻害剤ガス（例えば、酸素及び空気）の存在により阻害され、その一方で、コーティングのバルクは硬化される。結果として、突出しているサブマイクロメートル粒子を含む表面構造が生じる。表面領域は、その後に重合され（第2の硬化）、硬化した構造化コーティングを生じさせる。表面層のその後の重合は、同じ硬化チャンバ内で、又は少なくとも1つの追加の硬化チャンバ内で生じ得る。第1の硬化とその後の硬化との間の時間は、例えば、60秒未満（又は更には、45、30、25、20、15、10秒未満又は更には5秒未満）であってもよく、いくつかの実施形態においては、ほとんど瞬間的であってもよい。

【0047】

ここから図面が変わって、図1は、本開示の一態様に基づいて、ナノ構造化物品180

10

20

30

40

50

及び１９０を形成するための、例示のプロセス１００の概略図である。第１の溶液１１０は、任意の溶媒１２０に重合性材料１３０及びサブマイクロメートル粒子１４０を含む。溶媒１２０の主要部分は、第１の溶液１１０から取り除かれて、実質的に重合性材料１３０及びサブマイクロメートル粒子１４０を含有する第２の溶液１５０を形成する。溶液１５０は、阻害剤ガスの存在下で化学線硬化により重合され、ナノ構造化材料１８０を形成する。ナノ構造化材料１８０は、第１及び第２の一体領域を含む。

【００４８】

第１のナノ構造化領域１７８は、重合性材料１３５及びサブマイクロメートル粒子１４０を含む。第２の領域１７５は、実質的に重合化マトリックス材料１７０及びサブマイクロメートル粒子１４０を含む。第１の領域１７８は、外側主表面１３７を有し、少なくとも最外のサブマイクロメートル粒子が、重合性材料１３５によって部分的にコンフォーマルコーティングされる。「部分的にコンフォーマルコーティングされる」によって、例えば図１から、重合性材料１３５が、一部のサブマイクロメートル粒子の外側表面の一部分をコンフォーマルコーティングする一方で、これらのサブマイクロメートル粒子の一部は、それらの外側表面をコンフォーマルコーティングするそれを越える過剰量の重合性材料１３５を有するということが理解され、明らかである。

【００４９】

材料１８０は、化学線によって更に重合され、ナノ構造化材料１９０を形成する。ナノ構造化材料１９０は、第１及び第２の一体領域を含む。第１のナノ構造化領域１９８は、重合材料１６５及びサブマイクロメートル粒子１４０を含む。第２の領域１９５は、重合化マトリックス材料１６０及びサブマイクロメートル粒子１４０を含む。第１の領域１９８は、外側主表面１６７を有し、少なくとも最外のサブマイクロメートル粒子は、高分子材料１６５によって部分的にコンフォーマルコーティングされ、かつ任意に、高分子材料１６５に共有結合される。第１及び第２の領域１９８及び１９５はそれぞれ、第１及び第２の平均密度をそれぞれ有し、第１の平均密度は第２の平均密度より小さい。図１には示されていないが、第１の溶液１１０は、基材（図示せず）の上にコーティングされて、基材上にナノ構造化コーティングを形成することができることを理解されたい。

【００５０】

図２は、基材２１０に適用された、本明細書に記載の例示の材料２９０のデジタルＳＥＭ写真画像である。ナノ構造化材料２９０は、厚みにわたって、第１及び第２の一体領域を含む。第１のナノ構造化領域２９８は、重合材料２６５及びサブマイクロメートル粒子２４０を含む。第２の領域２９５は、重合化マトリックス材料２６０及びサブマイクロメートル粒子２４０を含む。第１の領域２９８は、外側主表面２６７を有し、少なくとも最外のサブマイクロメートル粒子２４０は、高分子材料２６５によって部分的にコンフォーマルコーティングされ、かつ任意に、高分子材料２６５に共有結合される。第１及び第２の領域２９８及び２９５はそれぞれ、第１及び第２の平均密度をそれぞれ有し、第１の平均密度は、第２の平均密度より小さい。

【００５１】

いくつかの実施形態においては、コーティングは、突出しているサブマイクロメートル粒子の最大で１０％（いくつかの実施形態においては、最大で２０％、３０％、４０％、５０％、６０％、７０％、８０％まで、又は更には少なくとも９０％）まで密に詰まった、部分的にコンフォーマルコーティングされたサブマイクロメートル粒子のアレイを形成することができる。

【００５２】

いくつかの実施形態においては、平均的なサブマイクロメートル粒子の中心から中心までの間隔は、直径の１．１倍（いくつか１：２、１．３、１：５又は更には少なくとも２倍）離れている。

【００５３】

いくつかの実施形態においては、本明細書に記載の物品（例えば、いくつかの実施形態は、望ましい反射防止特性を有する）は、５０ｎｍ～２００ｎｍ（いくつかの実施形態に

においては、75 nm～150 nm)の範囲の表面勾配密度の厚みを有する。ポリマーマトリックス内で硬化された突出しているサブマイクロメートル粒子の実質的に密に詰まった(非常に詰まった)アレイは、反射防止を生じさせる、耐久性のある屈折率勾配の表面層をもたらす得る。

【0054】

いくつかの実施形態においては、ナノ構造化コーティングの作製プロセスは、一般的に、(1)表面改質されたサブマイクロメートル粒子、ラジカル硬化性プレポリマー及び(任意の)溶媒を含むコーティング溶液を提供すること、(2)この溶液をコーティング装置に供給すること、(3)このコーティング溶液を、多くのコーティング技法のうちの1つによって基材に適用すること、(4)コーティングから(任意の)溶媒を実質的に取り除くこと、(5)制御された量の阻害剤ガス(例えば、酸素)の存在下において、材料を重合し、構造化表面をもたらすこと、並びに(6)乾燥させた重合化コーティングを、例えば追加の熱、可視光、紫外線(UV)、又は電子ビーム硬化によって任意に後処理することを含む。

【0055】

本明細書に記載された重合性材料(例えば、図1の130)(即ち、連続相に包含される)は、フリーラジカル硬化性プレポリマーを含む。例示のフリーラジカル硬化性プレポリマーには、ラジカル重合によって重合する(硬化する)モノマー、オリゴマー、ポリマー、及び樹脂が挙げられる。好適なフリーラジカル硬化性プレポリマーには、(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、及びポリエーテル(メタ)アクリレート、シリコン(メタ)アクリレート、及びフッ素化メタ(アクリレート)が挙げられる。

【0056】

例示のラジカル硬化性基には、(メタ)アクリレート基、オレフィン性炭素-炭素二重結合、アリルオキシ基、 α -メチルスチレン基、スチレン基、(メタ)アクリルアミド基、ビニルエーテル基、ビニル基、アリル基、及びこれらの組み合わせが挙げられる。典型的に、重合性材料は、フリーラジカル重合性基を含む。一部の実施形態では、重合性材料(例えば図1の130)は、アクリレート及びメタクリレートモノマーを、特に多官能性(メタ)アクリレート、二官能性(メタ)アクリレート、1官能性(メタ)アクリレート、及びこれらの組み合わせを含む。

【0057】

いくつかの例示の実施形態においては、重合性組成物は、少なくとも1つのモノマー又はオリゴマーの多官能性(メタ)アクリレートを含む。典型的には、多官能性(メタ)アクリレートは、トリ(メタ)アクリレート及び/又はテトラ(メタ)アクリレートである。いくつかの実施形態においては、より高い官能性のモノマー及び/又はオリゴマーの(メタ)アクリレートが使用されてもよい。多官能性(メタ)アクリレートの混合物もまた使用されてもよい。

【0058】

例示の多官能性(メタ)アクリレートモノマーには、ポリオールマルチ(メタ)アクリレートが挙げられる。そのような化合物は、典型的には、3～10の炭素原子を含有する、脂肪族のトリオール及び/又はテトラオールから調製される。好適な多官能性(メタ)アクリレートの例は、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジ(トリメチロールプロパン)テトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、相当するメタクリレート、及び前記ポリオールのアルコキシル化(通常はエトキシル化)誘導体の(メタ)アクリレートである。多官能性モノマーの例には、Sartomer Co. (Exton, PA)からの商品名「SR-295」、「SR-444」、「SR-399」、「SR-355」、「SR494」、「SR-368」、「SR-351」、「SR492」、「SR350」、「SR415」、「SR454」、「SR499」、「501」、「SR502」及び「SR9020」、並びにSurface Specialties (Smyrna, GA)からの「PET-A-K

」、「PETIA」、及び「TMPTA-N」が挙げられる。多官能性（メタ）アクリレートモノマーは、構造化表面に耐久性及び硬度を付与することができる。

【0059】

いくつかの例示の実施形態においては、重合性組成物は少なくとも1つのモノマー又はオリゴマーの二官能性（メタ）アクリレートを含む。例示の二官能性（メタ）アクリレートモノマーには、ジオール二官能性（メタ）アクリレートが挙げられる。そのような化合物は、典型的には、2～10の炭素原子を含有する、脂肪族ジオールから調製される。好適な二官能性（メタ）アクリレートの例は、エチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、1, 12-ドデカンジオールジメタクリレート、シクロヘキサンジメタノールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート及びジプロピレングリコールジアクリレートである。

10

【0060】

二官能性ポリエーテルからの二官能性（メタ）アクリレートもまた有用である。例には、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート及びポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレートが挙げられる。

【0061】

いくつかの例示の実施形態においては、重合性組成物は、少なくとも1つのモノマー又はオリゴマーの単官能性（メタ）アクリレートを含む。例示の単官能性（メタ）アクリレート及び他のフリーラジカル硬化性モノマーには、スチレン、 α -メチルスチレン、置換スチレン、ビニルエステル、ビニルエーテル、N-ビニル-2-ピロリドン、（メタ）アクリルアミド、N-置換（メタ）アクリルアミド、オクチル（メタ）アクリレート、イソ-オクチル（メタ）アクリレート、ノニルフェノールエトキシレート（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、2-（2-エトキシエトキシ）エチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、 β -カルボキシエチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニトリル、無水マレイン酸、イタコン酸、イソデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、N-ビニルカプロラクタム、ステアリル（メタ）アクリレート、ヒドロキシ官能ポリカプロラクトンエステル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシメチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシイソプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシイソブチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、及びこれらの組み合わせが挙げられる。単官能性（メタ）アクリレートは、例えば、プレポリマー組成物の粘度及び官能性を調節するのに有用である。

20

30

【0062】

オリゴマー材料はまた、本明細書に記載のサブマイクロメートル粒子を含む材料を製造するのに有用である。オリゴマー材料は、バルクの光学特性及び耐久性を硬化した組成物に付与する。代表的な二官能性オリゴマーには、エトキシ化（30）ビスフェノールAジアクリレート、ポリエチレングリコール（600）ジメタクリレート、エトキシ化（2）ビスフェノールAジメタクリレート、エトキシ化（3）ビスフェノールAジアクリレート、エトキシ化（4）ビスフェノールAジメタクリレート、エトキシ化（6）ビスフェノールAジメタクリレート、ポリエチレングリコール（600）ジアクリレートが挙げられる。

40

【0063】

一般的な有用な二官能性オリゴマー及びオリゴマー配合物には、Sartomer Co. から入手可能な商品名「CN-120」、「CN-104」、「CN-116」、「

50

CN-117」、及びCyttec Surface Specialties (Smyrna, GA) からの「EBECRYL 1608」、「EBECRYL 3201」、「EBECRYL 3700」、「EBECRYL 3701」、「EBECRYL 608」が挙げられる。他の有用なオリゴマー及びオリゴマー配合物には、Sartomer Co. から入手可能な商品名「CN-2304」、「CN-115」、「CN-118」、「CN-119」、「CN-970A60」、「CN-972」、「CN-973A80」及び「CN-975」並びにCyttec Surface Specialtiesからの「EBECRYL 3200」、「EBECRYL 3701」、「EBECRYL 3302」、「EBECRYL 3605」、「EBECRYL 608」が挙げられる。

10

【0064】

高分子マトリックスは、官能性高分子材料、例えば、耐候性高分子材料、疎水性高分子材料、親水性高分子材料、帯電防止高分子材料、耐汚染性高分子材料、電磁遮蔽用導電高分子材料、抗菌性高分子材料、又は耐摩耗性高分子材料から製造され得る。官能性の親水性又は帯電防止高分子マトリックスは、親水性アクリレート、例えば、ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA)、ヒドロキシエチルアクリレート (HEA)、異なるポリエチレングリコール (PEG) 分子量を備えるポリ (エチレングリコール) アクリレート、及び他の親水性アクリレート (例えば、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルアクリレート、及び2-ヒドロキシ-3-アクリルオキシプロピルアクリレート) を含む。

20

【0065】

いくつかの実施形態においては、溶媒 (例えば、図1Aの120を参照) は、例えば、放射線硬化性プレポリマー (例えば、図1Aの130を参照) 又は (含まれる場合) 基材のいずれかの分解温度を越えない温度での乾燥によって、組成物110から取り除くことができる。例示の一実施形態においては、乾燥中の温度は、基材が変形しやすい温度 (例えば、基材の反り温度又はガラス転移温度) より低く維持される。

【0066】

例示の溶媒には、直鎖状、分枝状及び環状の炭化水素、アルコール、ケトン及び、プロピレングリコールメチルエーテル (例えば、1-メトキシ-2-プロパノール) を含むエーテル、イソプロピルアルコール、エタノール、トルエン、酢酸エチル、2-ブタノン、酢酸ブチル、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、アセトン、芳香族炭化水素、イソホロン、ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、エステル (例えば、ラクテート、アセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PMアセテート)、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート (DEアセテート)、エチレングリコールブチルエーテルアセテート (EBアセテート)、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (DPMアセテート)、イソアルキルエステル、イソヘキシルアセテート、イソヘプチルアセテート、イソオクチルアセテート、イソノニルアセテート、イソデシルアセテート、イソドデシルアセテート、イソトリデシルアセテート、及びその他のイソアルキルエステル)、水、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。

30

40

【0067】

第1の溶液 (例えば、図1の110を参照) はまた、連鎖移動剤を含んでもよい。連鎖移動剤は、重合前のモノマー混合物に可溶性であるのが好ましい。好適な連鎖移動剤の例には、トリエチルシラン及びメルカプタンが挙げられる。

【0068】

いくつかの実施形態においては、重合性組成物は、上記プレポリマーの混合物を含む。ラジカル硬化性組成物の望ましい特性は、典型的には、粘度、官能性、表面張力、収縮及び屈折率を含む。硬化性組成物の望ましい特性は、機械特性 (例えば、弾性率、強度及び硬度)、熱特性 (ガラス転移点及び融点) 並びに光学特性 (例えば、透過率、屈折率及びヘイズ) を含む。

50

【0069】

得られた表面構造は、硬化性プレポリマー組成物により影響を受けることが観察される。例えば、異なるモノマーは、同じ条件下で硬化された場合、異なる表面ナノ構造をもたらす。異なる表面構造は、例えば、%反射率、ヘイズ及び透過率をもたらし得る。

【0070】

得られた表面ナノ構造は、フリーラジカル硬化性プレポリマー組成物により促進されることが観察される。例えば、特定のモノー、ジー及びマルチーメタ（アクリレート）の包含は、同じ条件下で処理された場合、好ましいコーティング特性（例えば、%反射率、ヘイズ、透過率、スチールウール引っ掻き抵抗性など）を示す表面ナノ構造をもたらし得る。逆に、異なる割合及び／又は異なるプレポリマーはまた、類似の処理条件下での表面ナノ構造を形成する能力をもたらし得る。

10

【0071】

ラジカル硬化性プレポリマーの成分割合は、変化し得る。この組成物は、例えば、所望のコーティング表面特性、バルク特性並びにコーティング及び硬化の条件により決まる場合がある。

【0072】

いくつかの実施形態においては、ラジカル硬化性プレポリマーは、ハードコート材料である。ハードコート調製物内で硬化した、密に詰まった突出しているサブマイクロメートル粒子の組み合わせは、例えば、耐摩耗性勾配密度（即ち、勾配屈折率）の反射防止コーティングをもたらす。

20

【0073】

理論に拘束されるものではないが、表面構造は、第1の領域（例えば、図1の178を参照）のラジカル硬化における酸素阻害により得られるため、バルク硬化中には、「流体」であることが可能であると考えられる。構造形成中での第1の領域のより低い粘度は、より高い度合いの表面構造をもたらし得る。

【0074】

ラジカル硬化性プレポリマーの官能性は、以下のように定義される。

官能性＝二重結合のモル／分子のモル

【0075】

連続的な架橋の網状組織が形成される際に、プレポリマー組成物のゲル化点が達成される。より高い官能性のプレポリマー組成物は、より低い変換でゲル化点を達成する（及び、粘度がより増加する）。より高い官能性はまた、より低い変換でより高い粘度を生じさせる。高い官能性を備えるアクリレート材料は、低い変換でゲル化し得るため、同じ条件下において、最小の表面構造が得られる。低い官能性を備えるアクリレート材料は、酸素の存在によって、バルク硬化しない可能性がある。いくつかの実施形態においては、1.25～2.75（いくつかの実施形態においては、又は1.5～2.5又は更には1.75～2.25）の官能性が有益である。

30

【0076】

重合速度は、例えば、第1の領域の粘度にも影響を及ぼす場合があるため、表面構造が得られる。メタクリレート官能基は、アクリレート基よりゆっくり重合する。このよりゆっくりの速度は、同じ条件下において、より流体の表面領域をもたらし得るため、より表面構造をもたらし得る。多官能性及び二官能性のメタクリレートは、表面構造及び硬化した架橋密度を独立して調節するのに使用され得る。

40

【0077】

いくつかの実施形態においては、多官能性、二官能性及び単官能性の（メタ）アクリレートは、望ましい表面構造を生じさせ得る。一部の重量比（例えば、4：4：2、3：4：3又は5：2：3）での多官能性、二官能性及び単官能性のアクリレートモノマーの混合物は、低反射をもたらす表面上における、突出しているサブマイクロメートル粒子の構造形成を、効果的に促進する。

【0078】

50

例示の一実施形態においては、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート及びイソボルニル（メタ）アクリレートそれぞれが約4：4：2の重量比を有するプレポリマー組成物は、耐久性の低反射コーティングをもたらす表面上における、突出しているサブマイクロメートル粒子の構造形成を促進することが観察される。

【0079】

例示の一実施形態においては、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート及びイソオクチルアクリレートそれぞれが約4：4：2の重量比を有するプレポリマー組成物は、耐久性の低反射コーティングをもたらす表面における、突出しているサブマイクロメートル粒子の構造形成を促進することが観察される。

10

【0080】

いくつかの例示の実施形態においては、プレポリマーは、メタクリレート及びアクリレートの官能性の両方を含有する。

【0081】

硬化性プレポリマー組成物は、熱硬化、光硬化（化学線による硬化）、又は電子ビーム硬化などの従来技術を使用して重合可能である。例示の一実施形態においては、樹脂は、紫外線（UV）又は可視光にそれを露光することにより光重合される。従来の硬化剤又は触媒が、重合性組成物に使用されてもよく、組成物内の（複数の）官能基に基づいて選択されてもよい。複数の硬化官能基が使用される場合、複数の硬化剤又は触媒が必要となる場合がある。熱硬化、光硬化及び電子ビーム硬化などの1つ又はそれ以上の硬化技法を組み合わせることは、本開示の範囲内である。

20

【0082】

反応開始剤、例えば光開始剤は、第2の溶液に存在するプレポリマーの重合を促進するのに効果的な量で 사용할 ことができる（例えば図1の150を参照）。光開始剤の量は、例えば、開始剤のタイプ、開始剤の分子量、得られるナノ構造化材料（例えば、図1の180及び190を参照）の対象用途、並びに、プロセスの温度及び使用される化学線の波長を含む重合プロセスによって変化させ得る。有用な光開始剤には、例えば、Ciba Specialty Chemicalsから、それぞれ「IRGACUR 184」及び「IRGACUR 819」を含む、商品名「IRGACURE」及び「DAROCURE」で入手可能なものが挙げられる。

30

【0083】

いくつかの実施形態においては、例えば、プロセスの種々の区域における重合を制御するために、開始剤と開始剤タイプ（initiator types）の混合物が使用され得る。一実施形態においては、任意の後処理重合は、熱的に生成されたフリーラジカル開始剤を必要とする熱開始重合であってもよい。他の実施形態においては、任意の後処理重合は、光開始剤を必要とする化学線開始重合であってもよい。後処理光開始剤は、溶液中のポリマーマトリックスを重合するのに使用される光開始剤と同じか又は異なってもよい。

【0084】

光開始剤の濃度は、コーティングの表面構造における影響を有することが観察される。光開始剤は、重合速度に影響を及ぼすことが観察される。ゲル化点及び、この第1の領域の粘度の対応する増加に必要とされる時間は影響を受ける。いくつかの実施形態においては、光開始剤の濃度は、合計固形分の0.25～10重量%（いくつかの実施形態においては、0.5～5重量%、又は更には1～4重量%）の範囲にある。

40

【0085】

表面ナノ構造は、フリーラジカル硬化性プレポリマー組成物に添加される光開始剤の量により促進されることが観察される。例えば、異なる量の光開始剤の包含は、同じ条件下で処理された場合、好ましいコーティング特性（例えば、%反射率、ヘイズ、透過率、スチールウール引っ掻き抵抗性など）を示す表面ナノ構造をもたらし得る。

【0086】

50

表面ナノ構造を形成する方法は、フリーラジカル硬化性プレポリマー組成物に添加される光開始剤の量により促進されることが観察される。例えば、異なる量の光開始剤の包含は、好ましい処理条件（例えば、ウェブ速度、阻害剤ガスの濃度、化学線など）を示す表面ナノ構造をもたらし得る。

【0087】

表面平滑剤が、材料（溶液）（例えば、図1の110又は130を参照）に添加されてもよい。平滑剤は、マトリックス樹脂の平滑化に使用されるのが好ましい。例には、シリコン系平滑剤、アクリル系平滑剤、及びフッ素含有平滑剤が挙げられる。例示の一実施形態では、シリコン系平滑剤は、ポリオキシアルキレン基が付加されるポリジメチルシロキサン骨格を含む。

10

【0088】

得られる表面ナノ構造は、フリーラジカル硬化性プレポリマー組成物への添加剤により促進されることが観察される。例えば、特定の低表面エネルギー材料の包含は、好ましいコーティング特性（例えば、%反射率、ヘイズ、透過率、スチールウール引っ掻き抵抗性など）を示す表面ナノ構造をもたらし得る。

【0089】

いくつかの実施形態においては、低表面エネルギー添加剤（例えば、Evonik Goldschmidt Corporation (Hopewell, VA) から商品名「TEGORAD 2250」で入手可能なもの及び、米国特許出願公開第2010/0310875号 (Hao et. al.) においてコポリマーBとして調製されるパーフルオロポリエーテル含有コポリマー (HFPO)）が、例えば、0.01重量%～5重量%（いくつかの実施形態においては、0.05重量%～1重量%又は更には、0.01重量%～1重量%）の範囲で添加されてもよい。

20

【0090】

樹脂マトリックスは、無欠陥コーティングをもたらすのが望ましい。いくつかの実施形態においては、コーティング処理中に現れ得る欠陥は、光学品質、ヘイズ、粗さ、シワ、陥凹形成、ディウェッティングなどを含み得る。これらの欠陥は、表面平滑剤の使用により最少化され得る。例示の平滑剤には、Evonik Goldschmidt Corporationから商品名「TEGORAD」で入手可能なものが挙げられる。例えば、表面張力を低下させ、ぬれを改善し、より平滑なコーティングを可能にし、コーティングの欠陥をより少なくするために、界面活性剤、例えば、フルオロ系界面活性剤が、重合性組成物に含まれ得る。

30

【0091】

本明細書に記載の重合性組成物はまた、当業者により理解され、このような重合性組成物に有用であり得る、1つ又はそれ以上の他の有用な成分を含有し得る。例えば、重合性組成物は、1つ又はそれ以上の界面活性剤、顔料、充填材、重合阻害剤、酸化防止剤、帯電防止剤及び他の有望な成分を含み得る。このような成分は、有効であることが公知の量で含まれ得る。

【0092】

他の有用な成分には、硬化促進剤、触媒、粘着剤、可塑剤、染料、難燃剤、結合剤、熱可塑性又は熱硬化性ポリマーを含む耐衝撃性改良剤、流れ調整剤、発泡剤、ガラス及び高分子ミクロスフェア及び微粒子が挙げられる。

40

【0093】

マトリックス中に分散したサブマイクロメートル粒子は、1マイクロメートル未満の最大寸法を有する。サブマイクロメートル粒子には、ナノ粒子（例えば、ナノスフェア及びナノチューブ）が挙げられる。サブマイクロメートル粒子は、会合されるか、非会合されるか、又はこれらの両方であり得る。サブマイクロメートル粒子は、球状、又は様々な他の形状を有してもよい。例えば、サブマイクロメートル粒子は、伸長されることができ、アスペクト比の範囲を有し得る。いくつかの実施形態においては、サブマイクロメートル粒子は、無機のサブマイクロメートル粒子、有機（例えば、高分子）のサブマイクロメー

50

トル粒子、有機及び無機のサブマイクロメートル粒子の組み合わせであり得る。例示の一実施形態においては、サブマイクロメートル粒子は、多孔性粒子、中空粒子、中空でない粒子又はこれらの組み合わせであり得る。

【0094】

いくつかの実施形態においては、サブマイクロメートル粒子は、5 nm～1000 nm（いくつかの実施形態においては、20 nm～750 nm、50 nm～500 nm、75 nm～300 nm、又は更には100 nm～200 nm）の範囲にある。サブマイクロメートル粒子は、約10 nm～約1000 nmの範囲の平均直径を有する。（ナノメートルサイズを含む）サブマイクロメートル粒子は、例えば、炭素、金属、金属の酸化物（例えば、 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、ケイ酸マグネシウム、インジウムスズ酸化物、アンチモンズズ酸化物）、炭化物（例えば、 SiC 及び WC ）、窒化物、ホウ化物、ハロゲン化物、フッ化炭素固形物（例えば、ポリ（テトラフルオロエチレン）、炭酸塩（例えば、炭酸カルシウム）並びにこれらの混合物を含み得る。いくつかの実施形態においては、サブマイクロメートル粒子は、 SiO_2 粒子、 ZrO_2 粒子、 TiO_2 粒子、 ZnO 粒子、 Al_2O_3 粒子、炭酸カルシウム粒子、ケイ酸マグネシウム粒子、インジウムスズ酸化物粒子、アンチモンズズ酸化物粒子、ポリ（テトラフルオロエチレン）粒子、又は炭素粒子のうちの少なくとも1つを含む。金属酸化物粒子は、完全に凝結し得る。金属酸化物粒子は、結晶質であり得る。

【0095】

いくつかの実施形態においては、サブマイクロメートル粒子は、多峰性分布を有する。いくつかの実施形態においては、サブマイクロメートル粒子は、二峰性分布を有する。

【0096】

例示のシリカは、例えば、Nalco Chemical Co.（Naperville, IL）から、製品2326、2727、2329、2329K、及び2329 PLUS等の商品名「NALCO COLLOIDAL SILICA」で市販されている。例示のヒュームドシリカには、例えば、Evonik Degussa Co.（Parsippany, NJ）から商品名「AEROSILシリーズOX-50」、並びに製品番号-130、-150、及び-200で市販されているもの、並びにCabot Corp.（Tuscola, IL）から商品名「CAB-O-SPERSE 2095」、「CAB-O-SPERSE A105」、及び「CAB-O-SIL M5」で市販されているものが挙げられる。他の例示のコロイド状シリカは、例えば、Nissan Chemicalsから、名称「MP1040」、「MP2040」、「MP3040」及び「MP4540」で市販されている。

【0097】

いくつかの実施形態においては、サブマイクロメートル粒子は、表面改質される。好ましくは、表面処理は、サブマイクロメートル粒子が重合性樹脂中に十分に分散され、実質的に均質な組成物をもたらすように、サブマイクロメートル粒子を安定化させる。いくつかの実施形態においては、サブマイクロメートル粒子は、安定化されたサブマイクロメートル粒子が、硬化中に、重合性樹脂と共重合され得るか、又は、同樹脂と反応し得るよう、表面処理剤によって、その表面の少なくとも一部にわたって改質され得る。

【0098】

いくつかの実施形態においては、サブマイクロメートル粒子は、表面処理剤で処理される。一般に、表面処理剤は、（共有的に、イオンの、又は強力な物理吸着を介して）粒子表面に結合する第1の末端部と、粒子に樹脂との相溶性を与え、及び／又は、硬化中に樹脂と反応する、第2の末端部とを有する。表面処理剤の例には、アルコール、アミン、カルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、シラン、及びチタネートが挙げられる。好ましいタイプの処理剤は、金属酸化物表面の化学的性質によりある程度は決定される。シランは、シリカ及び他のシリカ系粒子に好ましい。ジルコニアのような金属酸化物に対しては、シラン及びカルボン酸が好ましい。

【0099】

表面改質は、モノマーとの混合に続いて又は混合後のいずれかで行うことができる。シランの場合、樹脂内への包含前に、シランとサブマイクロメートル粒子又はサブマイクロメートル粒子の表面とを反応させるのが好ましい。表面改質剤の必要量は、粒子サイズ、粒子タイプ、改質剤の分子量、及び改質剤のタイプのようないくつかの要素により決まる。

【0100】

ラジカル共重合性基を有さない表面処理剤の例示の実施形態には、イソオクチルトリメトキシシラン、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)メトキシエトキシエチルカルバメート、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)メトキシエトキシエチルカルバメート、フェニルトリメトキシシラン、n-オクチルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、オレイン酸、ステアリン酸、ドデカン酸、2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)酢酸(ME E A A)、2-(2-メトキシエトキシ)酢酸、メトキシフェニル酢酸などの化合物及びこれらの混合物が挙げられる。一例示のシラン表面改質剤は、例えば、Momentive Performance Materials(Wilton, CT)から、商品名「SILQUEST A1230」で市販される。

【0101】

硬化性樹脂とラジカル共重合する表面処理剤の例示の実施形態には、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルプロピルトリメトキシシラン、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリエトキシシラン、3-(メタクリロイルオキシ)-プロピルメチルジメトキシシラン、3-(アクリロイルオキシプロピル)メチルジメトキシシラン、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルジメチルエトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ビニルトリートブトキシシラン、ビニルトリス-イソブトキシシラン、ビニルトリイソプロフェノキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、スチリルエチルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、アクリル酸、メタクリル酸、β-カルボキシエチルアクリレートの化合物及びこれらの混合物が挙げられる。

【0102】

表面改質剤をサブマイクロメートル粒子に、(例えば、粉末又はコロイド状分散液の形式で)添加すること、及び表面改質剤をサブマイクロメートル粒子と反応させることを含む各種の方法が、サブマイクロメートル粒子の表面を改質するのに利用可能である。他の有用な表面改質方法は、例えば、米国特許第2,801,185号(Iler)及び同第4,522,958号(Daset al.)に記載されている。

【0103】

コロイド状分散液中のサブマイクロメートル粒子の表面改質は、各種の方法で実現され得る。典型的には、その方法は、無機分散液と表面改質剤との混合による。任意に、共溶媒(例えば、1-メトキシ-2-プロパノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、N,N-ジメチルアセトアミド、及び1-メチル-2-ピロリジノン)が、この時点で添加され得る。共溶媒は、表面改質剤の溶解性並びに、表面改質されたサブマイクロメートル粒子の分散を向上し得る。無機分散液及び表面改質剤を含む混合物は、その後、室温又は高温で混合して又は混合せずに反応させる。例示の一方法においては、混合物は、約85~100℃で約16時間反応させることができ、表面改質された分散液となる。他の例示の方法においては、金属酸化物が表面改質される場合、金属酸化物の表面処理は、粒子表面への酸性分子の吸着を伴い得る。重金属酸化物の表面改質は、好ましくは、室温で行われる。

【0104】

シランによるZrO₂の表面改質は、酸性条件下又は塩基性条件下で達成され得る。一

例では、シランは、酸性条件下で好適な時間、加熱される。そのとき、分散液は、アンモニア水（又は他の塩基）と組み合わせられる。この方法は、 ZrO_2 表面からの酸対イオンの除去、及びシランとの反応を可能にする。他の例示の方法においては、サブマイクロメートル粒子は、分散液から沈殿され、液相から分離される。

【0105】

ついで、表面改質されたサブマイクロメートル粒子は、様々な方法において、ラジカル硬化性プレポリマー内に包含され得る。いくつかの実施形態においては、溶媒交換手法が、樹脂が表面改質分散物に添加され、続けて、水及び（使用した場合）共溶媒を蒸発により除去して、ラジカル硬化性プレポリマー中に分散した表面改質されたサブマイクロメートル粒子を残留させることにより使用される。蒸発工程は、例えば、蒸留、回転蒸発、又はオープン乾燥により達成可能である。

10

【0106】

いくつかの実施形態においては、表面改質されたサブマイクロメートル粒子は、水不混和性溶媒内に抽出され、続けて、所望の場合、溶媒交換され得る。

【0107】

ラジカル硬化性プレポリマー中に表面改質されたサブマイクロメートル粒子を包含するための他の例示の方法は、表面改質されたサブマイクロメートル粒子を粉末に乾燥させ、続けて、ラジカル硬化性プレポリマー材料を添加して、その中にサブマイクロメートル粒子を分散させることを含む。この方法における乾燥工程は、この系に好適な従来の手段（例えば、オープン乾燥、間隙乾燥、スプレー乾燥及び回転蒸発）により達成され得る。

20

【0108】

いくつかの実施形態においては、コーティング溶液は、ラジカル硬化性プレポリマーと表面改質されたサブマイクロメートル粒子とを、溶媒又は溶媒混合物と組み合わせることにより產生される。コーティング溶液は、ラジカル硬化性組成物のコーティングを容易にする。

【0109】

コーティング溶液は、例えば、所望のコーティング溶媒を、上記調製されたラジカル硬化性プレポリマー及びサブマイクロメートル粒子の組成物に添加することにより取得され得る。

【0110】

例示の一実施形態においては、コーティング溶液は、表面改質されたサブマイクロメートル粒子をコーティング溶媒に溶媒交換し、続けて、ラジカル硬化性プレポリマーを添加することにより調製され得る。

30

【0111】

他の例示の実施形態においては、コーティング溶液は、表面修飾サブマイクロメートル粒子を、粉末に乾燥させることにより調製され得る。ついで、この粉末は、所望のコーティング溶媒に分散される。この方法における乾燥工程は、この系に好適な従来の手段（例えば、オープン乾燥、間隙乾燥、スプレー乾燥及び回転蒸発）により達成され得る。この分散は、例えば、混合超音波処理、粉碎、微小流動化により促進され得る。

【0112】

表面改質剤は、得られる表面構造に影響を及ぼすことが観察される。更に、サブマイクロメートル粒子の表面改質剤は、コーティングのバルク特性及び表面構造に影響を及ぼすことが観察される。表面改質剤は、サブマイクロメートル粒子とラジカル硬化性プレポリマー及び溶媒系との相溶性を調節するのに使用され得る。これは、例えば、放射性硬化性組成物の透明度及び粘度に影響を及ぼすことが観察される。加えて、高分子コーティング内で硬化する改質サブマイクロメートル粒子の能力は、硬化中の第1の領域のレオロジーに影響を及ぼすことが観察される。粘度及びゲル化点は、得られる表面構造に影響を及ぼす。

40

【0113】

いくつかの実施形態においては、表面改質剤の組み合わせが、有用である場合がある。

50

いくつかの実施形態においては、表面改質剤の組み合わせが、有用である場合があり、例えば、少なくとも1つの薬剤が、ラジカル硬化性プレポリマーと共重合性の官能基を有する。ラジカル重合性及び非ラジカル重合性の有用な割合は、100:0~0:100を含む。ラジカル重合性及び非ラジカル重合性の表面改質剤の例示の組み合わせは、例えば、Momentive Performance Materialsから、商品名「SILQUEST A1230」で入手可能な、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリメトキシシラン(MPS)及びシラン表面改質剤である。例示の表面修飾剤の組み合わせは、100:0、75:25、50:50及び25:75のモル比で、MPS:A1230を含む。

【0114】

例示の一実施形態においては、サブマイクロメートル粒子は、ラジカル重合性官能基を有する表面処理剤により表面改質される。

【0115】

他の例示の実施形態においては、サブマイクロメートル粒子は、ラジカル重合性官能基を有さない表面処理剤により改質される。

【0116】

例示の一実施形態においては、サブマイクロメートル粒子は、ラジカル重合性官能基を有する表面処理剤及びラジカル重合性官能基を有さない表面処理剤の組み合わせにより表面改質される(いくつかの実施形態においては、これらのラジカル重合性及びラジカル非重合性のモル比は、100:0~0:100の範囲にあり得る。))。

【0117】

例示の一実施形態においては、サブマイクロメートル粒子は、少なくとも2つの表面処理剤の組み合わせにより表面改質される。

【0118】

例示の一実施形態においては、異なる表面改質剤による表面改質されたサブマイクロメートル粒子の少なくとも2つの異なる群(例えば、組成、サイズなど)の混合物が使用され得る。

【0119】

他の実施形態においては、サブマイクロメートル粒子は、ポリマーマトリックス内で硬化する官能基を有する表面処理剤、及び高分子マトリックス内で硬化しない官能基を有するその混合物を有する。

【0120】

ラジカル硬化性プレポリマーに対するサブマイクロメートル粒子の重量比は、表面構造に影響を及ぼすことが観察される。表面構造は、臨界バインダー濃度以下の比で形成され得る。すなわち、バインダーが少ない組成物は、表面構造を得るのに必要とされない。これは、配合のより高い寛容度を可能にし、高分子バインダーが制限された系を上回るより高い耐久性も与える。これは、コーティング厚みの範囲に容易なアクセスを可能にするのも観察される。

【0121】

得られた表面ナノ構造は、組成物中のラジカル硬化性プレポリマーに対するサブマイクロメートル粒子の重量比に影響を受けることが観察される。例えば、重量比(例えば、10:90、30:70、50:50、70:30など)を調節することにより、同じ条件で処理された場合、好ましいコーティング特性(例えば、%反射率、ヘイズ、透過率、スチールウール引っ掻き抵抗性、表面粗さなど)を示す表面ナノ構造がもたらされ得る。

【0122】

ラジカル硬化性プレポリマーに対する表面改質サブマイクロメートルシリカ粒子の重量比は、粒子荷重の測定である。典型的には、表面改質されたサブマイクロメートル粒子は、約10:90~80:20(いくつかの実施形態においては、例えば、20:80~70:30)の範囲の量で、マトリックスに存在する。

【0123】

いくつかの実施形態においては、ラジカル硬化性プレポリマーに対する表面改質サブマイクロメートルシリカ粒子の重量比は、約 10 : 90 ~ 80 : 20 (いくつかの実施形態においては、例えば、20 : 80 ~ 70 : 30 又は 45 : 65 ~ 65 : 35) の範囲にある。

【0124】

いくつかの実施形態においては、ラジカル硬化性プレポリマーに対する表面改質サブマイクロメートルシリカ粒子の重量比は、約 50 : 50 ~ 75 : 25 (いくつかの実施形態においては、例えば、60 : 40 ~ 75 : 25 又は 65 : 35 ~ 75 : 25) の範囲にある。

【0125】

10

(硬化性組成物の総体積に対する) ラジカル硬化性プレポリマー中の表面改質されたサブマイクロメートル粒子の体積分率は、典型的には、0.5 ~ 0.7 (いくつかの実施形態においては、例えば、0.1 ~ 0.6 又は 0.2 ~ 0.55) の範囲にある。

【0126】

いくつかの実施形態においては、(硬化性組成物の総体積に対する) ラジカル硬化性プレポリマー中の表面改質されたサブマイクロメートル粒子の体積分率は、約 0.05 ~ 0.7 (いくつかの実施形態においては、例えば、0.1 ~ 0.60 又は 0.25 ~ 0.50) の範囲にある。

【0127】

20

いくつかの実施形態においては、(硬化性組成物の総体積に対する) ラジカル硬化性プレポリマー中の表面改質されたサブマイクロメートル粒子の体積分率は、約 0.34 ~ 0.51 (いくつかの実施形態においては、例えば、0.45 ~ 0.51 又は 0.47 ~ 0.55) の範囲にある。

【0128】

第2の領域から突出している部分的にコンフォーマルコーティングされたサブマイクロメートル粒子の割合は、走査電子顕微鏡又は透過型電子顕微鏡を用いて、本明細書に記載の物品の断面の検視によって判定され得る。第2の領域から突出している部分的にコンフォーマルコーティングされたサブマイクロメートル粒子の割合は、各サブマイクロメートル粒子が第1の領域と第2の領域との「界面」から突出している、特定の割合である。

【0129】

30

例示の基材には、高分子基材、ガラス基材又は窓、及び機能デバイス (例えば有機発光ダイオード (OLED)、ディスプレイ、及び光起電性デバイス) が挙げられる。典型的には、基材は、約 12.7 マイクロメートル (0.0005 インチ) ~ 約 762 マイクロメートル (0.03 インチ) の範囲の厚みを有するが、他の厚さもまた有用であり得る。

【0130】

40

基材用の例示の高分子材料には、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリスチレン、アクリロニトリルブタジエンスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリアクリレート、熱可塑性ポリウレタン、ポリビニルアセテート、ポリアミド、ポリイミド、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリエチレン、ポリ (メチルメタクリレート)、ポリエチレンナフタレート、スチレンアクリロニトリル、シリコーンポリオキサミドポリマー、フルオロポリマー、三酢酸セルロース、環状オレフィンコポリマー、及び熱可塑性エラストマーが挙げられる。半結晶性ポリマー (ポリエチレンテレフタレート (PET) など) は、良好な機械的強度及び寸法安定性を必要とする用途に特に望ましい場合がある。他の光学フィルム用途には、低複屈折高分子基材、例えば、三酢酸セルロース、ポリ (メチルメタクリレート)、ポリカーボネート、及び環状オレフィンコポリマーは、配向によって誘発される偏光、又は、他の光学構成要素 (偏光子、電磁干渉、又は光学ディスプレイデバイスにおける静電容量式タッチ機能層など) との二色性干渉を最小限に抑える若しくは回避するのに特に望ましい場合がある。

【0131】

50

高分子基材は、例えば、溶融押出注型成形、溶融押出成形カレンダー工法、二軸延伸を

伴う溶融押出成形、吹込みフィルム加工、及び任意に二軸延伸を伴う溶媒注型成形によって形成され得る。いくつかの実施形態においては、基材は、低ヘイズ（１％未満など）及び低複屈折（光遅延値が５０ナノメートル未満など）を備える非常に透明（例えば、可視スペクトルにおいて少なくとも９０％の透過率）である。いくつかの実施形態においては、基材は、ミクロ構造化表面又は充填剤を有し、曇った外観又は拡散性の外観をもたらす。

【０１３２】

任意に、基材は偏光子（反射性偏光子又は吸収性偏光子など）である。各種の偏光子フィルムは、例えば、全複屈折光学層、部分複屈折光学層又は全等方光学層の何らかの組み合わせから構成される多層光学フィルムを含む基材として使用されてもよい。多層光学フィルムは、１０個以内の層、数百、又は更には数千の層を有することができる。例示の多層偏光フィルムには、ディスプレイパネルにおいて輝度を向上させる及び／又はグレアを低減させるために、液晶ディスプレイ装置などの、広範な用途において使用されるものが挙げられる。偏光子フィルムは、サングラスに用いることで光強度及びグレアを低減するタイプであってもよい。

【０１３３】

偏光子フィルムは、偏光子フィルム、反射性偏光子フィルム、吸収性偏光子フィルム、拡散体フィルム、輝度向上フィルム、回転フィルム、ミラーフィルム又はこれらの組み合わせを含み得る。例示の反射性偏光子フィルムには、米国特許第５，８２５，５４３号（Ouder Kirk et al.）、同第５，８６７，３１６号（Carlson et al.）、同第５，８８２，７７４号（Jonza et al.）、同第６，３５２，７６１ Ｂ１号（Hebrink et al.）、同第６，３６８，６９９ Ｂ１号（Gilbert et al.）及び同第６，９２７，９００ Ｂ２号（Liu et al.）、米国特許出願公開第２００６／００８４７８０ Ａ１号（Hebrink et al.）及び同第２００１／００１３６６８ Ａ１号（Neavin et al.）並びに、国際公開第９５／１７３０３号パンフレット（Ouder Kirk et al.）、国際公開第９５／１７６９１号パンフレット（Ouder Kirk et al.）、国際公開第９５／１７６９２号パンフレット（Ouder Kirk et al.）、国際公開第９５／１７６９９号パンフレット（Ouder Kirk et al.）、国際公開第９６／１９３４７号パンフレット（Jonza et al.）、国際公開第９７／０１４４０号パンフレット（Gilbert et al.）、国際公開第９９／３６２４８号パンフレット（Neavin et al.）及び国際公開第９９／３６２６２号パンフレット（Hebrink et al.）に報告されたものが挙げられる。

【０１３４】

例示の反射偏光子フィルムには、３Ｍ Company（St. Paul, MN）から、商品名「VIKUITI DUAL BRIGHTNESS ENHANCED FILM（DBEF）」、「VIKUITI BRIGHTNESS ENHANCED FILM（BEF）」、「VIKUITI DIFFUSE REFLECTIVE POLARIZER FILM（DRPF）」、「VIKUITI ENHANCED SP ECULAR REFLECTOR（ESR）」、及び「ADVANCED POLAR IZER FILM（APF）」で市販されているものも挙げられる。例示の吸光偏光子フィルムは、例えば、Sanriz Corp.（Tokyo, Japan）から商品名「LLC2-5518SF」で市販されている。

【０１３５】

光学フィルムは、少なくとも１つの非光学層（即ち、光学フィルムの光学特性の決定に顕著に関与しない（複数の）層）を有してよい。この非光学層を用いて、例えば、機械特性、化学特性、又は光学特性、引裂き又は穿刺抵抗性、耐候性若しくは耐溶剤性を付与、又は向上させてよい。

【０１３６】

10

20

30

40

50

例示のガラス基材には、例えば、融解金属床上に溶融ガラスをフローティングさせることによって製造されるような板ガラス（ソーダ石灰ガラスなど）が挙げられる。いくつかの実施形態（建築用途及び自動車用途など）においては、ガラス表面のエネルギー効率を増大させるために、ガラスの表面上に低放射率（低放射）コーティングを含むのが望ましい場合がある。ガラスの電子－光学特性、触媒特性又は導電特性を向上させるために、いくつかの実施形態においては、他のコーティングも望ましい場合がある。

【0137】

高分子マトリックス中に分散した表面改質されたサブマイクロメートル粒子を含む、本明細書に記載の物品を有する本明細書に記載の材料は、少なくとも1つの望ましい特性、例えば、反射防止特性、光吸収特性、防曇特性、改善された接着性及び耐久性を示し得る。

10

【0138】

例えば、いくつかの実施形態においては、サブマイクロメートル構造化表面の表面反射率は、非処理表面の表面反射率の約50%以下である。表面特性の比較に関して本明細書で使用する時、用語「未処理表面」は、（サブマイクロメートル構造化表面と比較して）同じマトリックス材料及び同じサブマイクロメートル分散相を含むが、サブマイクロメートル構造化表面を含まない物品の表面を意味する。

【0139】

いくつかの実施形態は、例えば、高分子マトリックス中に分散したサブマイクロメートル粒子を含む材料の表面に付着したインク、封止材、接着剤、若しくは金属を含む層又はコーティングを更に含む。層又はコーティングは、未処理表面よりもその表面への強化された接着力を有し得る。インク又は封止材のコーティングは、例えば、溶媒、静電塗装、及び粉末印刷プロセスによって基材上に適用され、紫外線照射若しくは熱処理によって硬化され得る。例えば、溶媒及びホットメルトコーティングプロセスにより、感圧接着剤又は構造用接着剤が基材上に適用され得る。プラスチックの金属化に関して、表面は一般的に、酸化によって前処理され、無電解銅若しくは無電解ニッケルをコーティングした後、銀、アルミニウム、金若しくはプラチナで更にめっきする。真空金属蒸着に関して、このプロセスは一般的に、真空チャンバ内でコーティング金属をその沸点まで加熱し（抵抗加熱、電子ビーム加熱、又はプラズマ加熱など）、ついで、基材の表面上に金属の凝縮物を堆積させることを伴う。

20

30

【0140】

本明細書に記載の物品について、高分子マトリックス中に分散したサブマイクロメートル粒子を含む材料の第1の層及び任意の第2の層は、独立して、少なくとも500nm（いくつかの実施形態においては、少なくとも1マイクロメートル、1.5マイクロメートル、2マイクロメートル、2.5マイクロメートル、3マイクロメートル、4マイクロメートル、5マイクロメートル、7.5マイクロメートル、又は更には少なくとも10マイクロメートル）の厚みを有する。

【0141】

本明細書に記載の材料は、例えば、サブマイクロメートル粒子が分散されたフリーラジカル硬化性層を提供する工程と、フリーラジカル硬化性層の主表面領域の硬化を阻害するのに十分な量の阻害剤ガス（例えば、酸素及び空気）の存在下でフリーラジカル硬化性層を化学線硬化して、第1の硬化度を有する主表面領域及び第2の硬化度を有するバルク領域を有する層を提供する工程とを含み、第1の硬化度が第2の硬化度より小さく、材料が一部の表面改質されたサブマイクロメートル粒子を含む構造化表面を有する方法により製造され得る。

40

【0142】

材料（例えば、図1の180を参照）は、任意に、後の工程で後処理される最終的な材料であってもよい。任意に、層は、追加的に硬化されて、第2の硬化度を有するバルク領域を有する層及び第2の硬化度を有する主表面領域を提供する。

【0143】

50

図 3 A は、基材 3 0 2 上のナノ構造化コーティング 3 6 6 及び 3 7 6 を製造するための、例示のプロセス 3 0 0 の概略図を示す。図 3 A に示されるプロセス 3 0 0 は、連続プロセスであるが、このプロセスは代わりに、段階的な方式で行われてもよい（即ち、コーティングする工程、溶媒を除去する（任意の）工程、及び以下の重合工程が、ナノ構造化コーティング（材料）を形成するために、別個の操作において個々の基材片上に実施されてもよい）ということが理解される。

【0 1 4 4】

図 3 A に示されるプロセス 3 0 0 は、基材 3 0 2 を、コーティング区域 3 1 0 を通過させる。プロセス 3 0 0 は、任意の第 1 の溶媒除去区域 3 2 0 及び任意の第 2 の溶媒除去区域 3 5 0 を有して、基材 3 0 2 上にコーティング 3 5 6 を形成する。ついで、基材 3 0 2 上のコーティング 3 5 6 を、重合区域 3 6 0 を通過させて、基材 3 0 2 上にナノ構造化コーティング 3 6 6 を形成し、並びに、任意の第 2 の重合区域 3 7 0 を通過させて、基材 3 0 2 上にナノ構造化コーティング 3 7 6 を形成し、ついで、これは、出力ロール 3 8 0 として巻き上げられる。任意の重合区域 3 7 0 は、温度制御されたバックアップロール 3 7 2 が設けられてもよい。

【0 1 4 5】

いくつかの実施形態においては、プロセス 3 0 0 は、ウェブ系材料の製造にとって一般的な、追加的処理装置（アイドラールロール、引張りローラ、操縦機構、表面処理装置（例えば、コロナ又は火炎処理装置）、及び積層ロールが挙げられる）を含む。いくつかの実施形態においては、プロセス 3 0 0 は、異なるウェブ経路、コーティング技術、重合装置、重合装置の配置、及び乾燥オープンを利用し、この記載された区域のいくつかは任意である。

【0 1 4 6】

基材 3 0 2 は、ウェブラインでのロールツーロール・ウェブプロセスに好適な任意の既知の基材であってもよく、例えば、高分子基材、金属化高分子基材、金属ホイル、紙基材及びこれらの組み合わせであってもよい。例示の一実施形態においては、基材 3 0 2 は、光学的ディスプレイ（例えば、液晶ディスプレイ）での使用に適した、光学品質の高分子基材である。

【0 1 4 7】

基材 3 0 2 は、入力ロール 3 0 1 から巻き戻され、アイドラールロール 3 0 3 を通過し、コーティング区域 3 1 0 でコーティングロール 3 0 4 に接触する。第 1 の溶液 3 0 5 は、コーティングダイ 3 0 7 を通過して、基材 3 0 2 上に第 1 の溶液 3 0 5 の第 1 のコーティング 3 0 6 を形成する。第 1 の溶液 3 0 5 は、溶媒、重合性（放射線硬化性）材料、サブマイクロメートル粒子、光開始剤及び、本明細書に記載の他の第 1 の溶液の成分のいずれかを含み得る。コーティング区域 3 1 0 におけるコーティングダイ 3 0 7 と、第 1 の溶媒除去区域 3 2 0 との間に配置されたシュラウド 3 0 8 は、室内の周辺条件からコーティング 3 0 6 を保護し、コーティングに対する任意の望ましくない影響を低減する。シュラウド 3 0 8 は、第 1 のコーティング 3 0 6 に近接して配置され、コーティングダイ 3 0 7 及びコーティングロール 3 0 4 の周囲に密閉部をもたらす、例えば、成形アルミニウムシートであってもよい。いくつかの実施形態においては、シュラウド 3 0 8 は任意であってもよい。

【0 1 4 8】

コーティングダイ 3 0 7 は、任意の既知のコーティングダイ及びコーティング技術を含むことができ、薄膜をコーティングするための任意の特定のダイの設計又は技術に限定されるものではない。コーティング手法の例には、ナイフコーティング、グラビアコーティング、スライドコーティング、スロットコーティング、スロット供給ナイフコーティング及びカーテンコーティングが挙げられる。ナノ構造化材料のいくつかの用途は、高精度の厚さ、及び欠陥のないコーティングの必要性を含んでもよく、図 3 A に示されるように、精密コーティングロール 3 0 4 に対して配置される精密なスロットコーティングダイ 3 0 7 の利用を必要としてもよい。第 1 のコーティング 3 0 6 は、任意の厚みで適用され得る

が、薄いコーティングが一般的に好ましい（例えば、１０００マイクロメートル未満（いくつかの実施形態においては、約５００マイクロメートル未満、約１００マイクロメートル未満又は更には約１０マイクロメートル未満の厚み）が、望ましい特性を有するナノ構造化物品を提供し得る。）。

【０１４９】

第１の任意の溶媒除去区域は、例えば米国特許第５，６９４，７０１号（Hueismann et al.）及び同第７，０３２，３２４号（Kolb et al.）に記載されている、間隙乾燥機であってもよい。間隙乾燥機は、乾燥環境をより良好に制御することができ、このことは、使用目的によっては望ましい場合もある。溶媒の主要部分（即ち、９０重量％超（いくつかの実施形態においては、８０重量％、７０重量％、６０重量％超、又は更には５０重量％超）を除去するのを確保するために、任意の第２の溶媒除去区域３５０が更に使用されてもよい。溶媒は、例えば、空気浮上／空気対流を含むことができる熱オープンの中で乾燥させることによって、真空乾燥、間隙乾燥、又は乾燥技術の組み合わせによって除去することができる。乾燥技術の選択は、例えば、所望の処理速度、溶媒除去の程度、及び予期されるコーティング形態によって決定され得る。

【０１５０】

図３Ｂは、図３Ａに示されるプロセス３００の重合区域３６０（及び３７０）の概略図である。図３Ｂは、基材３０２の縁部に沿って見た場合の、重合区域３６０（及び３７０）の断面を示す。重合区域３６０は、放射線源３２５と硬化チャンバ環境３２７との間の境界を提供するハウジング３２１と水晶板３２２とを含む。硬化チャンバ環境３２７は、基材３０２上の第１コーティング３５６と（少なくとも部分的に）重合したコーティング３６６を部分的に包囲する。少なくとも部分的に重合したコーティング３６６は、本明細書に記載のナノ構造を含む。

【０１５１】

制御された硬化チャンバ環境３２７について、ここで説明する。ハウジング３２１は、入口開口部３２８と出口開口部３２９とを含み、これらは、基材３０２と、基材３０２上のコーティング３５６と、それぞれの開口部との間に任意の所望の間隙を提供するように調節されることができる。制御された硬化チャンバ環境３２７並びに第１及び第２のコーティング３５６及び３６６の温度は、圧盤３２６（これは、生じた熱を取り除くことによって温度を制御するために、例えば、空気又は水のいずれかによって冷却される金属から製造されることができる）（又は硬化チャンバ３７０の温度制御されたロール）の温度によって制御されることができ、並びに、第１の流入ガス３３１、第２の流入ガス３３３、第１の排出ガス３３５、及び第２の排出ガス３３４の温度、組成、圧力、及び流量の適切な制御によって制御され得る。入口開口部３２８及び出口開口部３２９それぞれの寸法の適切な調節は、第１の排出ガス３３５及び第２の排出ガス３３４のそれぞれの圧力及び流量の制御を支援することができる。阻害剤ガス含量は、チャンバハウジング３２１におけるポート３２３を通じてモニタリングされる。

【０１５２】

第１の流入ガスマニホールド３３０は、ハウジング３２１内で、入口開口部３２８に近接して配置されて、第１の流入ガス３３１を、均一性を有して第１のコーティング３５６の幅全体に分配する。第２の流入ガスマニホールド３３２は、ハウジング３２１内で、出口開口部３２９に近接して配置されて、第２の流入ガス３３３を、均一性を有して第２のコーティング３６６の幅全体に分配する。第１及び第２の流入ガス３３１、３３３はそれぞれ、同じであってもよく、又は、それらは異なってもよく、阻害剤ガス３４４及び３４５（例えば、酸素及び空気）と組み合わせられた不活性ガス３４１及び３４２（例えば、窒素及び二酸化炭素）を含んでもよく、この阻害剤ガス３４４及び３４５は、流入ガス３３１及び３３３中の阻害剤ガスの濃度を制御するために組み合わせられてもよい。相対的構成、流量、流速、コーティングの流動衝突又は向き、及び各第１及び第２の流入ガス３３１、３３３の温度はそれぞれ、独立して制御されることができ、放射線硬化チャンバ内に望ましい環境を得るために調節されることができる。いくつかの実施形態においては、

第1及び第2の流入ガス331、333それぞれのうちの1つのみが、流れていてもよい。流入ガスマニホールドの他の構成もまた可能である。

【0153】

基材302上のナノ構造化コーティング366は、重合区域360を出て、ついで、任意の第2の重合区域370を通過して、基材302上に任意で、第2のナノ構造化コーティング376を形成する。任意の第2の重合区域は、ナノ構造化コーティング366の硬化の程度を増大させることができる。いくつかの実施形態においては、硬化の程度を増大させることは、残りの重合性材料（即ち、残りの重合性材料（例えば、図1の135を参照））を重合することを含み得る。基材302上のナノ構造化コーティング376は、任意の第2の重合区域370を出て、ついで、出力ロール380として巻き取られる。いくつかの実施形態においては、出力ロール380は、ナノ構造化コーティングに積層される別の所望のフィルム（図示せず）を有し、同時に出力ロール380に巻かれてもよい。他の実施形態においては、追加層（図示せず）は、ナノ構造化コーティング366及び376、又は基材302のいずれかの上においてコーティング、硬化、及び乾燥をさせることができる。

10

【0154】

放射線源325は、各種の化学線源（例えば、UV LED、可視LED、レーザ、電子線、水銀ランプ、キセノンランプ、カーボンアークランプ、タングステンフィラメントランプ、閃光ランプ、太陽光、及び低強度の紫外線（ブラックライト））のいずれかであってもよい。いくつかの実施形態においては、放射線源325は、UV放射線を生成することができる。異なる波長で放射する放射線源の組み合わせを使用して、重合反応の速度及び程度を制御することができる。放射線源は、動作中に熱を生成することができ、熱抽出機326は、生成された熱を取り去ることによって温度を制御するために、空気又は水のいずれかによって冷却されるアルミニウムで製造されることができる。

20

【0155】

処理パラメータ（例えば、ウェブ速度、コーティング厚、化学線強度、線量、光スペクトル、（硬化チャンバ内の）阻害剤ガス含量、コーティング（図3Aの356及び366）の温度、重合中のコーティングの組成）は、得られるナノ構造化材料に影響を及ぼし得る。環境制御は、ガス相の組成、ガスフローフィールド、ガス温度及びガス流量を含む。重合中の組成は、重合前の乾燥処理により影響を受ける。

30

【0156】

化学線硬化チャンバの設計（例えば、チャンバの寸法、流入ガスマニホールドの位置、設計及び数、温度制御圧盤／ロールの位置及びタイプ、並びに基材入口開口部328と放射線源325との間の距離）は、得られるナノ構造化材料に影響を及ぼし得る。

【0157】

本明細書に記載の方法のいくつかの実施形態においては、全ての化学線硬化は、図3Bに示されるように、1つのチャンバ内で行われる。この実施形態に関して、1つの化学線硬化チャンバは、この硬化チャンバに基材が運ばれた際に、コーティングされた基材のナノ構造形成と最終的な硬化との両方を提供する。

【0158】

2つのチャンバでの化学線硬化は、主にナノ構造形成用の第1のチャンバ及び主にナノ構造化コーティングの最終的な硬化用の第2の化学線チャンバを使用するための能力を提供する。2つのチャンバでの硬化の利点は、第1の化学線チャンバ内の所望のナノ構造形成のために、阻害剤ガス含量及び化学線（例えば、レベル及びスペクトル）を制御することが可能であること、並びにナノ構造化コーティングの所望の最終的な硬化のために、阻害剤ガス含量及び化学線（例えば、レベル及びスペクトル）を制御することが可能であることを含む。2つの化学線チャンバは、図3Cに示されるように、非連結であってもよく（物理的に分離され、流体連通していなくてもよい）、2つの化学線チャンバは、図3Dに示されるように、任意に連結されていてもよい（物理的に連結され、流体連通していてもよい）。

40

50

【0159】

図3Cに示されるように、非連結の2つのチャンバでの化学線は、重合区域360及び370の独立した制御（全ての工程及び装置パラメータ）を提供する。このことは、重合区域370についての主要な名称により示される。図3Cは、図3Aに示されるプロセス300の重合区域360及び370の概略図である。図3Cは、基材302の縁部に沿って見た場合の、重合区域360及び370の断面を示す。重合区域360は、放射線源325と硬化チャンバ環境327との間の境界を提供するハウジング321と水晶板322とを含む。硬化チャンバ環境327は、基材302上の第1コーティング356と（少なくとも部分的に）重合したコーティング366を部分的に包囲する。少なくとも部分的に重合化したコーティング366は、本明細書に記載のナノ構造を含む。

10

【0160】

制御された硬化チャンバ環境327についてここで説明する。ハウジング321は、入口開口部328と出口開口部329とを含み、これらは、基材302と、基材302上のコーティング356と、それぞれの開口部との間に任意の所望の間隙を提供するように調節されることができる。制御された硬化チャンバ環境327、並びに第1及び第2のコーティング356及び366の温度は、圧盤326（これは、生じた熱を取り除くことによって温度を制御するために、例えば、空気又は水のいずれかによって冷却される金属から製造されることができる）（又は硬化チャンバ370の温度制御されたロール）の温度の制御、並びに、第1の流入ガス331、第2の流入ガス333、第1の排出ガス335、及び第2の排出ガス334の温度、組成、圧力、及び流量の適切な制御によって維持され得る。入口開口部328及び出口開口部329の寸法の適切な調節は、第1の排出ガス335及び第2の排出ガス334のそれぞれの圧力及び流量の制御を支援することができる。阻害剤ガス含量は、チャンバハウジング321におけるポート323を通じてモニタリングされる。

20

【0161】

第1の流入ガスマニホールド330は、ハウジング321内で、入口開口部328に近接して配置されて、第1の流入ガス331を、均一性を有して第1のコーティング356の幅全体に分配する。第2の流入ガスマニホールド332は、ハウジング321内で、出口開口部329に近接して配置されて、第2の流入ガス333を、均一性を有して第2コーティング366の幅全体に分配する。第1及び第2の流入ガス331、333は、同じであってもよく、又は、それらは異なってもよく、阻害剤ガス344及び345（例えば、酸素及び空気）と組み合わせられた不活性ガス341及び342（例えば、窒素及び二酸化炭素）を含んでもよく、この阻害剤ガス344及び345は、流入ガス331及び333中の阻害剤ガスの濃度を制御するために組み合わせられてもよい。相対的構成、流量、流速、コーティングの流動衝突又は向き、並びに各第1及び第2の流入ガス331、333の温度は、独立して制御されることができ、放射線硬化チャンバ内に望ましい環境を得るために調節されることができる。いくつかの実施形態においては、第1及び第2の流入ガス331、333のうちの1つのみが流れていてもよい。流入ガスマニホールドの他の構成もまた可能である。

30

【0162】

重合区域370は、放射線源325'と硬化チャンバ環境327'との間の境界を提供するハウジング321'と水晶板322'とを含む。硬化チャンバ環境327'は、基材302上の第1のコーティング366と（少なくとも部分的に）重合したコーティング376を部分的に包囲する。少なくとも部分的に重合したコーティング366は、本明細書に記載のナノ構造を含む。

40

【0163】

制御された硬化チャンバ環境327'についてここで説明する。ハウジング321'は、基材302、基材302上の第1及び第2のコーティング366及び376とそれぞれの開口との間に任意の所望の間隙を提供するように調製可能な入口開口328'及び出口開口329'を含む。制御された硬化チャンバ環境327'、並びに第1及び第2のコー

50

ティング 3 6 6 及び 3 7 6 の温度は、圧盤 3 2 6 ' (これは、生じた熱を取り除くことによって温度を制御するために、例えば、空気又は水のいずれかによって冷却される金属から製造されることができる) (又は硬化チャンバ 3 7 0 の温度制御されたロール) の温度の制御、並びに、第 1 の流入ガス 3 3 1 '、第 2 の流入ガス 3 3 3 '、第 1 の排出ガス 3 3 5 '、及び第 2 の排出ガス 3 3 4 ' の温度、組成、圧力、及び流量の適切な制御によって維持され得る。入口開口部 3 2 8 ' 及び出口開口部 3 2 9 ' の寸法の適切な調節は、第 1 の排出ガス 3 3 5 ' 及び第 2 の排出ガス 3 3 4 ' それぞれの圧力及び流量の制御を支援することができる。阻害剤ガス含量は、チャンバハウジング 3 2 1 ' におけるポート 3 2 3 ' を通じてモニタリングされる。

【0164】

10

第 1 の流入ガスマニホールド 3 3 0 ' は、ハウジング 3 2 1 ' 内で、入口開口部 3 2 8 ' に近接して配置されて、第 1 の流入ガス 3 3 1 ' を、均一性を有して第 1 のコーティング 3 6 6 の幅全体に分配する。第 2 の流入ガスマニホールド 3 3 2 ' は、ハウジング 3 2 1 ' 内で、出口開口部 3 2 9 ' に近接して配置されて、第 2 の流入ガス 3 3 3 ' を、均一性を有して第 2 のコーティング 3 7 6 の幅全体に分配する。第 1 及び第 2 の流入ガス 3 3 1 '、3 3 3 ' は、同じであってもよく、又は、それらは異なってもよく、阻害剤ガス 3 4 4 ' 及び 3 4 5 ' (例えば、酸素及び空気) と組み合わせられた不活性ガス 3 4 1 ' 及び 3 4 2 ' (例えば、窒素及び二酸化炭素) を含んでもよく、この阻害剤ガス 3 4 4 ' 及び 3 4 5 ' は、流入ガス 3 3 1 ' 及び 3 3 3 ' 中の阻害剤ガスの濃度を制御するために組み合わせられてもよい。相対的構成、流量、流速、コーティングの流動衝突又は向き、並びに各第 1 及び第 2 の流入ガス 3 3 1 '、3 3 3 ' の温度は、独立して制御されることができる。放射線硬化チャンバ内に望ましい環境を得るために調節されることができる。一部の状況においては、第 1 及び第 2 の流入ガス 3 3 1 '、3 3 3 ' のうち一方のみを流してもよい。流入ガスマニホールドの他の構成もまた可能である。

20

【0165】

図 3 D に示されるように、連結された 2 つのチャンバ化学線硬化システムは、重合区域 1 3 6 0 及び 1 3 7 0 内の硬化環境 1 3 2 7 及び 1 3 2 7 ' を独立して制御する能力を制限する。

【0166】

30

図 3 A 及び 3 C の 3 6 0 及び 3 7 0 はそれぞれ、1 3 6 0 及び 1 3 7 0 で置き換えられる。図 3 D は、図 3 A に示されるプロセス 3 0 0 の重合区域 1 3 6 0 及び 1 3 7 0 の概略図である。図 3 D は、基材 1 3 0 2 の縁部に沿って見られた場合の、重合区域 1 3 6 0 及び 1 3 7 0 の断面を示す。重合区域 1 3 6 0 は、放射線源 1 3 2 5 と硬化チャンバ環境 1 3 2 7 との間の境界を提供するハウジング 1 3 2 1 と水晶板 1 3 2 2 とを含む。硬化チャンバ環境 1 3 2 7 は、基材 1 3 0 2 上の第 1 のコーティング 1 3 5 6 と (少なくとも部分的に) 重合した中間コーティング 1 3 6 6 とを部分的に包囲する。少なくとも部分的に重合したコーティング 1 3 6 6 は、本明細書に記載のナノ構造を含む。

【0167】

40

制御された硬化チャンバ環境 1 3 2 7 についてここで説明する。ハウジング 1 3 2 1 は、入口開口部 1 3 2 8 と出口開口部 1 3 2 9 とを含み、これらは、基材 1 3 0 2 と、基材 1 3 0 2 上のコーティング 1 3 5 6 と、それぞれの開口部との間に任意の所望の間隙を提供するように調節されることができる。制御された硬化チャンバ環境 1 3 2 7、並びに第 1 のコーティング 1 3 5 6 及び中間コーティング 1 3 6 6 の温度は、圧盤 1 3 2 6 (これは、生じた熱を取り除くことによって温度を制御するために、例えば、空気又は水のいずれかによって冷却される金属から製造されることができる) の温度の制御、並びに、第 1 の流入ガス 1 3 3 1、第 2 の流入ガス 1 3 3 3、第 1 の排出ガス 1 3 3 5、及び第 2 の排出ガス 1 3 3 4 の温度、組成、圧力、及び流量の適切な制御によって維持され得る。入口開口部 1 3 2 8 及び出口開口部 1 3 2 9 それぞれの寸法の適切な調節は、第 1 の排出ガス 1 3 3 5 及び第 2 の排出ガス 1 3 3 4 それぞれの圧力及び流量の制御を支援することができる。阻害剤ガス含量は、チャンバハウジング 1 3 2 1 におけるポート 1 3 2 3 を通じて

50

モニタリングされる。

【0168】

第1の流入ガスマニホールド1330は、ハウジング1321内で、入口開口部1328に近接して配置されて、第1の流入ガス1331を、均一性を有して第1のコーティング1356の幅全体に分配する。第2の流入ガスマニホールド1332は、ハウジング1321内で、出口開口部1329に近接して配置されて、第2の流入ガス1333を、均一性を有して第2コーティング1376の幅全体に分配する。第1及び第2の流入ガス1331、1333は、同じであってもよく、又は、それらは異なってもよく、阻害剤ガス1344及び1345（例えば、酸素及び空気）と組み合わせられた不活性ガス1341及び1342（例えば、窒素及び二酸化炭素）を含んでもよく、この阻害剤ガス1344及び1345は、流入ガス1331及び1333中の阻害剤ガスの濃度を制御するために組み合わせられてもよい。相対的構成、流量、流速、コーティングの流動衝突又は向き、並びに各第1及び第2の流入ガス1331、1333の温度はそれぞれ、独立して制御されることができ、放射線硬化チャンバ内に望ましい環境を得るために調節されることができる。一部の状況においては、第1及び第2の流入ガス1331、1333それぞれのうち一方のみを流してもよい。流入ガスマニホールドの他の構成もまた可能である。

10

【0169】

重合区域1370は、放射線源1325'と硬化チャンバ環境1327'との間の境界を提供するハウジング1321と水晶板1322'とを含む。硬化チャンバ環境1327'は、基材1302上の第1のコーティング1366と（少なくとも部分的に）重合したコーティング1376とを部分的に包囲する。少なくとも部分的に重合した中間コーティング1366は、本明細書に記載のナノ構造を含む。

20

【0170】

制御された硬化チャンバ環境1327'についてここで説明する。ハウジング1321は、入口開口部1328と出口開口部1329とを含み、これらは、基材1302と、基材1302上の第1及び第2のコーティング1366及び1376と、それぞれの開口部との間に任意の所望の間隙を提供するように調節されることができる。制御された硬化チャンバ環境1327'、並びに中間コーティング1366及び第2のコーティング1376の温度は、圧盤1326'（これは、生じた熱を取り除くことによって温度を制御するために、例えば、空気又は水のいずれかによって冷却される金属から製造されることができる）の温度の制御、並びに、第1の流入ガス1331、第2の流入ガス1333、第1の排出ガス1335、及び第2の排出ガス1334の温度、組成、圧力、及び流量の適切な制御によって維持され得る。入口開口部1328及び出口開口部1329それぞれの寸法の適切な調節は、第1の排出ガス1335及び第2の排出ガス1334それぞれの圧力及び流量の制御を支援することができる。阻害剤ガス含量は、チャンバハウジング1321におけるポート1323'を通じてモニタリングされる。

30

【0171】

第1の流入ガスマニホールド1330は、ハウジング1321内で、入口開口部1328に近接して配置されて、第1の流入ガス1331を、均一性を有して第1のコーティング1366の幅全体に分配する。第2の流入ガスマニホールド1332は、ハウジング1321内で、出口開口部1329に近接して配置されて、第2の流入ガス1333を、均一性を有して第2コーティング1376の幅全体に分配する。第1及び第2の流入ガス1331、1333は、同じであってもよく、又は、それらは異なってもよく、阻害剤ガス1344及び1345（例えば、酸素及び空気）と組み合わせられた不活性ガス1341及び1342（例えば、窒素及び二酸化炭素）を含んでもよく、この阻害剤ガス1344及び1345は、流入ガス1331及び1333中の阻害剤ガスの濃度を制御するために組み合わせられてもよい。相対的構成、流量、流速、コーティングの流動衝突又は向き、並びに各第1及び第2の流入ガス1331、1333の温度はそれぞれ、独立して制御されることができ、放射線硬化チャンバ内に望ましい環境を得るために調節されることができる。一部の状況においては、第1及び第2の流入ガス1331、1333のうち一方の

40

50

みを流してもよい。流入ガスマニホールドの他の構成もまた可能である。

【0172】

本明細書に記載の方法のいくつかの実施形態においては、一部の化学線硬化は、第1の障害剤ガス及び第1の化学線レベルを有する第1のチャンバ内で行われ、一部の化学線硬化は、第2の障害剤ガス及び第2の化学線レベルを有する第2のチャンバ内で行われ、第1の障害剤ガスは、第2の障害剤ガスより低い酸素含有量を有し、第1の化学線レベルは、第2の化学線レベルより高い。いくつかの実施形態においては、第1の障害剤ガスは、100ppm～100,000ppmの範囲の酸素含有量を有し、第2の障害剤ガスは、100ppm～100,000ppmの範囲の酸素含有量を有する。いくつかの実施形態においては、フリーラジカル硬化性層の最終的な硬化は、第2のチャンバ内で行われる。ナノ構造形成のために、これは、第1のチャンバが化学線レベルが高く、酸素が少ないという好ましい様式ではないと思われる。しかしながら、我々は、ナノ構造を記載のように操作し、提供することができる。

10

【0173】

本明細書に記載の方法のいくつかの実施形態においては、一部の化学線硬化は、第1の障害剤ガス及び第1の化学線レベルを有する第1のチャンバ内で行われ、一部の化学線硬化は、第2の障害剤ガス及び第2の化学線レベルを有する第2のチャンバ内で行われ、第1の障害剤ガスは、第2の障害剤ガスより高い酸素含有量を有し、第1の化学線レベルは、第2の化学線レベルより低い。いくつかの実施形態においては、第1の障害剤ガスは、100ppm～100,000ppmの範囲の酸素含有量を有し、第2の障害剤ガスは、100ppm～100,000ppmの範囲の酸素含有量を有する。いくつかの実施形態においては、フリーラジカル硬化性層の最終的な硬化は、第2のチャンバ内で行われる。

20

【0174】

本明細書に記載の方法のいくつかの実施形態においては、一部の化学線硬化は、第1の障害剤ガス及び第1の化学線レベルを有する第1のチャンバ内で行われ、一部の化学線硬化は、第2の障害剤ガス及び第2の化学線レベルを有する第2のチャンバ内で行われ、第1及び第2の障害剤ガスは、実質的に同じ酸素含有量を有し、同じガス（即ち、同じタイプのガス）であってもよく、第1の化学線レベルは、第2の化学線レベルより高い。いくつかの実施形態においては、障害剤ガスは、100ppm～100,000ppmの範囲の酸素含有量を有する。いくつかの実施形態においては、フリーラジカル硬化性層の最終的な硬化は、第2のチャンバ内で行われる。この実施形態においては、図3Dに示されるように、2つの化学線源が、1つの化学線硬化チャンバ（又は、物理的に連結され、流体連通されている2つのチャンバ）に配置される。

30

【0175】

本明細書に記載の方法のいくつかの実施形態においては、一部の化学線硬化は、第1の障害剤ガス及び第1の化学線レベルを有する第1のチャンバ内で行われ、一部の化学線硬化は、第2の障害剤ガス及び第2の化学線レベルを有する第2のチャンバ内で行われ、第1及び第2の障害剤ガスは、実質的に同じ酸素含有量を有し、同じガス（即ち、同じタイプのガス）であってもよく、第1の化学線レベルは、第2の化学線レベルより低い。いくつかの実施形態においては、障害剤ガスは、100ppm～100,000ppmの範囲の酸素含有量を有する。いくつかの実施形態においては、フリーラジカル硬化性層の最終的な硬化は、第2のチャンバ内で行われる。この実施形態においては、図3Dに示されるように、2つの化学線源が、1つの化学線硬化チャンバに配置される。

40

【0176】

本明細書に記載の方法のいくつかの実施形態においては、化学線硬化前に、サブマイクロメートル粒子が分散されたフリーラジカル硬化性層をニップに通過させる工程、又は粒子が分散されたフリーラジカル硬化性層をエンボス加工する工程の少なくとも1つであって、フリーラジカル硬化性層上に、（サブマイクロメートルの）ナノ構造表面特性及びマイクロ構造表面特性の組み合わせを有する2つのスケールの構造を提供する、工程を更に含む。未硬化コーティングをニップすること（例えば、2009年1月29日公開された、

50

国際公開第2009/014901A2号パンフレット(Yapel et. al.)により、一次構造(例えば、マイクロメートル寸法)が生じ、阻害剤ガス制御された硬化により、一次構造上に二次構造(例えば、ナノ構造)が生じる。

【0177】

本明細書に記載の方法のいくつかの実施形態においては、化学線硬化が完了する前に、サブマイクロメートル粒子が分散されたフリーラジカル硬化性層をニップに通過させる工程、又は粒子が分散されたフリーラジカル硬化性層をエンボス加工する工程の少なくとも1つであって、フリーラジカル硬化性層上に、ナノ構造表面特性及びミクロ構造表面特性の組み合わせを有する2つのスケールの構造を提供する、工程を更に含む。ニップ又はエンボス加工前に、(O_2 制御された大気中での)部分的な化学線硬化は、最終的な構造の追加的な制御を提供し得る。

10

【0178】

典型的には、本明細書に記載の材料は、層の形式である。いくつかの実施形態においては、層は、少なくとも500nm(いくつかの実施形態においては、少なくとも1マイクロメートル、1.5マイクロメートル、2マイクロメートル、2.5マイクロメートル、3マイクロメートル、4マイクロメートル、5マイクロメートル、7.5マイクロメートル、又は更には少なくとも10マイクロメートル)の厚みを有する。

【0179】

いくつかの実施形態においては、本明細書に記載の材料は、主表面から突出している寸法が1マイクロメートル~100マイクロメートル(いくつかの実施形態においては、2マイクロメートル~50マイクロメートル又は更には3マイクロメートル~25マイクロメートル)の範囲の粒子(及びビーズ(高分子ビーズなど))を含む。いくつかの実施形態においては、この粒子は、その各粒径の50%まで突出している。

20

【0180】

本明細書に記載の材料のいくつかの実施形態においては、主表面から突出している一部のサブマイクロメートル粒子は、60nm~300nm(いくつかの実施形態においては、75nm~250nm又は更には75nm~150nm)の範囲で突出している。

【0181】

本明細書に記載の材料のいくつかの実施形態においては、40nm~300nm(いくつかの実施形態においては、50nm~275nm、75nm~250nm又は更には100nm~225nm)の範囲で、突出しているサブマイクロメートル粒子間の平均間隔が存在する。

30

【0182】

他の態様においては、本明細書に記載の材料は、以下の実施例において更に記載される試験法1で測定された場合、3パーセント未満(いくつかの実施形態においては、3.5パーセント未満(いくつかの実施形態においては、3、2.5、2、1.5パーセント未満又は更には1パーセント未満)の反射率を有する。本明細書に記載の材料は、以下の実施例において更に記載される試験法2で測定された場合、5パーセント未満(いくつかの実施形態においては、4、3、2.5、2、1.5パーセント未満又は更には1パーセント未満)のヘイズを有し得る。他の態様では、本明細書に記載の材料は、(以下において更に記載される)試験法2で測定された場合、少なくとも90パーセント(いくつかの実施形態においては、少なくとも94パーセント、95パーセント、96パーセント、97パーセント又は更には98パーセント)の可視光透過率を有する。

40

【0183】

いくつかの実施形態においては、本明細書に記載のサブマイクロメートル構造化物品は、更なる層を備える。例えば、物品は、更なるフルオロケミカル層を含んで、この物品に改善された撥水及び/又は撥油特性を付与してもよい。サブマイクロメートル構造化表面は、(例えば、更なるプラズマ処理によって)後処理されてもよい。プラズマ後処理は、サブマイクロメートル構造化体上に存在し得る化学官能基を変更するため、又はサブマイクロメートル構造化体の性能を向上させる薄膜を堆積させるための、表面改質を含んでもよい

50

。

【0184】

表面改質は、メチル、フッ化物、ヒドロキシル、カルボニル、カルボキシル、シラノール、アミン、又は他の官能基の結合を含んでよい。

【0185】

堆積した薄膜は、フルオロカーボン、ガラス様、ダイヤモンド様、酸化物、炭化物、及び窒化物を含んでもよい。サブマイクロメートル構造化表面の表面積が大きいため、表面改質処理が適用されると、表面官能基の密度は高くなる。アミン官能基が使用される場合、生物学的薬剤（抗体、タンパク質、及び酵素など）は、アミン官能基に容易にグラフトされ得る。シラノール官能基が使用される場合、シラノール基が高密度であるため、シラン化学反応は、サブマイクロメートル構造化表面に容易に適用され得る。

10

【0186】

シランの化学的性質に基づく、（洗浄容易及び／又は洗浄持続）、抗菌及び耐汚染表面処理は、市販されている。

【0187】

1つの具体的に有用な洗浄容易及び／又は洗浄持続の表面は、シリカナノ粒子の粒塊を含むマイクロ構造化層上の外層により提供され得る。このシリカナノ粒子は、40ナノメートル以下の平均粒子直径を有し、前記粒塊は、シリカナノ粒子の三次元の多孔性網状組織を含み、更に、シリカナノ粒子は、隣接するシリカナノ粒子に結合される。

【0188】

20

図1は、本開示の更なる例示の実施形態に基づく洗浄容易及び／又は洗浄持続表面167を有する、例示のナノ構造化材料190を説明する。ナノ構造化材料190は、第1及び第2の一体領域を含む。第1のナノ構造化領域198は、重合材料165及びサブマイクロメートル粒子140を含む。第2の領域195は、重合性マトリックス材料160及びサブマイクロメートル粒子140を含む。第1及び第2の領域198及び195はそれぞれ、第1及び第2の平均密度をそれぞれ有し、第1の平均密度は第2の平均密度より小さい。

【0189】

第1の領域198は、外側主表面167を有し、少なくとも最外のサブマイクロメートル粒子は、シリカナノ粒子の粒塊により部分的にコンフォーマルコーティングされ、又は、同粒塊に任意に共有結合される。シリカナノ粒子は、40ナノメートル以下の平均粒子直径を有する。シリカナノ粒子の粒塊は、シリカナノ粒子の三次元の多孔性網状組織を形成する。シリカナノ粒子は、隣接するシリカナノ粒子に結合され、任意に、重合性マトリックス材料160に結合される。

30

【0190】

マイクロ構造化表面層に、このような洗浄容易及び／又は洗浄持続表面を適用するための1つの好適な方法は、a) 0.5～99重量%の水と、b) 0.1～20重量%の、40nm以下の平均粒子直径を有するシリカナノ粒子と、c) 0～20重量%の、50nm以上の平均粒子直径を有するシリカナノ粒子と、b) 及び c) の合計は0.1～20重量%であり、d) pHを5未満に低下させるのに十分な量の $pK_a < 3.5$ を有する酸と、e) シリカナノ粒子の量に対して、0～20重量%のテトラアルコキシシランと、を含むコーティング組成物に、層を接触させる工程と、乾燥して層上にシリカナノ粒子コーティングを提供する工程と、を含む。

40

【0191】

基材にこのような組成物を適用する、好適な洗浄容易及び／又は洗浄持続の組成物及び方法は、同時継続、同時指定の米国特許出願公開第2011/003694号に記載されている。

【0192】

抗菌性処理は、少なくとも1つのシラン末端基を備える第四級アンモニウム化合物を含んでもよい。容易洗浄の化合物には、パーフルオロポリエーテルシラン、ヘキサフルオロ

50

プロピレンオキシド（H F P O）シランなどのフルオロカーボン処理剤を挙げることができる。耐汚染処理は、ポリエチレングリコールシランを含んでもよい。薄膜が使用される場合、これらの薄膜は、更なる耐久性をサブマイクロメートル構造体に提供するか、又は、薄膜の屈折率に応じて固有の光学的効果を提供し得る。特定のタイプの薄膜は、ダイヤモンド様カーボン（D L C）、ダイヤモンド様ガラス（D L G）、アモルファスシリコン、窒化ケイ素、プラズマ重合シリコン油、アルミニウム、銀、金及び銅を含んでもよい。

【0193】

任意に、（複数の）機能層は、2011年8月7日に出願された米国特許出願第61／524406号を有する出願に、概ね記載されているように提供され得る。

10

【0194】

いくつかの実施形態においては、本明細書に記載のサブマイクロメートル構造化物品は、プラズマを使用して、少なくとも一部の高分子マトリックスをエッチングすることを含む。この方法は、適度の真空条件（例えば、約5mTorr（0.67Pa）～約1000mTorr（133.3Pa）の範囲）又は大気圧環境で実行され得る。

【0195】

いくつかの実施形態においては、サブマイクロメートル粒子を含むマトリックスの表面は、マイクロ構造化されてもよい。例えば、V型溝のマイクロ構造化表面を有する透明な導電性酸化物コーティング基材は、サブマイクロメートル粒子を含む重合性マトリックス材料でコーティングされ、プラズマエッチングによって処理されて、V型溝のマイクロ構造化表面上にナノ構造を形成することができる。他の実施例は、米国特許第7,378,136号（Pokorny et al.）に報告される多溶媒コーティング溶液の溶媒蒸発プロセスの制御から得られる微細マイクロ構造化表面、又は米国特許第7,604,381号（Hebrink et al.）に報告されるマイクロ複製方法による構造化表面、又は例えば電界及び磁界によって誘発されるその他の構造化表面を含む。

20

【0196】

任意に、本明細書に記載の物品は、基材の第2の表面上に配置された光学的に透明な接着剤を更に含む。本開示において使用され得る光学的に透明な接着剤は、好ましくは、光学的に透明な接着剤のためのヘイズ及び透過率試験に基づいて、実施例のセクションで以下に記載される内容において、25マイクロメートル厚のサンプルで測定された場合、少なくとも約90%又はそれ以上の光学透過率及び約5%未満又はそれ以下のヘイズ値を呈するものである。

30

【0197】

適した光学的に透明な接着剤は、帯電防止特性を有してもよく、腐食感受性の層と適合性があってもよく、接着剤を延ばすことによって基材から剥離することができてもよい。例示の光学的に透明な接着剤には、帯電防止の光学的に透明な感圧性接着剤に関する国際公開第2008/128073号パンフレット（Everaerts et al.）に記載のもの、伸長剥離する光学的に透明な接着剤に関する米国特許出願公開第2009/0229732A1号（Determan et al.）に記載のもの、インジウムスズ氧化物適合性の光学的に透明な接着剤に関する米国特許出願公開第2009/0087629号（Everaerts et al.）に記載のもの、光学的に透過性の接着剤を有する帯電防止光学的構築物に関する米国特許出願公開第2010/0028564号（Everaerts et al.）に記載のもの、腐食感受性層と適合性の接着剤に関する米国特許出願公開第2010/0040842号（Everaerts et al.）に記載のもの、光学的に透明な伸長剥離接着剤タイプに関する国際公開第2009/114683号パンフレット（Determan et al.）に記載のもの、伸長剥離の接着剤タイプに関する国際公開第2010/078346号パンフレット（Yamanka et al.）に記載のものが挙げられる。一実施形態においては、光学的に透明な接着剤は、約5マイクロメートルまでの厚みを有する。

40

【0198】

50

いくつかの実施形態においては、本明細書に記載の物品は、マルチ（メタ）アクリレート、ポリエステル、エポキシ、フルオロポリマー、ウレタン、又はシロキサン（それらの配合物又はコポリマーを含む）のうちの少なくとも1つを含む架橋可能なマトリックス中に分散した、 SiO_2 ナノ粒子又は ZrO_2 ナノ粒子のうちの少なくとも1つ含む、ハードコートを含み。市販されている液体樹脂系材料（典型的に「ハードコート」と呼ばれる）は、マトリックスとして、又はマトリックスの成分として使用され得る。このような材料には、California Hardcoating Co. (San Diego, CA) から商品名「PERMANEW」で市販されているもの、及び Momentive Performance Materials (Albany, NY) から商品名「UVHC」で市販されているものが挙げられる。加えて、市販のナノ粒子充填マトリックス、例えば、Nanoresins AG (Geesthacht Germany) から商品名「NANOCRYL」及び「NANOPOX」で入手可能なものが、使用されてもよい。

10

【0199】

いくつかの実施形態においては、本明細書に記載の物品は、物品の表面に対してポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、塩化ビニルフィルム若しくはポリエチレンテレフタレートフィルム等のフィルムの一方の側の表面の面積全体に形成されるか、又は、物品の表面に上述のポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、塩化ビニルフィルム若しくはポリエチレンテレフタレートフィルムを重ねることによって形成される、剥離可能な接着剤層を有する表面保護接着シート（ラミネートプレマスクフィルム）を、更に含む。

20

【0200】

本開示の例示の実施形態は、本開示の趣旨及び範囲を逸脱することなく、様々な修正及び変更を採ってもよい。したがって、本開示の実施形態は、以下に記述する例示の実施形態に限定されず、請求項及びそれと同等の任意のものに定められた制限によって支配されるものと理解されたい。逆に、言うまでもなく明らかであるが、本明細書中の説明を読むことによって、本開示の趣旨及び／又は添付の請求項の範囲を逸脱することなく当業者に示唆され得る様々な他の実施形態、修正、及びそれらの均等物を採用することができる。

【実施例】

【0201】

これらの実施例は単にあくまで例示を目的としたものであり、添付した特許請求の範囲に限定することを意味するものではない。本開示の幅広い範囲を説明する数値範囲及びパラメータは近似値であるが、特定の実施例で説明される数値は、可能な限り、正確に報告される。しかしながら、いずれの数値も、それらの各試験測定値において見られる標準偏差から必然的に生じる特定の誤差を本質的に含有する。最低限でも、また、特許請求の範囲への均等論の適用を限定しようとするものではないが、各数値パラメータは少なくとも、報告された有効数字の数を考慮し、通常の上捨五入法を適用することによって解釈されなければならない。

30

【0202】

材料

表1は、実施例において使用される材料の一覧を表わす。別段の記載のない限り、実施例及びこれ以降の明細書における部、百分率、比率等はすべて、重量によるものである。使用した溶媒及び他の試薬を、特に断らない限り、Sigma-Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI) から入手し得る。

40

【0203】

【表 1】

表 1

略記又は商品名	説明
MPS	Alfa Aesar (Ward Hill, MA) から入手した、3- (メタクリロイルオキシ) プロピルトリメトキシシラン
A1230	ラジカル反応性二重結合官能基を有さない、非イオン性シラン分散剤; 商品名「SILQUEST A1230」でMomentive Performance Materials (Wilton, CT) から入手
DI水	脱イオン水
ラジカル阻害剤	商品名「PROSTAB 5198」でBASF Corporation (Tarrytown, NY) から入手したラジカル阻害剤
1-メトキシ-2-プロパノール	Aldrich Chemical (Milwaukee, WI) から入手したアルコール
NALCO 1050	商品名「NALCO 1050」でNalco Company (Bedford Park, IL) から入手した、公称粒径20nmの粒径を有するコロイドシリカ
NALCO 1115	商品名「NALCO 1115」でNalco Companyから入手した、公称粒径4nmの粒径を有するコロイドシリカ
NALCO 2326	商品名「NALCO 2326」でNalco Companyから入手した、公称粒径5nmの粒径を有するコロイドシリカ
NALCO 2327	商品名「NALCO 2327」でNalco Companyから入手した、公称粒径20nmの粒径を有するコロイドシリカ
NALCO 2329	商品名「NALCO 2329」でNalco Companyから入手した、公称粒径75nmの粒径のコロイドシリカ
NALCO 8691	商品名「NALCO 8691」でNalco Companyから入手した、公称粒径2nmの粒径を有するコロイドシリカ
MP4540	商品名「MP4540」でNissan Chemical (Houston, TX) から入手した、公称粒径440nmの粒径を有するコロイドシリカ
MP2040	商品名「MP2040」でNissan Chemical (Houston, TX) から入手した、公称粒径190nmを有するコロイドシリカ
MP1040	商品名「MP1040」でNissan Chemicalから入手した、公称粒径100nmを有するコロイドシリカ
SR444	商品名「SR444」でSartomer (Exton, PA) から入手したペンタエリスリトールトリアクリレート
SR238	商品名「SR238」でSartomerから入手した1, 6ヘキサンジオールジアクリレート
SR506	商品名「SR506」でSartomerから入手したイソボルニルアクリレート
SR295	商品名「SR295」でSartomerから入手したペンタエリスリトールテトラアクリレート
SR492	商品名「SR492」でSartomerから入手したプロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート
SR494	商品名「SR494」でSartomerから入手したエトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート
SR440	商品名「SR440」でSartomerから入手したイソオクチルアクリレート
SR350	商品名「SR350」でSartomerから入手したトリメチロールプロパントリメタクリレート
SR239	商品名「SR239」でSartomerから入手した1, 6ヘキサンジオールジメタクリレート
IR 184	商品名「IGACURE 184」でBASF Corporation (Tarrytown, NY) から入手した光開始剤
IPA	Aldrich Chemicalから入手したイソプロピルアルコール
EA	Aldrich Chemicalから入手した酢酸エチル
MEK	Aldrich Chemicalから入手したメチルエチルケトン
TEGORAD 2250	商品名「TEGORAD 2250」でEvonik Goldschmidt Corp. (Hopewell, VA) から入手したシリコンポリエーテルアクリレート
HFPO	米国特許出願公開第2010/0310875号 (Hao et. al.) において、コポリマーBとして調製されたもの

【0204】

試験方法

実施例に使用した試験方法を、以下に更に記載する。

【0205】

試験法 1－%反射率

黒いテープとサンプルとの間に閉じ込められた気泡が存在しないことを確実にするためにローラを使用して、黒いビニルテープ（Yamato International Corporation（Woodhaven, MI）から商品名「#200-38」で入手）をサンプルの裏側に適用して、試験した。同じ黒いビニルテープを、似通った方法で透明のガラススライドに適用した。この透明のガラススライドの両面の反射率を、単独で黒色ビニルテープからのパーセント反射率を確立するための対照サンプルを有するために予め設定した。テープを積層した第1サンプルの非テープ面及びついで対照を、カラーガイドスフィア（BYK-Gardiner（Columbia, MD）から商品名「SPECTRO-GUIDE」で入手）の開口に対して設置して、前面の合計%反射率（正反射及び拡散）を測定した。ついで、400～700nmの波長範囲において、10°の入射角で%反射率を測定し、平均%反射率、%Rを、対照の%反射率を引くことによって算出した。

10

【0206】

試験法 2－透過率、ヘイズ及び透明度

ASTM D1003-11（2011）に基づいて、（BYK Gardinerから商品名「BYK HAZE GARD PLUS」で入手した）ヘイズメータを用いて、平均%透過率、ヘイズ及び透明度の測定を実行した。

【0207】

試験法 3－スチールウール引っ掻き試験処理

膜表面にわたって振動する3つのスタイラスの1つに取り付けられる、スチールウールシート（#0000スチールウールシート、Hut Products（Fulton, MO）から商品名「MAGIC SAND-SANDING SHEETS」で入手）を振動可能な機械装置（Taber Industries（North Tonawanda, NY）から商品名「TABER ABRASER 5900」で入手した）を使用して、硬化膜の耐摩耗性を試験した。75mm/秒の速度で、幅55.6mmの牽引幅にわたって、スタイラスを振動させた。「摩擦」は、50.8mmの一回の横断として定義される。スタイラスは、直径2.54cmの平らな円筒形基部の形状を有していた。このスタイラスは、膜表面に対して垂直なスチールウールによる力を増大させるために、おもりを取り付けられる設計になっていた。307グラムのおもりを、各スタイラスに取り付けた。3.3cmのスチールウールディスクを、#0000スチールウール研磨シートからダイカットし、2.54cmのスタイラス基部にテープ（商品名「3M Brand Scotch Permanent Adhesive Transferテープ」、3M Company（St. Paul, MN）で入手）で取り付けた。

20

30

【0208】

サンプル上で、24回の摩擦を行ったスタイラスの1つ、50回の摩擦を行ったもの及び100回の摩擦を行ったものを試験した。個々のスチールウールの評点を、サンプル上の3つの摩擦箇所のそれぞれについて表した。（以下の）表2に、スチールウールの評点の説明を提供する。ついで、3つの個々の評点を平均化して、サンプルについての全体としてのスチールウールの評点を提示した。

40

【0209】

【表 2】

表 2

スチールウールの評点		
評点	略称	説明
5	NS	引っ掻きなし
4	VLS	わずかな引っ掻きあり
3	LS	軽度の引っ掻きあり
2	S	引っ掻きあり
1	VS	引っ掻きが多い
0	HS	重度の引っ掻きあり

10

【0210】

試験法 4－屈折率

コーティングの屈折率を、プリズム結合器 (Metricon Corporation Inc. (Pennington, NJ) から、モデル 2010 として入手) を使用して、632.8 nm で測定した。

【0211】

20

試験法 5－耐摩耗性

スタイラスに固定されている紙タオルシートを、膜表面を横断するように振動させることができる機械装置を用いることによって、膜の摩耗耐性を試験した。このスタイラスは、紙タオルにより行使される、膜表面に対する垂直の力を増加させるためのおもりの取り付けができる設計になっていた。本明細書において報告した全ての耐摩耗性試験を、膜表面に対して、1400 グラムの垂直な力を使用して行った。

【0212】

試験法 6－汚損試験

乾燥汚損ピックアップに対するその抵抗性について、サンプルを試験した。各サンプルから、直径 7.62 cm の円形を切り出し、(サンプルの背面に接触するカップのフタを有する) プラスチックカップのフタに固定した。5 グラム量の試験被覆汚損を、カップに添加し、試験汚損からサンプルの裏側を保護して、カップ上にフタをねじ止めた。カップを反転し、手で 60 秒の期間振った。サンプルを、カップから取り除き、膜の外観を、観察し、記録した。

30

【0213】

表面改質シリカサブマイクロメートル粒子分散液の調製

異なる比率の 2 つのシラン結合剤「MPS」及び「A1230」を用いて、粒子を改質した。MPS は、プレポリマー系内で硬化し得る炭素／炭素二重結合を有し、A1230 は有しない。これらの 2 つのシランの比率を変化させることにより、粒子表面上の二重結合の数を変化させる。4 種類の表面改質剤の組み合わせを使用した。使用した MPS : A1230 シラン結合剤のモル比を、100 : 0、75 : 25、50 : 50 及び 25 : 75 とした。

40

【0214】

固形分の測定

シラン改質分散液を、まず、水性コロイドシリカを、1-メトキシ-2-プロパノール及びシラン結合剤と混合することによって調製した。この混合物を、ついで、シランとシリカ粒子との反応を促進するために加熱した。これにより、約 10～21 重量%の固形物の固形分、及び約 65 : 35～5 : 43 の重量比の 1-メトキシ-2-プロパノール : 水を含む、表面改質分散液がもたらされた。この分散液を、2 つの方法のうちの 1 つで更に処理し、固形分を増加させ、かつ、1-エトキシ-2-プロパノール／水の重量比を増加

50

させた。

【0215】

1つの手順において、溶媒交換処理を使用した。溶媒変換処理では、この分散液を、蒸留により濃縮し、ついで、更なる1-メトキシ-2-プロパノールを添加し、この分散液を再度濃縮した。第2の手法において、水及び1-メトキシ-2-プロパノールを蒸発させて、粉末を提供した。ついで、この粉末を、1-メトキシ-2-プロパノール：水（重量比88：12）の混合物に分散させて、コーティング配合物に使用した。両方の場合において、最終的な分散液の固形分を、多少可変的にした。溶媒交換手法の場合においては、可変性は、1-メトキシ-2-プロパノールの及び最終的な蒸留工程で除去された水の量により決まると考えられる。粉末分散の場合においては、可変性は、バッチからバッチへの、粉末の残留溶媒含有量によると考えられる。

10

【0216】

所望の粒子固形分を、粉末が完全に乾燥したとの仮定に基づいて算出したため、実際の固形物は、理論上の固形物の計算と相関しなかった。この矛盾は、コーティング溶液及び実施例に悪影響を及ぼさない。コーティング配合物を調製する前に、粒子固形分を重力測定的に測定したためである。既知量の分散液（1～4グラム）を、（既知の重量の）小さなガラス皿に入れた。この皿を、強制空気オーブン（120℃）に45分間定置した。ついで、この皿を、再度秤量した。 $\% \text{固形物} = \text{乾燥重量} / \text{湿重量}$

【0217】

表面改質された5nmシリカ粒子の調製

20

予備的实施例1

MS5-1

5nmのシリカを、以下のように表面改質した（25：75 MPS/A1230モル比）。1-メトキシ-2-プロパノール（450グラム）、MPS（6.93グラム）、A1230（41.94グラム）及びラジカル阻害剤溶液（DI水における5%溶液における0.3グラム）を、攪拌しながら、球状シリカのサブマイクロメートル粒子の分散液（15.98%のシリカ含有量を備える400.0グラム、NALCO 2326）と共に混合した。溶液を密閉し、80℃に加熱し、1リットルのガラス瓶内で16時間その温度で維持した。表面改質されたコロイド状分散液を、更に処理して水を取り除き、シリカの濃度を増加させた。500mLのRBフラスコに、表面改質された分散液（400グラム）を充填した。水及び1-メトキシ-2-プロパノールを、回転蒸発により除去して、152.63グラムの重量を得た。更なる表面改質された分散液（400グラム）を、このフラスコに充填し、水及び1-メトキシ-2-プロパノールを、回転蒸発により除去し、273グラムの最終重量を得た。

30

【0218】

更なる表面改質された分散液（89.7グラム）及び1-メトキシ-2-プロパノール（200.03グラム）を、このフラスコに充填し、水及び1-メトキシ-2-プロパノールを回転蒸発により除去して、145.49グラムの最終重量を得た。1-メトキシ-2-プロパノール（100グラム）をこのフラスコに充填し、水及び1-メトキシ-2-プロパノールを、回転蒸発により除去して、162.06グラムの最終重量を得た。この溶液を、1マイクロメートルフィルタで濾過した。得られた固形分は、61.10重量%であった。

40

【0219】

表面改質された20nmシリカ粒子の調製

予備的实施例2

MS20-1

20nmのシリカを、以下のように、（100：0 MPS：A1230）モル比で表面改質した。1-メトキシ-2-プロパノール（450.12グラム）、MPS（25.27グラム）、及びラジカル阻害剤溶液（DI水における5%溶液を0.2グラム）を、攪拌しながら、球状シリカのサブマイクロメートル粒子の分散液（41.05%のシリカ

50

含有量を備える400グラム、NALCO 2327)と共に混合した。溶液を密閉し、80℃に加熱し、1リットルのガラス瓶内で16時間その温度で維持した。表面改質されたコロイド状分散液を、更に処理して水を取り除き、シリカの濃度を増加させた。

【0220】

500mLのRBフラスコに、表面改質された分散液(450グラム)及び1-メトキシ-2-プロパノール(50グラム)を充填した。水及び1-メトキシ-2-プロパノールを、回転蒸発により除去し、206グラムの重量を得た。1-メトキシ-2-プロパノール(250グラム)を、このフラスコに充填し、水及び1-メトキシ-2-プロパノールを、回転蒸発により除去し、176グラムの最終重量を得た。この溶液を、1マイクロメートルフィルタで濾過した。得られた固形分は、50.99重量%であった。

10

【0221】

表面改質された75nmシリカ粒子の調製

予備的实施例3

MS75-1

75nmのシリカを、以下のように表面改質した(75:25 MPS:A1230モル比)。1-メトキシ-2-プロパノール(450グラム)、MPS(4.53グラム)、A1230(3.03グラム)及びラジカル阻害剤溶液(DI水における5%溶液を0.2グラム)を、攪拌しながら、球状シリカのサブマイクロメートル粒子の分散液(40.52%のシリカ含有量を備える400.03グラム、NALCO 2329)と共に混合した。溶液を密閉し、80℃に加熱し、1リットルのガラス瓶内で16時間その温度で維持した。水及び1-メトキシ-2-プロパノールを、回転蒸発により混合物から除去して、粉末を得た。粉末の一部(48.01グラム)を、1-メトキシ-2-プロパノール(51.61グラム)及びDI水(7.04グラム)中に分散させた。混合物を、118.3mL(4oz.)のガラス瓶に入れ、超音波プロセッサ(Sonic and Materials Inc. (Newtown, CT)から入手、商品名「SM 07 92」のプローブを備える)を使用して、43分間処理した(レベル90、50%出力)。この溶液を、1マイクロメートルフィルタで濾過した。得られた固形分は、42.37重量%であった。

20

【0222】

予備的实施例4

MS75-2

75nmのシリカを、全てのモル充填を全てMPSとしたこと以外は、MS75-1について記載のように、表面改質した(100:0 MPS:A1230モル比)。得られた固形分は、41.80重量%であった。

30

【0223】

予備的实施例5

MS75-3

75nmのシリカを、50:50(MPS:A1230)のモル比を使用したこと以外は、MS75-1について記載のように、表面改質した(50:50 MPS:A1230モル比)。得られた固形分は、45.10重量%であった。

40

【0224】

予備的实施例6

MS75-4

75nmのシリカを、50:50(MPS:A1230)のモル比を使用したこと以外は、MS75-1について記載のように、表面改質した(50:50 MPS:A1230モル比)。得られた固形分は、44.98重量%であった。

【0225】

予備的实施例7

MS75-5

75nmのシリカを、以下のように表面改質した(100:0 MPS:A1230モ

50

ル比)。1-メトキシ-2-プロパノール(450グラム)、MPS(6.04グラム)、及びラジカル阻害剤溶液(DI水における5%溶液を0.2グラム)を、攪拌しながら、球状シリカのサブマイクロメートル粒子の分散液(40.52%のシリカ含有量を備える400グラム、NALCO 2329)と共に混合した。溶液を密閉し、80℃に加熱し、1リットルのガラス瓶内で16時間その温度で維持した。表面改質されたコロイド分散液を、更に処理して水を取り除き、シリカの濃度を増加させた。500mLのRBフラスコに、表面改質された分散液(450グラム)を充填した。水及び1-メトキシ-2-プロパノールを、回転蒸発により除去し、202.85グラムの重量を得た。1-メトキシ-2-プロパノール(183グラム)を、フラスコに充填し、水及び1-メトキシ-2-プロパノールを、回転蒸発により除去し、188.6グラムの最終重量を得た。この溶液を、1マイクロメートルフィルタで濾過した。得られた固形分は、51.1重量%であった。

10

【0226】

表面改質された100nmのシリカ粒子の調製

予備的实施例8

MS100-1

100nmのシリカを、以下のように表面改質した(75:25 MPS:A1230モル比)。1-メトキシ-2-プロパノール(452グラム)、MPS(4.78グラム)、A1230(3.21グラム)、及びラジカル阻害剤溶液(DI水における5%溶液を0.06グラム)を、攪拌しながら、球状シリカのサブマイクロメートル粒子の分散液(42.9のシリカ含有量を備える399.9グラム、MP1040)と共に混合した。溶液を密閉し、80℃に加熱し、1リットルのガラス瓶内で16時間その温度で維持した。水及び1-メトキシ-2-プロパノールを、回転蒸発により混合物から除去して、粉末を得た。粉末の一部(169.33グラム)を、1-メトキシ-2-プロパノール(185.10グラム)及びDI水(21.95グラム)中に分散させた。この混合物を、473mL(16oz)のガラス瓶に入れ、上記予備的实施例3で言及した超音波プロセッサを使用して、63分間処理した(レベル90、50%出力)。この溶液を、1マイクロメートルフィルタで濾過した。得られた固形分は、42.08重量%であった。

20

【0227】

表面改質された190nmのシリカ粒子の調製

予備的实施例9

MS190-1

190nmのシリカを、以下のように表面改質した(100:0 MPS:A1230モル比)。1-メトキシ-2-プロパノール(843グラム)、MPS(16.43グラム)、及びラジカル阻害剤溶液(DI水における5%溶液を0.45グラム)を、攪拌しながら、球状シリカのサブマイクロメートル粒子の分散液(44.15%のシリカ含有量を備える750.8グラム、MP2040)と共に混合した。溶液を密閉し、87℃に加熱し、還流冷却器及び機械的攪拌器を備える2000mLのRBフラスコ内で16時間その温度で維持した。水及び1-メトキシ-2-プロパノールを、回転蒸発により混合物から除去して、乾燥粉末を得た。この粉末(340.5グラム)を、メトキシ-2-プロパノール(324.24グラム)及びDI水(44.21グラム)中に分散させた。この混合物を、1リットルのガラス瓶に入れ、予備的实施例3で言及した超音波プロセッサを使用して、83分間処理した(レベル90、50%出力)。この溶液を、1マイクロメートルフィルタで濾過した。得られた固形分は、42.79重量%であった。

40

【0228】

予備的实施例10

MS190-2

190nmのシリカを、MS190-1について記載のように、表面改質した(100:0 MPS:A1230モル比)。得られた固形分は、41.02重量%であった。

【0229】

50

予備的实施例 1 1

MS 190-3

190 nmのシリカを、MS 190-1について記載のように、表面改質した（100：0 MPS：A 1230モル比）。得られた固形分は、42.20重量%であった。

【0230】

予備的实施例 1 2

MS 190-4

190 nmのシリカを、MS 190-1について記載のように、表面改質した（100：0 MPS：A 1230モル比）。得られた固形分は、41.86重量%であった。

【0231】

予備的实施例 1 3

MS 190-5

190 nmのシリカを、MS 190-1について記載のように、表面改質した（100：0 MPS：A 1230モル比）。得られた固形分は、44.27重量%であった。

【0232】

予備的实施例 1 4

MS 190-6

190 nmのシリカを、MS 190-1について記載のように、表面改質した（100：0 MPS：A 1230モル比）。得られた固形分は、44.45重量%だった。

【0233】

予備的实施例 1 5

MS 190-7

190 nmのシリカを、MS 190-1について記載のように、表面改質した（100：0 MPS：A 1230モル比）。得られた固形分は、46.02重量%だった。

【0234】

予備的实施例 1 6

MS 190-8

190 nmのシリカを、MS 190-1について記載のように、表面改質した（100：0 MPS：A 1230モル比）。得られた固形分は、41.79重量%だった。

【0235】

予備的实施例 1 6

MS 190-8

190 nmのシリカを、MS 190-1について記載のように、表面改質した（100：0 MPS：A 1230モル比）。得られた固形分は、43.99重量%だった。

【0236】

表面改質された440 nmのシリカ粒子の調製

予備的实施例 1 7

MS 440-1

440 nmのシリカを、以下のように表面改質した（100：0 MPS：A 1230モル比）。1-メトキシ-2-プロパノール（450グラム）、MPS（3.62グラム）、及びラジカル阻害剤溶液（DI水における5%溶液を0.31グラム）を、攪拌しながら、球状シリカのサブマイクロメートル粒子の分散液（45.7重量%のシリカ含有量を備える400グラム、MP 4540）と共に混合した。溶液を密閉し、98℃に加熱し、還流冷却器及び機械的攪拌器を備える1000 mLのRBフラスコ内で16時間その温度で維持した。水及び1-メトキシ-2-プロパノールを、回転蒸発により混合物から除去して、乾燥粉末を得た。この粉末（186.755グラム）を、1-メトキシ-2-プロパノール（200.86グラム）及びDI水（27.42グラム）中に分散させた。この混合物を、1リットルのガラス瓶に入れ、予備的实施例 3で言及した超音波プロセッサを使用して、63分間処理した（レベル90、50%出力）。この溶液を、5マイクロメートルフィルタで濾過した。得られた固形分は、44.85重量%であった。

10

20

30

40

50

【0237】

(実施例1)

40:40:20の重量比における、ペンタエリスリトールトリアクリレート、1,6ヘキサンジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート（それぞれ「SR444」、「SR238」、「SR506」）のプレポリマー配合物を、MPS改質された190nmのシリカ粒子分散液とブレンドして、重量比65:35の粒子:プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2.09であった。MS190-1改質された粒子溶液（43.02グラム@ 42.79重量%固形物）、上記プレポリマー配合物（10.60グラム）、1-メトキシ-2-プロパノール/IPA（重量比）50:50混合物（17.87グラム）及びIR 184（0.287グラム）を、共に混合して、コーティング溶液を形成した（約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する1重量%のPI）。

10

【0238】

全体的なプロセスの概略図を、図3Aに示す。第1のコーティング溶液を、4インチ（10.2cm）幅のスロットタイプのコーティングダイに、5.25cm³/分の量で送り出した。この溶液を、0.002インチ（0.051mm）厚の下塗りされたポリエステル（商品名「MELINEX 617」でDuPont Teijin Films（Chester, VA）から入手）上にコーティングした後、コーティングされたウェブを、室内環境において、10ft（3m）の長さを移動させ、ついで、170°F（77°C）に設定したプレート温度を有する小型の間隙乾燥の、2つの長さ5ft（1.5m）のゾーンを通過させた。この基材を、10ft/分（305cm/分）の速度で移動させ、約10マイクロメートルのウェットコーティング厚を達成した。最終的に、乾燥したコーティングを、H-bulbを使用したUV光源（Fusion UV Systems Inc.（Gaithersburg, MD）からのモデルI300P）を備えるUVチャンバに入れた。UVチャンバを、窒素と少量の空気とを予め混合したガス流でパージした。窒素の流量を314リットル/分（11SCFM）で固定し、圧縮空気の流量を、UV硬化チャンバ内の酸素濃度を制御するために調節した。硬化チャンバ内の酸素濃度を、酸素分析器（Alpha Omega Industries（Chicago, IL）からSeries 3000 Trace Oxygen Analyzerとして入手）を使用して測定した。流量及び硬化チャンバの酸素レベルを、以下の表3に報告する。

20

30

【0239】

【表 3】

表 3

実施例	空気流量 (リットル/分)	UVチャンバ内の 酸素濃度 (ppm)	反射率 (%)	透過率 (%)	ヘイズ (%)	透明度 (%)	スチールウールの 評点
比較例 1-1	0	8	4.37	92.4	0.87	99.6	4.67
1-1	2	700	3.02	93	1.27	99.6	NA
1-2	5	1800	2.42	93.2	1.43	99.5	NA
1-3	10	4200	2.10	93.7	1.98	99.4	NA
1-4	14	6400	1.94	93.5	1.75	99.3	NA
1-5	19	8700	1.80	93.9	2.28	99.3	NA
1-6	24	10000	1.78	93.7	2.59	99.4	5.00

【0240】

図 4 は、何らの空気注入をせずに硬化させた比較例 1-1 の上面（図 4 A）及び断面（図 4 B）の両方を含む SEM 画像を示す。この場合、酸素レベルは、おおよそ 10 ppm であった。図 5 は、実施例 1-6 の SEM 画像を示し、10,000 ppm の酸素レベルで硬化させたサンプルの、図 5 A は上面、図 5 B は断面を示す。

【0241】

図 4 A において、ナノ粒子は、上面にプレポリマー配合物で重合した高分子バインダーにより覆われる。一方、図 5 A のサブマイクロメートル粒子は、表面上に突出している。図 4 B において、高分子バインダーは、コーティングの断面にわたって均一に分布され、バインダーは、表面の粒子の周りの空間を実質的に満たしている。図 5 B において、バインダーは表面の粒子のネックの下にあり、粒子の下で均一に分布している。

【0242】

コーティング表面の % 反射率を、試験法 1 を使用して測定した。透過率、ヘイズ及び透明度を、試験法 2 により測定した。スチールウール耐摩耗性を、試験法 3 により測定した。結果を、上記表 3 にまとめる。

【0243】

（実施例 2）

放射線硬化性材料のコーティング溶液及び MPS で改質されたシリカナノ粒子（NIS SAN 2040）を使用して、50 ppm～10,000 ppm の範囲における様々な酸素レベルでの、異なる反射率及び光学特性（即ち、透過率、ヘイズ、透明度）を有するコーティングを作製した。

【0244】

放射線硬化性コーティング配合物の調製

重量比 0：100 の粒子：プレポリマー

40：40：20 の重量比における、ペンタエリスリトリルトリアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート（それぞれ「SR444」、「SR238」、「SR506」）のプレポリマー配合物を調製した。上記プレポリマー配合物（40.04 グラム）、1-メトキシ-2-プロパノール：IPA の 50：50 混合物（60.01 グラム）及び IR 184（0.40 グラム）を共に混合して、コーティング溶液を形成した（約 40 重量 % の総固形物及び、総固形物に対する 1 重量 % の

P I)。

【0245】

重量比10：90の粒子：プレポリマー

40：40：20の重量比における、ペンタエリスリトールトリアクリレート、1，6ヘキサンジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート（それぞれ「SR444」、「SR238」、「SR506」）のプレポリマー配合物を、MPS改質された190nmのシリカ粒子分散液とブレンドして、重量比10：90の粒子：プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2.09であった。MS190-1改質された粒子溶液（7.01グラム@ 42.79重量%固形物）、上記プレポリマー配合物（26.97グラム）、1-メトキシ-2-プロパノール：IPAの50：50混合物（40.93グラム）及びIR 184（0.297グラム）を共に混合して、コーティング溶液を形成した（約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する1重量%のPI）。

10

【0246】

重量比30／70の粒子：プレポリマー

40：40：20の重量比における、ペンタエリスリトールトリアクリレート、1，6ヘキサンジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート（それぞれ「SR444」、「SR238」、「SR506」）のプレポリマー配合物を、MPS改質された190nmのシリカ粒子分散液とブレンドして、重量比30：70の粒子：プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2.09であった。MS190-1改質された粒子溶液（20.01グラム@ 42.79重量%固形物）、上記プレポリマー配合物（19.98グラム）、1-メトキシ-2-プロパノール：IPAの50／50混合物（31.35グラム）及びIR 184（0.285グラム）を共に混合して、コーティング溶液を形成した（約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する1重量%のPI）。

20

【0247】

重量比50：50の粒子：プレポリマー

40：40：20の重量比における、ペンタエリスリトールトリアクリレート、1，6ヘキサンジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート（それぞれ「SR444」、「SR238」、「SR506」）のプレポリマー配合物を、MPS改質された190nmのシリカ粒子分散液とブレンドして、重量比50：50の粒子：プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2.09であった。MS190-1改質された粒子溶液（35.04グラム@ 42.79重量%固形物）、上記プレポリマー配合物（15.00グラム）、1-メトキシ-2-プロパノール：IPAの50：50混合物（124.96グラム）及びIR 184（0.299グラム）を共に混合して、コーティング溶液を形成した（約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する1重量%のPI）。

30

【0248】

重量比65：35の粒子：プレポリマー

40：40：20の重量比における、ペンタエリスリトールトリアクリレート、1，6ヘキサンジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート（それぞれ「SR444」、「SR238」、「SR506」）のプレポリマー配合物を、MPS改質された190nmのシリカ粒子分散液とブレンドして、重量比65：35の粒子：プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2.09であった。MS190-1改質された粒子溶液（43.02グラム@ 42.79重量%固形物）、上記プレポリマー配合物（10.60グラム）、1-メトキシ-2-プロパノール：IPAの（重量比）50：50混合物（17.87グラム）及びIR 184（0.287グラム）を共に混合して、コーティング溶液を形成した（約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する1重量%のPI）。

40

【0249】

重量比70：30の粒子：プレポリマー

40：40：20の重量比における、ペンタエリスリトールトリアクリレート、1，6ヘキサンジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート（それぞれ「SR444

50

」、「SR238」、「SR506」)のプレポリマー配合物を、MPS改質された190 nmのシリカ粒子分散液とブレンドして、重量比70:30の粒子:プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2.09であった。MS190-1改質された粒子溶液(47.00グラム@ 42.79重量%固形物)、上記プレポリマー配合物(8.62グラム)、1-メトキシ-2-プロパノール:IPAの(重量比)50:50混合物(16.21グラム)及びIR 184(0.285グラム)を共に混合して、コーティング溶液を形成した(約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する1重量%のPI)。

【0250】

重量比75:25の粒子:プレポリマー

40:40:20の重量比における、ペンタエリスリトールトリアクリレート、1,6ヘキサンジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート(それぞれ「SR444」、「SR238」、「SR506」)のプレポリマー配合物を、MPS改質された190 nmのシリカ粒子分散液とブレンドして、重量比75:25の粒子:プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2.09であった。MS190-1改質された粒子溶液(50.03グラム@ 42.79重量%固形物)、上記プレポリマー配合物(7.14グラム)、1-メトキシ-2-プロパノール:IPAの50:50混合物(14.18グラム)及びIR 184(0.283グラム)を共に混合して、コーティング溶液を形成した(約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する1重量%のPI)。

【0251】

全体的なプロセスは、図3Aの概略図に従った。コーティング溶液を、4インチ(10.2 cm)幅のスロットタイプのコーティングダイに、 $5.25 \text{ cm}^3/\text{分}$ の量で供給した。この溶液を、0.002インチ(0.051 mm)厚の下塗りされたポリエステル(商品名「MELINEX 617」で入手)上にコーティングした後、コーティングされたウェブを、室内環境において、10 ft(3 m)の長さを移動させ、 170°F (77°C)に設定したプレート温度を有する小型の間隙乾燥の、2つの長さ5 ft(1.5 m)のゾーンを通過させた。この基材を、10 ft/分($305 \text{ cm}/\text{分}$)の速度で移動させ、約10マイクロメートルのウェットコーティング厚を達成した。最終的に、乾燥したコーティングを、H-bulbを使用したUV光源(Fusion UV Systems Inc.からのモデルI300P)を備えるUVチャンバに入れた。このUVチャンバを、窒素と少量の空気とを予め混合したガス流でバージした。窒素の流量を、314リットル/分(11 SCFM)で固定した。圧縮空気の流量を、2リットル/分~24リットル/分(4 SCFH~50 SCFH)の範囲で調節した場合、700 ppm~10,000 ppmの範囲での酸素濃度が達成された。硬化チャンバ内の酸素濃度を、酸素分析器(Series 3000 Trace Oxygen Analyzer)を使用して測定した。

【0252】

様々な処理条件及び試験結果は、以下の表4に提供される。

【0253】

10

20

30

【表 4 - 1】

表 4

実施例	粒子： プレポリマー比	空気の流量 (リットル/分)	UVチャラン内の 酸素濃度 (ppm)	反射率 (%)	透過率 (%)	ヘイズ (%)	透明度 (%)	スチールウールの 評点	屈折率
比較例 2A-1	0 : 100	0	10	4.47	91.7	0.68	99.8	5.0	1.5125
比較例 2A-2	0 : 100	2	690	4.45	92.4	0.58	100	NA	NA
比較例 2A-3	0 : 100	5	1800	4.47	92.4	0.59	100	NA	NA
比較例 2A-4	0 : 100	10	4200	4.46	92.4	0.6	100	NA	NA
比較例 2A-5	0 : 100	14	6500	4.45	92.3	0.61	99.8	NA	NA
比較例 2A-6	0 : 100	19	8400	4.47	92.4	0.59	100	NA	NA
比較例 2A-7	0 : 100	24	10,000	4.47	92.4	0.59	100	4.7	1.5132
比較例 2B-1	10 : 90	0	25	4.49	92.1	0.82	99.8	5.0	1.5101
2B-1	10 : 90	2	700	4.14	92	1.17	99.8	NA	NA
2B-2	10 : 90	5	1900	3.81	92.3	1.19	99.8	NA	NA
2B-3	10 : 90	10	4200	3.66	92.4	1.17	99.8	NA	NA
2B-4	10 : 90	14	6500	3.52	92.8	1.22	100	NA	NA
2B-5	10 : 90	19	8900	3.51	92.2	1.3	100	NA	NA
2B-6	10 : 90	24	10,000	3.48	92.5	1.22	99.8	2.7	1.5110
比較例 2C-1	30 : 70	0	10	4.88	91.6	0.97	99.8	4.7	1.5039
2C-1	30 : 70	2	700	3.31	92.7	1.64	99.8	NA	NA
2C-2	30 : 70	5	1800	3.36	92.7	1.29	99.8	NA	NA
2C-3	30 : 70	10	4100	3.13	92.8	2.85	99.6	NA	NA
2C-4	30 : 70	14	6400	2.95	92.9	2.26	99.5	NA	NA
2C-5	30 : 70	19	8800	2.78	93.1	1.72	97.4	NA	NA
2C-6	30 : 70	24	10,000	2.73	93.1	2.55	98.1	4.3	1.5031
比較例 2D-1	50 : 50	0	15	4.55	92	0.86	99.8	4.7	1.4952

【表 4 - 2】

(表 4 の続き)

実施例	粒子： プレポリマー比	空気の流量 (リットル/分)	UV チャンバー内の 酸素濃度 (ppm)	反射率 (%)	透過率 (%)	ヘイズ (%)	透明度 (%)	スチールウールの 評点	屈折率
2D-1	50 : 50	2	650	3.39	91.9	1.17	99.8	NA	NA
2D-2	50 : 50	5	1800	2.88	92.9	1.46	99.7	NA	NA
2D-3	50 : 50	10	4000	2.70	93.4	1.76	99.6	NA	NA
2D-4	50 : 50	14	6400	2.36	93	1.53	99.7	NA	NA
2D-5	50 : 50	19	8500	2.25	93.6	2.46	99.4	NA	NA
2D-6	50 : 50	24	10,000	2.12	93.3	2.4	98.9	5.0	1.4956
比較例 2E-1	65 : 35	0	8	4.37	92.4	0.87	99.6	4.7	1.4884
2E-1	65 : 35	2	700	3.02	93	1.27	99.6	NA	NA
2E-2	65 : 35	5	1800	2.42	93.2	1.43	99.5	NA	NA
2E-3	65 : 35	10	4200	2.10	93.7	1.98	99.4	NA	NA
2E-4	65 : 35	14	6400	1.94	93.5	1.75	99.4	NA	NA
2E-5	65 : 35	19	8700	1.80	93.9	2.28	99.3	NA	NA
2E-6	65 : 35	24	10,000	1.78	93.7	2.59	99.3	5.0	1.4891
比較例 2F-1	70 : 30	0	6	4.30	92.4	1.01	99.4	4.5	1.4845
2F-1	70 : 30	2	700	2.64	93.2	1.43	99.2	NA	NA
2F-2	70 : 30	5	1800	2.05	93.9	1.92	98.9	NA	NA
2F-3	70 : 30	10	4200	1.84	93.8	2.27	98.7	NA	NA
2F-4	70 : 30	14	6400	1.80	93.9	2.99	98.4	NA	NA
2F-5	70 : 30	19	8800	1.82	93.2	3.04	98.2	NA	NA
2F-6	70 : 30	24	10,000	2.03	93.8	3	98.3	NA	1.4801
比較例 2G-1	75 : 25	0	16	4.10	92.5	0.95	98.9	4.7	1.4808
2G-1	75 : 25	2	700	1.76	94.3	1.52	97.3	4.5	1.4805
2G-2	75 : 25	5	1800	1.93	93.7	2.66	97.4	NA	NA
2G-3	75 : 25	10	4100	2.03	93.6	5.64	96.6	NA	NA
2G-4	75 : 25	14	6300	2.12	93.2	9.1	96.4	NA	NA
2G-5	75 : 25	19	8800	2.18	92.7	12.6	96.1	NA	NA
2G-6	75 : 25	24	10,000	2.22	93.4	15.8	96.2	NA	NA

【0255】

(実施例 3)

重量比 0 : 100 の粒子：プレポリマー

40 : 40 : 20 の重量比における、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、1,

10

20

30

40

50

6ヘキサンジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート（それぞれ「SR295」、「SR238」、「SR506」）のプレポリマー配合物を調製した。上記プレポリマー配合物（60.0グラム）、1-メトキシ-2-プロパノール：IPAの（重量比）50：50混合物（40.0グラム）及びIR 184（1.80グラム）を共に混合して、コーティング溶液を形成した（約60重量%の総固形物及び、総固形物に対する1重量%のPI）。

【0256】

重量比10：90の粒子：プレポリマー

40：40：20の重量比における、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、1，6ヘキサンジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート（それぞれ「SR295」、「SR238」、「SR506」）のプレポリマー配合物を、シラン改質された（50：50 MPS：A1230）75nmのシリカ粒子分散液とブレンドして、重量比10：90の粒子：プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2.34であった。MS75-4改質された粒子溶液（11.07グラム@ 44.98重量%固形物）、上記プレポリマー配合物（44.98グラム）、1-メトキシ-2-プロパノール：IPAの（重量比）50：50混合物（68.60グラム）及びIR 184（1.35グラム）を共に混合して、コーティング溶液を形成した（約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する3重量%のPI）。

【0257】

重量比30：70の粒子：プレポリマー

40：40：20の重量比における、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、1，6ヘキサンジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート（それぞれ「SR295」、「SR238」、「SR506」）のプレポリマー配合物を、シラン改質された（50：50 MPS：A1230）75nmのシリカ粒子分散液とブレンドして、重量比30：70の粒子：プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2.34であった。MS75-4改質された粒子溶液（30グラム@ 44.98重量%固形物）、上記プレポリマー配合物（31.49グラム）、1-メトキシ-2-プロパノール：IPAの（重量比）50：50混合物（50.96グラム）及びIR 184（1.35グラム）を共に混合して、コーティング溶液を形成した（約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する3重量%のPI）。

【0258】

重量比50：50の粒子：プレポリマー

40：40：20の重量比における、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、1，6ヘキサンジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート（それぞれ「SR295」、「SR238」、「SR506」）のプレポリマー配合物を、シラン改質された（50：50 MPS：A1230）75nmのシリカ粒子分散液とブレンドして、重量比50：50の粒子：プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2.34であった。MS75-4改質された粒子溶液（50グラム@ 44.98重量%固形物）、上記プレポリマー配合物（22.49グラム）、1-メトキシ-2-プロパノール：IPAの（重量比）50：50混合物（39.96グラム）及びIR 184（1.35グラム）を共に混合して、コーティング溶液を形成した（約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する3重量%のPI）。

【0259】

重量比70：30の粒子：プレポリマー

40：40：20の重量比における、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、1，6ヘキサンジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート（それぞれ「SR295」、「SR238」、「SR506」）のプレポリマー配合物を、シラン改質された（50：50 MPS：A1230）75nmのシリカ粒子分散液とブレンドして、重量比70：30の粒子：プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2.34であった。MS75-4。改質された粒子溶液（70グラム@ 44.98重量%固形物

）、上記プレポリマー配合物（13.49グラム）、1-メトキシ-2-プロパノール：IPAの（重量比）50：50混合物（28.96グラム）及びIR 184（1.35グラム）を共に混合して、コーティング溶液を形成した（約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する3重量%のPI）。

【0260】

重量比80：20の粒子：プレポリマー

40：40：20の重量比における、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、1,6ヘキサンジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート（それぞれ「SR295」、「SR238」、「SR506」）のプレポリマー配合物を、シラン改質された（50：50 MPS：A1230）75nmのシリカ粒子分散液とブレンドして、重量比80：20の粒子：プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2.34であった。MS75-4改質された粒子溶液（80グラム@ 44.98重量%固形物）、上記プレポリマー配合物（9.00グラム）、1-メトキシ-2-プロパノール：IPAの（重量比）50：50混合物（23.45グラム）及びIR 184（1.35グラム）を共に混合して、コーティング溶液を形成した（約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する3重量%のPI）。

【0261】

溶液のコーティング及び処理についての全体的なプロセスは、図3Aの概略図に従った。コーティング溶液を、4インチ（10.2cm）幅のスロットタイプのコーティングダイに、5.25cm³/分の量で供給した。この溶液を、0.002インチ（0.051mm）厚のポリエステル上にコーティングした後、コーティングされたウェブを、室内環境において、10ft（3m）の長さを移動させ、170°F（77°C）に設定したプレート温度を有する小型の間隙乾燥の、2つの長さ5ft（1.5m）のゾーンを通過させた。

【0262】

この基材を、10ft/分（305cm/分）の速度で移動させ、約10マイクロメートルのウェットコーティング厚を達成した。最終的に、乾燥したコーティングを、H-bulbを使用したUV光源（Fusion UV Systems Inc.（GaitHERSBURG, MD）からのモデルI300P）を備えるUVチャンバに入れた。このUVチャンバを、窒素と少量の空気とを予め混合したガス流でパージした。窒素の流量を、314リットル/分（11SCFM）で固定した。圧縮空気の流量を、2リットル/分～24リットル/分（4SCFH～50SCFH）の範囲で調節した場合、700ppm～10,000ppmの範囲での酸素濃度が達成された。硬化チャンバ内の酸素濃度を、酸素分析器（Series 3000 Trace Oxygen Analyzer）を使用して測定した。

【0263】

様々な酸素レベルでコーティング及び硬化された6つの溶液についての、反射率、透過率、ヘイズ及び透明度並びに屈折率のデータを、以下の表5に提供する。

【0264】

【表 5】

表 5

実施例	粒子と プレポリマーとの比	空気の流量 (リットル/分)	UVチャンバ内の 酸素濃度 (ppm)	反射率 (%)	透過率 (%)	ヘイズ (%)	透明度 (%)	屈折率
比較例 3A-1	0 : 100	0	100	4.26	94.9	1.14	99.6	1.49
比較例 3A-2	0 : 100	1	800	4.37	95.9	0.73	99.8	1.4979
比較例 3A-3	0 : 100	4	1900	4.29	96.1	0.75	99.8	1.4987
比較例 3A-4	0 : 100	10	4100	4.29	96	0.75	99.8	1.4952
比較例 3A-5	0 : 100	14	6400	4.36	95.9	0.78	99.8	1.4994
比較例 3A-6	0 : 100	19	8100	4.33	95.8	0.73	99.8	1.4984
比較例 3A-7	0 : 100	24	10000	4.34	96.1	0.78	99.8	1.4986
比較例 3B-1	10 : 90	0	60	4.46	95.8	1.02	99.7	NA
3B-1	10 : 90	1	650	4.09	96	1.64	99.2	NA
3B-2	10 : 90	4	2100	4.07	96.1	2.01	99.8	NA
3B-3	10 : 90	10	4000	4.09	96.1	2.19	99.3	NA
3B-4	10 : 90	14	5300	4.07	96.1	2.21	99.8	NA
3B-5	10 : 90	19	8000	4.02	96.1	2.16	99.6	NA
3B-6	10 : 90	24	10000	4.09	96.1	2.32	99.8	NA
比較例 3C-1	30 : 70	0	50	4.15	96	1.07	99.8	NA
3C-1	30 : 70	1	700	3.71	96.3	2.21	99.8	NA
3C-2	30 : 70	4	2100	3.49	96.5	3.03	99.8	NA
3C-3	30 : 70	10	4100	3.42	96.5	3.09	99.8	NA
3C-4	30 : 70	14	5900	3.32	96.6	3.12	99.8	NA
3C-5	30 : 70	19	8000	3.36	96.4	3.24	99.8	NA
3C-6	30 : 70	24	10000	3.28	96.5	3.55	99.8	NA
比較例 3D-1	50 : 50	0	70	4.08	96.2	0.89	99.8	NA
3D-1	50 : 50	1	1000	3.13	96.9	1.54	99.8	NA
3D-2	50 : 50	4	2000	2.69	96.9	1.91	99.8	NA
3D-3	50 : 50	10	4200	2.66	97.3	2.02	100	NA
3D-4	50 : 50	14	6200	2.63	97.3	2	99.8	NA
3D-5	50 : 50	19	8200	2.49	97.3	1.98	100	NA
3D-6	50 : 50	24	10000	2.42	97.4	2.01	99.8	NA
比較例 3E-1	70 : 30	0	70	3.79	96.3	0.8	99.8	1.4810
3E-1	70 : 30	1	1000	2.64	97.4	0.92	99.8	1.4810
3E-2	70 : 30	4	2000	1.9	97.9	0.96	99.8	1.4808
3E-3	70 : 30	10	4200	1.82	98.1	1.24	100	1.4817
3E-4	70 : 30	14	6200	1.94	97.8	1.62	99.8	1.4820
3E-5	70 : 30	19	8000	1.92	97.6	1.9	99.8	1.4818
3E-6	70 : 30	24	10000	1.96	97.6	2.48	100	1.4818
比較例 3F-1	80 : 20	0	80	2.35	97.2	0.98	100	1.4711
3F-1	80 : 20	1	1000	2.28	97.6	10.2	99.8	1.4720
3F-2	80 : 20	4	2000	2.38	97.5	13.3	99.8	1.4731
3F-3	80 : 20	10	4100	2.33	97.5	17	99.8	1.4385
3F-4	80 : 20	14	6000	2.46	97.4	19.5	99.8	1.4311
3F-5	80 : 20	19	8000	2.51	97.2	19.7	99.7	1.4300
3F-6	80 : 20	24	10000	2.44	97.3	18.3	99.8	1.4225

【0265】

(実施例 4)

重量比 10 : 90 の粒子 : プレポリマー

40 : 40 : 20 の重量比における、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、1,

10

20

30

40

50

6ヘキサンジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート（それぞれ「SR295」、「SR238」、「SR506」）のプレポリマー配合物を、MPS改質された20nmのシリカ粒子分散液とブレンドして、重量比10：90の粒子：プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2.34であった。MS20-1改質された粒子溶液（8.0グラム@ 50.99重量%固形物）、上記プレポリマー配合物（36.72グラム）、1-メトキシ-2-プロパノール：IPAの（重量比）50：50混合物（57.28グラム）及びIR 184（1.224グラム）を共に混合して、コーティング溶液を形成した（約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する3重量%のPI）。

【0266】

重量比30：70の粒子：プレポリマー

40：40：20の重量比における、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、1,6ヘキサンジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート（それぞれ「SR295」、「SR238」、「SR506」）のプレポリマー配合物を、MPS改質された20nmのシリカ粒子分散液とブレンドして、重量比30：70の粒子：プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2.34であった。MS20-1改質された粒子溶液（25.0グラム@ 50.99重量%固形物）、上記プレポリマー配合物（29.75グラム）、1-メトキシ-2-プロパノール：IPAの（重量比）50：50混合物（51.50グラム）及びIR 184（1.275グラム）を共に混合して、コーティング溶液を形成した（約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する3重量%のPI）。

【0267】

重量比50：50の粒子：プレポリマー

40：40：20の重量比における、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、1,6ヘキサンジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート（それぞれ「SR295」、「SR238」、「SR506」）のプレポリマー配合物を、MPS改質された20nmのシリカ粒子分散液とブレンドして、重量比50：50の粒子：プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2.34であった。MS20-1改質された粒子溶液（40.0グラム@ 50.99重量%固形物）、上記プレポリマー配合物（20.40グラム）、1-メトキシ-2-プロパノール：IPAの（重量比）50：50混合物（41.6グラム）及びIR 184（1.224グラム）を共に混合して、コーティング溶液を形成した（約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する3重量%のPI）。

【0268】

重量比70：30の粒子：プレポリマー

40：40：20の重量比における、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、1,6ヘキサンジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート（それぞれ「SR295」、「SR238」、「SR506」）のプレポリマー配合物を、MPS改質された20nmのシリカ粒子分散液とブレンドして、重量比70：30の粒子：プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2.34であった。MS20-1改質された粒子溶液（55.0グラム@ 50.99重量%固形物）、上記プレポリマー配合物（12.02グラム）、1-メトキシ-2-プロパノール：IPAの（重量比）50：50混合物（33.16グラム）及びIR 184（1.202グラム）を共に混合して、コーティング溶液を形成した（約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する3重量%のPI）。

【0269】

重量比80：20の粒子：プレポリマー

40：40：20の重量比における、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、1,6ヘキサンジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート（それぞれ「SR295」、「SR238」、「SR506」）のプレポリマー配合物を、MPS改質された2

10

20

30

40

50

0 nmのシリカ粒子分散液とブレンドして、重量比80：20の粒子：プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2.34であった。MS20-1改質された粒子溶液（65.0グラム@ 50.99重量%固形物）、上記プレポリマー配合物（8.29グラム）、1-メトキシ-2-プロパノール：IPAの（重量比）50：50混合物（30.31グラム）及びIR 184（1.243グラム）を共に混合して、コーティング溶液を形成した（約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する3重量%のPI）。

【0270】

溶液のコーティング及び処理についての全体的なプロセスは、図3Aの概略図に従った。コーティング溶液を、4インチ（10.2cm）幅のスロットタイプのコーティングダイに、5.25cm³/分の量で供給した。この溶液を、0.002インチ（0.051mm）厚のポリエステル上にコーティングした後、コーティングされたウェブを、室内環境において、10ft（3m）の長さを移動させ、170°F（77°C）に設定したプレート温度を有する小型の間隙乾燥の、2つの長さ5ft（1.5m）のゾーンを通過させた。この基材を、10ft/分（305cm/分）の速度で移動させ、約10マイクロメートルのウェットコーティング厚を達成した。最終的に、乾燥したコーティングを、Herbulebを使用したUV光源（Fusion UV SystemsからのモデルI300P）を備えるUVチャンバに入れた。このUVチャンバを、窒素と少量の空気とを予め混合したガス流でパージした。窒素の流量を、314リットル/分（11SCFM）で固定した。圧縮空気の流量を、2リットル/分～24リットル/分（4SCFH～50SCFH）の範囲で調節した場合、700ppm～10,000ppmの範囲での酸素濃度が達成された。硬化チャンバ内の酸素濃度を、酸素分析器（Series 3000 Trace Oxygen Analyzer）を使用して測定した。

【0271】

様々な試験の結果を、様々な組成及び酸素レベルについて、（以下の）表6に提供する。

【0272】

【表 6】

表 6

実施例	粒子： プレポリマー比	空気の流量 (リットル/分)	UVチャンバ内の 酸素濃度 (ppm)	反射率 (%)	透過率 (%)	ヘイズ (%)	透明度 (%)
比較例 4 A-1	10 : 30	0	100	4.3	95	1.24	100
4 A-1	10 : 30	1	700	4.37	95.1	1.26	100
4 A-2	10 : 30	4	2100	4.38	94.9	1.26	100
4 A-3	10 : 30	8	3900	4.21	95	1.25	100
4 A-4	10 : 30	10	5300	4.27	95	1.28	100
比較例 4 B-1	30 : 70	0	100	4.48	94.9	1.25	100
4 B-1	30 : 70	1	700	4.14	95.1	1.23	100
4 B-2	30 : 70	4	2100	4.19	95.2	1.29	100
4 B-3	30 : 70	8	4000	4.09	95.1	1.25	100
4 B-4	30 : 70	14	6400	4.1	95.2	1.3	100
4 B-5	30 : 70	19	8200	3.93	95.3	1.24	100
4 B-6	30 : 70	24	10000	4.18	95.1	1.27	100
比較例 4 C-1	50 : 50	0	100	4.27	94.9	1.29	100
4 C-1	50 : 50	1	800	3.85	95	1.28	100
4 C-2	50 : 50	4	2000	3.75	95.3	1.25	100
4 C-3	50 : 50	8	4100	3.7	95.3	1.24	100
4 C-4	50 : 50	14	6100	3.48	95.6	1.25	100
4 C-5	50 : 50	19	8000	3.49	95.7	1.29	100
4 C-6	50 : 50	24	10000	3.62	95.4	1.26	100
比較例 4 D-1	70 : 30	0	100	4.11	95	1.28	100
4 D-1	70 : 30	1	700	3.89	95.4	1.26	100
4 D-2	70 : 30	4	2100	2.94	95.8	1.26	100
4 D-3	70 : 30	8	4200	3.06	96.3	1.23	100
4 D-4	70 : 30	14	6000	2.76	96.2	1.2	100
4 D-5	70 : 30	19	8000	3	96.3	1.23	100
4 D-6	70 : 30	24	10000	2.63	96.2	1.29	100
比較例 4 E-1	80 : 20	0	100	4.08	95.1	1.24	100
4 E-1	80 : 20	1	800	3.75	95.6	1.24	100
4 E-2	80 : 20	4	2200	2.63	96.3	1.26	100
4 E-3	80 : 20	8	4200	2.94	96.2	1.28	100
4 E-4	80 : 20	14	5900	2.91	96.1	1.34	100
4 E-5	80 : 20	19	8300	2.62	96.1	1.37	100
4 E-6	80 : 20	24	10000	2.83	96.2	1.44	100

【0273】

(実施例 5)

粒子を含まない硬化性樹脂コーティング組成物の調製

40 : 40 : 20 の重量比における、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、1, 6ヘキサンジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート（それぞれ「SR295」、「SR238」、「SR506」）のプレポリマー配合物を調製した。プレポリマー配合物の官能性は、2.34であった。上記プレポリマー配合物（40.04グラム）、1-メトキシ-2-プロパノール：IPAの（重量比）50 : 50混合物（60.01

グラム)及びIR 184 (1.2グラム)を共に混合して、コーティング溶液を形成した(約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する3重量%のPI)。

【0274】

表面改質された20Nmのシリカ硬化性樹脂コーティング組成物の調製

40:40:20の重量比における、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、1,6ヘキサジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート(それぞれ「SR295」、「SR238」、「SR506」)のプレポリマー配合物を、MPS改質された20nmのシリカ粒子分散液とブレンドして、重量比70:30の粒子:プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2.34であった。MS20-1改質された粒子溶液(55.0グラム@ 50.99重量%固形物)、上記プレポリマー配合物(12.02グラム)、1-メトキシ-2-プロパノール:IPAの(重量比)50:50混合物(33.16グラム)及びIR 184 (1.202グラム)を共に混合して、コーティング溶液を形成した(約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する3重量%のPI)。

10

【0275】

表面改質された75Nmのシリカ硬化性樹脂コーティング組成物の調製

40:40:20の重量比における、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、1,6ヘキサジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート(それぞれ「SR295」、「SR238」、「SR506」)のプレポリマー配合物を、シラン改質された(50:50 MPS:A1230)75nmのシリカ粒子分散液とブレンドして、重量比70:30の粒子:プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2.34であった。MS75-4改質された粒子溶液(70グラム@ 44.98重量%固形物)、上記プレポリマー配合物(13.49グラム)、1-メトキシ-2-プロパノール:IPAの(重量比)50:50混合物(28.96グラム)及びIR 184 (1.35グラム)を共に混合して、コーティング溶液を形成した(約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する3重量%のPI)。

20

【0276】

表面改質された190Nmのシリカ硬化性樹脂コーティング組成物の調製

40:40:20の重量比における、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、1,6ヘキサジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート(それぞれ「SR295」、「SR238」、「SR506」)のプレポリマー配合物を、MPS改質された190nmのシリカ粒子分散液とブレンドして、重量比65:35の粒子:プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2.34であった。MS190-2改質された粒子溶液(300グラム@ 41.02重量%固形物)、上記プレポリマー配合物(66.31グラム)、1-メトキシ-2-プロパノール(107.04グラム)及びIR 184 (1.8971グラム)を共に混合して、コーティング溶液を形成した(約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する1重量%のPI)。

30

【0277】

表面改質された440Nmのシリカ硬化性樹脂コーティング組成物の調製

40:40:20の重量比における、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、1,6ヘキサジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート(それぞれ「SR295」、「SR238」、「SR506」)のプレポリマー配合物を、MPS改質された440nmのシリカ粒子分散液とブレンドして、重量比75:25の粒子:プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2.34であった。MS440-1改質された粒子溶液(70.0グラム@ 44.85重量%固形物)、上記プレポリマー配合物(10.47グラム)、1-メトキシ-2-プロパノール(24.25グラム)及びIR 184 (1.257グラム)を共に混合して、コーティング溶液を形成した(約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する3重量%のPI)。

40

【0278】

全体的なプロセスは、図3Aの概略図に従った。コーティング溶液を、4インチ(10

50

． 2 c m）幅のスロットタイプのコーティングダイに、5 c m³／分の量で供給した。この溶液を、0． 0 0 2 インチ（0． 0 5 1 m m）厚のポリエステル上にコーティングした後、コーティングされたウェブを、室内環境において、1 0 f t（3 m）の長さを移動させ、1 7 0 ° F（7 7 ° C）に設定したプレート温度を有する小型の間隙乾燥の、2 つの長さ 5 f t（1． 5 m）のゾーンを通過させた。この基材を、1 0 f t／分（3 0 5 c m／分）の速度で移動させ、おおよそ 1 0 マイクロメートルのウェットコーティング厚を達成した。最終的に、乾燥したコーティングを、H－b u l b を使用した U V 光源（F u s i o n U V S y s t e m s I n c．からのモデル I 3 0 0 P）を備える U V チャンバに入れた。

【0279】

この U V チャンバを、窒素と少量の空気とを予め混合したガス流でパージした。窒素の流量を、3 1 4 リットル／分（1 1 S C F M）で固定した。各コーティングについての圧縮空気の流量及び硬化チャンバの酸素濃度を、様々な試験の結果と同様に、以下の表 7 に列挙する。硬化チャンバ内の酸素濃度を、酸素分析器（S e r i e s 3 0 0 0 T r a c e O x y g e n A n a l y z e r）を使用して測定した。

【0280】

【表 7】

表 7

実施例	粒径	空気の流量 (リットル／分)	UVチャンバ内の 酸素濃度 (p p m)	反射率 (%)	ヘイズ (%)
比較例 5 A－1	粒子を含まず (対照)	0	8 0	4． 3	1． 1 4
5 B－1	2 0 n m	2 4	1 0 0 0 0	2． 6	1． 2 5
5 C－1	7 5 n m	1 0	4 2 0 0	1． 8	1． 2 5
5 D－1	1 9 0 n m	1 9	8 2 0 0	1． 4 1	2． 2 3
5 E－1	4 4 0 n m	9	5 0 0 0	2． 4 4	6． 3 1

【0281】

（実施例 6）

表面改質された 7 5 n m 粒子（M P S）

4 0：4 0：2 0 の重量比における、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、1， 6 ヘキサンジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート（それぞれ「S R 2 9 5」、「S R 2 3 8」、「S R 5 0 6」）のプレポリマー配合物を、M P S 改質された 7 5 n m のシリカ粒子分散液と混合して、重量比 7 5：2 5 の粒子：プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2． 3 4 であった。M S 7 5－5 改質された粒子溶液（4 2． 0 2 グラム@ 5 1． 1 0 重量% 固形物）、上記プレポリマー配合物（7． 1 5 グラム）、1－メトキシ－2－プロパノール（2 2． 4 0 グラム）及び I R 1 8 4（0． 8 5 9 グラム）を共に混合して、コーティング溶液を形成した（約 4 0 重量% の総固形物及び、総固形物に対する 3 重量% の P I）。

【0282】

表面改質された 7 5 n m 粒子 7 5：2 5（A 1 7 4：A 1 2 3 0）

プレポリマー配合物である、4 0：4 0：2 0 の重量比における、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、1， 6 ヘキサンジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート（それぞれ「S R 2 9 5」、「S R 2 3 8」、「S R 5 0 6」）の配合物を、シラン改質された（7 5：2 5 M P S：A 1 2 3 0）7 5 n m のシリカ粒子分散液と混合して、重量比 7 5：2 5 の粒子：プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2． 3 4 であった。M S 7 5－1 改質された粒子溶液（5 0． 0 4 グラム@ 4 2． 3 7 重量% 固形物）、上記プレポリマー配合物（7． 0 6 グラム）、1－メトキシ－2－ブ

ロパノール（13.56グラム）及びIR 184（0.847グラム）を共に混合して、コーティング溶液を形成した（約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する3重量%のPI）。

【0283】

表面改質された75nm粒子50：50（A174：A1230）

プレポリマー配合物である、40：40：20の重量比における、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、1,6ヘキサンジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート（それぞれ「SR295」、「SR238」、「SR506」）の配合物を、シラン改質された（50：50 MPS：A1230）75nmのシリカ粒子分散液と混合して、重量比75：25の粒子：プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2.34であった。MS75-3改質された粒子溶液（48.02グラム@ 45.10重量%固形物）、上記プレポリマー配合物（7.22グラム）、1-メトキシ-2-プロパノール（16.95グラム）及びIR 184（0.866グラム）を共に混合して、コーティング溶液を形成した（約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する3重量%のPI）。

10

【0284】

溶液のコーティング及び処理についての全体的なプロセスは、図3の概略に従った。第1のコーティング溶液を、4インチ（10.2cm）幅のスロットタイプのコーティングダイに、2.65cm³/分の量で送り出した。この溶液を、0.002インチ（0.051mm）厚の下塗りされたポリエステル（「MELINEX 617」）上にコーティングした後、コーティングされたウェブを、室内環境において、10ft（3m）の長さを移動させ、ついで、170°F（77°C）に設定したプレート温度を有する小型の間隙乾燥の、2つの長さ5ft（1.5m）のゾーンを通過させた。この基材を、10ft/分（305cm/分）の速度で移動させ、約10マイクロメートルのウェットコーティング厚を達成した。最終的に、乾燥したコーティングを、H-bulbを使用したUV光源（Fusion UV Systems Inc.からのモデルI300P）を備えるUVチャンバに入れた。

20

【0285】

このUVチャンバを、窒素と少量の空気とを予め混合したガス流でパージした。窒素の流量を、314リットル/分（11SCFM）で固定し、圧縮空気の流量を調節して、以下の表8に列挙した酸素濃度を得た。硬化チャンバ内の酸素濃度を、酸素分析器（Series 3000 Trace Oxygen Analyzer）を使用して測定した。様々な試験の結果を、以下の表8に提供する。

30

【0286】

【表 8】

表 8

実施例	溶液 I D	M P S : A 1 2 3 0	UVチャンバ内の 酸素濃度 (p p m)	反射率 (%)
比較例 6 A - 1	1	1 0 0 : 0	3 2	3. 9 3
6 A - 1	1	1 0 0 : 0	2 1 7 5	2. 9 4
6 A - 2	1	1 0 0 : 0	5 1 7 6	2. 6 1
6 A - 3	1	1 0 0 : 0	9 6 9 5	2. 5 4
6 B - 1	2	7 5 : 2 5	3 3 5	3. 2 5
6 B - 2	2	7 5 : 2 5	2 3 3 4	1. 6 7
6 B - 3	2	7 5 : 2 5	5 3 5 6	1. 7 1
6 B - 4	2	7 5 : 2 5	9 4 8 5	1. 9
比較例 6 C - 1	3	5 0 : 5 0	4 4	3. 7
6 C - 1	3	5 0 : 5 0	2 1 9 6	1. 8 5
6 C - 2	3	5 0 : 5 0	5 2 5 8	2. 1 1
6 C - 3	3	5 0 : 5 0	9 4 3 2	2. 1 9

【0 2 8 7】

(実施例 7)

1 0 0 % プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート (S R 4 9 2)

プレポリマーであるプロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート「S R 4 9 2」を、M P S 改質された 1 9 0 n m シリカ分散液とブレンドして、重量比 6 5 : 3 5 の粒子：プレポリマーを形成した。このプレポリマーの官能性は、3 であった。M S 1 9 0 - 5 改質された粒子溶液 (4 5. 0 0 グラム @ 4 4. 2 7 重量% 固形物)、上記プレポリマー (1 0. 7 3 グラム)、1 - メトキシ - 2 - プロパノール (2 0. 8 9 グラム) 及び I R 1 8 4 (0. 3 1 グラム) を共に混合して、コーティング溶液を形成した (約 4 0 重量% の総固形物及び、総固形物に対する 1 重量% の P I)。これを、溶液 7 A とする。

【0 2 8 8】

4 0 % S R 2 9 5 : 4 0 % S R 2 3 8 : 2 0 % S R 5 0 6 のプレポリマー配合物

4 0 : 4 0 : 2 0 の重量比における、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、1, 6 ヘキサンジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート (それぞれ「S R 2 9 5」、「S R 2 3 8」、「S R 5 0 6」) のプレポリマー配合物を、M P S 改質された 1 9 0 n m のシリカ粒子分散液とブレンドして、重量比 6 5 : 3 5 の粒子：プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2. 3 4 であった。M S 1 9 0 - 5 改質された粒子溶液 (4 2. 0 グラム @ 4 4. 2 7 重量% 固形物)、上記プレポリマー配合物 (1 0. 0 1 グラム)、1 - メトキシ - 2 - プロパノール (1 9. 5 0 グラム) 及び I R 1 8 4 (0. 2 8 6 グラム) を共に混合して、コーティング溶液を形成した (約 4 0 重量% の総固形物及び、総固形物に対する 1 重量% の P I)。これを、溶液 7 B とする。

【0 2 8 9】

4 0 % S R 2 9 5 : 4 0 % S R 2 3 8 : 2 0 % S R 4 4 0 のプレポリマー配合物

4 0 : 4 0 : 2 0 の重量比における、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、1, 6 ヘキサンジオールジアクリレート及びイソオクチルアクリレート (それぞれ「S R 2 9 5」、「S R 2 3 8」、「S R 4 4 0」) のプレポリマー配合物を、M P S 改質された 1 9 0 n m のシリカ粒子分散液とブレンドして、重量比 6 5 : 3 5 の粒子：プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2. 3 0 であった。M S 1 9 0 - 5 改質された粒子溶液 (4 5. 0 3 グラム @ 4 4. 2 7 重量% 固形物)、上記プレポリマー配合物

(10.73グラム)、1-メトキシ-2-プロパノール(20.92グラム)及びIR 184(0.306グラム)を共に混合して、コーティング溶液を形成した(約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する1重量%のPI)。これを、溶液7Cとする。

【0290】

40%SR295:40%SR238:20%SR256のプレポリマー配合物

40:40:20の重量比における、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、1,6ヘキサンジオールジアクリレート及び2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート(それぞれ「SR295」、「SR238」、「SR256」)のプレポリマー配合物を、MPS改質された190nmのシリカ粒子分散液とブレンドして、重量比65:35の粒子:プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2.30であった。MS190-5改質された粒子溶液(45.06グラム@44.27重量%固形物)、上記プレポリマー配合物(10.73グラム)、1-メトキシ-2-プロパノール(20.87グラム)及びIR 184(0.306グラム)を共に混合して、コーティング溶液を形成した(約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する1重量%のPI)。これを、溶液7Dとする。

【0291】

40%SR492:40%SR238:20%SR440のプレポリマー配合物

40:40:20の重量比における、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、1,6ヘキサンジオールジアクリレート及びイソオクチルアクリレート(それぞれ「SR492」、「SR238」、「SR440」)のプレポリマー配合物を、MPS改質された190nmのシリカ粒子分散液とブレンドして、重量比65:35の粒子:プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、1.94であった。MS190-5改質された粒子溶液(42.02グラム@44.27重量%固形物)、上記プレポリマー配合物(10.01グラム)、1-メトキシ-2-プロパノール(19.47グラム)及びIR 184(0.286グラム)を共に混合して、コーティング溶液を形成した(約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する1重量%のPI)。これを、溶液7Eとする。

【0292】

20%SR492:20%SR350:10%SR295:20%SR239:30%SR440のプレポリマー配合物

20:20:10:20:30の重量比における、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、1,6ヘキサンジオールジメタクリレート及びイソオクチルアクリレート(それぞれ「SR492」、「SR350」、「SR295」、「SR239」、「SR440」)のプレポリマー配合物を、MPS改質された190nmのシリカ粒子分散液とブレンドして、重量比65:35の粒子:プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、1.99であった。MS190-5改質された粒子溶液(40.02グラム@44.27重量%固形物)、上記プレポリマー配合物(9.54グラム)、1-メトキシ-2-プロパノール(18.58グラム)及びIR 184(0.273グラム)を共に混合して、コーティング溶液を形成した(約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する1重量%のPI)。これを、溶液7Fとする。

【0293】

100%の1,6ヘキサンジオールジアクリレート(SR238)のプレポリマー

プレポリマーである、1,6ヘキサンジオールジアクリレート(「SR238」)を、MPS改質された190nmのシリカ粒子分散液と混合して、重量比65:35の粒子:プレポリマーを形成した。このプレポリマーの官能性は、2であった。改質された粒子溶液(50.02グラム@43.99重量%固形物)、上記プレポリマー(11.88グラム)、1-メトキシ-2-プロパノール(22.75グラム)及びIR 184(0.339グラム)を共に混合して、コーティング溶液を形成した(約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する1重量%のPI)。この溶液を、溶液7Gとする。

【0294】

100%トリメチロールプロパントリメタクリレート（SR350）のプレポリマー
プレポリマーであるトリメチロールプロパントリメタクリレート（「SR350」）を、MPS改質された190nmのシリカ粒子分散液と混合して、重量比65：35の粒子：プレポリマーを形成した。このプレポリマーの官能性は、3であった。改質された粒子溶液（50.05グラム@ 43.99重量%固形物）、上記プレポリマー（11.87グラム）、1-メトキシ-2-プロパノール（22.76グラム）及びIR 184（0.338グラム）を共に混合して、コーティング溶液を形成した（約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する1重量%のPI）。これを、溶液7Hとする。

【0295】

100%エトキシ化ペンタエリスリトールトリアクリレート（SR494）のプレポリマー

プレポリマーであるエトキシ化ペンタエリスリトールトリアクリレート（「SR494」）を、MPS改質された190nmのシリカ粒子分散液と混合して、重量比65：35の粒子：プレポリマーを形成した。このプレポリマーの官能性は、4であった。改質された粒子溶液（50.05グラム@ 43.99重量%固形物）、上記プレポリマー（11.87グラム）、1-メトキシ-2-プロパノール（22.77グラム）及びIR 184（0.339グラム）を共に混合して、コーティング溶液を形成した（約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する1重量%のPI）。これを、溶液7Iとする。

【0296】

40%SR295：40%SR238：20%SR350のプレポリマー配合物

40：40：20の重量比における、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、1,6ヘキサジオールジアクリレート及びトリメチロールプロパントリメタクリレート（それぞれ「SR295」、「SR238」、「SR350」）のプレポリマー配合物を、MPS改質された190nmのシリカ粒子分散液と混合して、重量比65：35の粒子：プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2.82であった。改質された粒子溶液（50.01グラム@ 43.99重量%固形物）、上記プレポリマー配合物（11.87グラム）、1-メトキシ-2-プロパノール（22.75グラム）及びIR 184（0.340グラム）を共に混合して、コーティング溶液を形成した（約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する1重量%のPI）。これを、溶液7Jとする。

【0297】

40%SR494：40%SR238：20%SR506のプレポリマー配合物

40：40：20の重量比における、エトキシ化ペンタエリスリトールトリアクリレート、1,6ヘキサジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート（それぞれ「SR494」、「SR238」、「SR506」）のプレポリマー配合物を、MPS改質された190nmのシリカ粒子分散液と混合して、重量比65：35の粒子：プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2.16であった。改質された粒子溶液（50.07グラム@ 43.99重量%固形物）、上記プレポリマー配合物（11.89グラム）、1-メトキシ-2-プロパノール（22.75グラム）及びIR 184（0.340グラム）を共に混合して、コーティング溶液を形成した（約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する1重量%のPI）。これを、溶液7Kとする。

【0298】

溶液のコーティング及び処理についての全体的なプロセスは、図3Aの概略に従った。第1のコーティング溶液を、4インチ（10.2cm）幅のスロットタイプのコーティングダイに、2.65cm³/分の量で送り出した。この溶液を、0.002インチ（0.051mm）厚の下塗りされたポリエステル（「MELINEX 617」）上にコーティングした後、コーティングされたウェブを、室内環境において、10ft（3m）の長さを移動させ、ついで、170°F（77°C）に設定したプレート温度を有する小型の間隙乾燥の、2つの長さ5ft（1.5m）のゾーンを通過させた。この基材を、10ft/分（305cm/分）の速度で移動させ、約5マイクロメートルのウェットコーティン

10

20

30

40

50

グ厚を達成した。最終的に、乾燥したコーティングを、H－b u l bを使用したUV光源（F u s i o n U V S y s t e m s I n c.からのモデルI 3 0 0 P）を備えるUVチャンバに入れた。このUVチャンバを、窒素と少量の空気とを予め混合したガス流でパージした。窒素の流量を、3 1 4リットル／分（1 1 S C F M）で固定し、圧縮空気の流量を調節して、以下の表9に列挙した酸素濃度を得た。硬化チャンバ内の酸素濃度を、酸素分析器（S e r i e s 3 0 0 0 T r a c e O x y g e n A n a l y z e r）を使用して測定した。使用した酸素レベル及び様々な試験の結果を、以下の表9に提供する。

【 0 2 9 9 】

【表 9】

表 9

実施例	溶液 I D	空気の流量 (リットル/分)	UVチャナハン内の 酸素濃度 (ppm)	反射率 (%)	透過率 (%)	へイズ (%)
比較例 7A-1	7A	0	43	4.05	93.2	0.55
7A-1	7A	2	755	3.91	93.3	0.65
7A-2	7A	5	1965	3.73	92.9	0.72
7A-3	7A	9	4040	3.71	93.4	0.76
7A-4	7A	14	6120	3.64	93.1	0.70
7A-5	7A	19	8715	3.56	93.4	0.79
比較例 7B-1	7B	0	47	4.04	93.1	0.69
7B-1	7B	2	730	2.56	93.9	1.41
7B-2	7B	5	1960	1.88	94.5	1.36
7B-3	7B	9	3990	1.70	94.6	1.56
7B-4	7B	14	6540	1.59	94.2	1.87
7B-5	7B	19	8750	1.50	94.7	1.88
比較例 7C-1	7C	0	46	3.75	93.3	0.74
7C-1	7C	2	760	2.07	94.4	1.05
7C-2	7C	5	2030	1.68	94.8	1.57
7C-3	7C	9	4060	1.49	94.8	1.86
7C-4	7C	14	6145	1.36	95.0	1.83
7C-5	7C	19	8970	1.37	94.9	2.15
比較例 7D-1	7D	0	51	3.99	93.2	0.64
7D-1	7D	2	750	2.34	94.3	1.24
7D-2	7D	5	1920	2.00	94.7	1.37
7D-3	7D	9	4140	1.69	94.8	1.39
7D-4	7D	14	5975	1.69	94.8	1.52
7D-5	7D	19	8949	1.59	94.8	1.74
比較例 7E-1	7E	0	44	3.84	93.0	0.72
7E-1	7E	2	715	2.06	94.2	1.18
7E-2	7E	5	1910	1.35	94.7	1.30
7E-3	7E	9	3980	1.29	94.6	1.54
7E-4	7E	14	6230	1.35	94.4	1.84
7E-5	7E	19	8470	1.67	94.6	2.08
比較例 7F-1	7F	0	50	3.57	93.6	0.80
7F-1	7F	2	900	1.35	95.2	1.51
7F-2	7F	5	2400	1.52	94.9	2.28
7F-3	7F	9.5	4600	1.42	94.7	3.17
7F-4	7F	14	7400	1.65	94.6	4.84
7F-5	7F	19	9600	1.62	94.6	4.58
比較例 7G-1	7G	0	50	4.07	94.4	0.63
7G-1	7G	2	500	1.61	96.3	1.78
7G-2	7G	5	2000	1.61	96	2.92
7G-3	7G	9.5	4000	1.5	95.9	4.06
7G-4	7G	14	7000	1.59	95.8	4.98
7G-5	7G	19	9500	1.64	95.7	5.24
比較例 7H-1	7H	0	50	4.25	94.2	0.6
7H-1	7H	2	500	2.28	95.4	1.96
7H-2	7H	5	2000	1.95	95.6	2.47
7H-3	7H	10	4000	1.61	96	2.76
比較例 7I-1	7I	0	50	4.28	93.9	0.51
7I-1	7I	2	500	4.04	94.3	0.79
7I-2	7I	5	2000	3.95	94.2	1.07
7I-3	7I	10	4000	4.02	94.3	0.91
7I-4	7I	14	7000	3.88	94.1	1.04
7I-5	7I	19	9500	3.94	94.2	0.83
比較例 7J-1	7J	0	50	4.19	94.2	0.61
7J-1	7J	2	500	2.96	95.3	2.03
7J-2	7J	5	2000	2	95.8	1.79
7J-3	7J	10	4000	1.82	95.5	1.9
7J-4	7J	14	7000	1.72	95.6	1.92
7J-5	7J	19	9500	1.77	95.2	2.01
比較例 7K-1	7K	0	50	4	93.8	0.64
7K-1	7K	2	500	3.3	95.2	1.29
7K-2	7K	5	2000	2.11	95.7	1.38
7K-3	7K	10	4000	1.64	95.8	1.65
7K-4	7K	14	7000	1.5	96.3	1.88
7K-5	7K	19	9500	1.61	96.2	1.91

【0300】

(実施例 8)

0.5重量%のPIを含む硬化性樹脂コーティング組成物の調製

40:40:20の重量比における、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、1,

10

20

30

40

50

6ヘキサンジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート（それぞれ「SR295」、「SR238」、「SR506」）のプレポリマー配合物を、MPS改質された190nmのシリカ粒子分散液とブレンドして、重量比65：35の粒子：プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2.34であった。MS190-4改質された粒子溶液（149.99グラム@ 41.86重量%固形物）、上記プレポリマー配合物（33.9グラム）、1-メトキシ-2-プロパノール（56.65グラム）及びIR 184（0.484グラム）を共に混合して、コーティング溶液を形成した（約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する0.5重量%のPI）。

【0301】

1.0重量%のPIを含む硬化性樹脂コーティング組成物の調製

10

上記0.5重量%のPI組成物（208.6グラム）を、IR 184（0.4175グラム）と混合して、総固形物に対する1重量%のPIを含むコーティング溶液を提供した。

【0302】

3.0重量%のPIを含む硬化性樹脂コーティング組成物の調製

上記1.0重量%のPI組成物（162.3グラム）を、IR 184（1.305グラム）と混合して、総固形物に対する3重量%のPIを含むコーティング溶液を得た。

【0303】

溶液のコーティング及び処理についての全体的なプロセスは、図3Aの概略図に従った。第1のコーティング溶液を、4インチ（10.2cm）幅のスロットタイプのコーティングダイに、2.5cm³/分の量で送り出した。この溶液を、0.002インチ（0.051mm）厚の下塗りされたポリエステル（「MELINEX 618」）上にコーティングした後、コーティングされたウェブを、室内環境において、10ft（3m）の長さを移動させ、ついで、170°F（77°C）に設定したプレート温度を有する小型の間隙乾燥の、2つの長さ5ft（1.5m）のゾーンを通過させた。この基材を、10ft/分（305cm/分）の速度で移動させ、約5マイクロメートルのウェットコーティング厚を達成した。最終的に、乾燥したコーティングを、H-bulbを使用したUV光源（モデルI300P Fusion UV Systems）を備えるUVチャンバに入れた。このUVチャンバを、窒素と少量の空気とを予め混合したガス流でパージした。窒素の流量を、314リットル/分（11SCFM）で固定し、圧縮空気の流量を調節して、以下の表10に列挙した、UV硬化チャンバ内の酸素濃度を得た。硬化チャンバ内の酸素濃度を、酸素分析器（Series 3000 Trace Oxygen Analyzer）を使用して測定した。様々な試験の結果を、以下の表10に提供する。

20

30

【0304】

【表 10】

表 10

実施例	光開始剤濃度 (重量%)	空気の流量 (リットル/分)	UVチャンバ内の 酸素濃度 (ppm)	反射率 (%)	透過率 (%)	ヘイズ (%)
比較例 8A-1	0.5	0	10	3.85	92.8	0.79
8A-1	0.5	2	700	1.74	94.3	1.69
8A-2	0.5	8	1900	1.37	94.5	2.28
8A-3	0.5	10	4200	1.36	94.5	2.84
8A-4	0.5	14	5400	1.25	94.4	3.1
8A-5	0.5	19	7400	1.32	94.4	3.53
8A-6	0.5	24	10000	1.37	94.3	3.72
比較例 8B-1	1.0	0	10	3.92	92.8	0.69
8B-1	1.0	2	700	1.91	94.1	1.69
8B-2	1.0	8	1900	1.61	94.4	2.2
8B-3	1.0	10	4200	1.33	94.5	2.3
8B-4	1.0	14	5400	1.42	94.5	2.56
8B-5	1.0	19	7400	1.28	94.4	2.84
8B-6	1.0	24	10000	1.25	94.4	2.98
比較例 8C-1	3.0	0	10	4.1	92.9	0.68
8C-1	3.0	2	700	2.64	93.7	1.31
8C-2	3.0	8	1900	1.93	94.1	1.3
8C-3	3.0	10	4200	1.78	94.2	1.98
8C-4	3.0	14	5400	1.81	94.2	1.94
8C-5	3.0	19	7400	1.81	94.3	1.98
8C-6	3.0	24	10000	1.72	94.3	1.95

【0305】

(実施例 9)

添加された表面活性剤を含まない硬化性樹脂コーティング組成物の調製

40 : 40 : 20 の重量比における、ペンタエリスリトリルアクリレート、1, 6
ヘキサンジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート（それぞれ「SR444」、
「SR238」、「SR506」）のプレポリマー配合物を、MPS改質された190nmのシリカ粒子分散液とブレンドして、重量比65 : 35の粒子 : プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2.34であった。MS190-1改質された粒子溶液（43.02グラム@ 42.79重量%固形物）、上記プレポリマー配合物（10.60グラム）、1-メトキシ-2-プロパノール : IPAの50 : 50混合物（17.87グラム）及びIR 184（0.287グラム）を共に混合して、コーティング溶液を形成した（約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する1重量%のPI）。これを、溶液9Aとする。

【0306】

0.051重量%のTegorad 2250を含む硬化性樹脂コーティング組成物の

調製

40 : 40 : 20の重量比における、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、1, 6ヘキサンジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート（それぞれ「SR295」、「SR238」、「SR506」）のプレポリマー配合物を、MPS改質された190nmのシリカ粒子分散液とブレンドして、重量比65 : 35の粒子：プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2.34であった。MS190-2改質された粒子溶液（65.51グラム@ 41.02重量%固形物）、上記プレポリマー配合物（14.46グラム）、1-メトキシ-2-プロパノール（23.35グラム）及びIR 184（0.4154グラム）を共に混合して、コーティング溶液を形成した（約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する1.0重量%のPI）。TEGORAD 2250（0.053グラム）を添加して、コーティング溶液において、0.051重量%の濃度を得た。これを、溶液9Bとする。

【0307】

0.108重量%のHFPOを含む硬化性樹脂コーティング組成物の調製

40 : 40 : 20の重量比における、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、1, 6ヘキサンジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート（それぞれ「SR295」、「SR238」、「SR506」）のプレポリマー配合物を、MPS改質された190nmのシリカ粒子分散液とブレンドして、重量比65 : 35の粒子：プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2.34であった。MS190-3改質された粒子溶液（60グラム@ 42.20重量%固形物）、上記プレポリマー配合物（13.65グラム）、1-メトキシ-2-プロパノール（23.75グラム）及びIR 184（0.3912グラム）を共に混合して、コーティング溶液を形成した（約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する1.0重量%のPI）。酢酸エチルにおける33重量%でのHFPO（0.32グラム）及び酢酸エチル（4.85グラム）を、コーティング溶液に添加した。HFPOの最終濃度を、総溶液重量に対して0.108重量%とした。これを、溶液9Cとする。

【0308】

0.04重量%のHFPOを含む硬化性樹脂コーティング組成物の調製

40 : 40 : 20の重量比における、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、1, 6ヘキサンジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート（それぞれ「SR295」、「SR238」、「SR506」）のプレポリマー配合物を、MPS改質された190nmのシリカ粒子分散液とブレンドして、重量比65 : 35の粒子：プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2.34であった。MS190-3改質された粒子溶液（60.13グラム@ 42.20重量%固形物）、上記プレポリマー配合物（13.44グラム）、1-メトキシ-2-プロパノール（23.60グラム）及びIR 184（0.3905グラム）を共に混合して、コーティング溶液を形成した（約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する1.0重量%のPI）。酢酸エチルにおける33重量%でのHFPO（0.1125グラム）及び酢酸エチル（4.85グラム）を、コーティング溶液に添加した。HFPOの最終濃度を、総溶液重量に対して0.04重量%とした。これを、溶液9Dとする。

【0309】

溶液のコーティング及び処理についての全体的なプロセスは、図3Aの概略図に従った。第1のコーティング溶液を、4インチ（10.2cm）幅のスロットタイプのコーティングダイに、5cm³/分の量で送り出した。この溶液を、0.002インチ（0.051mm）厚の下塗りされたポリエステル上にコーティングした後、コーティングされたウェブを、室内環境において、10ft（3m）の長さを移動させ、ついで、170°F（77°C）に設定したプレート温度を有する小型の間隙乾燥の、2つの長さ5ft（1.5m）のゾーンを通過させた。この基材を、10ft/分（305cm/分）の速度で移動させ、約10マイクロメートルのウェットコーティング厚を達成した。最終的に、乾燥したコーティングを、H-bulbを使用したUV光源（Fusion UV System

10

20

30

40

50

ms (Gaithersburg, MD)からのモデルI300P)を備えるUVチャンバに入れた。このUVチャンバを、窒素と少量の空気とを予め混合したガス流でパージした。窒素の流量を、314リットル/分(11SCFM)で固定し、圧縮空気の流量を調節して、以下の表11A及び11Bに列挙した、UV硬化チャンバ内の酸素濃度を得た。硬化チャンバ内の酸素濃度を、酸素分析器(Series 3000 Trace Oxygen Analyzer)を使用して測定した。様々な試験の結果を、以下の表11A、11B、11C及び11Dに提供する。

【0310】

【表11】

10

表11A

溶液9A			
実施例	UVチャンバ内の 酸素濃度 (ppm)	反射率 (%)	ヘイズ (%)
比較例9A-1	8	4.37	0.87
9A-1	700	3.02	1.27
9A-2	1800	2.42	1.43
9A-3	4200	2.10	1.98
9A-4	6400	1.94	1.75
9A-5	8700	1.80	2.28
9A-6	10000	1.78	2.59

20

【0311】

【表12】

表11B

溶液9B			
実施例	UVチャンバ内 酸素濃度 (ppm)	反射率 (%)	ヘイズ (%)
比較例9B-1	15	3.97	0.51
9B-1	700	1.61	1.63
9B-2	2300	1.39	2.44
9B-3	4500	1.58	1.82
9B-4	5600	1.26	2.20
9B-5	8080	1.36	2.75
9B-6	10000	1.26	3.26

30

40

【0312】

【表 1 3】

表 1 1 C

溶液 9 C			
実施例	UVチャンバ内の 酸素濃度 (ppm)	反射率 (%)	ヘイズ (%)
比較例 9 C-1	30	4.13	0.51
9 C-1	680	1.95	1.25
9 C-2	2050	1.4	2.09
9 C-3	4700	1.28	2.42
9 C-4	5500	1.43	2.51
9 C-5	8000	1.33	2.93
9 C-6	10000	1.23	3.38

10

【0 3 1 3】

【表 1 4】

20

表 1 1 D

溶液 9 D (0.04% TEGORAD)			
実施例	UVチャンバ内の 酸素濃度 (ppm)	反射率 (%)	ヘイズ (%)
比較例 9 D-1	55	3.44	0.58
9 D-1	730	1.46	1.93
9 D-2	2700	1.28	2.73
9 D-3	4840	1.24	3.41
9 D-4	5830	1.29	3.62
9 D-5	8400	1.35	3.9
9 D-6	10000	1.36	4.78

30

【0 3 1 4】

(実施例 10)

40 : 40 : 20 の重量比における、ペンタエリスリトールトリアクリレート、1, 6ヘキサンジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート（それぞれ「SR444」、「SR238」、「SR506」）のプレポリマー配合物を、MPS改質された20nmのシリカ粒子分散液とブレンドして、重量比45 : 55の粒子 : プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2.09であった。MS20-1改質された粒子溶液（40.0グラム@ 50.99重量%固形物）、上記プレポリマー配合物（24.95グラム）、1-メトキシ-2-プロパノール（48.44グラム）及びIR 184（0.454グラム）を共に混合して、コーティング溶液を形成した（約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する1重量%のPI）。

40

【0 3 1 5】

溶液のコーティング及び処理についての全体的なプロセスは、図3Aの概略図に従った。第1のコーティング溶液を、4インチ（10.2cm）幅のスロットタイプのコーティングダイに、5.25cm³/分の量で送り出した。この溶液を、0.002インチ（0

50

． 0 5 1 m m) 厚のポリエステル上にコーティングした後、コーティングされたウェブを、室内環境において、1 0 f t (3 m) の長さを移動させ、ついで、1 7 0 ° F (7 7 ° C) に設定したプレート温度を有する小型の間隙乾燥の、2 つの長さ 5 f t (1 . 5 m) のゾーンを通過させた。この基材を、1 0 f t / 分 (3 0 5 c m / 分) の速度で移動させ、約 1 0 マイクロメートルのウェットコーティング厚を達成した。最終的に、乾燥したコーティングを、H - b u l b を使用した U V 光源 (F u s i o n U V S y s t e m s からのモデル I 3 0 0 P) を備える U V チャンバに入れた。

【 0 3 1 6 】

この U V チャンバを、窒素と少量の空気とを予め混合したガス流でパージした。窒素の流量を、3 1 4 リットル / 分 (1 1 S C F M) で固定し、圧縮空気の流量を調節して、以下の表 1 2 に列挙した、U V 硬化チャンバ内の酸素濃度を得た。硬化チャンバ内の酸素濃度を、酸素分析器 (S e r i e s 3 0 0 0 T r a c e O x y g e n A n a l y z e r) を使用して測定した。様々な試験の結果を、以下の表 1 2 に提供する。

【 0 3 1 7 】

【表 1 5】

表 1 2

実施例	空気の流量 (リットル/分)	UVチャンバ内の 酸素濃度 (p p m)	透過率 (%)	ヘイズ (%)	透明度 (%)	反射率 (%)	粘着度の評点
比較例 1 0 A - 1	0	4 0	9 5 . 1	1 . 8 1	9 9 . 8	4 . 3 8	1
1 0 A - 1	2	4 5 0	9 5	1 . 7 2	9 9 . 8	4 . 1 4	3
1 0 A - 2	8	1 6 1 5	9 5 . 3	1 . 6 9	1 0 0	3 . 7 6	3
1 0 A - 3	1 0	4 7 3 0	9 5 . 6	1 . 7 1	9 9 . 8	3 . 4 6	3
1 0 A - 4	1 4	7 3 4 0	9 5 . 5	1 . 7 1	1 0 0	3 . 2 3	3
1 0 A - 5	1 9	9 9 5 0	9 6 . 1	1 . 6 7	1 0 0	3 . 0 9	3

【 0 3 1 8 】

膜の粘着度を、コーティングされた膜を押して、ドラッグングすることにより決定する。コーティングは、固定した清浄なガラス顕微鏡スライド上のスライドガラスに接触している。評点 1 は、コーティングされた膜が滑らず、固定したガラススライドに対して動かない状態である。評点 2 は、コーティングされた膜がいくらか抵抗して固定したガラススライド上を動く状態である。評点 3 は、コーティングされた膜は全くほとんど抵抗することなく固定したガラススライド上を動く状態である。

【 0 3 1 9 】

(実施例 1 1)

4 0 : 4 0 : 2 0 の重量比における、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、1, 6 ヘキサンジオールジアクリレート及びイソオクチルアクリレート (それぞれ「S R 4 9 2」、「S R 2 3 8」、「S R 4 4 0」) のプレポリマー配合物を、シラン改質された (7 5 : 2 5 M P S : A 1 2 3 0) 1 0 0 n m のシリカ粒子分散液と混合して、重量比 6 7 . 5 : 3 2 . 5 の粒子 : プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、1 . 9 4 であった。M S 1 0 0 - 1 改質された粒子溶液 (1 0 0 . 0 4 グラム @ 4 3 . 8 4 重量 % 固形物) 、上記プレポリマー配合物 (2 0 . 2 8 グラム) 、1 -

メトキシ-2-プロパノール（35.72グラム）及びIR 184（1.82グラム）を共に混合して、コーティング溶液を形成した（約40重量%の総固形物、総固形物に対する3重量%のPI）。酢酸エチルにおける30重量%でのHFPO（0.32グラム）を、コーティング溶液に添加した。HFPOの最終濃度を、総溶液重量に対して0.06重量%とした。

【0320】

溶液のコーティング及び処理についての全体的なプロセスは、図3Aの概略図に従った。第1のコーティング溶液を、8インチ（20.32cm）幅のスロットタイプのコーティングダイに、 $10\text{ cm}^3/\text{分}$ の量で送り出した。この溶液を、0.003インチ（0.0076mm）厚の一面が下塗りされた熱安定性のポリエステル（商品名「ST 580」でDuPont Teijin Filmsから入手）上にコーティングした後、コーティングされたウェブを、室内環境において、10ft（3m）の長さを移動させ、ついで、 170°F （ 77°C ）に設定したプレート温度を有する小型の間隙乾燥の、2つの長さ5ft（1.5m）のゾーンを通過させた。この基材を、 $10\text{ ft}/\text{分}$ （ $305\text{ cm}/\text{分}$ ）の速度で移動させ、約10マイクロメートルのウェットコーティング厚を達成した。最終的に、乾燥したコーティングを、H-bulbを使用したUV光源（Fusion UV Systems Inc.からのモデルI300P）を備えるUVチャンバに入れた。

【0321】

このUVチャンバを、窒素と少量の空気とを予め混合したガス流でパージした。窒素の流量を、314リットル/分（11SCFM）で固定し、圧縮空気の流量を、2リットル/分（4.2SCFH）に調節し、UV硬化チャンバ内の酸素濃度を、おおよそ730ppmとした。硬化チャンバ内の酸素濃度を、酸素分析器（Series 3000 Trace Oxygen Analyzer）を使用して測定した。

【0322】

サンプルは、1.66%の反射率、93.9%の透過率及び1.40%のヘイズを有した。

【0323】

（実施例12）

40:40:20の重量比における、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、1,6ヘキサンジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート（それぞれ「SR295」、「SR238」、「SR506」）のプレポリマー配合物を、MPS改質された190nmのシリカ粒子分散液及びシラン改質された（75:25 MPS:A1230）5nmのシリカ粒子分散液とブレンドして、重量比70:30の粒子:プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2.34であった。MS190-5改質された粒子溶液（42グラム@44.27重量%固形物）、MS5-1改質された5nmのシリカ粒子分散液（3.38グラム@61.1重量%固形物）、上記プレポリマー配合物（8.85グラム）、1-メトキシ-2-プロパノール（19.55グラム）、酢酸エチルにおけるHFPOの30%溶液（0.22グラム）及びIR 184（0.30グラム）を共にブレンドして、コーティング溶液を形成した（約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する1重量%のPI）。

【0324】

コーティング溶液のコーティング及び処理についての全体的なプロセスは、図3Aの概略図に従った。第1のコーティング溶液を、4インチ（10.2cm）幅のスロットタイプのコーティングダイに、 $2.65\text{ cm}^3/\text{分}$ の量で送り出した。この溶液を、0.004インチ（0.10mm）厚のPVD C下塗りされたポリエステル上にコーティングした後、コーティングされたウェブを、室内環境において、10ft（3m）の長さを移動させ、ついで、 170°F （ 77°C ）に設定したプレート温度を有する小型の間隙乾燥の、2つの長さ5ft（1.5m）のゾーンを通過させた。この基材を、 $10\text{ ft}/\text{分}$ （ $305\text{ cm}/\text{分}$ ）の速度で移動させ、約5マイクロメートルのウェットコーティング厚を達成

した。最終的に、乾燥したコーティングを、H-bulbを使用したUV光源（Fusion UV Systems Inc. からのモデルI300P）を備えるUVチャンバに入れた。

【0325】

このUVチャンバを、窒素と少量の空気とを予め混合したガス流でパージした。窒素の流量を、328リットル／分（11.5SCFM）で固定し、圧縮空気の流量を調節して、以下の表13に列挙した、UV硬化チャンバ内の酸素濃度を得た。硬化チャンバ内の酸素濃度を、酸素分析器（Series 3000 Trace Oxygen Analyzer）を使用して測定した。様々な試験の結果を、以下の表13に提供する。

【0326】

【表16】

表13

実施例	UVチャンバ内の酸素濃度 (ppm) チャンバ (ppm)	透過率 (%)	ヘイズ (%)	反射率 (%)
比較例12A-1	20	93.5	18.8	3.46
12A-1	750	94.5	22.2	1.59
12A-2	2200	94.5	26.2	1.33
12A-3	4200	94.5	27.3	1.29

【0327】

図6Aは、何らかの空気注入なしに硬化させた比較例12A-1の上面のSEM画像を示す。この場合、酸素レベルは、おおよそ20ppmであった。図6Bは、4200ppmの酸素レベルで硬化させた実施例12A-3の上面のSEM画像を示す。図6Bにおける5nmの粒子は、個々の190nmの粒子の表面上に会合した。

【0328】

（実施例13）

40：40：20の重量比における、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、1，6ヘキサンジオールジアクリレート及びイソオクチルアクリレート（それぞれ「SR492」、「SR238」、「SR440」）のプレポリマー配合物を、MPS改質された190nmのシリカ粒子分散液と混合して、重量比65：35の粒子：プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、1.94であった。MS190-7改質された粒子溶液（599.2グラム@ 46.02重量%固形物）、上記プレポリマー配合物（148.6グラム）、1-メトキシ-2-プロパノール（219.3グラム）及びMEK（94.2グラム）の重量比70：30での溶媒配合物並びにIR 184（4.28グラム）を共に混合して、コーティング溶液を形成した（約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する1重量%のPI）。酢酸エチルにおける30重量%でのHFPO（1.15グラム）を、コーティング溶液に添加した。HFPOの最終濃度を、総溶液重量に対して0.03重量%とした。

【0329】

第1のコーティング溶液を、4インチ（10.2cm）幅のスロットタイプのコーティングダイに、7.5cm³/分の量で送り出した。この溶液を、0.002インチ（0.051mm）厚の下塗りされたポリエステル（「MELINEX 617」）上にコーティングした後、ついで、コーティングされたウェブを、120°F（49°C）に設定した全3つのゾーンを備える、30ft（9.1m）の従来の空気浮上乾燥機に入れる前に、約3ft（0.9m）の長さを移動させた。この基材を、30ft/分（9.1/分）の速度で移動させ、約5マイクロメートルのウェットコーティング厚を達成した。乾燥機後、コーティングを、（2.6メートルの間隔を空けた）2つのUVチャンバ間を連続的に

移動させた。ここで、H－b u l l bを使用したUV光源（F u s i o n U V S y s t e m s I n c. からのモデルV P S / I 6 0 0）を、両チャンバにおいて使用した。各UVシステムは、可変性の出力電源を備える。

【0330】

第1のチャンバを、窒素と少量の空気とを予め混合したガス流でパージした。第1のチャンバ内の窒素の流量を、1314リットル／分で固定した。第1のチャンバ内の圧縮空気の流量を、31リットル／分として、おおよそ6,000ppmの酸素濃度を維持した。第2のチャンバ内の窒素の流量を、429リットル／分で固定し、第2のチャンバには空気を注入しなかった。酸素濃度は、第2のチャンバにおいて、約30ppmであった。硬化チャンバ内の酸素濃度を、酸素分析器（S e r i e s 3 0 0 0 T r a c e O x y g e n A n a l y z e r）を使用して測定した。様々な試験の結果を、以下の表14に提供する。

【0331】

【表17】

表14

実施例	UV出力レベル (%)	反射率 (%)	透過率 (%)	ヘイズ (%)	スチールウールの 評点
13A-1	25	1.79	96.1	1.40	3.3
13A-2	50	2.18	96.0	1.25	3.3
13A-3	75	2.39	95.9	1.10	3.3
13A-4	100	2.43	95.8	1.13	3.7

【0332】

（実施例14）

40：40：20の重量比における、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、1,6ヘキサンジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート（それぞれ「SR295」、「SR238」、「SR506」）のプレポリマー配合物を、MPS改質された190nmのシリカ粒子分散液と混合して、重量比65：35の粒子：プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2.34であった。MS190-8改質された粒子溶液（705.6グラム@ 41.79重量%固形物）、上記プレポリマー配合物（156.9グラム）、1-メトキシ-2-プロパノール（270.2グラム）及びIR 184（4.53グラム）を共に混合して、コーティング溶液を形成した（約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する1重量%のPI）。酢酸エチルにおける30重量%でのHFPO（1.38グラム）及び酢酸エチル（54.74グラム）を、コーティング溶液に添加した。HFPOの最終濃度を、総溶液重量に対して0.036重量%とした。

【0333】

第1のコーティング溶液を、4インチ（10.2cm）幅のスロットタイプのコーティングダイに、7.5cm³／分の量で送り出した。この溶液を、0.002インチ（0.051mm）厚の下塗りされたポリエステル上にコーティングした後、ついで、コーティングされたウェブを、120°F（49℃）に設定した全3つのゾーンを備える、30ft（9.1m）の従来の空気浮上乾燥機に入れる前に、おおよそ3ft（0.9m）の長さを移動させた。この基材を、30ft／分（9.14／分）の速度で移動させ、約5マイクロメートルのウェットコーティング厚を達成した。乾燥機後、コーティングを、両チャンバにおいてH－b u l l bを使用したUV光源（F u s i o n U V S y s t e m s I n c. からのモデルV P S / I 6 0 0）を備える、（2.6メートルの間隔を空けた）2つの連続したUVチャンバ間を移動させた。

【0334】

第1のUVチャンバを、窒素と少量の空気とを予め混合したガス流でパージした。「連結」方式は、同じガス流が第2のUVチャンバに送り出される場合に定義される。一方、「非連結」方式は、窒素及び空気の混合物に代えて、窒素が第2のチャンバに供給される場合に使用される。第1及び第2のチャンバ内の窒素の流量をそれぞれ、1314リットル/分及び429リットル/分とした。「連結」方式においては、第1及び第2のチャンバ内の圧縮空気の流量をそれぞれ、31リットル/分及び15リットル/分とした。「非連結」方式においては、第1及び第2のチャンバ内の圧縮空気の流量をそれぞれ、33リットル/分及び0リットル/分とした。硬化チャンバ内の酸素濃度を、酸素分析器（Series 3000 Trace Oxygen Analyzer）を使用して測定した。様々な試験の結果を、以下の表15に提供する。

10

【0335】

【表18】

表15

実施例	モード	チャンバ1の 酸素濃度 (ppm)	チャンバ2の 酸素濃度 (ppm)	チャンバ1のUV 出力レベル (%)	チャンバ2のUV 出力レベル (%)	反射率 (%)	透過率 (%)	ヘイズ (%)	スチールウール
14A-1	連結	5,905	6,035	25	100	1.36	94.4	1.96	2.7
14A-2	連結	5,925	6,110	50	100	1.58	94.3	1.74	4
14A-3	非連結	7,310	320	25	100	1.45	94.4	2.00	3
14A-4	非連結	6,170	200	50	100	1.58	94.3	1.71	3.7

20

【0336】

(実施例15)

40:40:20の重量比における、ペンタエリスリトールトリアクリレート、1,6ヘキサンジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート（それぞれ「SR444」、「SR238」、「SR506」）のプレポリマー配合物を、MPS改質された190nmのシリカ粒子分散液とブレンドして、重量比67.5:32.5の粒子:プレポリマーを形成した。プレポリマー配合物の官能性は、2.09であった。MS190-6改質された粒子溶液（111.84グラム@44.45重量%固形物）、上記プレポリマー配合物（23.93グラム）、1-メトキシ-2-プロパノール（48.38グラム）及びIR184（0.736グラム）を共に混合して、コーティング溶液を形成した（約40重量%の総固形物及び、総固形物に対する1重量%のPI）。

30

【0337】

溶液のコーティング及び処理についての全体的なプロセスは、図3Aの概略図に従った。第1のコーティング溶液を、4インチ（10.2cm）幅のスロットタイプのコーティングダイに送り出した。第1のコーティング溶液の流量を調節して、表10に示したレベルを達成した。この溶液を、0.005インチ（0.128mm）厚のポリカーボネート（Rowland Technologies（Wallingford, CTから入手））上にコーティングした後、コーティングされたウェブを、室内環境において、10ft（3m）の長さを移動させ、ついで、145°F（63°C）に設定したプレート温度を有する小型の間隙乾燥の、2つの長さ5ft（1.5m）のゾーンを通過させた。基材を、10ft/分（305cm/分）の速度で移動させた。最終的に、乾燥したコーティングを、H-bulbを使用したUV光源（Fusion System）を備えるUVチャンバに入れた。

40

50

【0338】

UVチャンバを、窒素と少量の空気とを予め混合したガス流でパージした。窒素の流量を、328リットル／分（11.5SCFM）で固定し、圧縮空気の流量を調節して、以下の表16に列挙された、UV硬化チャンバ内の酸素濃度を得た。

【0339】

硬化チャンバ内の酸素濃度を、酸素分析器（Series 3000 Trace Oxygen Analyzer）を使用して測定した。図7は、可視スペクトルの光にわたる、（以下の）表16におけるコーティングについての波長に対するパーセント反射率を示す。

【0340】

【表 19】

表 16

実施例	比較例 15A-1	比較例 15A-2	比較例 15A-3	15A-1	15A-2	15A-3	15A-4	15A-5	15A-6
溶液流量(cc/分)	0	4	5	4	5	4	5	4	5
空気流量(lpm)	0	0	0	9	9	19	19	24	24
O ₂ (ppm)	0	40	40	3900	3900	8200	8300	10000	10000
透過率	93	93	93	94.7	95.2	95.1	95.6	95.1	95.2
ヘイズ	0.2	0.4	0.5	0.65	0.9	1.04	1.35	1.14	1.65
平均%R	5.05	2.92	3.87	1.99	1.35	1.16	0.95	1.09	1.03
400nm	5.35	3.08	4.46	1.77	1.15	1.29	1.36	1.31	1.52
410nm	5.55	3.19	4.64	1.86	1.20	1.34	1.39	1.34	1.56
420nm	5.48	3.13	4.62	1.81	1.20	1.30	1.31	1.24	1.48
430nm	5.37	3.06	4.17	1.76	1.15	1.29	1.22	1.26	1.39
440nm	5.37	2.91	4.34	1.77	1.15	1.17	1.15	1.14	1.33
450nm	5.30	2.71	4.04	1.77	1.07	1.07	1.01	1.03	1.20
460nm	5.25	2.84	4.00	1.73	1.11	1.06	1.01	1.02	1.18
470nm	5.25	2.89	3.94	1.75	1.12	1.04	0.98	1.00	1.15
480nm	5.18	2.94	3.95	1.75	1.12	1.03	0.94	0.97	1.11
490nm	5.21	3.05	4.05	1.79	1.19	1.08	0.98	1.00	1.13
500nm	5.13	2.78	3.88	1.82	1.17	1.02	0.91	0.96	1.05
510nm	5.07	2.65	3.77	1.80	1.13	0.98	0.82	0.93	0.98
520nm	5.00	2.74	3.74	1.72	1.17	0.97	0.82	0.96	0.95
530nm	5.06	3.08	3.82	1.86	1.25	1.07	0.86	1.02	1.00
540nm	5.09	3.21	3.65	1.96	1.31	1.15	0.89	1.07	1.00
550nm	5.06	2.89	3.59	2.09	1.27	1.06	0.80	0.97	0.91
560nm	4.97	2.82	3.92	1.98	1.34	0.96	0.82	0.85	0.89
570nm	4.95	2.81	3.61	1.91	1.34	1.06	0.82	0.95	0.88
580nm	4.99	2.72	3.13	2.15	1.38	1.12	0.79	0.83	0.84
590nm	4.91	2.76	3.44	2.15	1.42	1.14	0.83	1.01	0.87
600nm	4.92	2.83	3.89	2.15	1.45	1.14	0.85	1.14	0.89
610nm	4.94	2.96	4.01	2.18	1.50	1.16	0.86	1.17	0.88
620nm	4.83	3.34	3.99	1.90	1.56	1.18	0.91	1.09	0.89
630nm	4.86	3.35	3.35	2.15	1.56	1.28	0.88	1.18	0.87
640nm	4.85	3.28	3.23	2.27	1.58	1.32	0.91	1.34	0.89
650nm	4.84	2.98	3.79	2.29	1.65	1.23	0.91	1.15	0.87
660nm	4.83	2.77	4.10	2.33	1.68	1.18	0.91	1.13	0.87
670nm	4.78	2.48	4.49	2.32	1.71	1.11	0.90	0.99	0.84
680nm	4.79	2.70	3.80	2.22	1.69	1.39	0.92	1.15	0.83
690nm	4.78	2.83	3.37	2.21	1.68	1.49	0.93	1.24	0.82
700nm	4.69	2.80	3.30	2.31	1.67	1.34	0.91	1.22	0.80

【0341】

(実施例 16)

40 : 40 : 20 の重量比における、ペンタエリスリトールトリアクリレート、1, 6ヘキサンジオールジアクリレート及びイソボルニルアクリレート(それぞれ「SR444」、「SR238」、「SR506」)のプレポリマー配合物を、MPS改質された190nmのシリカ粒子分散液とブレンドして、重量比65 : 35の粒子 : プレポリマーを形

成した。プレポリマー配合物の官能性は、2.09であった。MS190-3改質された粒子溶液（59.9グラム@ 42.2重量%固形物）、上記プレポリマー配合物（13.62グラム）、1-メトキシ-2-プロパノール（4.23グラム）及びIR 184（0.3873グラム）を共に混合して、コーティング溶液を形成した（約50重量%の総固形物及び、総固形物に対する1重量%のPI）。

【0342】

未硬化のコーティングをニップすることにより（2009年1月29日に公開された、国際公開第2009/014901号パンフレット（Yapel et al.）を参照）、一次構造（例えば、マイクロメートル寸法）が生じ、O₂制御した硬化より、一次構造上に二次構造（例えば、ナノ構造）が生じた。これは、感光防止、反射防止の物品の例である。

10

【0343】

溶液のコーティング及び処理についての全体的なプロセスは、図3Aの概略図に従った。第1のコーティング溶液を、4インチ（10.2cm）幅のスロットタイプのコーティングダイに、変動する流量（cc/分）で送り出した。この溶液を、0.002インチ（0.051mm）厚の下塗りされたポリエステル上にコーティングした後、コーティングされたウェブを、室内環境において、10ft（3m）の長さを移動させ、ついで、170°F（77°C）に設定したプレート温度を有する小型の間隙乾燥の、2つの長さ5ft（1.5m）のゾーンを通過させた。基材を、10ft/分（305cm/分）の速度で移動させて、約10マイクロメートルのウェットコーティング厚を達成した。第2の5ft（1.5m）の乾燥ゾーンを出た後、一次構造（実施例16A-3）を、干渉計（商品名「WYKO NT 9800」でVeeco（Plainville NY）から入手）を、VSIモードで使用して画像化した。

20

【0344】

ステッチングを使用して、図8Aに示されるように、2マイクロメートル×2マイクロメートルの視野を取得し、金属とゴムのローラとの間の乾燥した未硬化のコーティングをニップするニッピング・ステーションにより形成した。このゴムローラは、コーティングに接触している。最終的に、乾燥した一次パターン化されたコーティングを、H-bulbを使用したUV光源（Fusion UV Systems Inc.からのモデルVPS/I600）を備えるUVチャンバに入れた。UVチャンバを、窒素と少量の空気とを予め混合したガス流でバージした。窒素の流量を、314リットル/分（11SCFM）で固定し、圧縮空気の流量を調節して、表17に列挙された、UV硬化チャンバ内の酸素濃度を得た。硬化チャンバ内の酸素濃度を、酸素分析器（Series 3000 Trace Oxygen Analyzer）を使用して測定した。制御された酸素硬化により、一次構造上に、二次構造（実施例16A-3のSEM顕微鏡写真を、図8Bに示す。）を生じさせる。

30

【0345】

様々な試験の結果を、以下の表17に提供する。平均粗さRa及び二乗平均粗さRqを、実施例16A-3及び16A-5について測定した。例えば、16A-3、Ra=1.1マイクロメートル及びRq=1.36マイクロメートル。例えば、16A-5、Ra=0.0151マイクロメートル及びRq=0.199マイクロメートル。

40

【0346】

【表 20】

表 17

実施例	コーティング流量 ($\text{cm}^3/\text{分}$)	空気の流量 (リットル/分)	UVチャンバ内の 酸素濃度 (ppm)	ニッピング・ステーション (オン/オフ)	透過率 (%)	ヘイズ (%)	透明度 (%)	反射率 (%)
比較例 16A-1	5	0	32	オフ	92.4	0.55	99.6	4.16
比較例 16A-2	5	0	27	オン	92.7	2.93	64.6	3.95
16A-1	5	10	4700	オン	93.7	5.31	63.7	2.01
16A-2	3	10	5100	オン	94	8.74	61.4	1.73
16A-3	2	10	5000	オン	93.9	9.42	45.4	1.79
16A-4	4	10	5000	オン	93.5	9.19	64	1.87
16A-5	1.75	10	5000	オフ	94	3.99	99.7	1.54

【0347】

(実施例 17)

水性のナノシリカ分散液であるNALCO 8691を、脱イオン水で1重量%の濃度に希釈し、硝酸でpH 2～3に酸性化した。全体的なプロセスの概略図を、図3Aに示す。まず、コーティング溶液を、4インチ(10.2cm)幅のスロットタイプのコーティングダイに、 $0.9\text{cm}^3/\text{分}$ の量で送り出した。この溶液を、0.002インチ(0.051mm)厚の下塗りされたポリエステル(商品名「MELINEX 617」でDupont Teijin Films (Chester, VA)から入手)上の、実施例2C-2で調製したコーティング上にオーバーコーティングした。コーティングされたウェブを、室内環境において、10ft(3m)の長さを移動させ、ついで、 170°F (77°C)に設定したプレート温度を有する小型の間隙乾燥の、2つの長さ5ft(1.5m)のゾーンを通過させた。基材を、5ft/分(152.4cm/分)の速度で移動させて、約50ナノメートルのウェットコーティング厚を達成した。これを、実施例17Aとする。

【0348】

水性のナノシリカ分散液であるNALCO 1115を、脱イオン水で1重量%の濃度に希釈し、硝酸でpH 2～3に酸性化した。全体的なプロセスの概略図を、図3Aに示す。まず、コーティング溶液を、4インチ(10.2cm)幅のスロットタイプのコーティングダイに、 $0.9\text{cm}^3/\text{分}$ の量で送り出した。この溶液を、0.002インチ(0.051mm)厚の下塗りされたポリエステル(商品名「MELINEX 617」でDupont Teijin Films (Chester, VA)から入手)上の、実施例2C-2で調製したコーティング上にオーバーコーティングした。コーティングされたウェブを、室内環境において、10ft(3m)の長さを移動させ、ついで、 170°F (77°C)に設定したプレート温度を有する小型の間隙乾燥の、2つの長さ5ft(1.5m)のゾーンを通過させた。基材を、5ft/分(152.4cm/分)の速度で移動させて、約50ナノメートルのウェットコーティング厚を達成した。これを、実施例17Bとする。

【0349】

水性のナノシリカ分散液であるNalco 1040 (20nmのシリカ粒子) 及びNalco 111 (4nmのシリカ粒子) を、70:30の比で混合し、脱イオン水で1重量%の濃度に希釈し、硝酸でpH 2~3に酸性化した。全体的なプロセスの概略図を、図3Aに示す。まず、コーティング溶液を、4インチ(10.2cm)幅のスロットタイプのコーティングダイに、 $0.9\text{ cm}^3/\text{分}$ の量で送り出した。この溶液を、0.002インチ(0.051mm)厚の下塗りされたポリエステル(商品名「MELINEX 617」でDupont Teijin Films (Chester, VA) から入手) 上の、実施例2C-2で調製したコーティング上にオーバーコーティングした。コーティングされたウェブを、室内環境において、10ft (3m) の長さを移動させ、ついで、 170°F (77°C) に設定したプレート温度を有する小型の間隙乾燥の、2つの長さ5ft (1.5m) のゾーンを通過させた。基材を、 $5\text{ ft}/\text{分}$ ($152.4\text{ cm}/\text{分}$) の速度で移動させて、約50ナノメートルのウェットコーティング厚を達成した。これを、実施例17Cとする。

10

【0350】

水性のナノシリカ分散液であるNALCO 1115を、脱イオン水で1重量%の濃度に希釈し、硝酸でpH 2~3に酸性化した。全体的なプロセスの概略図を、図3Aに示す。まず、コーティング溶液を、4インチ(10.2cm)幅のスロットタイプのコーティングダイに、 $0.6\text{ cm}^3/\text{分}$ の量で送り出した。この溶液を、0.002インチ(0.051mm)厚の下塗りされたポリエステル(商品名「MELINEX 617」でDupont Teijin Films (Chester, VA) から入手) 上の、実施例2C-2で調製したコーティング上にオーバーコーティングした。コーティングされたウェブを、室内環境において、10ft (3m) の長さを移動させ、ついで、 170°F (77°C) に設定したプレート温度を有する小型の間隙乾燥の、2つの長さ5ft (1.5m) のゾーンを通過させた。基材を、 $5\text{ ft}/\text{分}$ ($152.4\text{ cm}/\text{分}$) の速度で移動させて、約50ナノメートルのウェットコーティング厚を達成した。これを、実施例17Dとする。

20

【0351】

水性のナノシリカ分散液であるNalco 1040 (20nmのシリカ粒子) 及びNalco 1115 (4nmのシリカ粒子) を、70:30の比で混合し、脱イオン水で1重量%の濃度に希釈し、硝酸でpH 2~3に酸性化した。全体的なプロセスの概略図を、図3Aに示す。まず、コーティング溶液を、4インチ(10.2cm)幅のスロットタイプのコーティングダイに、 $0.6\text{ cm}^3/\text{分}$ の量で送り出した。この溶液を、0.002インチ(0.051mm)厚の下塗りされたポリエステル(商品名「MELINEX 617」でDupont Teijin Films (Chester, VA) から入手) 上の、実施例2C-2で調製したコーティング上にオーバーコーティングした。

30

【0352】

コーティングされたウェブを、室内環境において、10ft (3m) の長さを移動させ、ついで、 170°F (77°C) に設定したプレート温度を有する小型の間隙乾燥の、2つの長さ5ft (1.5m) のゾーンを通過させた。基材を、 $5\text{ ft}/\text{分}$ ($152.4\text{ cm}/\text{分}$) の速度で移動させて、約50ナノメートルのウェットコーティング厚を達成した。これを、実施例17Eとする。

40

【0353】

耐摩耗性を、試験法5で測定した。汚損忌避性を、試験法6で測定した。結果を、以下の表18にまとめる。

【0354】

【表 2 1】

表 1 8

実施例	オーバー コーティング 溶液	オーバー コーティングの 流量 (cm ³ /分)	ベース コーティング	コーティングの 外観、耐摩耗性 試験法# 5 後	汚損忌避性 試験
2 C-2	なし	なし	なし	100サイクル 目視での摩耗が ほとんどない～ 同摩耗がない	不合格、この 領域において 著しい汚損が 見られた
17 A	NALCO 8691	0.9	実施例 2 C-2	100サイクル ごくわずかの摩耗、 目視での摩耗なし	合格、この領域で ごくわずかな 汚損が見られた
17 B	NALCO 1115	0.9	実施例 2 C-2	100サイクル ごくわずかの摩耗、 目視での摩耗なし	合格、この領域で ごくわずかな 汚損が見られた
17 C	NALCO 1115 & NALCO 1050	0.9	実施例 2 C-2	100サイクル 目視での摩耗が ほとんどない～ 同摩耗がない	合格、この領域で ごくわずかな 汚損が見られた
3 C-2	なし	なし	なし	100サイクル 目視での摩耗が ほとんどない～ 同摩耗がない	不合格、この 領域において 著しい汚損が 見られた
17 D	NALCO 1115	0.6	実施例 3 C-2	100サイクル 軽度の曇り、 ごくわずかな 引っ掻き	合格、この領域で ごくわずかな 汚損が見られた
17 E	NALCO 1115 & NALCO 1050	0.6	実施例 3 C-2	100サイクル 軽度の曇り、 ごくわずかな 引っ掻き	合格、この領域で ごくわずかな 汚損が見られた

【0355】

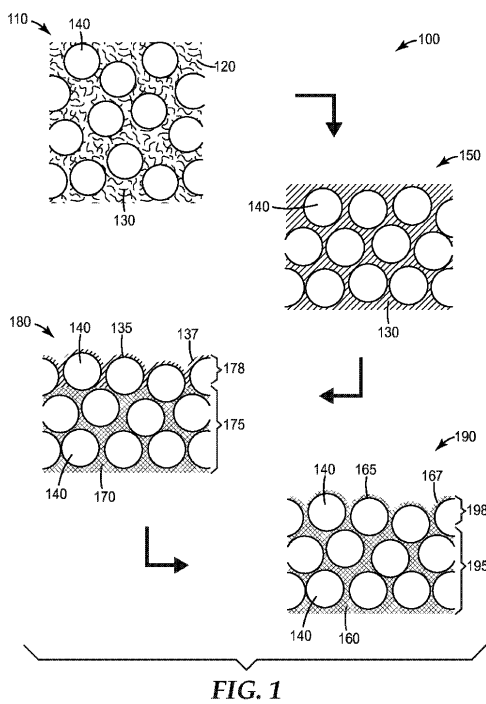
本明細書全体を通し、「一実施形態」、「特定の実施形態」、「1つ以上の実施形態」、又は「実施形態」と言う場合、「実施形態 (embodiment)」という用語の前に「例示 (代表的な (exemplary))」という用語が含まれているかどうかに関わらず、その実施形態の、ある特定の特徵、構造、材料、又は特性が、本開示の特定の代表的な実施形態の少なくとも1つの実施形態に含まれることを意味する。それゆえに、本明細書全体を通して様々な箇所にある「1つ以上の実施形態においては」、「特定の実施形態においては」、「一実施形態においては」又は「実施形態においては」といった表現の出現は、必ずしも本開示の特定の例示的な実施形態の同一の実施形態に言及しているわけではない。ある特定の特徵、構造、材料、又は特性は、1つ以上の実施形態において、任意の好適な方法で組み合わせられてもよい。

【0356】

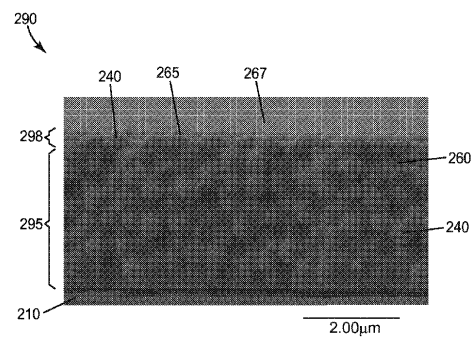
本明細書で特定の代表的な実施形態を詳細に説明したが、当然のことながら、当業者は上述の説明を理解した上で、これらの実施形態の代替物、変更物、及び均等物を容易に想起することができるであろう。したがって、この本開示は、上記説明の例示的な実施形態に過度に限定されないと理解されるべきである。更に、本明細書にて参照される全ての出版物、公開された特許出願及び交付された特許は、それぞれの個々の出版物又は特許が参照により援用されることを明確にかつ個別に指示したかのごとく、それらの全体が同じ範

围で、参照により本明細書に援用される。様々な代表的な実施形態を上で説明した。これらの実施例及び他の実施形態は以下の特許請求の範囲に含まれるものである。

【図 1】



【図 2】



【図 3 A】

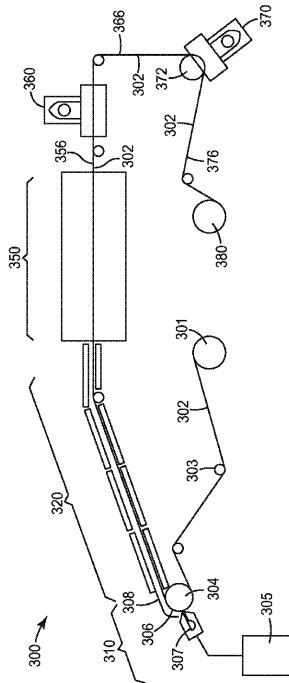


FIG. 3A

【図 3 B】

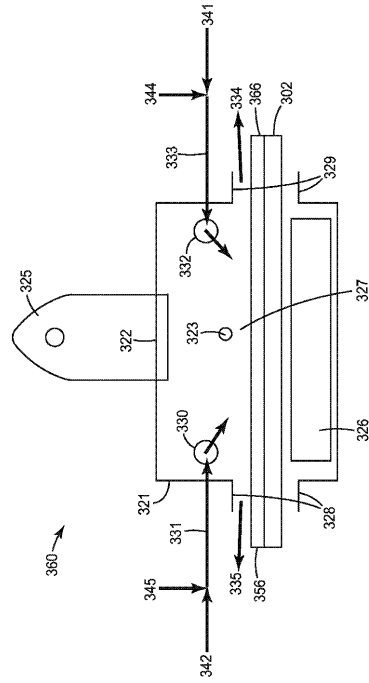


FIG. 3B

【図 3 C】

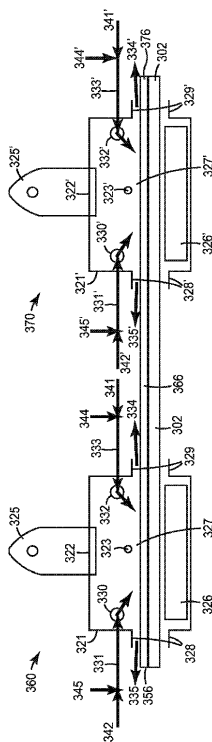


FIG. 3C

【図 3 D】

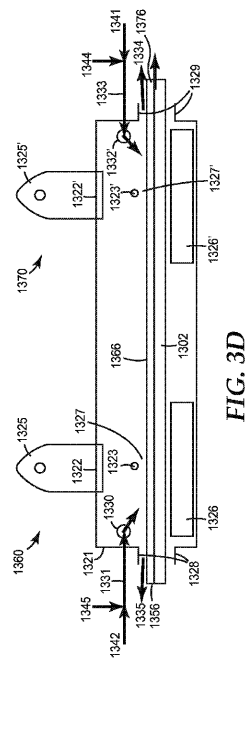


FIG. 3D

【図 4 A】

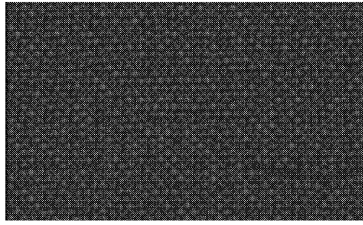


FIG. 4A

【図 4 B】

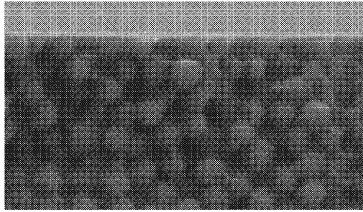


FIG. 4B

【図 5 A】

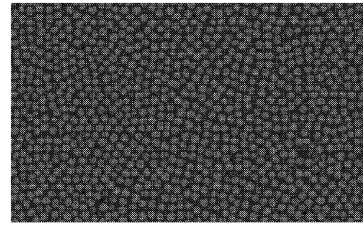


FIG. 5A

【図 5 B】

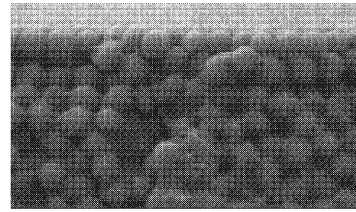


FIG. 5B

【図 6 A】

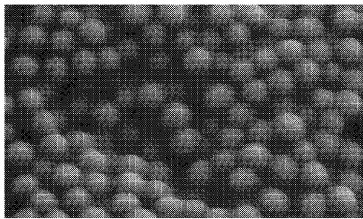


FIG. 6A

【図 6 B】

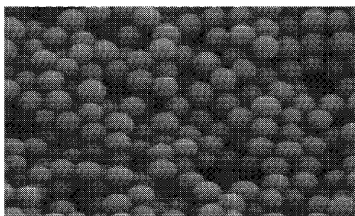


FIG. 6B

【図 7】

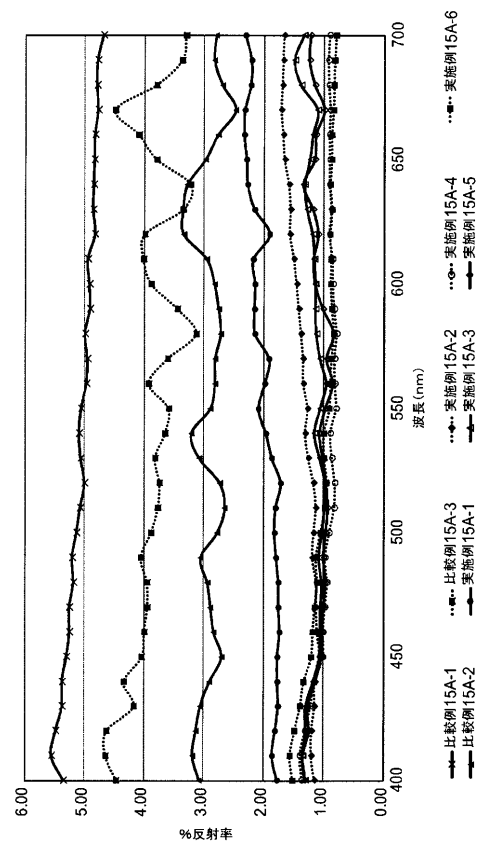


FIG. 7

【図 8 A】

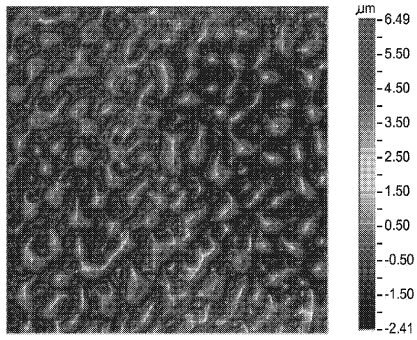


FIG. 8A

【図 8 B】

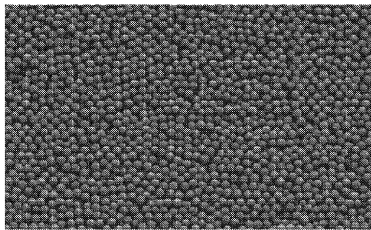


FIG. 8B

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2013/023794
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08L 101/00(2006.01)i, C08K 3/36(2006.01)i, C08K 9/04(2006.01)i, C08J 3/02(2006.01)i, C08J 5/00(2006.01)i</i>		
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) C08L 101/00; B01D 61/14; G02B 1/11; A61K 009/50; B32B 5/18; H01J 29/89; B05D 7/24; B01D 69/12; B32B 5/66; C08F 002/44; C01B 37/00; B32B 7/00; D04H 1/16		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: particle, polymeric matrix, outer major surface, coating, density		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011-016277 A1 (PANASONIC ELECTRIC WORKS CO., LTD. et al.) 10 February 2011 See abstract, claims 9, 15 and paragraphs [0079], [0094], [0114]-[0116].	1-3,26-28
A	US 2010-0108604 A1 (AERTS, A. et al.) 06 May 2010 See abstract and claim 1.	1-3,26-28
A	WO 2010-120864 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 21 October 2010 See abstract, claims 1, 54, 72, 77 and page 1, lines 18-20.	1-3,26-28
A	US 7485366 B2 (MA, X. et al.) 03 February 2009 See abstract and claims 1, 8, 23, 26.	1-3,26-28
A	EP 0054832 B1 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 28 August 1985 See claim 8.	1-3,26-28
A	US 2011-0318567 A1 (HILDENBRAND, K. et al.) 29 December 2011 See abstract and claim 15.	1-3,26-28
A	US 5993935 A (RASMUSSEN, J. K. et al.) 30 November 1999 See abstract and claim 1.	1-3,26-28
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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 application or patent 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 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 15 May 2013 (15.05.2013)		Date of mailing of the international search report 16 May 2013 (16.05.2013)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer KIM, Dong Seok Telephone No. 82-42-481-8647 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2013/023794

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 7-10, 18, 21, 24, 32-35, 44, 47, 50, 53
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
The above claims directly or indirectly refer to claim(s) which is/are not drafted in accordance with the second and/or third sentence of Rule 6.4(a). Thus, no meaningful search could be carried out.

3. ☒ Claims Nos.: 4-6, 11-17, 19-20, 22-23, 25, 29-31, 36-43, 45-46, 48-49, 51-52
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2013/023794

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011-016277 A1	10.02.2011	CN 102574693 A JP 2011-051878 A KR 10-2012-0065344 A TW 201105581 A US 2012-0192762 A1	11.07.2012 17.03.2011 20.06.2012 16.02.2011 02.08.2012
US 2010-0108604 A1	06.05.2010	EP 2155369 A1 GB 0709115 D0 WO 2008-138077 A1	24.02.2010 20.06.2007 20.11.2008
WO 2010-120864 A1	21.10.2010	CN 102449508 A EP 2419767 A1 KR 10-2012-0013379 A TW 201100871 A US 2012-038990 A1	09.05.2012 22.02.2012 14.02.2012 01.01.2011 16.02.2012
US 7485366 B2	03.02.2009	US 2003-0129405 A1 US 2005-0074600 A1 US 6720074 B2	10.07.2003 07.04.2005 13.04.2004
EP 0054832 B1	28.08.1985	AU 551755 B2 AU 7817081 A BR 8108203 A CA 1188017 A1 DE 3172083 D1 EP 0054832 A1 JP 1695479 C JP 3057921 B JP 57-125203 A US 4421660 A US 4609608 A	08.05.1986 24.06.1982 05.10.1982 28.05.1985 03.10.1985 30.06.1982 17.09.1992 03.09.1991 04.08.1982 20.12.1983 02.09.1986
US 2011-0318567 A1	29.12.2011	CN 102317381 A EP 2396373 A1 JP 2012-517513 A KR 10-2011-0124232 A WO 2010-091802 A1	11.01.2012 21.12.2011 02.08.2012 16.11.2011 19.08.2010
US 5993935 A	30.11.1999	EP 0607327 A1 EP 0607327 B1 JP 3445268 B2 KR 10-0239949 B1 WO 93-06925 A1	27.07.1994 29.12.1997 27.06.2003 15.01.2000 15.04.1993

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
B 0 5 D	7/24	(2006.01)	B 0 5 D 7/24	3 0 3 A
B 0 5 D	3/06	(2006.01)	B 0 5 D 3/06	Z

(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, 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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(72)発明者 ウィリアム ブレイク コーブ

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

(72)発明者 ブラント ユー. コーブ

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

(72)発明者 サミュエル ジェイ. カーペンター

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

(72)発明者 リンゼイ イー. コーコラン

アメリカ合衆国, オハイオ 4 5 0 4 4, リバティータウンシップ, ウィンザー トレイル 8 2 0 0

(72)発明者 テイラー ケー. ホドン

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

(72)発明者 ルオ ホウイ

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

(72)発明者 カリ エー. マクジー

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

(72)発明者 ターホワ ユイ

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

(72)発明者 カラン ジンダル

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

(72)発明者 ネイヨン ジン

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

F ターム (参考) 4D075 BB42Z BB56Z BB92Z CA37 CA39 CB02 DC24 EB22 EC03 EC53

4F006 AA35 AB43 AB64 AB74 BA00 BA02 CA05 DA04 EA03

4F071	AA33	AA82	AB26	AD02	AE22	AF22	AF30	AF31	AF35	AG05
	AH16	BA02	BB02	BC02						
4J011	AA05	AC04	CA01	CA08	CB02	CC02	CC04	CC08	CC10	DA02
	HA03	HB02	HB24	NA01	NB06	NC04	PA13	PA47	PB16	PB22
	PC02	PC09	QA07	QA13	QA23	TA08	UA01	VA01	VA10	WA02
4J100	AL05R	AL63P	AL66Q	CA03	CA23	DA62	DA63	FA03	FA19	FA34
	FA41	JA01	JA32							