

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4274687号
(P4274687)

(45) 発行日 平成21年6月10日(2009.6.10)

(24) 登録日 平成21年3月13日(2009.3.13)

(51) Int.Cl.	F I
C O 9 D 5/00 (2006.01)	C O 9 D 5/00 Z
C O 9 D 201/00 (2006.01)	C O 9 D 201/00
C O 8 K 9/04 (2006.01)	C O 8 K 9/04
C O 9 K 3/16 (2006.01)	C O 9 K 3/16 1 O 2 F
C O 8 K 5/42 (2006.01)	C O 9 K 3/16 1 O 8 D

請求項の数 12 (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-502118 (P2000-502118)	(73) 特許権者	590000422
(86) (22) 出願日	平成10年7月8日(1998.7.8)		スリーエム カンパニー
(65) 公表番号	特表2001-509532 (P2001-509532A)		アメリカ合衆国、ミネソタ 55144-
(43) 公表日	平成13年7月24日(2001.7.24)		1000, セント ポール, スリーエム
(86) 国際出願番号	PCT/US1998/014213		センター
(87) 国際公開番号	W01999/002611	(74) 代理人	100062144
(87) 国際公開日	平成11年1月21日(1999.1.21)		弁理士 青山 篠
審査請求日	平成17年7月8日(2005.7.8)	(74) 代理人	100088801
(31) 優先権主張番号	08/891,564		弁理士 山本 宗雄
(32) 優先日	平成9年7月11日(1997.7.11)	(72) 発明者	ゼイン・ビルカディ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国55133-3427ミネ ソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス ・ボックス33427
		審査官	天野 宏樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された帯電防止特性を有する帯電防止セラマハードコート組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (a) 100重量部のポリママトリックスと、
 (b) 該ポリママトリックス中に散在し負の表面電荷を有する複数の表面処理コロイド無機酸化物粒子10～50重量部と、
 (c) 該ポリママトリックス中に分散された0.1～10重量部の帯電防止剤であって、少なくとも1つの過弗素化部分を有する過弗素化アニオンを含む帯電防止剤と、
 (d) 該過弗素化部分を該ポリママトリックスの表面に移行させるのに有効な量0.1～10重量部のノニオン界面活性剤と、
 を含んでなる硬化、帯電防止セラマコーティング。

10

【請求項 2】

前記表面処理コロイド無機酸化物粒子が、表面処理コロイドシリカを含む、請求項1記載の帯電防止コーティング。

【請求項 3】

負の表面電荷を有する前記無機酸化物粒子に対応するカチオンを更に含み、該カチオンが第4級アンモニウムカチオンである、請求項1記載の帯電防止コーティング。

【請求項 4】

前記ポリママトリックスが、1.5～3の範囲の平均官能価を有する複数種の遊離基硬化性モノマを含んでなる硬化性バインダ成分から誘導される、請求項1記載の帯電防止コーティング。

20

【請求項 5】

前記ポリママトリックスが、1種以上の有機官能性シランモノマを含んでなる硬化性バインダ成分から誘導される、請求項1記載の帯電防止コーティング。

【請求項 6】

前記複数種の遊離基硬化性モノマが、N,N-二置換(メタ)アクリルアミドモノマと、少なくとも1種の多官能性(メタ)アクリレートモノマとを含む、請求項4記載の帯電防止コーティング。

【請求項 7】

前記コロイド無機酸化物粒子が、前記コロイド無機酸化物粒子と反応する第1の部分と前記遊離基硬化性モノマと共重合しうる第2の放射線硬化性部分とを含むカップリング剤で表面処理されている、請求項4記載の帯電防止コーティング。

10

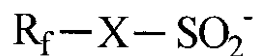
【請求項 8】

前記過弗素化アニオンの各過弗素化部分が4個以下の炭素原子を有する、請求項1記載の帯電防止コーティング。

【請求項 9】

前記過弗素化アニオンが、式：

【化 1】



20

〔式中、 R_f は、1～4個の炭素原子を有する過弗素化基であり、Xは、独立して、酸素または単結合である。〕

で表される、請求項1記載の帯電防止コーティング。

【請求項 10】

(a) 硬化性バインダ成分と、
 (b) 負の表面電荷を有する複数の表面処理コロイド無機酸化物粒子と、
 (c) ポリママトリックス中に分散された帯電防止剤であって、少なくとも1つの過弗素化部分を有する過弗素化アニオンを含む帯電防止剤と、
 (d) 該硬化性バインダ成分 100 重量部に対して、該過弗素化部分を組成物の表面に移行させるのに有効な量 0.1～10 重量部のノニオン界面活性剤と、
 を含んでなるコーティングを形成するのに好適な放射線硬化性帯電防止セラマ組成物。

30

【請求項 11】

保護性帯電防止セラマコーティングを有するポリマ基材を提供する方法であって、
 (a) (i) 負の表面電荷を有する複数の表面処理コロイド無機酸化物粒子と、
 (ii) 硬化性バインダ成分と、
 (iii) 過弗素化アニオンと、
 (iv) 該硬化性バインダ成分 100 重量部に対して、過弗素化部分を組成物の表面に移行させるのに有効な量 0.1～10 重量部のノニオン界面活性剤と、
 を含んでなるコーティングを形成するのに好適なセラマ組成物を、ポリマ基材上にコーティングするステップと、
 (b) 該バインダ成分を硬化させるステップと、
 を含む方法。

40

【請求項 12】

(a) コーティングを形成するのに好適な表面を有するポリマ基材と、
 (b) 該表面上に設けられた帯電防止セラマコーティングと、
 を含んでなる複合構造体であって、
 該コーティングが、
 (i) ポリママトリックスと、
 (ii) 該マトリックス中に散在し負の表面電荷を有する複数の表面処理コロイド無機酸

50

化物粒子と、

(iii) 該ポリママトリックス中に分散された帯電防止剤であって、少なくとも1つの過弗素化部分を有する過弗素化アニオンを含む帯電防止剤と、

(iv) 該ポリママトリックス100重量部に対して、該過弗素化部分を該ポリママトリックスの表面に移行させるのに有効な量0.1~10重量部のノニオン界面活性剤と、を含む、複合構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は、帯電防止保護コーティングおよびその製造方法に関する。より詳細には、本発明は、負に帯電した無機酸化物粒子と、過弗素化アニオンの塩と、界面活性剤とを含んでなる帯電防止保護コーティングに関する。

【0002】

発明の背景

熱可塑性および熱硬化性ポリマは、光学的清澄性、すなわち、良好な光透過性が所望の特性である多種多様な構造体を作製するために使用される。このような構造体としては、例えば、カメラ用レンズ、眼鏡用レンズ、双眼鏡用レンズ、再帰反射シート、自動車用窓、建物用窓、列車用窓、船舶用窓、航空機用窓、車両用ヘッドランプおよびテールライト、ディスプレイケース、眼鏡、船体、路面標識、オーバヘッドプロジェクタ、ステレオキャビネット用ドア、ステレオカバー、家具、バス停用プラスチック、テレビ用スクリーン、コンピュータ用スクリーン、時計カバー、計器カバー、光学および光磁気記録ディスクなどが挙げられる。これらの構造体の作製に使用されるポリマ材料としては、例えば、熱硬化性または熱可塑性のポリカーボネート、ポリ(メタ)アクリレート、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、フェノキシ樹脂、フェノール樹脂、セルロース樹脂、ポリスチレン、スチレンコポリマ、エポキシ樹脂が挙げられる。

【0003】

これらの熱可塑性および熱硬化性ポリマの多くは、優れた剛性、寸法安定性、および耐衝撃性を有するが、残念ながら、劣悪な耐摩耗性を有する。従って、これらの材料から作製された構造体は、引掻き傷、摩耗、および類似の損傷を受け易い。

【0004】

これらの構造体を物理的損傷から保護するために、強靱な耐摩耗性「ハードコート」層を構造体上にコーティングしてもよい。既知のハードコート層の多くは、(メタ)アクリレート官能性モノマのような放射線硬化性プレポリマから作製される。このようなハードコート組成物は、例えば、特開平02-260145、米国特許第5,541,049号、および同第5,176,943号に記載されている。特に優れたハードコート組成物の1つが、WO 96/36669 A1に記載されている。この公開公報には、「セラマ」から作製されるハードコートが記載されている。セラマは、1用途として再帰反射シートの表面を摩耗から保護するために使用される。この公開公報中で規定されているように、セラマとは、ナノメートルサイズの無機酸化物粒子、例えば、シリカを架橋性混合物中に分散してなる複合体(好ましくは、透明な複合体)である。

【0005】

熱可塑性ポリマおよび熱硬化性ポリマならびにこうしたポリマから作製されるハードコートは、劣悪な導電体である。その結果として、これらの材料から作製された構造体およびコーティング上に、静電荷が蓄積する可能性がある。静電荷はダストを引きつけるため、光学的清澄性および外観が損なわれる。WO 96/36669 A1のセラマハードコート組成物でさえも、静電荷の蓄積を起こし易い。従って、静電荷の防止および/または散逸を助長するために帯電防止剤を使用することが望まれた。

【0006】

帯電防止剤をハードコートと併用するための一般的な方法は2つある。1つの方法では、帯電防止剤をハードコート層上に直接コーティングする。しかしながら、この方法では、一

10

20

30

40

50

般に、得られるコーティングが払拭または摩耗により容易に除去される傾向を示すため、長期間にわたる帯電防止を行うことができない。もう1つの方法では、帯電防止剤を未硬化ハードコート組成物と予備混合した後、ハードコートをその基材上にコーティングして硬化させる。一般に、ハードコート組成物中に組み込まれる有効な帯電防止剤には、1種以上の成分が含まれ、そのうちの少なくとも1つはイオン性成分である。例えば、米国特許第5,176,943号には、イオン性および非イオン性過弗素化合物を組み合わせる帯電防止剤が記載されている。

【0007】

残念ながら、セラマは、イオン性帯電防止化合物などの多くのイオン性化合物に対して不相容性を示す傾向がある。この不相容性は、セラマの好ましい作製方法に起因する。多くのセラマは、電荷に極めて敏感な無機コロイドの水性ゾルから誘導される。このようなゾルにイオン性成分を添加すると、コロイドが不安定になり易く、コロイドのフロキュレーションおよび分散物からの沈降が起こる。フロキュレーションは、高品質の帯電防止コーティングを形成するための役に立たない。第1に、フロキュレーションが起こると、粒子が局所的に蓄積し、しかもこうした蓄積物は光を散乱するのに十分な程度の大きさである。このほか、粒子の蓄積物は、得られるコーティング中にニブおよび/または他の欠陥を生じる恐れがある。また、耐摩耗性も劣化する恐れがある。従って、無機コロイドのフロキュレーションを引き起こすことなく帯電防止剤をセラマハードコート組成物中に導入することのできる方法を提供することが望まれる。

【0008】

相対湿度(RH)は、帯電防止コーティングの性能に影響を及ぼす可能性がある。例えば、帯電防止系の中には、比較的高い相対湿度、例えば、 $RH < 40\%$ では適切な挙動を呈するが、比較的低い相対湿度、例えば、 $RH = 40\%$ では劣悪な挙動を呈するものもある。従って、より広範囲にわたる相対湿度、特に、 $40\% RH$ 未満の条件に対して帯電防止特性が保持される帯電防止系も必要とされている。

【0009】

発明の概要

本発明は、得られるハードコートに優れた帯電防止特性を付与できるように帯電防止剤とセラマハードコートとの相容性を改良するための方法に関する。特に、本発明の帯電防止剤は、負に帯電したコロイドを不安定化させることなく、負の表面電荷を有する表面処理コロイド無機酸化物粒子の水性ゾルと併用できることを見出した。更に、この帯電防止剤と、硬化セラママトリックス中に散在する本発明に係る負に帯電した表面処理コロイドとを併用すると、意外なことに、帯電防止性が劇的に改良させることを見出した。本発明の帯電防止方法はまた、 $40\% RH$ 未満、特に $15\% RH \sim 40\% RH$ 、好ましくは $20\% RH \sim 40\% RH$ の条件を含む広範囲にわたる相対湿度で優れた帯電防止性を提供する。

【0010】

1態様において、本発明は、

(a) ポリママトリックスと、

(b) 該ポリママトリックス中に散在し負の表面電荷を有する複数の表面処理コロイド無機酸化物粒子と、

(c) 該ポリママトリックス中に分散された帯電防止しうる量の帯電防止剤であって、少なくとも1つの過弗素化部分を有する過弗素化アニオンを含む帯電防止剤と、

(d) 該過弗素化部分を該ポリママトリックスの表面に移行させるのに有効な量のノニオン界面活性剤と、

を含んでなる硬化帯電防止セラマコーティングに関する。

【0011】

もう1つの態様において、本発明は、上記のタイプの帯電防止セラマコーティングを有する基材に関する。

【0012】

もう1つの態様において、本発明は、

(a) 好ましくは複数種の共重合性遊離基硬化性モノマおよび/または1種以上のシランモノマである硬化性バインダ成分と、

(b) 負の表面電荷を有する複数の表面処理コロイド無機酸化物粒子と、

(c) 少なくとも1つの過弗素化部分を有する過弗素化アニオンの塩を含む帯電防止しうる量の帯電防止剤と、

(d) 該過弗素化部分を組成物の表面に移行させるのに有効な量のノニオン界面活性剤と、

を含んでなるコーティング適性のある放射線硬化性帯電防止セラマ組成物に関する。

【0013】

もう1つの態様において、本発明は、保護性硬化帯電防止セラマコーティングを有するポリマ基材を提供する方法であって、

(a) 負の表面電荷を有する複数の表面処理コロイド無機酸化物粒子と、好ましくは複数種の共重合性遊離基硬化性モノマおよび/または1種以上のシランモノマである硬化性バインダ成分と、少なくとも1つの過弗素化部分を有する帯電防止しうる量の過弗素化アニオンと、該過弗素化部分を混合物の表面に移行させるのに有効な量のノニオン界面活性剤と、を含んでなるコーティング適性を有するセラマ組成物である混合物をポリマ基材上にコーティングするステップと、

(b) 該硬化性バインダ成分を硬化させるステップと、を含む方法に関する。

【0014】

本発明に関連して本明細書中で使用される用語の意味は、次の通りである。

【0015】

「ゾル」とは、液体媒質中に実質的に凝集していない無機酸化物粒子を含んでなるコロイド分散物を意味する。

【0016】

「セラマ組成物」とは、硬化性バインダ組成物中に分散された実質的に凝集していないコロイド無機酸化物粒子を含んでなるコーティング適性のある分散物を意味する。この場合、バインダの硬化とは、広義に解釈され、溶融熱可塑性物質の冷却、溶剤含有組成物の乾燥、熱硬化性組成物の化学的架橋、放射線硬化性組成物の放射線硬化などの好適な方法により行われるバインダの固化(硬化)のプロセスを意味するものと解釈する。

【0017】

「セラマコーティング」とは、硬化させると実質的に非流動性の固体物質を形成する硬化性セラマ組成物のコーティングを意味する。

【0018】

「硬化性」とは、冷却(ホットメルトを固化させる)、加熱(乾燥させて溶剤中の物質を固化させる)、化学的架橋、放射線架橋などの手段により、コーティング適性のある物質を実質的に非流動性の固体物質に変換することができることを意味する。

【0019】

現時点で好ましい実施形態の詳細な説明

以下に記載の本発明の実施形態は、網羅的なものではなく、本発明を以下の詳細な説明に開示されている正確な形態に限定するものでもない。むしろ、これらの実施形態は、当業者が本発明の原理および実施手順を評価および理解できるように選択および説明されたものである。

【0020】

本発明の好ましい帯電防止セラマコーティングの1実施形態は、硬化性バインダ成分と、複数の無機酸化物粒子と、過弗素化アニオンの塩である帯電防止剤と、ノニオン界面活性剤と、を含んでなるセラマ組成物から調製される。これらの各物質について、以下でより詳細に説明する。これらの物質を様々な量で組成物中に導入することにより、有益な結果を得ることが可能である。靱性、耐摩耗性、耐衝撃性、光学的清澄性、帯電防止性、保護性を有するセラマコーティングを形成するのに好適な配合物の1例として、セラマ組成物

10

20

30

40

50

には、約100重量部の硬化性バインダ成分と、約10～50重量部の表面処理無機酸化物粒子と、約0.1～約10重量部の帯電防止剤と、約0.1～約10重量部のノニオン界面活性剤とが含まれてよい。より好ましくは、組成物には、約100重量部の硬化性バインダ成分と、約25～40重量部の表面処理無機酸化物粒子と、約0.5～約5重量部の帯電防止剤と、約0.5～約5重量部のノニオン界面活性剤とが含まれる。

【0021】

1選択肢として、硬化性バインダ成分は、任意の硬化性熱可塑性または熱硬化性ポリマ、例えば、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、フェノキシ樹脂、フェノール樹脂、セルロース樹脂、ポリスチレン、スチレンコポリマ、ポリ(メタ)アクリレート、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、これらの組合せなどから選択することができる。もう1つの選択肢として、硬化性バインダ成分は、組成物を基材上にコーティングした後、*in situ*で共重合または単独重合することのできるプレポリマ材料の形態をとることできる。

10

【0022】

プレポリマ材料を使用する方法の1例として、硬化性バインダ成分には、1種以上の部分加水分解有機官能性シランモノマが含まれていてもよい。このような部分加水分解有機官能性シランモノマは、一般的には、乾燥および加熱により架橋し、高分子シロキサンタイプのマトリックスを形成することができる。

【0023】

本発明を実施する場合、多種多様な有機官能性シランモノマを使用することが可能である。代表的な例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、シリル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルオキシアルキルトリメトキシシラン、(メタ)アクリルオキシアルキルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、グリシドキシアルキルトリメトキシシラン、グリシドキシアルキルトリエトキシシラン、グリシドキシアルキルトリクロロシラン、ペルフルオロアルキルトリアルコキシシラン、ペルフルオロメチルアルキルトリアルコキシシラン、ペルフルオロアルキルトリクロロシラン、これらの組合せなどが挙げられる。無機酸化物粒子がシランカップリング剤で表面処理される本発明の実施形態の場合(以下で説明する)、このようなカップリング剤は、ポリママトリックスの作製に使用されるシランモノマと同じであっても異なってもよい。

20

30

【0024】

プレポリマ材料を使用する方法のもう1つの例として、硬化性バインダ成分には、熱エネルギーまたは他の硬化放射線源、例えば、電子線、紫外線などの線源を用いて材料を重合および/または架橋させるために使用しうるペンダント遊離基硬化性官能基を含有する1種以上の遊離基硬化性モノマ、オリゴマ、ポリマ、またはこれらの組合せが含まれる。好ましい遊離基硬化性モノマ、オリゴマ、および/またはポリマにはそれぞれ、結果としてこのような物質の平均官能価が1分子あたり1個を超える遊離基重合性炭素 炭素二重結合となるように、1つ以上の遊離基重合性炭素 炭素二重結合が含まれる。このような部分を有する物質は、このような炭素 炭素二重結合官能基を介して互いに共重合および/または架橋することができる。

40

【0025】

一般に、本明細書中で使用される「モノマ」という用語は、単独でまた他のモノマと併用してオリゴマまたはポリマを形成することのできる単一の1ユニット分子を意味する。「オリゴマ」という用語は、2～20個のモノマの組合せである化合物を意味する。「ポリマ」という用語は、21個以上のモノマの組合せである化合物を意味する。

【0026】

一般に、オリゴマおよび/またはポリマの遊離基硬化性物質を含む組成物は、遊離基硬化性モノマだけを含む組成物よりも粘度が高くなる傾向がある。従って、組成物が、低粘度

50

、例えば、Brookfield粘度計を用い、任意の好適なスピンドルを20～50 rpmの範囲のスピンドル速度で動作させて25℃で測定した場合に200センチポアズ未満の粘度を有することが望まれるスピンコーティング法などの方法を使用する用途では、ブレポリマのうちの少なくとも50重量%、より好ましくは実質的にすべてが遊離基硬化性モノマであることが望ましい。

【0027】

本発明を実施するのに好適な遊離基硬化性モノマは、好ましくは、単官能性、二官能性、三官能性、四官能性、五官能性、および六官能性遊離基硬化性モノマの組合せから選ばれる。最終コーティングの所望の性質にもよるが、種々の量の単官能性、二官能性、三官能性、四官能性、五官能性、および六官能性遊離基硬化性モノマを本発明に導入することが可能である。例えば、より高レベルの耐摩耗性および耐衝撃性を有するコーティングを提供するために、組成物には、組成物中に導入される遊離基硬化性モノマの平均遊離基硬化性官能価が1分子あたり1を超えるように、1種以上の多官能性遊離基硬化性モノマ、好ましくは少なくとも二官能性および三官能性遊離基硬化性モノマの両方が含まれることが望ましい。本発明の好ましい組成物は、1～35重量部の単官能性遊離基硬化性モノマと、0～75重量部の二官能性遊離基硬化性モノマと、1～75重量部の三官能性遊離基硬化性モノマと、0～75重量部の四官能性遊離基硬化性モノマと、0～75重量部の五官能性遊離基硬化性モノマと、0～75重量部の六官能性遊離基硬化性モノマとを、これらの遊離基硬化性モノマが、1を超える平均官能価、好ましくは1.1～4、より好ましくは1.5～3の平均官能価を有することを条件として、含有することが可能である。

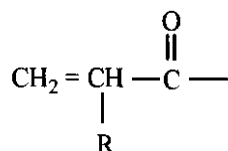
【0028】

本発明を実施するのに好適な単官能性遊離基硬化性モノマの代表的な1クラスには、炭素炭素二重結合が芳香族環に直接的または間接的に結合した化合物が含まれる。このような化合物としては、例えば、スチレン、アルキル化スチレン、アルコキシスチレン、遊離基硬化性ナフタレン、アルキル化ビニルナフタレン、アルコキシビニルナフタレン、これらの組合せなどが挙げられる。単官能性遊離基硬化性モノマの他の代表的なクラスには、炭素炭素二重結合が脂環式、ヘテロ環式、および/または芳香族の部分に結合した化合物、例えば、5-ビニル-2-ノルボルネン、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、1-ビニル-2-ピロリドン、1-ビニルカプロラクタム、1-ビニルイミダゾール、N-ビニルホルムアミドなどが含まれる。

【0029】

このような単官能性遊離基硬化性モノマの他の代表的なクラスには、式：

【化11】



〔式中、Rは、一価の部分、例えば、水素、ハロゲン、メチルなどである。〕

で表される部分を含む(メタ)アクリレート官能性モノマが含まれる。このようなモノマの代表的な例としては、(メタ)アクリルアミド類、クロロ(メタ)アクリルアミド類、1～20個、好ましくは1～8個の炭素原子を有する、(メタ)アクリル酸の線状、分枝状、または脂環式エステル類、例えば、メチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、および2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート；アルカン酸のビニルエステル類〔ただし、このアルカン酸のアルキル部分には、2～20個、好ましくは2～4個の炭素原子が含まれ、線状、分枝状、または環状であってよい。〕；イソボルニル(メタ)アクリレート；ビニルアセテート；アリル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0030】

このような(メタ)アクリレート官能性モノマには、更に、ヒドロキシ官能基、ニトリル官能基、エポキシ官能基、カルボキシル官能基、チオール官能基、アミン官能基、スルホン官能基、これらの組合せが含まれていてもよい。このような遊離基硬化性化合物の代表的な例としては、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、 α -シアノエチル-(メタ)アクリレート、2-シアノエトキシエチル(メタ)アクリレート、 p -シアノスチレン、 p -(シアノメチル)スチレン、 α , β -不飽和カルボン酸とジオールとのエステル、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、または2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート；1,3-ジヒドロキシ-2-(メタ)アクリレート；2,3ジヒドロキシプロピル-1-(メタ)アクリレート； α , β -不飽和カルボン酸とカプロラクトンとの付加物；アルカノールビニルエステル、例えば、2-ヒドロキシエチルビニルエステル；4-ビニルベンジルアルコール；アリルアルコール； p -メチロールスチレン、(メタ)アクリロイルオキシトリメチルアンモニウムクロリド、(メタ)アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド、ビニルベンジルアンモニウムクロリド、2-ヒドロキシ-3-アリルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリド、(メタ)アクリロイルオキシプロピルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、 N -(3-スルホプロピル)- N -(メタ)アクリロイルオキシエチル- N,N -ジメチルアンモニウムベタイン、2-[(メタ)アクリロイルオキシ]エチルトリメチルアンモニウムメトスルフェート、 N -(3-スルホプロピル)- N -(メタ)アクリルアミドプロピル- N,N -ジメチルアンモニウムベタイン、 N,N -ジメチルアミノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルオキシエチル酸性ホスフェート、(メタ)アクリルアミドプロピルナトリウムホスフェート、ナトリウムスチレンホスフェート、スチレンスルホン酸、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、ビニルスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、無水マレイン酸、それらの混合物などが挙げられる。

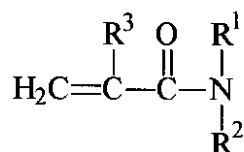
【0031】

単官能性遊離基硬化性モノマの特に好ましいクラスには、 N,N -二置換(メタ)アクリルアミドが含まれる。 N,N -二置換(メタ)アクリルアミドを使用すると、多くの利点を得られる。例えば、この種のモノマを使用すると、ポリカーボネート基材に対して改良された接着性を呈する帯電防止コーティングが得られる。更に、この種のモノマを使用すると、改良された耐候性および靱性を有するコーティングが得られる。好ましくは、 N,N -二置換(メタ)アクリルアミドは、無機酸化物粒子がフロキュレートしてセラマ組成物から沈降する傾向があった場合、こうした傾向を最小限に抑えるために、99～約500、好ましくは約99～約200の範囲の分子量を有する。

【0032】

N,N -二置換(メタ)アクリルアミドは、一般に、式：

【化12】



〔式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、水素、場合によりヒドロキシ、ハリド、カルボニル、およびアミド官能基を有する($\text{C}_1 \sim \text{C}_8$)アルキル基(線状、分枝状、もしくは環状)、場合によりカルボニルおよびアミド官能基を有する($\text{C}_1 \sim \text{C}_8$)アルキレン基、($\text{C}_1 \sim \text{C}_4$)アルコキシメチル基、($\text{C}_4 \sim \text{C}_{18}$)アリール基、($\text{C}_1 \sim \text{C}_3$)アルキル($\text{C}_4 \sim \text{C}_{18}$)アリール基、または($\text{C}_4 \sim \text{C}_{18}$)ヘテロアリール基であるが、 R^1 および R^2 のうちの1つだけが水素であることを条件とし、 R^3 は、水素、ハロゲン、もしくはメチル基である。〕

で表される。好ましくは、 R^1 は、($\text{C}_1 \sim \text{C}_4$)アルキル基であり、 R^2 は、($\text{C}_1 \sim \text{C}_4$)アルキル基であり、 R^3 は、ハロゲンもしくはメチル基である。より好ましくは、 R^1 および R^2 はそれぞれ、 CH_3 であり、 R^3 は、ハロゲンである。

【 0 0 3 3 】

このような好適な(メタ)アクリルアミドの例は、N-(3-プロモプロピオンアミドメチル)アクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-(5,5-ジメチルヘキシル)アクリルアミド、N-(1,1-ジメチル-3-オキソブチル)アクリルアミド、N-(ヒドロキシメチル)アクリルアミド、N-(イソブトキシメチル)アクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-メチル-N-エチルアクリルアミド、N-(フルオレン-2-イル)アクリルアミド、N-(2-フルオレニル)-2-メチルアクリルアミド、2,3-ビス(2-フリル)アクリルアミド、N,N'-メチレンビスアクリルアミドである。特に好ましい(メタ)アクリルアミドは、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミドである。

10

【 0 0 3 4 】

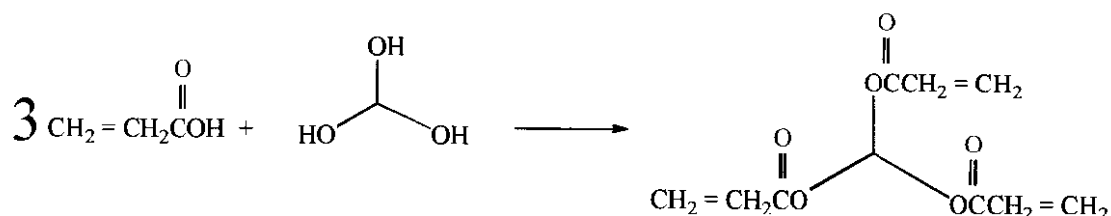
遊離基硬化性モノマの他の例としては、アリルオキシ部分を含有するエテン、1-プロペン、1-ブテン、2-ブテン(シスまたはトランス)化合物などのようなアルケンが挙げられる。

【 0 0 3 5 】

単官能性遊離基硬化性モノマのほかに、好ましくは2、3、4、5、および/または6個の遊離基硬化性官能基を有する任意の種類の多官能性遊離基硬化性モノマを本発明に使用することもできる。このような多官能性(メタ)アクリレート化合物は、様々な供給業者から市販されている。このほか、種々の周知の反応スキームを用いて、このような化合物を調製することもできる。例えば、1方法によれば、(メタ)アクリル酸またはアシルハリドなどを、少なくとも2~6個のヒドロキシ基を有するポリオールと反応させる。この方法は、次の概略反応スキームで表すことができる。この反応スキームは、具体例として、アクリル酸とトリオールとの反応を示したものである。

20

【 化 1 3 】



30

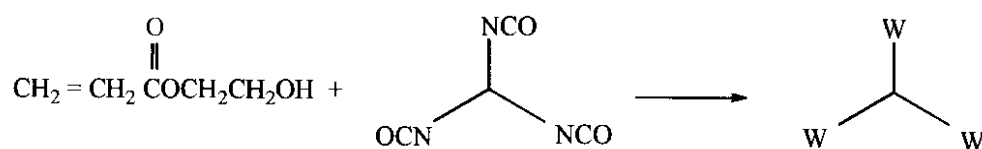
この反応スキームは、記載されているように、三官能性アクリレートを提供する。二官能性、四官能性、五官能性、または六官能性化合物を得るために、トリオールの代わりにそれぞれ対応するジオール、テトラオール、ペンタオール、およびヘキサオールを使用することができる。

【 0 0 3 6 】

他の方法によれば、ヒドロキシまたはアミン官能性(メタ)アクリレート化合物を、2~6個のNCO基を有するポリイソシアネートもしくはイソシアヌレートまたはその等価物と反応させる。この方法は、次の概略反応スキームで表すことができる。この反応スキームは、具体例として、ヒドロキシエチルアクリレートとトリイソシアネートとの反応を示したものである。

40

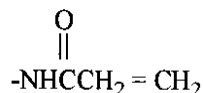
【 化 1 4 】



式中、各Wは、

50

【化 1 5】

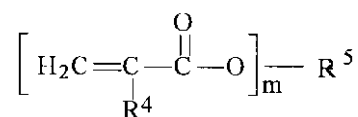


である。この反応スキームは、記載されているように、三官能性(メタ)アクリレートを提供する。二官能性、四官能性、五官能性、または六官能性化合物を得るために、トリイソシアネートの代わりにそれぞれ対応する多官能性イソシアネートを使用することができる。

【0037】

多官能性(メタ)アクリル官能性化合物の好ましいクラスには、(メタ)アクリル酸の多官能性エチレン性不飽和エステルが1種以上含まれる。このエステルは、次式：

【化 1 6】



〔式中、 R^4 は、水素、ハロゲン、または($\text{C}_1 \sim \text{C}_4$)アルキル基であり、 R^5 は、価数 m を有する多価有機基であり、炭素原子、水素原子、窒素原子、非ペルオキシド酸素原子、硫黄原子、または燐原子を有する環状、分枝状または線状の脂肪族、芳香族、またはヘテロ環式の基であることができ、 m は、エステル中のアクリルまたはメタクリル基の数を表し、2～7の値を有する。〕

で表すことができる。好ましくは、 R^4 は、水素、メチル、またはエチルであり、 R^5 は、約14～100の分子量を有し、 m は、2～6の値を有する。より好ましくは、 m は、2～5、最も好ましくは3～4の値を有する。多官能性アクリレートおよび/またはメタクリレートの混合物を使用する場合、 m は、好ましくは約1.05～3の平均値を有する。

【0038】

(メタ)アクリル酸の好適な多官能性エチレン性不飽和エステルの特定の例は、多価アルコールのポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルであり、具体例としては、エチレングリコール、トリエチレングリコール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,3-シクロペンタンジオール、1-エトキシ-2,3-プロパンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,6-ヘキサメチレンジオール、1,2-シクロヘキサジオール、1,6-シクロヘキサジメタノールのような脂肪族ジオールのジアクリル酸エステルおよびジメタクリル酸エステル；グリセリン、1,2,3-プロパントリメタノール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、1,3,6-ヘキサントリオール、および1,5,10-デカントリオールのような脂肪族トリオールのトリアクリル酸エステルおよびトリメタクリル酸エステル；トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのトリアクリル酸エステルおよびトリメタクリル酸エステル；1,2,3,4-ブタンテトラオール、1,1,2,2-テトラメチロールエタン、1,1,3,3-テトラメチロールプロパン、およびペンタエリトリールテトラアクリレートのような脂肪族トリオールのテトラアクリル酸エステルおよびテトラメタクリル酸エステル；ソルビトールおよびジペンタエリトリールのようなヘキサノールのヘキサアクリル酸エステルおよびヘキサメタクリル酸エステル；レゾルシノール、ピロカテコール、ビスフェノールA、およびビス(2-ヒドロキシエチル)フタレートのような芳香族ジオールのジアクリル酸エステルおよびジメタクリル酸エステル；ピロガロール、フロログルシノール、および2-フェニル-2,2-メチロールエタノールのような芳香族トリオールのトリメタクリル酸エステル；ジヒドロキシエチルヒダントインのヘキサアクリル酸エステルおよびヘキサメタクリル酸エステル；ならびにそれらの混合物が挙げられる。

【0039】

靱性、耐摩耗性、耐衝撃性、場合により清澄性を有する帯電防止コーティングを作製すべく本発明を実施するのに特に好適であることが判明した遊離基硬化性モノマの組合せの1つは、約1重量部の単官能性N,N-二置換(メタ)アクリルアミド(例えば、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド)および約6重量部の1種以上の多官能性遊離基硬化性モノマ(例えば、ペンタエリトリールから誘導される二官能性、三官能性、および四官能性遊離基硬化性モノマの混合物で、ペンシルヴェニア州West ChesterのSartomer Co.から商品名「SR444」として市販されているもの)を含む配合物である。

【0040】

本発明のコロイド無機酸化物粒子は、好ましくは非凝集粒子であり、望ましくは実質的に球の形状をもち、平均粒子直径が約5 nm～約1000 nm、より好ましくは10 nm～50 nmであることを特徴とする。これらのサイズ範囲にあると、コーティング適性のある組成物中に粒子を分散することが容易になり、平滑な表面を有する光学的に清澄なコーティングが得られる。コロイドの平均粒子サイズは、透過型電子顕微鏡を用いて所定の直径を有する粒子の数を数えることにより測定することができる。

10

【0041】

広範にわたるコロイド無機酸化物粒子を本発明に使用することができる。代表的な例としては、シリカおよび金属酸化物、例えば、アルミナ、酸化錫、酸化鉄、ジルコニア、バナジウム、チタニウムなどが挙げられるが、シリカが最も好ましい。

【0042】

本発明に使用するためのセラマの調製に有用なコロイド無機酸化物粒子は、最も望ましくは、粉末またはゲルとしてではなくゾルとして提供される。ゾルの状態では、コロイド無機酸化物粒子は、液体媒質中に分散される。コロイド粒子用の分散媒として好適な液体媒質の代表的な例は、水、水性アルコール溶液、低級脂肪族アルコール、トルエン、エチレングリコール、ジメチルアセトアミド、ホルムアミド、およびそれらの組合せが挙げられる。好ましい液体媒質は、水である。コロイド粒子を水中に分散させた場合、各粒子の表面上にある共通の電荷によって粒子が安定化される。共通の電荷は、凝集ではなく分散を促進する。なぜなら、同じように帯電した粒子は、互いに反発しあい、凝集を防止するからである。これとは対照的に、ヒュームドシリカまたはシリカゲルの場合のように粉末状態では、帯電していないコロイド粒子は、凝集して網状構造を形成するため、セラマ組成物の有機成分と組み合わせたときに粒子の均一な分散が得られないであろう。好ましいセラマは、凝集したコロイド無機酸化物粒子を含む同様の組成物と容易に区別される。セラマ中に存在するゾル由来のコロイド無機酸化物粒子を同じ重量分率の凝集したコロイド無機酸化物粒子で置き換えた場合、湿潤粉末が生成する。

20

30

【0043】

本発明を実施するのに有用なゾルは、当技術分野で周知の方法で調製することが可能である。好適なゾルは、市販品として入手することもできる。例えば、水溶液中にゾルとして分散されたコロイドシリカは、は、商品名「NALCO」として市販されている(イリノイ州Oak BrookのNalco Chemical Co.)。具体例としては、NALCO 2327、NALCO 1040、NALCO 1060、NALCO 1030、NALCO 1115などが挙げられる。

【0044】

本発明のコロイド無機酸化物粒子は、好適な対イオンでバランスされた負の表面電荷を有することを特徴とする。有利なことに、負に帯電したコロイドおよび本明細書中に記載の帯電防止剤を併用すると相乗効果を生じ、優れた帯電防止能を有するセラマコーティングが得られる。理論に束縛されることを望むものではないが、表面が負に帯電したコロイドと過弗素化アニオンの塩との相乗効果を説明しうる原理を提案することができる。周知の帯電防止コーティングの多くは、静電荷を散逸させるためのチャンネルが、主にこのようなコーティングの表面上に配置されている。これとは対照的に、負に帯電したコロイドと本発明の過弗素化アニオンの塩とをコーティングの内部体積全体に散在させると、表面チャンネルが形成されるだけでなく、静電荷を散逸させるための内部チャンネルが形成されたと考えられる。

40

50

【 0 0 4 5 】

一般に、負の表面電荷は、適切なpHを有するゾルを用いることによって得られる。例えば、コロイド無機酸化物粒子が、水性ゾルから誘導されたシリカまたは酸化錫である本発明の実施形態では、ゾルが7を超えるpH、好ましくは8を超えるpH、より好ましくは9を超えるpHを有する場合に負の表面電荷が確保される。

【 0 0 4 6 】

表面が負に帯電したコロイドの対イオンとして種々のカチオンをゾル中で使用することができる。このようなカチオンとしては、例えば、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 NR_4^+ 〔式中、式中、各Rは、任意の一価部分であるが、好ましくはHまたは CH_3 である。〕のような第4級アンモニウムカチオン、これらの組合せなどが挙げられる。しかしながら、好ましくは、このカチオンは、第4級アンモニウムがそのほかの記載カチオンよりもかなり良好な導電体であるという点で、 NH_4^+ のような第4級アンモニウムである。こうして得られる第4級アンモニウム含有水性セラマ組成物もまた、他のカチオンを含有する組成物よりも長期間にわたり安定な傾向を呈する。更に、シリカ粒子に対する対カチオンとして第4級アンモニウムを含有する組成物から調製されたコーティングは、他のカチオンを含むコーティングと比較して、実質的により良好な帯電防止性を呈する。好ましい実施形態では、大幅に改良される。更に、第4級アンモニウムと非水性溶剤とを含むセラマ組成物（このような組成物の調製については、以下で説明する）は、他のカチオンと比較して、より良好な光学的清澄性、すなわち、より高い光透過性をもつ傾向がある。このような利点を得るために、例えば、 NH_4^+ は、単に NH_4OH をゾルに添加するだけで極めて容易に提供できる。有利には、 NH_4OH は NH_4^+ の供給源として働くだけでなく、塩基性のpHを有するゾルの生成を促進する。

【 0 0 4 7 】

負に帯電したコロイド無機酸化物粒子は、セラマ組成物中の他の電荷に非常に敏感になる傾向がある。この敏感さが原因で、コロイドのフロキュレーションを起こすことなく帯電コロイドと併用できるいずれも種類のイオン性帯電防止剤をも特定することは非常に困難であった。しかしながら、このたび、コロイドの表面処理と過弗素化アニオンの塩の使用とを組み合わせると、意外なことに、アニオン帯電防止剤が、表面処理された帯電コロイドに対して極めて大きな適合性を示すことを見出した。過弗素化アニオンの塩は、特に、塩の過弗素化部分が、硬化性バインダ成分中に溶解できる程度に十分にコンパクトである場合、フロキュレーションを起こすことなく、表面処理された帯電コロイドと併用することができる。これとは対照的に、ペルフルオロ部分が大きすぎると、フロキュレーションが起こり、その結果、セラマ組成物は、所望の光学的およびレオロジー的性質を失う可能性がある。特に、光学的清澄性および低粘度特性が悪影響を受ける可能性がある。また、得られるコーティングの表面上に油性膜が形成されることもある。

【 0 0 4 8 】

理論に拘束されることを望むものではないが、コロイド無機酸化物粒子の表面処理を行うと、実際的な効果として、表面処理剤が粒子表面を被覆することにより、こうした表面が保護され、粒子の周りの立体的嵩高さ（すなわち、スペーサ層）が増大するため、セラマ組成物中の粒子の分散度が向上すると考えられる。この場合、表面処理を行うと、帯電防止剤と粒子との不利益な相互作用は起こりにくくなる。表面処理には、一般に、表面処理剤が粒子表面との相互作用および結合を生じるように、コロイド粒子を含有するゾルと表面処理剤とを反応させるステップが含まれる。この手順については、以下で、特に、実施例中で説明および例示を行う。

【 0 0 4 9 】

コロイド無機酸化物粒子の表面と相互作用できる任意の表面処理剤を使用して有益な結果を得ることができる。好ましい表面処理剤は、加水分解可能な有機官能性シラン化合物である。このような化合物はまた、「シランカップリング剤」とも呼ばれる。本発明に好適なシランカップリング剤としては、例えば、アクリルオキシトリメトキシシラン、メタクリルオキシトリメトキシシラン、(メタ)アクリルオキシアルキルトリエトキシシラン、(メタ)アクリルオキシアルキルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニル

トリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、グリシドキシアルキルトリメトキシシラン、グリシドキシアルキルトリエトキシシラン、グリシドキシアルキルトリクロロシラン、ペルフルオロアルキルトリアルコキシシラン、ペルフルオロメチルアルキルトリアルコキシシラン、ペルフルオロアルキルトリクロロシラン、およびそれらの混合物が挙げられる。

【0050】

任意の表面処理剤が使用可能であるが、硬化性バインダ成分が放射線硬化性である実施形態においてコロイドが(メタ)アクリレート官能基化されるように、コロイド無機酸化物粒子をカップリング剤で表面処理することが好ましい。有利には、官能基化された粒子は、硬化しうる量の放射線、例えば、熱、可視光、紫外光、または電子線にセラマ組成物を暴露したときに、放射線硬化性バインダ成分と共重合できる。典型的には、コロイドシリカ粒子の場合、コロイドシリカの水性ゾルにシリル(メタ)アクリレートを添加することにより、シリカ粒子は官能基化される。アクリレート官能基化コロイドシリカの調製については、例えば、Olsenらに付与された米国特許第4,491,508号および同第4,455,205号；Chungに付与された米国特許第4,478,876号および同第4,486,504号；ならびにKatsamberisに付与された米国特許第5,258,225号に記載されている。

【0051】

一般に、帯電防止剤には、ペルフルオロアルキル、ペルフルオロアルコキシ、および/またはペルフルオロアルキレン部分のような少なくとも1つの過弗素化部分を含有する過弗素化アニオンの塩が含まれる。1つまたは複数のペルフルオロ部分のサイズは、場合にもよるが、帯電防止剤の性能に劇的な影響を及ぼす可能性がある。従って、好ましくは、過弗素化アニオンの各過弗素化部分には、アニオンがコロイドの不安定化およびフロキュレーションを誘発しないようにするために、1~4個未満の炭素原子が含まれる。このようなコンパクトな一価および多価の過弗素化部分としては、例えば、 CF_3^- 、 CF_3CF_2^- 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2^-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2^-$ 、 CF_3O^- 、およびこれらの組合せなどが挙げられる。最も好ましくは、任意のペルフルオロアルキル部分は CF_3^- であり、任意のペルフルオロアルコキシ部分は CF_3O^- であり、任意のペルフルオロアルキレン部分は $-\text{CF}_2^-$ または CF_2CF_2^- である。

【0052】

過弗素化アニオンの塩には更に、アニオンに付随する負電荷を中和するのに有効な対カチオンが含まれる。好適な対カチオンとしては、例えば、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+ のような第4級アンモニウム、これらの組合せなどが挙げられる。好ましくは、対カチオンとして Li^+ を含有する塩が他のカチオンのうちの1つを含有する塩よりも静電荷の散逸を実質的に促進するという点で、このカチオンは Li^+ である。このような塩はまた、組成物中の他の成分との相容性がかなり大きい。

【0053】

本発明を実施するのに特に好適であることが判明した過弗素化アニオンの塩の1クラスには、過弗素化スルホニルを含有する塩が含まれる。過弗素化スルホニルを含有する塩としては、次式：

【化17】

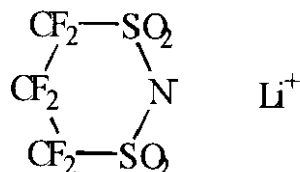
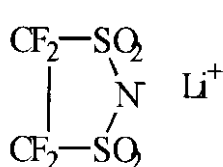
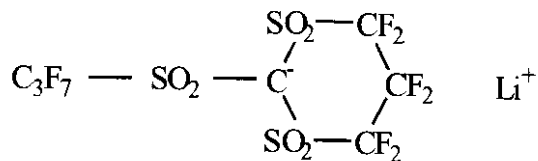
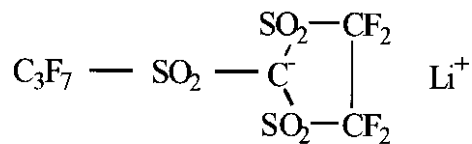
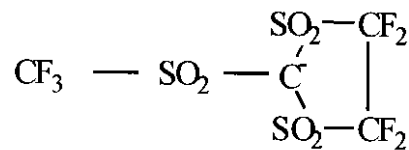
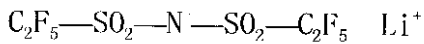
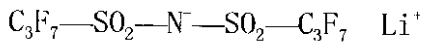
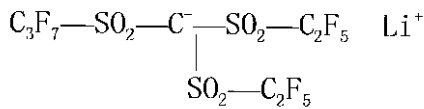
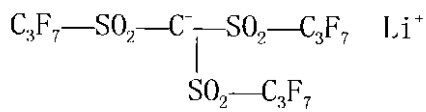
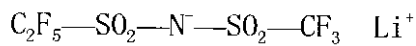
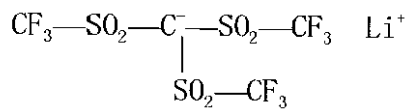
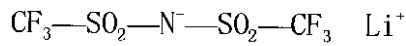
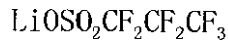
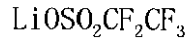
〔式中、各 R_f は、独立して、1~4個の炭素原子を有する一価の過弗素化部分であり、各 R'_f は、独立して、二価の過弗素化基であり、各 X は、独立して、酸素のような二価の連結基または単結合であり、各 M^+ は、独立して、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+ のような第4級アンモニウム、これらの組合せなどから選ばれる。〕

で表される化合物が代表的である。好ましくは、各 R_f は CF_3 であり、各 R'_f は $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ または $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ であり、各 M は Li^+ である。過弗素化スルホニル含有塩およびそれらの合成についての解説は、米国特許第4,505,997号、同第5,021,308号、同第5,072,040号、同第5,162,177号、および同第5,273,840号中に見出すことができる。

【 0 0 5 4 】

Li⁺カチオンを含有するペルフルオロアルキルスルホネート、ペルフルオロアルキルスルホニルイミド、またはペルフルオロアルキルスルホニルメチドの特定の例を以下に示す。しかしながら、本発明は、以下の具体例に制限されるものではない。

【 化 1 8 】



10

20

30

40

50

【 0 0 5 5 】

本発明のセラマ組成物には更に、ノニオン界面活性剤が含まれる。好ましいノニオン界面活性剤には、硬化性バインダ成分に不溶の界面活性部分とポリアルキレンオキシド部分の両方が含まれる。一般に、ポリアルキレンオキシド部分には、式-(R⁵O)-〔式中、各-R⁵O-は、独立して、1~6個、好ましくは1~3個の炭素原子を有する二価のアルキレンオキシド部分である。〕で表される複数の繰り返し単位が含まれる。このような部分としては、例えば、オキシド、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、これらの組合せなどが挙げられる。好ましくは、このような繰り返し単位には、エチレン部分を含むポリアルキレンオキシド部分が過弗素化アニオンの対カチオン、特にLi⁺に対する極めて有効な溶剤であるという点で、エチレンオキシド-CH₂CH₂O-が繰り返し単位として含まれる。望ましくは、ノニオン界面活性剤には、6~60個のこうした繰り返し単位が含まれる。

10

【 0 0 5 6 】

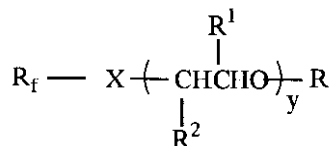
ノニオン界面活性剤の不溶性部分は、結果としてこの部分が硬化性バインダ成分の表面に移動する傾向を呈するように硬化性バインダ成分に対して十分な不溶解性をもつ任意の部分であってよい。このような部分の代表的な例としては、硬化性バインダに不溶となるように十分な数の炭素原子、例えば、5個以上の炭素原子を有する過弗素化部分、ポリシロキサン部分、8~20個の炭素原子を有する炭化水素部分、これらの組合せなどが挙げられる。

【 0 0 5 7 】

ポリアルキレンオキシドと不溶性過弗素化部分とを含有するノニオン界面活性剤（ノニオンペルフルオロ界面活性剤）は、例えば、次式：

20

【 化 1 9 】



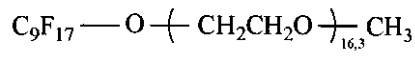
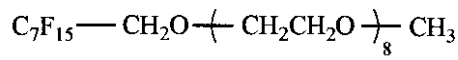
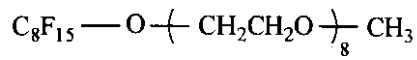
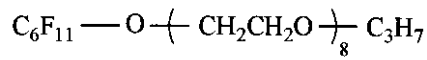
〔式中、R_fには、過弗素化部分、例えば、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアルキレン基、ペルフルオロシクロアルキル基、ペルフルオロアルコキシ基、および5~16個の炭素原子を有するペルフルオロシクロアルキレン基が含まれ、Xは、二価の連結基、例えば、-O-、-SO₂NR³-、-CONR⁴-、-CH₂O-、または単結合であることができ、R、R¹、R²、R³、R⁴は、独立して、水素、または1~4個の炭素原子を有する低級アルキルであり、yは、6~60、好ましくは6~30の数である。〕

30

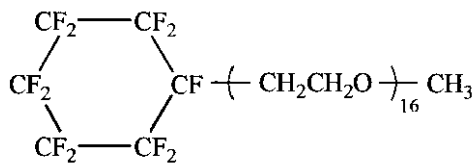
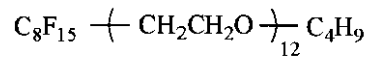
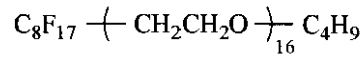
で表される。ノニオンペルフルオロ界面活性剤の特に好ましいクラスは、E. I. duPont de Nemours and Companyから商品名「FSN」、「FSO」、「FSP」、「VR」などとして入手可能なZONYLファミリーの界面活性剤である。他の有用なノニオンペルフルオロ界面活性剤を以下に列挙する。

【 化 2 0 】

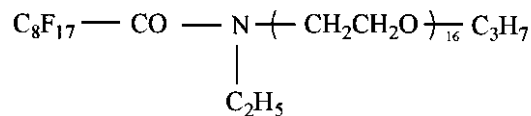
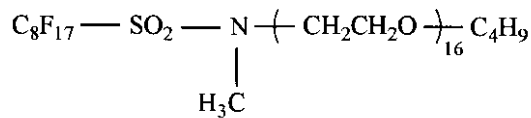
40



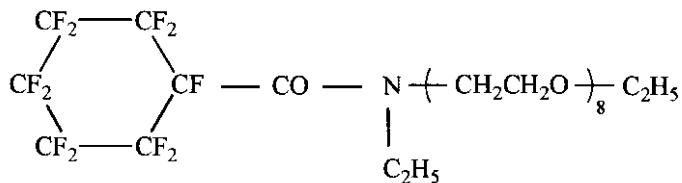
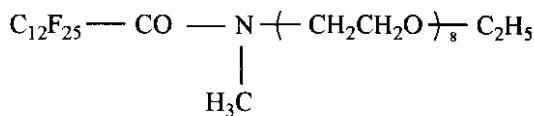
10



20



30



40

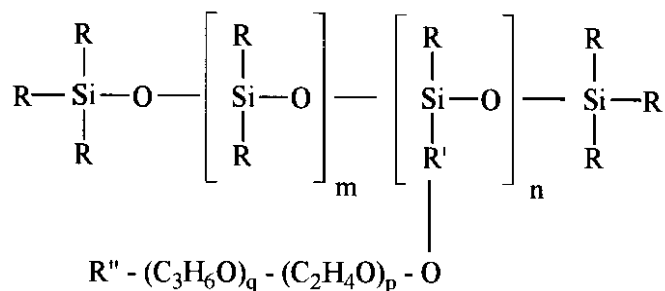
【 0 0 5 8 】

ポリアルキレンオキシド部分と不溶性ポリシロキサン部分とを含有する好適なノニオン界面活性剤（ノニオンポリシロキサン界面活性剤）には、ポリシロキサン部分が線状ポリシロキサン主鎖を有し該線状ポリシロキサン主鎖がそれに連結したポリアルキレンオキシド単位（例えば、上記の $\text{-R}^5\text{O-}$ 単位）を有する化合物が含まれていてよい。ポリアルキレンオキシド単位は、好ましくは、エーテル結合を介してポリシロキサンに連結される。また

50

、ノニオンポリシロキサン界面活性剤のポリアルキレンオキシド部分には、先に規定した構造-R⁵O-が含まれていてもよい。このようなノニオンポリシロキサン界面活性剤は、例えば、次式：

【化 2 1】



10

〔式中、各Rは、独立して、1～4個の炭素原子を有する低級アルキルであり、R' は、1～4個の炭素原子を有する低級アルキレン部分であり、R'' は、水素または1～4個の炭素原子を有する低級アルキル部分であり、mは、5～100の整数であり、nは、2～50の整数であり、pは、5～50の整数であり、qは、0～50の整数である。〕

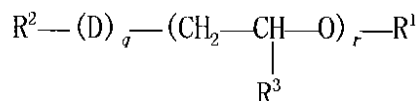
で表される。このクラスの化合物は、Union Carbide Co. から商品名SILWETとして市販されており、具体例としては、SILWET L-7605、SILWET L-77、SILWET L-7001などが挙げら

20

【 0 0 5 9 】

本発明の好適なノニオンポリオキシエチレン界面活性剤のもう1つのクラスは、次式：

【化 2 2】

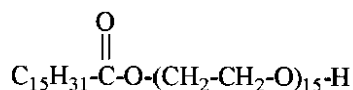
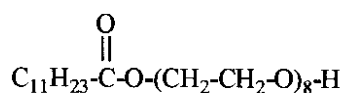
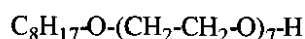
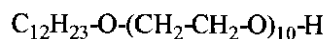


〔式中、R²は、1～30個の炭素原子を有するアルキル基、1～30個の炭素原子を有するアルケニル基、もしくは6～30個の炭素原子を有するアリール基（例えば、フェニル基もしくはナフチル基）、またはそれらの組合せを表し、R¹およびR³は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、Dは、二価基、例えば、-O-、-S-、-COO-、-NR₄-、-CO-NR₄-、または-SO₂-NR₄-（式中、各R₄は、独立して、水素原子または1～12個の炭素原子を有するアルキル基を表すことができる）を表し、qは、0または1を表し、rは、20～50の整数を表す。〕

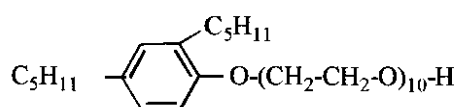
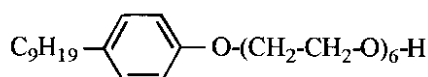
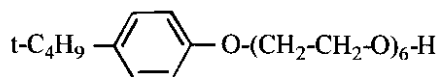
30

で表すことができる。この式で表されるノニオンポリオキシアルキレン界面活性剤の具体例を以下に列挙する。

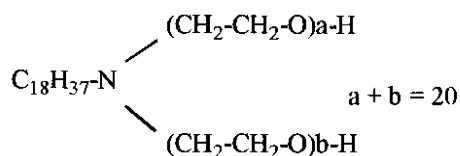
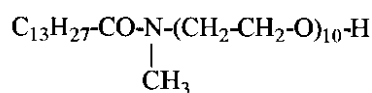
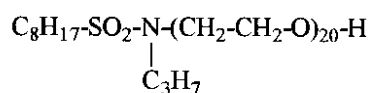
【化 2 3】



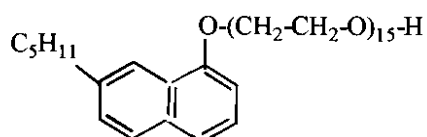
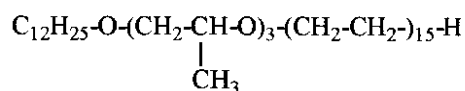
10



20



30



40

【 0 0 6 0 】

硬化性バインダ成分、表面処理無機酸化物粒子、帯電防止剤、およびノニオン界面活性剤のほかに、セラマ組成物には更に、溶剤および他の任意の添加剤が含まれていてもよい。例えば、所望により、コーティング特性を向上させるために、組成物に溶剤を添加して組成物の粘度を低減させてもよい。適切な粘度レベルは、コーティングの厚さ、適用方法、および組成物を適用する基材物質のタイプのような種々の要因に依存する。一般に、25におけるコーティングプレカーサ組成物の粘度は、No. 2 cvスピンドルを20 rpmのスピンドル速度で動作させてBrookfield粘度計で測定した場合、約1~200センチポアズ、好ましくは約3~75センチポアズ、より好ましくは約4~50センチポアズ、最も好ましくは約5~2

50

0センチボアズである。一般に、組成物の固形分含有量が固形分重量で約5～99 %、好ましくは約10～70 %、より好ましくは約15～50 %、最も好ましくは約30 %になるように、十分な溶剤を使用する。

【0061】

溶剤は、組成物中に含まれる他の成分との相容性が得られるように選択する。これに関連して使用される「相容性」とは、溶剤と他の成分との相分離が最小限に抑えられることを意味する。このほか、溶剤としては、組成物の硬化特性に悪影響を及ぼすことも基材物質を浸食することもないものを選択しなければならない。更に、適切な乾燥速度を有する溶剤を選択しなければならない。すなわち、溶剤の乾燥速度は遅すぎてもいけない。乾燥速度が遅すぎると、被覆基材の作製プロセスが低速化するだろう。また、溶剤の乾燥速度は速すぎてもいけない。乾燥速度が速すぎると、得られるコーティング中にピンホールまたはクレタのような欠陥を生じる可能性がある。溶剤は、有機溶剤、水、またはそれらの組合せであることができる。好適な溶剤の代表的な例としては、低級アルコール類、例えば、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール、およびn-ブタノール；ケトン類、例えば、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトン；グリコール類；グリコールエーテル類；それらの組合せなどが挙げられる。最も好ましくは、溶剤はイソプロパノールである。以下に記載の手順を用いてセラマ組成物を作製する場合、溶剤には、少量の、例えば、約2重量%の水が含まれていてもよい。

【0062】

また、本発明のセラマ組成物には、基材上での組成物の流動性または湿潤性を改良するために、均展剤が含まれていてもよい。基材に対する組成物の湿潤性が悪いと、コーティング中に目に見える欠陥（例えば、ピンホールおよび/またはリッジ）を生じる可能性がある。均展剤の具体例としては、アルキレンオキシド末端ポリシロキサン、例えば、ミシガン州MidlandのDow Corning, から商品名「DOW 57」として入手可能な物質（ジメチル-、メチル-、および（ポリエチレンオキシドアセテートキャップ化）シロキサンの混合物）、およびフルオロケミカル界面活性剤、例えば、ミネソタ州St. Paulの3Mから商品名FC430、FC431、およびFX313として入手可能な物質が挙げられるが、これらに限定されるものではない。コーティングプレカーサ組成物は、所望の結果を得るのに有効な量の均展剤を含有することができる。好ましくは、均展剤は、組成物の固形分の全重量を基準にして、約3重量%までの量、より好ましくは約0.1～1重量%の量で存在する。所望により、異なる均展剤の組合せを使用することもできることを理解しなければならない。

【0063】

遊離基硬化性バインダ成分を含有するタイプの耐摩耗性コーティングの製造時、好ましくは、セラマコーティングの硬化プロセスを開始させるエネルギー源、例えば、熱源または放射線源に、コーティングされた組成物を暴露する。この硬化プロセスは、典型的には、遊離基機構を介して起こる。遊離基機構は、使用するエネルギー源にもよるが、遊離基開始剤（本明細書中では、単に開始剤、例えば、光開始剤または熱開始剤と記す。）を使用しなければならないこともある。エネルギー源が電子線源である場合、電子線により遊離基が発生するので、典型的には、開始剤は必要でない。エネルギー源が、熱源、紫外光源、または可視光源である場合、開始剤を必要とすることが多い。開始剤をこれらのエネルギー源の1つに暴露すると、開始剤が遊離基を発生し、次いで、この遊離基により重合および架橋が開始される。

【0064】

好適な遊離基熱開始剤の具体例としては、ペルオキシド類、例えば、ベンゾイルペルオキシド、アゾ化合物類、ベンゾフェノン類、およびキノン類が挙げられるが、これらに限定されるものではない。可視光線に暴露したときに遊離基源を発生する光開始剤の具体例としては、カンファーキノン/アルキルアミノベンゾエート混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。紫外光に暴露したときに遊離基源を発生する光開始剤の具体例としては、有機ペルオキシド類、アゾ化合物類、キノン類、ベンゾフェノン類、ニトロソ化合物類、アクリルハリド類、ヒドロラゾン類、メルカプト化合物類、ピリリウム化合

10

20

30

40

50

物類、トリアクリルイミダゾール類、ビスイミダゾール類、クロロアルキルトリアジン類、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、およびメチルベンゾイン、ジケトン類、例えば、ベンジルおよびジアセチル、フェノン類、例えば、アセトフェノン、2,2,2-トリ-プロモ-1-フェニルエタノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2,2-トリプロモ-1(2-ニトロフェニル)エタノン、ベンゾフェノン、4,4-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、およびアクリルホスフェートが挙げられるが、これらに限定されるものではない。市販の紫外光開始剤としては、例えば、Ciba-Geigyから商品名「IRGACURE 184」(1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン)、「IRGACURE 361」、および「DAROCUR 1173」(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン)として入手可能な物質が挙げられる。典型的には、使用する場合、所望の硬化レベルおよび硬化速度が得られるように、所定量の開始剤をセラマ組成物に添加する。好ましくは、開始剤は、溶剤を含まないセラマ組成物の全重量を基準に、約0.1~10重量%、より好ましくは約2~4重量%の量で使用する。所望により、異なる開始剤の組合せを使用することもできることを理解しなければならない。

10

【0065】

開始剤のほかに、本発明のセラマ組成物は、光増感剤を含有することができる。光増感剤は、特に、空気雰囲気中で、プレポリマの硬化を開始させる遊離基の生成に寄与する。好適な光増感剤としては、芳香族ケトンおよび第3級アミンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。好適な芳香族ケトンとしては、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンジル、ベンズアルデヒド、o-クロロベンズアルデヒド、キサントン、チオキサントン、9,10-アントラキノン、および多くの他の芳香族ケトンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。好適な第3級アミンとしては、メチルジエタノールアミン、エチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、フェニルメチル-エタノールアミン、ジメチルアミノエチルベンゾエートなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。典型的には、使用する場合、所望の硬化レベルおよび硬化速度が得られるように、所定量の開始剤をプレカーサ組成物に添加する。好ましくは、本発明の組成物中で使用される光増感剤の量は、溶剤を含まないセラマ組成物の全重量を基準に、約0.01~10重量%、より好ましくは約0.05~5重量%、最も好ましくは約0.25~3重量%である。所望により、異なる光増感剤の組合せを使用することもできることを理解しなければならない。

20

30

【0066】

高分子物質は、種々の機構で劣化することが知られている。これを抑制することのできる通常の添加剤は、安定剤、吸収剤、酸化防止剤などとして周知である。本発明の組成物は、次の物質：紫外線安定剤、紫外線吸収剤、オゾン安定剤、および熱安定剤/酸化防止剤のうちの1種以上を含有することができる。

【0067】

紫外線安定剤および/または紫外線吸収剤は、耐候性を改良し、経時により生じる耐摩耗性コーティングの「黄変」を低減させる。紫外線安定剤としては、例えば、商品名「TINUVIN 292」(ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)セバケート)として入手可能な物質が挙げられ、紫外線吸収剤としては、例えば、商品名「TINUVIN 1130」(ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール)として入手可能な物質が挙げられる。これらのいずれも、Ciba-Geigyから入手可能である。本発明の組成物は、所望の結果を得るために、所定量の紫外線安定剤および/または紫外線吸収剤を含有することができる。好ましくは、紫外線安定剤または紫外線吸収剤は、溶剤を含まないセラマ組成物の全重量を基準に、約10重量%までの量、より好ましくは約1~5重量%で存在する。所望により、異なる紫外線安定剤および紫外線吸収剤の組合せを使用することもできることを理解しなければならない。

40

【0068】

オゾン安定剤は、オゾンとの反応により生じる劣化に対する保護作用を呈する。オゾン安定剤の具体例としては、ヒンダードアミン、例えば、Ciba-Geigyから商品名「IRGONOX 1010」として入手可能な物質およびAldrichから市販されているフェノールトリアジンが挙

50

げられるが、これらに限定されるものではない。セラマ組成物は、所望の結果を得るために、所定量のオゾン安定剤を含有することができる。好ましくは、オゾン安定剤は、溶剤を含まないセラマ組成物の全重量を基準に、約1重量%までの量、より好ましくは約0.1~1.0重量%、最も好ましくは約0.3~0.5重量%の量で存在する。所望により、異なるオゾン安定剤の組合せを使用することもできることを理解しなければならない。

【0069】

熱安定剤/酸化防止剤は、屋外暴露の結果として生じる黄変の量を低減させる。このような物質としては、例えば、低融点ヒンダードフェノールおよびトリエステルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。特定の例としては、ニューヨーク州ParkersburgのBorg Warner Chemicals, Inc.から商品名「ULTRANOX 226」酸化防止剤として市販されている2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール；商品名「ISONOX 132」酸化防止剤（ニューヨーク州SchenectadyのSchenectady Chemicals, Inc.）または「VANOX 1320」酸化防止剤（コネティカット州NorwalkのVanderbilt Co., Inc.）として市販されているオクタデシル3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシシンナメートが挙げられる。コーティングプレカーサ組成物は、所望の結果を得るために、所定量の熱安定剤/酸化防止剤を含有することができる。好ましくは、熱安定剤/酸化防止剤は、溶剤を含まないコーティングプレカーサ組成物の全重量を基準に、約3重量%までの量、より好ましくは約0.5~1重量%の量で存在する。所望により、異なる熱安定剤/酸化防止剤の組合せを使用することもできることを理解しなければならない。

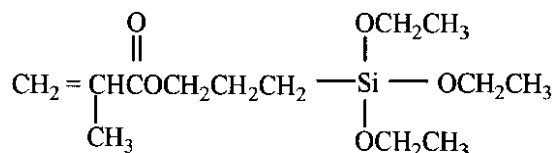
【0070】

本発明のコーティング適性のある帯電防止セラマ組成物を作製するための1方法によれば、コロイド無機酸化物粒子、例えば、シリカの水性ゾルが提供される。ゾルは、負の表面電荷を有する粒子が得られるpHをもたなければならない。例えば、粒子がシリカの場合、ゾルは、アルカリ性であって、7を超えるpH、好ましくは8を超えるpH、より好ましくは9を超えるpHでなければならない。負の表面電荷を有する粒子に対する対カチオンとして NH_4^+ が利用できるように、ゾルには、水酸化アンモニウムなどが含まれることが好ましい。

【0071】

次に、好適な表面処理剤をゾル中にブレンドする。カップリング剤の好ましい1クラスは、シリル(メタ)アクリレートであり、その中でも、次のシランカップリング剤が代表的な例である。

【化24】



この種のカップリング剤は、コロイド粒子と反応し、その結果、 SiO_x 部分が粒子に結合する。この際、炭素-炭素二重結合は、硬化性バインダ成分に放射線硬化性物質が含まれる程度まで硬化性バインダ成分と共重合しうる状態で保持される。典型的には、コロイド粒子100重量部あたり約10重量部の表面処理剤が使用される。

【0072】

表面処理剤を粒子と反応させた後、硬化性バインダ成分、例えば、遊離基硬化性モノマを組成物に添加する。次に、組成物を加熱して、実質的にすべての水を除去する。例えば、約98%の水を除去し、組成物中に約2%の水を残存させるのが好適であることが判明した。硬化性バインダ成分が遊離基硬化性プレポリマを含有する場合、得られる乾燥組成物は清澄な液体である。実質的にすべての水を除去した直後、所望により、組成物に50~約90重量%の固形分が含まれるように、上記のタイプの有機溶剤を所定量添加する。溶剤の添加後、帯電防止剤およびノニオン界面活性剤を添加することができる。上記の好ましい帯

電防止剤およびノニオン界面活性剤は、組成物に対する溶解性が非常に大きく、非常に迅速に溶解する。これらの成分が溶解した後、触媒、開始剤、着色剤、および必要に応じて、このほかに任意の所望の添加剤を添加することができる。

【0073】

次に、所望により光学的清澄性を保持した状態で、耐摩耗性、耐衝撃性、帯電防止性、これらの組合せなどを向上させることが望まれる任意の基材上に、得られた生成物をコーティングする。このような基材の具体例には、熱硬化性または熱可塑性物品がことごとく含まれ、例えば、カメラ用レンズ、眼鏡用レンズ、双眼鏡用レンズ、再帰反射シート、自動車用窓、建物用窓、列車用窓、船舶用窓、航空機用窓、車両用ヘッドランプおよびテールライト、ディスプレイケース、眼鏡、船体、路面標識、オーバヘッドプロジェクタ、ステレオキャビネット用ドア、ステレオカバー、家具、バス停用プラスチック、テレビ用スクリーン、コンピュータ用スクリーン、時計カバー、計器カバー、光学および光磁気記録ディスクなどが挙げられる。

10

【0074】

基材の性質、組成物の粘度などにもよるが、組成物を基材に適用するために、任意の好適なコーティング法が使用できる。好適なコーティング法としては、例えば、スピンコーティング法、グラビアコーティング法、フローコーティング法、スプレーコーティング法、ブラシまたはローラを用いるコーティング法、スクリーン印刷法、ナイフコーティング法、カーテンコーティング法、スライドカーテンコーティング法、押出法、スキージコーティング法などが挙げられる。本発明の典型的な保護コーティングは、約1ミクロン～約100ミクロン、好ましくは約1～約50ミクロン、より好ましくは約4～約9ミクロンの厚さを有する。一般に、薄すぎるコーティングでは、耐摩耗性および/または耐衝撃性が不十分なことがあり、厚すぎるコーティングでは、基材の性質にもよるが、重くなりすぎる傾向がある。また、フィルムが厚くなるほど、亀裂を生じ易くなる恐れがある。

20

【0075】

コーティングを施した後、熱を加えて溶剤を急速に蒸発させ、除去する。放射線硬化性の場合には、次に、熱エネルギー、可視光、紫外光、または電子線などの任意の形態のエネルギーを照射することにより、コーティングされた組成物を硬化させる。現時点では、周囲条件下で紫外光を照射することが好ましい。これは、この硬化法が比較的低いコストおよび速度を呈するからである。照射を行うことにより、放射線硬化性プレポリマと官能基化シリカ粒子とが架橋して一体化し、粒子、帯電防止剤、ノニオン界面活性剤、および存在する場合には任意の添加剤をポリママトリックス中に散在させてなるコーティングを形成する。こうしてコーティングの施された基材は、コーティングにより保護されて、耐摩耗性、耐衝撃性、および静電荷の蓄積に対する耐性を呈する。

30

【0076】

ポリママトリックスが、部分的に加水分解された有機官能性シラン樹脂である本発明のセラマコーティングを作製するための他の方法によれば、上記のタイプの水性ゾルに過剰の有機官能性シランモノマが添加される。「過剰」とは、コロイドの表面処理およびポリママトリックスの形成の両方に対して十分なシランモノマを添加することを意味する。一般に、コロイド30重量部あたり70重量部のシランモノマを添加するのが好適であろう。先に述べたように、帯電防止剤および界面活性剤も添加する。

40

【0077】

一般に、有機官能性シランモノマは、水性ゾルに添加された後、架橋を開始するであろう。ゾルを直ちに使用しない場合、組成物にイソプロピルアルコールを添加し、次いで組成物をドライアイス中で冷却した状態に保持することにより、保存寿命を約1ヶ月間まで延ばすことができる。一般に、得られる組成物に約50%重量%のイソプロピルアルコールが含まれるように、十分なイソプロピルアルコールを添加するのが好適であろう。直ちにコーティングする場合、先に述べたように、所望の基材上に組成物をコーティングすることができる。次に、コーティングを焼成することにより、溶剤を蒸発除去し、更に、熱的にシランモノマを硬化させる。

50

【 0 0 7 8 】

次に、以下の実施例を参照して本発明について更に説明する。実施例全体にわたって使用した試験手順は、以下の通りであった。

【 0 0 7 9 】

試験手順I：

表面抵抗率試験

この試験は、ASTM Standard D-257 "D.C. Resistance or Conductance of Insulating Materials"の手順に従って行った。フィルムサンプルを45×54 mmのサンプルに裁断し、21±1 %RH、30±1 %RH、および38±1 %RH（相対湿度）において周囲温度を23±1 に保持し少なくとも3時間にわたり状態調節を行った。表面抵抗率（ Ω ）は、Model 803Bプローブを備えたETS Model 872 Wide Range Resistance Meter（ペンシルヴェニア州GlensideのElectro-Tech Systems, Inc.）を用いて、これらの条件下で測定した。この装置は、2つの同心円状リング電極間に外部電圧100ボルトを印加し、 $10^3 \sim 10^{12}$ オーム/スクエアの推奨範囲内で表面抵抗率の読みを与える。この装置で検出可能な上限値は、 6×10^{13} オーム/スクエアである。本発明の関連する範囲内で、 6×10^{13} オーム/スクエアに等しいかまたはそれよりも大きい表面抵抗率を呈するサンプルは、帯電防止性がないと見なされる。

10

【 0 0 8 0 】

試験手順II：

静電荷散逸時間（CDT）の測定

この試験では、コーティングの施されたポリエステルフィルムサンプルおよびコーティングの施されていないポリエステルフィルムサンプルの静電荷散逸特性を測定した。フィルムを45×54 mmのサンプルに裁断し、21±1 %RH、30±1 %RH、および38±1 %相対湿度（RH）においてT=23±1 で少なくとも3時間にわたり状態調節を行った。ETS Model 406C Static Decay Test Unit（ペンシルヴェニア州GlensideのElectro-Tech Systems, Inc.で製造された装置）を用い、Federal Test Method Standard 101B, Method 4046, "Antistatic Properties of Materials"に従ってCDTを測定した。この装置を用いて、高電圧（5000ボルト）コロナ放電によりフィルム表面上に電荷を蓄積し、フィールドメータを用いて、5000ボルトから0ボルトへの表面電圧の減衰時間を観測することができる。静的放電時間が短いほど、フィルムの帯電特性は良好である。本発明のCDTの報告値（表1）はいずれも、少なくとも4回の別々の測定の平均である。「無限大」と記された表中の値は、試験物質に帯電防止性がないこと、すなわち、試験サンプルが表面伝導によって除去できない初期静電荷を有することを示唆する。この初期静電荷は、外部印加電圧の不在下でさえも、サンプルを試験電極中に配置した直後、Static Decay Test Unitのフィールドメータにより検出される。

20

30

【 0 0 8 1 】

試験手順III：

光学的清澄性の測定

ASTM Standard D-1003-95 "Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics"の手順に従って曇り度を測定することにより、以下の実施例中のすべてのサンプルの相対光学的清澄性を決定した。この測定では、パラグラフX2 "Alternative Haze (Short-cut) Procedure"で推奨されている方法に従った。この簡便法により、積分球を備えたPacific Instruments Model XL211 Hazemeter（メリーランド州Silver SpringsのGardner Neotec Instrument Division）を用いて、サンプルの観測曇り度（すなわち、入射ビームの方向から特定の角度よりも大きく逸れた方向に散乱される透過光のパーセント）を23 で決定した。パーセント曇り値が小さいほど、対象サンプルの光学的清澄性は大きい。本発明の関連する範囲内で、10に等しいかまたはそれよりも小さいパーセント曇り度を呈するサンプルは、許容しうる光学的清澄性を有すると判定される。

40

【 0 0 8 2 】

実施例1：

この実施例では、本発明の実施例全体にわたりコーティング基材として使用した裸のポリ

50

エステルフィルムの典型的な帯電防止特性を調べた。

【0083】

厚さ175マイクロメートルを有する裸のポリエステルフィルムのシート（ICI Americaから商品名505Pとして入手した）を所定の湿度で状態調節し、上記の試験手順IおよびIIを適用した。表Iから分かるように、これらのサンプルの表面抵抗率は、すべての湿度レベルで 6×10^{13} オーム/スクエア（この値は装置の上限値である）を超え、電荷散逸時間は無限大であったことから、本発明の実施例全体にわたり使用したポリエステルフィルムの裸の（コーティングの施されていない）シートは帯電防止性がないと考えられる。表Iに示されているように、手順IIIに従って測定したこれらのシートサンプルのパーセント曇り度は、0.6であった。従って、優れた光学的清澄性を有することが分かる。

10

【0084】

実施例2：

この実施例では、アルカリ性シリカゾルから誘導されるセラマハードコート of 典型的な化学的調製、コーティング、および硬化について具体的に示す。

【0085】

丸底フラスコ中で、イリノイ州ChicagoのNalco Chemical Co. から入手可能な、平均粒子直径20ナノメートルのコロイドシリカ粒子（固形分40 %）のpH9.3を有するNalco 2327シリカゾル（アンモニウムイオンで安定化された分散物）1195 gと、N,N-ジメチルアクリルアミド（Aldrich Chemical Co.）118 gと、3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレートカップリング剤（Aldrich）120 gと、ペンタエリトリールアクリレート（Aldrich）761 gとを混合した。次に、55 °Cの浴温度に設定されたBuchi R152 Rotavaporの真空ライン（スイス国FlanilのBuchi Laboratory AG）に丸底フラスコを配置した。50 % 脱イオン水 / 50 % 不凍液（Texaco）の冷却混合物を冷却コイル中を通して再循環させた。蒸留速度が毎分5滴未満に減少するまで、25トルの減圧下で揮発性成分を除去した（約2時間）。得られた物質（1464 g）は、N,N-ジメチルアクリルアミドとペンタエリトリールアクリレートモノマとの混合物中にアクリレート化シリカ粒子を含んでなる清澄な液状分散物（セラマ）であった。

20

【0086】

上記セラマ4部を、イソプロパノール21部およびIrgacure 184光開始剤0.14部に添加し、イソプロパノールを溶剤とする16 %の清澄な架橋性セラマ分散物を形成した。この16 %分散物をポリエステルシート上にコーティングした。コーティング直後、67 °Cの強制空気対流オープン中に2.5分間入れてイソプロパノールを蒸発させ、除去した。次に、Fusion "H"ランプを備えたUV Curing Station（メリーランド州RockvilleのFusion UV Curing Inc. 製のModel MC-6RQN）のコンベヤベルト上に、コーティングの施されたシートを配置した。ポリエステルシート上に生成した硬化コーティングは、肉眼では完全に清澄であった。試験手順IIIに従って測定したときのコーテッドシートの平均パーセント曇り度は、0.7 %であった。

30

【0087】

硬化コーティングのサンプルを、21 %、30 %、および38 %の相対湿度で状態調節し、それぞれの表面抵抗率を試験手順IおよびIIに従って測定した。表Iから分かるように、この実施例の表面抵抗率は、3つのすべての湿度レベルで 6×10^{13} オーム/スクエアを超え、一方、電荷散逸時間は、いずれの場合にも無限大であったことから、硬化セラマコーティングは帯電防止性がないと考えられる。

40

【0088】

実施例3：

この実施例では、シロキサン末端ポリアルキレンオキシドノニオン界面活性剤および過弗素化リチウム塩 LiSO_3CF_3 の両方の添加が実施例2の硬化セラマの帯電防止特性に及ぼす影響について具体的に示す。

【0089】

実施例2の16 %セラマ分散物22.5 gに、リチウムトリフルオロメタンスルホネート LiSO_3CF_3

50

₃ (Aldrich) の16 %イソプロパノール溶液0.6 gおよびDOW CORNING 57界面活性剤の16 %イソプロパノール溶液0.3 gを、激しく攪拌しながら添加した (DOW CORNING 57は、ポリエチレングリコールジアセテート、ポリエチレングリコールモノアリルエーテルアセテート、およびジメチル、メチル(ポリエチレンオキシドアセテートキャップ化)シロキサンを含有する界面活性剤添加混合物である。)。得られた分散物は、いくらかの曇りを呈したが、脱イオン水1.0 gを添加したところ、分散物は無色清澄になった。実施例2の場合とまったく同様にして、清澄化分散物をポリエステルシート上にコーティングし、硬化させた。コーテッドシートの平均パーセント曇り度は1.4 %であった。表Iから分かるように、必要な湿度での状態調節を行った後、コーティングの観測電荷減衰時間は劇的に減少し、21 % R.H. で1.54秒、30 %R.H. で0.8秒、および38 %R.H. で0.6秒になった。同様に、観測表面抵抗率も著しく低下し、21 % R.H. で 4×10^{11} オーム / スクエア、30 %R.H. で 1.9×10^{11} オーム / スクエア、および38 %R.H. で 6×10^{10} オーム / スクエアになった。

【0090】

実施例4：

この実施例では、ペルフルオロ末端ポリアルキレンオキシド界面活性剤および過弗素化リチウム塩 LiSO_3CF_3 の両方の添加が実施例2の硬化セラマの帯電防止特性に及ぼす影響について具体的に示す。

【0091】

実施例2の16 %セラマ分散物22.5 gに、リチウムトリフルオロメタンスルホネート (LiSO_3CF_3) の16 %イソプロパノール溶液0.6 gおよびZONYL FSNフルオロ界面活性剤の16 %イソプロパノール溶液0.6 gを、激しく攪拌しながら添加した (ZONYL FSNは、ウィスコンシン州MilwaukeeのAldrich Chemical Co. から入手可能なフルオロカーボン末端ポリエチレンオキシド界面活性剤である。)。得られた分散物は、いくらかの曇りを呈したが、脱イオン水0.5 gを添加したところ、分散物は無色清澄になった。実施例2の場合とまったく同様にして、清澄化分散物をポリエステルシート上にコーティングし、硬化させた。コーテッドシートの平均パーセント曇り度は1.3 %であった。表Iから分かるように、必要な湿度での状態調節を行った後、コーティングの観測電荷減衰時間は劇的に減少し、21 % R.H. で2.3秒、30 %R.H. で0.9秒、および38 %R.H. で0.6秒になった。同様に、観測表面抵抗率も著しく低下し、21 % R.H. で 7×10^{11} オーム / スクエア、30 %R.H. で 2.0×10^{11} オーム / スクエア、および38 %R.H. で 2×10^{10} オーム / スクエアになった。

【0092】

実施例5：

この実施例では、ペルフルオロ末端ポリアルキレンオキシド界面活性剤および過弗素化リチウム塩 $\text{Li}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ の両方の添加が実施例2の硬化セラマの帯電防止特性に及ぼす影響について具体的に示す。

【0093】

実施例2の16 %セラマ分散物45 gに、リチウムジ(トリフルオロメタンスルホン)イミド ($\text{Li}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$) の16 %イソプロパノール溶液2.5 gおよびZONYL FSNフルオロ界面活性剤の16 %イソプロパノール溶液2.5 gを、激しく攪拌しながら添加した。得られた分散物は、いくらかの曇りを呈したが、脱イオン水1.0 gを添加したところ、分散物は無色清澄になった。実施例2の場合とまったく同様にして、清澄化分散物をポリエステルシート上にコーティングし、硬化させた。コーテッドシートの平均パーセント曇り度は1.3 %であった。少なくとも3時間にわたり30 %R.H. でコーテッドシートの状態調節を行い、試験手順IおよびIIに記載したように、それらの電荷散逸時間および表面抵抗率を測定した。表Iから分かるように、コーティングの平均電荷減衰時間は劇的に減少し、30 %R.H. で0.36秒になり、一方、表面抵抗率も著しく低下し、 3×10^{11} オーム / スクエアになった。

【0094】

実施例6：

この実施例では、実施例3の組成物に対して約1/2量のアクリレート化シリカを含有するセラマ組成物の帯電防止特性について具体的に示す。

【0095】

第1のステップにおいて、N,N-ジメチルアクリルアミド（NNDMA）10重量部、ペンタエリトリトールトリアセテート37重量部、およびIrgacure 184 2重量部からなる混合物を調製した。この混合物4 gをイソプロパノール21 gに添加し、16 %架橋性溶液を得た（コンパウンドA）。第2のステップにおいて、この16 %溶液22.5 gを、DOW CORNING 57界面活性剤の16 %イソプロパノール溶液0.3 gおよびFC-122の16 %イソプロパノール溶液0.7 gに添加した（コンパウンドB）。第3のステップにおいて、コンパウンドB 11.25 gを、実施例3で調製した16 %セラマ分散物11.25 gに添加した。得られた16 %セラマ分散物（コンパウンドC）には実施例3で調製した16 %セラマ分散物に対して約1/2の相対量のアクリレート化シリカが含まれることに注目されたい。

10

【0096】

実施例2の場合とまったく同様にして、コンパウンドCをポリエステルシート上にコーティングし、硬化させた。コーテッドシートの平均パーセント曇り度は0.9 %であった。表Iから分かるように、必要な湿度での状態調節を行った後、コーティングの観測電荷減衰時間は劇的に減少し、21 % R.H.で4.24秒、30 %R.H.で2.55秒、および38 %R.H.で1.6秒になった。同様に、観測表面抵抗率も著しく低下し、21 % R.H.で 4×10^{11} オーム / スクエア、30 %R.H.で 7×10^{11} オーム / スクエア、および38 %R.H.で 3×10^{11} オーム / スクエアになった。

【0097】

実施例7：

この実施例では、実施例3の場合と比べて約1/3の相対量のアクリレート化シリカを含有するセラマ組成物の帯電防止特性について具体的に示す。

20

【0098】

実施例5で得られたコンパウンドB 9.2部に、実施例3の16 %セラマ分散物5.6部を添加した。得られた16 %セラマ分散物（コンパウンドD）には実施例3で調製した16 %セラマ分散物に対して約1/3の相対量のアクリレート化シリカが含まれることに注目されたい。

【0099】

実施例2の場合とまったく同様にして、コンパウンドDをポリエステルシート上にコーティングし、硬化させた。コーテッドシートの平均パーセント曇り度は0.9 %であった。表Iから分かるように、必要な湿度での状態調節を行った後、コーティングの観測電荷減衰時間は劇的に減少し、21 % R.H.で4.62秒、30 %R.H.で2.90秒、および38 %R.H.で1.9秒になった。同様に、観測表面抵抗率も著しく低下し、21 % R.H.で 2×10^{12} オーム / スクエア、30 %R.H.で 7×10^{11} オーム / スクエア、および38 %R.H.で 5×10^{11} オーム / スクエアになった。

30

【0100】

実施例8：

この実施例では、ポリアルキレンオキシド界面活性剤の単独添加が実施例2の硬化セラマの帯電防止性に及ぼす影響について具体的に示す。

【0101】

実施例2の16 %セラマ分散物22.5 gに、ZONYL FSNフルオロ界面活性剤の16 %イソプロパノール溶液0.6 gを、激しく攪拌しながら添加した。実施例2の場合とまったく同様にして、得られた清澄な分散物をポリエステルシート上にコーティングし、硬化させた。コーテッドシートの平均パーセント曇り度は1.2 %であった。表Iから分かるように、このコーティングの観測表面抵抗率は依然として高く、 6×10^{13} オーム / スクエアであり、一方、この実験で考慮した3つのすべての状態調節湿度レベルにおいて、静的減衰時間の値は無限大のままであった。このことから、該界面活性剤を単独でセラマ組成物に添加しても、この実験で考慮した相対湿度の範囲内で、セラマの静的特性に及ぼす影響は観測されないことが分かる。

40

【0102】

実施例9：

50

この実施例では、過弗素化リチウム塩 LiSO_3CF_3 の単独添加が実施例2の硬化セラマの帯電防止特性に及ぼす影響について具体的に示す。

【0103】

実施例2の16 %セラマ分散物22.5 gに、リチウムトリフルオロメタンスルホネートの16 % イソプロパノール溶液0.6 gを、激しく攪拌しながら添加した。実施例2の場合とまったく同様に、得られた清澄な分散物をポリエステルシート上にコーティングし、硬化させ、更に、所定の湿度で状態調節を行った。コーテッドポリエステルシートの平均パーセント曇り度は1.0 %であった。表Iから分かるように、この硬化組成物の観測表面抵抗率は依然として 6×10^{13} オーム / スクエアを超え、一方、静的減衰時間は無限大のままであった。このことから、過弗素化リチウム塩の単独添加が実施例2のセラマの静的特性に及ぼす影響は無視できることが分かる。

10

【0104】

実施例10：

この実施例では、アルカリ性シリカゾルから誘導される第2のセラマハードコート of 典型的な化学的調製、コーティング、および硬化について具体的に示す。

【0105】

丸底ガラスフラスコ中で、激しく攪拌しながら、Nalco 2327シリカゾル119 gと、3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレートカップリング剤 (DOW CORNING Z6030) 12 gと、2-ヒドロキシエチルアクリレート (Aldrich) 48 gと、ペンタエリトリールトリアクリレート (Aldrich) 48 gとを混合した。Buchi R121 Rotavapor (スイス国FlanilのBucchi Laboratory AG) を用い、約90トルの減圧下で水浴温度を55 に設定して、水を取り出した。得られた無水分散物は、無色清澄であり、ほとんど水を含んでいなかった。次に、この無水分散物4 g を、イソプロピルアルコール21gおよびIrgacure 184光開始剤0.16 gに添加し、溶剤中に16 %の分散物を形成した。実施例2の場合とまったく同様に、この16 %分散物をポリエステルシート上にコーティングし、続いて硬化させた。ポリエステルシート上に生成した硬化コーティングは、肉眼では完全に清澄であった。コーテッドシートの平均パーセント曇り度の観測値は、1.2であった。

20

【0106】

硬化コーティングのサンプルを、21 %、30 %、および38 %の相対湿度で状態調節し、それぞれの表面抵抗率を試験手順IおよびIIに従って測定した。表Iから分かるように、この実施例の表面抵抗率は、3つのすべての湿度レベルで 6×10^{12} オーム / スクエアを超え、一方、電荷散逸時間は、いずれの場合にも無限大であったことから、硬化セラマコーティングは帯電防止性がないと考えられる。

30

【0107】

実施例11：

この実施例では、ポリアルキレンオキシド界面活性剤および過弗素化リチウム塩 LiSO_3CF_3 の両方の添加が実施例10の硬化セラマの帯電防止特性に及ぼす影響について具体的に示す。

【0108】

実施例10の16 %セラマ分散物22.5 gに、リチウムトリフルオロメタンスルホネート (LiSO_3CF_3) の16 %溶液0.6 gおよびDOW CORNING 57界面活性剤の16 %溶液0.3 gを、激しく攪拌しながら添加した。得られた分散物は、無色清澄であった。実施例2の場合とまったく同様に、この分散物をポリエステルシート上にコーティングし、硬化させた。コーテッド構成体の平均パーセント曇り度は1.4 %であった。表Iから分かるように、必要な湿度での状態調節を行った後、コーティングの観測電荷減衰時間は劇的に減少し、21 % R.H. で1.6秒、30 % R.H. で0.6秒、および38 % R.H. で0.5秒になった。同様に、観測表面抵抗率も著しく低下し、21 % R.H. で 4×10^{11} オーム / スクエア、30 % R.H. で 7.3×10^{10} オーム / スクエア、および38 % R.H. で 5×10^{10} オーム / スクエアになった。

40

【0109】

実施例12：

50

この実施例では、酸性シリカゾルから誘導されかつ実施例10と同じ有機相を有するセラマの帯電防止特性について具体的に示す。

【0110】

ガラス丸底フラスコ中で、NALCO1042シリカゾル（イリノイ州ChicagoのNalco Chemical Co. から入手可能な、 $\text{pH}=2.8$ および平均粒子直径20ナノメートルを有する酸性シリカゾル（固形分34 %））67.15 gと、2-ヒドロキシエチルアクリレート11.2 gと、3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレートカップリング剤5.6 gと、ペンタエリトリール7.9 gとを混合した。実施例10の場合とまったく同じように、Buchi R121 Rotavaporを用いて水を取り出した。得られた無水分散物は、無色清澄であり、ほとんど水を含んでいなかった。次に、この無水分散物4 gを、イソプロピルアルコール21gおよびIrgacure 184光開始剤0.14 gに添加し、溶剤中に16 %の分散物を形成した。実施例2の場合とまったく同様にして、この16 %分散物をポリエステルシート上にコーティングし、続いて硬化させた。ポリエステルシート上に生成した硬化コーティングは、肉眼では完全に清澄であった。コーテッドシートの平均パーセント曇り度の観測値は、1.2であった。

【0111】

硬化コーティングのサンプルを、21 %、30 %、および38 %の相対湿度で状態調節し、それぞれの表面抵抗率を試験手順IおよびIIに従って測定した。表Iから分かるように、この実施例の表面抵抗率は、3つのすべての湿度レベルで 6×10^{13} オーム/スクエアを超え、一方、電荷散逸時間は、無限大であったことから、硬化セラマコーティングは帯電防止性がないと考えられる。

【0112】

実施例13：

この実施例では、ポリアルキレンオキシド界面活性剤および過弗素化リチウム塩 LiSO_3CF_3 の両方の添加が実施例12の硬化セラマの帯電防止特性に及ぼす影響について具体的に示す。

【0113】

実施例12の16 %セラマ分散物22.5 gに、リチウムトリフルオロメタンスルホネート（ LiSO_3CF_3 ）の16 %溶液0.6 gおよびDOW CORNING 57界面活性剤の16 %溶液0.3 gを、激しく攪拌しながら添加した。得られた分散物は、いくらかの曇りを呈したが、脱イオン水1 gを添加したところ、分散物は無色清澄になった。実施例2の場合とまったく同様にして、この無色清澄分散物をポリエステルシート上にコーティングし、硬化させた。コーテッドシートの平均パーセント曇り度は1.5であった。

【0114】

硬化コーティングのサンプルを、21 %、30 %、および38 %の相対湿度で状態調節し、それぞれの表面抵抗率を試験手順IおよびIIに従って測定した。驚くべきことに、表Iから分かるように、この組成物中には界面活性剤およびリチウム塩の両方が実施例10と同じレベルで存在するにもかかわらず、表面抵抗率および電荷散逸時間はいずれも大きすぎるため、このセラマは帯電防止性を有するとみなすことはできない。21 %R.H.および30 %R.H.において、このコーティングには帯電防止性はなかった。一方、38 %R.H.における表面抵抗率は、 2×10^{13} オーム/スクエアであった（これに対して、実施例11の場合、38 %R.H.において 5×10^{10} オーム/スクエアであった。）。更に、このコーティングの21 %R.H.および30 %R.H.における電荷散逸時間は無限大であり、38 %R.H.における観測電荷散逸時間は14.6秒であった（これに対して、実施例11では0.5秒であった。）。

【0115】

実施例14：

この実施例では、表面処理剤を用いずにアルカリ性シリカゾルから誘導されるセラマハードコート of 典型的な化学的調製、コーティング、および硬化について具体的に示す。

【0116】

丸底フラスコ中で、Nalco 2327アルカリ性シリカゾル60 gと、N,N-ジメチルアクリルアミド47.6 gとを混合した。Buchi Model 121 Rotavaporを用い、水浴温度を60 に設定して9

10

20

30

40

50

0トルの減圧レベルで、水を取り出した。すべての水を取り出した時点で、ペンタエリトリートトリアクリレート20.3 gをフラスコに添加し、無色清澄な分散物を得た。次に、この分散物4 gを、イソプロピルアルコール21gおよびIrgacure 184光開始剤0.16 gに添加し、イソプロパノールを溶剤とする16 %の分散物を形成した。実施例2の場合とまったく同様にして、この16 %分散物をポリエステルシート上にコーティングし、続いて硬化させた。硬化コーティングは、肉眼では光学的に清澄であった。コーテッドシートの平均パーセント曇り度は、1.2 %であった。

硬化コーティングのサンプルを、21 %、30 %、および38 %の相対湿度で3時間にわたり状態調節した。3つのいずれの場合においても、コーティングの電荷散逸時間は無限大であり、表面抵抗率は 6×10^{13} オーム/スクエアを超えた。

10

【0117】

実施例15:

この実施例では、ポリアルキレンオキシド界面活性剤および過弗素化リチウム塩 LiSO_3CF_3 の両方の添加が実施例14の硬化セラマの帯電防止性に及ぼす影響について具体的に示す。

【0118】

実施例14の16 %セラマ分散物22.5 gに、激しく攪拌しながら、DOW CORNING 57界面活性剤の16 %溶液0.3 gを添加し、次に、リチウムトリフルオロメタンスルホネート(LiSO_3CF_3)の16 %溶液0.6 gを滴下した。得られた分散物は乳白色になり、シリカゾル粒子は分散物から沈降し、フラスコの底に白色ペーストを形成した。脱イオン水をいかなる量で添加しても、沈降したシリカを液相中に再分散させることはできなかった。実施例2の手順により作製された、ポリエステルフィルム上のこの乳白色分散物のコーティングは、許容できない曇り、更に、許容できない粗いテクスチャを有するコーティングになった。コーテッドシートの平均パーセント曇り度は16.2であった。

20

【0119】

実施例16:

この実施例では、アルカリ性シリカゾルから誘導されかつグリシドキシ末端カップリング剤を含むセラマハードコートの帯電防止特性について具体的に示す。

【0120】

丸底ガラスフラスコ中で、Nalco2327シリカゾル119 gと、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(Aldrich) 12 gと、N,N-ジメチルアクリルアミド12 gと、ペンタエリトリートトリアクリレート76.1 gとを混合した。Buchi Rotavaporを用い、水浴温度を55で水を取り出した。すべての水を取り出したとき、分散物(残留液)は、無色清澄になった。この残留液の重量は146 gであった。この分散物4 gを、イソプロパノール24gおよびIrgacure 184光開始剤0.14 gに添加することにより、イソプロパノール中にこのセラマの16 %分散物を調製した。実施例2の場合とまったく同様にして、この16 %分散物をポリエステルシート上にコーティングし、続いて硬化させた。ポリエステルシート上に生成した硬化コーティングは、肉眼では光学的に清澄であった。コーテッドシートの平均パーセント曇り度の観測値は、1.1であった。

30

【0121】

硬化コーティングのサンプルを、21 %、30 %、および38 %の相対湿度で状態調節し、それぞれの表面抵抗率を試験手順IおよびIIに従って測定した。表Iから分かるように、3つのすべての湿度レベルにおいて、表面抵抗率は、この実験に使用した装置の測定上限値である 6×10^{13} オーム/スクエアを超えた。更に、観測電荷散逸時間は、3つのすべての湿度レベルにおいて無限大であった。従って、この実施例のコーティングは、帯電防止性がないと判定された。

40

【0122】

実施例17:

この実施例では、ポリアルキレンオキシド界面活性剤および過弗素化リチウム塩 LiSO_3CF_3 の両方を組成物に添加したときの実施例16のコーティングの帯電防止性について具体的に示す。

50

【0123】

実施例15の16 %セラマ分散物22.5 gに、激しく攪拌しながら、リチウムトリフルオロメタンスルホネート (LiSO_3CF_3) の16 %溶液0.6 gおよびDOW CORNING 57界面活性剤の16 %溶液0.3 gを添加した。実施例2の場合とまったく同様にして、得られた無色清澄な分散物をポリエステルシート上にコーティングし、硬化させた。ポリエステルシート上に生成した硬化コーティングは、肉眼では光学的に清澄であった。コーテッドシートの平均パーセント曇り度の観測値は、1.1であった。

【0124】

硬化コーティングのサンプルを、21 %、30 %、および38 %の相対湿度で状態調節し、それぞれの表面抵抗率を試験手順IおよびIIに従って測定した。表Iから分かるように、観測された表面抵抗率および電荷散逸時間は、3つのすべての湿度レベルにおいて、実施例16で観測された値と比較して著しく減少し、實際上、実施例3で観測された値と同等であることから、表面処理剤の存在が硬化セラマコーティングの帯電防止特性に著しく影響すると考えられる。

10

【0125】

これらの実施例は、添加された従来型の帯電防止性塩がセラマ分散物の性質に及ぼす影響を具体的に示すものである。

【0126】

実施例18:

LiBF_4 : ガラスジャー中で、実施例2の16 %セラマ分散物12.3 gをリチウムテトラフルオロボレート LiBF_4 (従来技術で使用する帯電防止性塩であり、例えば、米国特許第4,582,781号に記載されている) 0.2 gと混合した。 LiBF_4 粉末は直ちにジャーの底に沈降し、セラマ分散物中にまったく溶解しない状態で保持されることが判明した。この不均質混合物に脱イオン水2 gを添加しても、塩を溶解させることはできなかった。塩添加の24時間後、この不均質混合物の液相をNo. 54 Whatman濾紙に通して濾過し、実施例2の手順に従ってポリエステルシート上にコーティングし、硬化させた。硬化コーティングは、肉眼では光学的に清澄な外観を呈した。コーテッドシートの平均パーセント曇り度の観測値は、1.7 %であった。

20

【0127】

硬化コーティングのサンプルを、21 %、30 %、および38 %の相対湿度で状態調節し、それぞれの表面抵抗率を試験手順IおよびIIに従って測定した。3つのすべての湿度レベルにおいて、表面抵抗率は、この実験に使用した装置の測定上限値である 6×10^{13} オーム/スクエアを超えることが判明した。更に、電荷散逸時間は、3つのすべての湿度レベルにおいて無限大であった。従って、この実施例のコーティングは、帯電防止性がないと判定された。

30

【0128】

実施例19:

$\text{K}[\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3]$: ガラスジャー中で、実施例2の16 %セラマ分散物13.7 gをカリウム過弗素化オクチルスルホネート $\text{K}[\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3]$ (ミネソタ州St. Paulの3Mから商品名FC95として入手可能である) 0.33 gと混合した。この塩を添加すると、それまで清澄であったセラマ分散物は白色に変化し、シリカが分散物から沈降し、ジャーの底にペースト状白色残渣を形成した。この不均質混合物に脱イオン水を添加しても、沈降したシリカを乳白色の液相中に再溶解させることはできなかった。 $\text{K}[\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3]$ (従来技術で使用する帯電防止性塩であり、例えば、米国特許第4,582,781号に記載されている) は、組成物の化学的安定性を低下させるため、本発明のセラマ組成物に対する好適な帯電防止剤ではないことが、この実験から結論付けられた。

40

【0129】

実施例20:

LiCO_2CH_3 : ガラスフラスコ中で、実施例2の16 %セラマ分散物13.5 gと、リチウムアセテート (Aldrich) 0.25 gと、脱イオン水2 gとを混合した。48時間後、リチウムアセテート

50

粉末はセラマ分散物中に完全に溶解し、光学的に清澄な状態に保持された。実施例2のコーティング手順に記載されているように、#9 Myerロッドを用いて、この分散物のアリコートポリエステルシート上にコーティングした。しかしながら、60 の強制通風オープン中で湿潤コーティングを乾燥させると、コーティング中に白色の析出物が生じ、ポリエステル基材上に許容できない粒状パターンを形成した。これはシリカのフロキュレーションが起こったことを示唆するものである。リチウムアセテートは、本発明のセラマ組成物に対する好適な帯電防止剤ではないことが、この実験から結論付けられた。

【 0 1 3 0 】

実施例21：

NaSO₄(CH₂)₁₁CH₃：実施例2の16 %セラマ分散物22.5 gの入ったガラスフラスコ中に、ナトリウムラウリルスルフェート塩の16 %脱イオン水溶液0.6 gを滴下した。しかしながら、水性ナトリウムラウリルスルフェート塩を添加すると、直ちにシリカのフロキュレーションを引き起こし、ホールディングフラスコの底にその沈殿を生じ、対処しがたいペーストを形成した。続いて、この不均質混合物をポリエステル上にコーティングしたところ、白色の不均質フィルムが得られた。ナトリウムラウリルスルフェートは、本発明のセラマ組成物に対する好適な帯電防止剤ではないことが、この実験から結論付けられた。

【 0 1 3 1 】

実施例22：

この実施例では、有機官能性シランモノマから誘導される硬化性有機相を含んでなるセラマの帯電防止特性について具体的に示す。

【 0 1 3 2 】

Nalco 2327シリカゾル25 gの入ったガラスフラスコ中に、激しく混合しながら、メチルトリエトキシシラン (Aldrich) を滴下した。23 で48時間混合した後、混合物は完全に均質かつ透明になった。この均質分散物に、LiN(SO₃CF₃)₂ 0.5 gおよびZONYL FSN界面活性剤の50 %イソプロパノール溶液0.8 gを添加した。得られた混合物は、完全に清澄な状態で保持された。次に、#9 Myerロッドを用いて、この混合物のサンプルをポリエステルシート上にコーティングし、このコーテッドシートを99 の強制通風オープン中に20分間入れた。得られたハードコートは透明であり、23 における曇り度の読みは1.1 %であった。ハードコートの施されたシートを、30 %および38 %の相対湿度で3時間かけた状態調節し、試験手順IおよびIIの記載に従って、それらの帯電防止特性を測定した。表Iから分かるように、コーティングは、両方の条件下で優れた表面抵抗率および電荷散逸時間を呈した。

【 0 1 3 3 】

【表 1】

10

20

30

実施例	ρ_s (Ω/cm^2)			CDT(sec.)			Haze.(%)	注
	21%	30%	38%	21%	30%	38%		
1	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	∞	∞	∞	0.3	裸のPET
2	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	∞	∞	∞	0.7	対照
3	4×10^{11}	1.9×10^{11}	6×10^{10}	1.54	0.8	0.6	1.4	本発明
4	7×10^{11}	2×10^{11}	2×10^{10}	2.3	0.9	0.6	1.3	本発明
5	-	3×10^{11}	$1.8 \times 10^{10*}$	-	0.4	0.2*	1.3	本発明
6	4×10^{11}	7×10^{11}	3×10^{11}	4.24	2.55	1.6	0.9	本発明
7	2×10^{12}	7×10^{11}	5×10^{11}	4.62	2.90	1.9	0.9	本発明
8	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	∞	∞	∞	1.2	対照
9	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	∞	∞	∞	1.0	対照
10	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	∞	∞	∞	1.2	対照
11	4×10^{11}	7.3×10^{10}	5.0×10^{10}	1.6	0.6	0.5	1.4	本発明
12	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	∞	∞	∞	1.2	対照
13	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	2×10^{13}	∞	∞	14.6	1.5	対照
14	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	∞	∞	∞	1.2	対照
15	N/A**	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	16.2	対照
16	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	∞	∞	∞	1.1	対照
17	5.8×10^{11}	1.9×10^{11}	6×10^{10}	1.54	0.8	0.6	1.1	本発明
18	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	$>6 \times 10^{13}$	∞	∞	∞	1.7	対照
19	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	対照
20	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	対照
21	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	対照
22	-	6×10^{11}	4×10^{11}	-	2.6	1.8	1.1	本発明

* 51%R.H、23°Cで得られた読み。

** N/A (Not Applicable) とは、帯電防止性塩および／または界面活性剤の添加により、添加前までは安定であった分散物からシリカのフロキュレーションおよび沈降が起こったことを意味する。

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 K 3/36 (2006.01) C 0 8 K 5/42
C 0 8 K 3/36

(56)参考文献 特開平 0 5 - 2 1 4 3 2 3 (J P , A)
特開平 0 4 - 2 1 4 7 4 3 (J P , A)
特開平 0 2 - 1 8 4 8 4 3 (J P , A)
特表平 0 9 - 5 0 6 5 5 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09D

C08L、C08K