

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6545165号
(P6545165)

(45) 発行日 令和1年7月17日 (2019.7.17)

(24) 登録日 令和1年6月28日 (2019.6.28)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 D 127/12 (2006.01)

C O 9 D 127/12

C O 9 D 7/40 (2018.01)

C O 9 D 7/40

C O 9 D 127/10 (2006.01)

C O 9 D 127/10

B 3 2 B 27/20 (2006.01)

B 3 2 B 27/20

Z

B 3 2 B 27/30 (2006.01)

B 3 2 B 27/30

D

請求項の数 7 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-528196 (P2016-528196)
 (86) (22) 出願日 平成26年10月29日 (2014.10.29)
 (65) 公表番号 特表2017-502096 (P2017-502096A)
 (43) 公表日 平成29年1月19日 (2017.1.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2014/062771
 (87) 国際公開番号 W02015/069502
 (87) 国際公開日 平成27年5月14日 (2015.5.14)
 審査請求日 平成29年10月20日 (2017.10.20)
 (31) 優先権主張番号 61/901,016
 (32) 優先日 平成25年11月7日 (2013.11.7)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74) 代理人 100107456
 弁理士 池田 成人
 (74) 代理人 100128381
 弁理士 清水 義憲
 (74) 代理人 100162352
 弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アジリジン化合物及び非フッ素化ポリマーを含むフルオロポリマーコーティング

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水性液体媒体と、

前記水性液体媒体中に分散された、フッ素含有量が少なくとも60重量%であるフルオ
ロポリマー粒子と、

前記水性液体媒体中に分散された非フッ素化ポリマー粒子と、

少なくとも2個のアジリジン基を有するか、又は、少なくとも1個のアジリジン基及び
少なくとも1個のアルコキシシラン基を有する、少なくとも1種類のアジリジン化合物と
、を含む、フルオロポリマーコーティング組成物であって、前記フルオロポリマーは、硬化部位モノマーの添加に由来する、Br、I又はニトリル
基から選ばれる反応性官能基を有するフルオロポリマーコーティング組成物。 10

【請求項 2】

前記水性液体媒体が塩基性である、請求項1に記載のフルオロポリマーコーティング組
成物。

【請求項 3】

無機酸化ナノ粒子を更に含み、

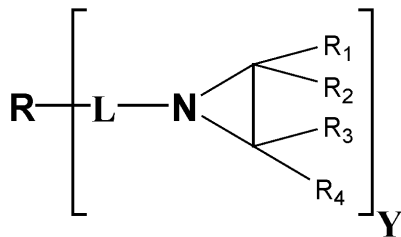
前記無機酸化ナノ粒子が、シリカ、粘土、又はこれらの混合物を含む、請求項1に記
載のフルオロポリマーコーティング組成物。

【請求項 4】

前記アジリジン化合物が、下記一般式を有する、請求項1~3のいずれか一項に記載の 20

フルオロポリマーコーティング組成物。

【化 1】



10

[式中、R は、価数 Y を有するコア部分であり、

L は、結合、二価の原子、又は二価の連結基であり、

R₁、R₂、R₃、及び R₄ は、独立して、水素又は C₁ ~ C₄ アルキルであり、

Y は、2 ~ 6 の範囲である。]

【請求項 5】

界面活性剤、TiO₂ を含む顔料、及び光安定剤を更に独立して含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のフルオロポリマーコーティング組成物。

【請求項 6】

基材を備える、物品であって、

該基材の表面が、フッ素含有量が少なくとも 60 重量%であるフルオロポリマー粒子と、非フッ素化ポリマー粒子と、少なくとも 2 個のアジリジン基を有するか、又は、少なくとも 1 個のアジリジン基及び少なくとも 1 個のアルコキシシラン基を有する、少なくとも 1 種類のアジリジン化合物の反応生成物と、を含むコーティングを有し、

20

前記フルオロポリマーは、硬化部位モノマーの添加に由来する、Br、I 又はニトリル基から選ばれる反応性官能基を有する物品。

【請求項 7】

背面フィルムを備える太陽電池モジュールであって、

前記背面フィルムが基材を含み、

該基材の表面が、フッ素含有量が少なくとも 60 重量%であるフルオロポリマー粒子と、非フッ素化ポリマー粒子と、少なくとも 2 個のアジリジン基を有するか、又は、少なくとも 1 個のアジリジン基及び少なくとも 1 個のアルコキシシラン基を有する、少なくとも 1 種類のアジリジン化合物の反応生成物と、を含むコーティングを有し、

30

前記フルオロポリマーは、硬化部位モノマーの添加に由来する、Br、I 又はニトリル基から選ばれる反応性官能基を有する太陽電池モジュール。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

[概要]

一実施形態では、水性液体媒体と、水性液体媒体中に分散されたフルオロポリマー粒子と、水性液体媒体中に分散された非フッ素化ポリマー粒子と、少なくとも 1 種類のアジリジン化合物と、を含む、フルオロポリマーコーティング組成物について述べる。アジリジン化合物は、少なくとも 2 個のアジリジン基を有するか（すなわちポリアジリジン）、又は、少なくとも 1 個のアジリジン基及び少なくとも 1 個のアルコキシシラン基を有する。

40

【0002】

別の実施形態では、基材を備える、物品であって、該基材の表面が、フルオロポリマー粒子と、非フッ素化ポリマー粒子と、少なくとも 2 個のアジリジン基を有するか、又は、少なくとも 1 個のアジリジン基及び少なくとも 1 個のアルコキシシラン基を有する、少なくとも 1 種類のアジリジン化合物の反応生成物と、を含むコーティングを有する、物品について述べる。かかるコーティングは、非フッ素化基材をフルオロポリマーフィルムに結合するためのプライマーとして用いることができるか、かつ / 又はコーティングを（例え

50

ば外側に露出した)表面層として用いることができる。いくつかの実施形態では、物品は、太陽電池モジュールの(例えば背面)フィルムであってよい。

【図面の簡単な説明】

【0003】

【図1】太陽電池の概略断面図である。

【図2】太陽電池のバックシートの別の実施形態の概略断面図である。

【図3】本明細書に述べられるコーティングを有する基材の概略断面図である。

【図4】プライマー及び本明細書に述べられるコーティングを有する基材の概略断面図である。

【図5】本明細書に述べられる乾燥されたコーティングの透過型電子顕微鏡像である。

【図6】基材との界面を示す、本明細書に述べられる乾燥されたコーティングの透過型電子顕微鏡像である。

【0004】

[詳細な説明]

以下の定義は、本明細書及び特許請求の範囲の全体を通じて適用される。

【0005】

「水性」なる用語は、コーティングの液体が、少なくとも50、60、70、又は80重量%の水を含有することを意味する。コーティングの液体は、例えば少なくとも85、90、95、又は更には少なくとも99重量%以上といったより多くの水を含んでもよい。水性液体媒体は、水と1種類以上の水溶性有機共溶媒との、水性液体媒体が単一の相を形成するような量の混合物を含みうる。水溶性有機共溶媒の例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、2-メトキシエタノール、3-メトキシプロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、テトラヒドロフラン、及びケトン又はエステル溶媒が挙げられる。有機共溶媒の量は、通常、コーティング組成物の全液体の50、40、30、20、又は15重量%を超えない。本明細書に述べられる水性コーティング組成物は、通常、少なくとも15重量%、通常、約80重量%以下の水性液体媒体を含む。いくつかの実施形態では、水性コーティングは、70重量%、60重量%、50重量%、又は40重量%以下の水性液体媒体を含む。

【0006】

「ナノ粒子」なる用語は、平均粒径が約100ナノメートル(nm)以下の粒子を指す。

【0007】

「乾燥した」コーティングとは、液体キャリア(すなわち水及び場合により共溶媒)を含むコーティング組成物で塗布されたコーティングであり、液体キャリアが実質的に、例えば蒸発によって完全に除去されたものである。乾燥したコーティングは、例えば蒸発の間に、フルオロポリマーの反応性官能基とアジリジン化合物との反応の結果として硬化(架橋)させることもできる。硬化の速度及び程度は一般的に、乾燥プロセスの間、又は後でコーティング組成物を加熱することにより向上させることができる。

【0008】

「液体」なる用語は、25の温度及び1atmの気圧における液体を意味する。

【0009】

「ポリウレタン」なる用語には、ポリウレタンセグメントを含む任意のポリマー材料が含まれる。「ポリウレタンセグメント」なる用語は、有機基によって連結された少なくとも2つのウレタン基及び/又は尿素基を指す。

【0010】

「アクリルポリマー」なる用語には、アクリル酸、メタクリル酸、これらの酸のエステル、又はアクリロニトリルのあらゆるポリマー又はコポリマーが含まれる。

【0011】

本明細書に述べられる水性コーティング組成物は、少なくとも1種類のフルオロポリマーを含む。

10

20

30

40

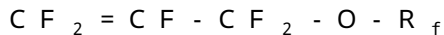
50

【 0 0 1 2 】

フルオロポリマーは、複数の炭素 - フッ素結合を有し、一般的には少なくとも 1 種類のフッ素化モノマーから調製される。重合させることが可能なフッ素化モノマーの例としては、テトラフルオロエチレン (T F E)、クロロトリフルオロエチレン (C T F E)、ヘキサフルオロプロピレン (H F P)、フッ化ビニル (V F) としても知られる 1 - フルオロエチレンなどのフッ素化オレフィン；フッ化ビニリデン (V D F、V F 2) としても知られる 1, 1 - ジフルオロエチレン；部分又は完全フッ素化アリルエーテル；及び、部分又は完全フッ素化ビニルエーテルが挙げられる。重合は、エチレン、プロピレン、及び非フッ素化ビニルエーテルなどの非フッ素化モノマーを更に含むことができる。

【 0 0 1 3 】

使用可能なフッ素化アリルエーテルの例としては、下記一般式：



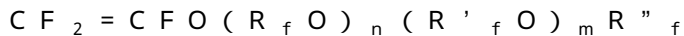
(式中、 R_f は、1 個以上の酸素原子を含んでよいペルフッ素化脂肪族基を表す) に相当するものが挙げられる。

【 0 0 1 4 】

フッ素化ビニルエーテルモノマーとしては、下記式：



(式中、 R_f は、1 個以上の酸素原子を含んでよいペルフッ素化脂肪族基を表す) に相当するものが挙げられる。いくつかの実施形態では、ペルフルオロビニルエーテルは、下記一般式：



(式中、 R_f 及び R'_f は、2 ~ 6 個の炭素原子の異なる直鎖又は分枝鎖状のペルフルオロアルキレン基であり、 m 及び n は、独立して 0 ~ 10 であり、 R''_f は、1 ~ 6 個の炭素原子のペルフルオロアルキル基である) に相当する。上記式に基づくペルフルオロビニルエーテルの例としては、ペルフルオロ - 2 - プロポキシプロピルビニルエーテル (P P V E - 2)、ペルフルオロ - 3 - メトキシ - n - プロピルビニルエーテル、ペルフルオロ - 2 - メトキシ - エチルビニルエーテル、ペルフルオロメチルビニルエーテル (P M V E)、ペルフルオロ - n - プロピルビニルエーテル (P P V E - 1)、及び $C F_3 - (C F_2)_2 - O - C F (C F_3) - C F_2 - O - C F (C F_3) - C F_2 - O - C F = C F_2$ が挙げられる。

【 0 0 1 5 】

フルオロポリマーのフッ素含有量は、通常はフルオロポリマーの少なくとも 60、65、66、67、68、69、又は 70 重量%であり、通常は 77 重量%以下である。

【 0 0 1 6 】

水性フルオロポリマーコーティング組成物は、水媒性 (waterborne) フルオロポリマー、例えば本明細書に援用するところの米国特許出願公開第 2011/0034604 号に述べられるような、例えば少なくとも 1 種類のフッ素化モノマーと開始剤の水性エマルション重合により得られるフルオロポリマーを含むことが好ましい。水媒性フルオロポリマーは通常、ヒドロキシル基及びカルボキシレート基を含む低い濃度の極性官能基を含む。例えば、開始剤系の一部として、アンモニウムペルフルオロブチルスルフィネートなどのスルフィネートを使用することで、かかる極性基を生成することができる。

【 0 0 1 7 】

いくつかの実施形態では、フルオロポリマーは、約 0.01、0.02、0.03、0.04 又は 0.05 モル% 以上 0.1 モル% 以下の、ヒドロキシル基及び / 又はカルボキシレート基を含む極性官能基を有する。非フッ素化ポリマーも、かかる極性官能基を有する。ヒドロキシル基及びカルボキシレート基は、ポリアジリジン化合物のアジリジン基と架橋することにより、フルオロポリマーを非フッ素化ポリマーと架橋するものと考えられる。

【 0 0 1 8 】

コーティング組成物は、本明細書に述べられる 1 種類のフルオロポリマー、又は異なる

10

20

30

40

50

フルオロポリマーのブレンドの水性フルオロポリマーラテックス分散液を含む。

【0019】

いくつかの実施形態では、フルオロポリマーは、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素化モノマーのホモポリマーである。他の実施形態では、フルオロポリマーは、2種類以上のフッ素化モノマーのコポリマーである。更なる他の実施形態では、フルオロポリマーは、1種類以上のフッ素化モノマーと少なくとも1種類の非フッ素化モノマーとのコポリマーである。例えば、フルオロポリマーは、TFEとエチレンとのコポリマー；又は、TFE、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）、及びエチレンのコポリマーであってよい。

【0020】

いくつかの実施形態では、コーティング組成物は、TFE及び／又はCTFEから誘導される繰り返し単位と、非フッ素化又はフッ素化ビニルエーテルから誘導されるモノマー単位とを含むか、かつ／又はこれらで構成される。いくつかの実施形態では、TFE及び／又はCTFEのモル量は、フルオロポリマーの少なくとも55、60、65、又は70モル％である。この種類のフルオロポリマーは、フッ化ビニル（VF）及び／又はフッ化ビニリデン（VDF、VF₂）から誘導されるモノマー単位を実質上有しない場合もある。

【0021】

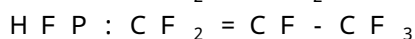
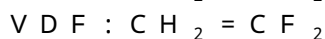
いくつかの実施形態では、コーティング組成物のフルオロポリマーは、少なくとも5、10、15、20、25、30、又は35モル％の、非フッ素化ビニルエーテルモノマーから誘導されるモノマー単位を含む。この種類の市販のフルオロポリマーの1つとして、Zhenbang社（中国、大連）より商品名「Lumiflon ZBF500-1」で販売される水性フルオロエチレンビニルエーテルコポリマーがある。

【0022】

いくつかの実施形態では、本発明において有用なフルオロポリマーは、フッ化ビニル（VF）及び／又はフッ化ビニリデン（VDF、VF₂）から誘導されるモノマー（例えば繰り返し）単位を含む。いくつかの実施形態では、フルオロポリマーは、VF及び／又はフッ化ビニリデンから誘導されるホモポリマーである。他の実施形態では、フルオロポリマーは、VF及び／又はVDFと少なくとも1種類の他のモノマーとのコポリマーである。

【0023】

コポリマーのフッ化ビニリデンのモル比（％）は、通常、少なくとも30又は35mol％、通常、60mol％以下である。いくつかの実施形態では、フッ化ビニリデンのモル量は、50mol％以下である。いくつかの実施形態では、フルオロポリマーは、以下のモノマー、すなわち、テトラフルオロエチレン（TFE）、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）、及びフッ化ビニリデン（VDF、VF₂）から形成されるコポリマーである。かかるモノマー構造を以下に示す。

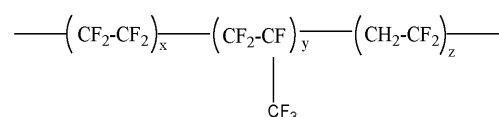


【0024】

フルオロポリマーは、これら3つの特定のモノマーから誘導されるモノマー（例えば繰り返し）単位を異なるモル量で含むか、又はこれらから構成されうる。かかるフルオロポリマーは下記一般式：

【0025】

【化1】



10

20

30

40

50

(式中、 x 、 y 、及び z は、モル比(%)として表される)を有しうる。

【0026】

いくつかの実施される熱可塑性フルオロポリマーでは、 x (すなわちTFE)は、0よりも大きく、通常は、フルオロポリマーの少なくとも20、25、又は30mol%である。いくつかの実施形態では、 x は60又は55以下である。他の実施形態では、 x は50mol%以下である。 y のモル量(すなわちHFP)は、通常、少なくとも5、6、7、8、9、又は10mol%であり、約15mol%未満である。更に、いくつかの実施形態では、 z (すなわちVDF)のモル量は、少なくとも30又は35であり、通常、60以下である。いくつかの実施形態では、 y は50以下である。

10

【0027】

いくつかの実施形態では、コーティング組成物は、テトラフルオロエチレン(「TFE」)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、及びフッ化ビニリデン(VDF、VF2)から誘導されるモノマー(例えば繰り返し)単位を有するフルオロポリマーを含む。かかる市販のフルオロポリマーの例としては、スリー・エム社(3M)より、Dyneon(商標)Fluoroplastic THV(商標)200; Dyneon(商標)Fluoroplastic THV(商標)300; Dyneon(商標)Fluoroplastic THV(商標)400; Dyneon(商標)Fluoroplastic THV(商標)500; 及びDyneon(商標)Fluoroplastic THV(商標)800の商品名で販売される、米国特許第7,323,514号に記載されるものがある。

20

【0028】

他の実施形態では、フルオロポリマーは、その量がフルオロポリマーの55、60、65、又は70mol%より大きくなるように、フッ化ビニル(VF)及び/又はフッ化ビニリデン(「VDF」、「VF2」)モノマーから形成される。この種の代表的なフルオロポリマーは、アルケマ社(Arkema Inc.)(ペンシルベニア州フィラデルフィア)より商品名で市販されている。

【0029】

いくつかの実施形態では、フルオロポリマーは、硬化部位モノマーの添加に由来する反応性官能基(すなわちカルボキシレート官能基又はヒドロキシル官能基以外)を有しない。他の実施形態では、フルオロポリマーは、硬化部位モノマーの添加に由来する反応性官能基を有する。

30

【0030】

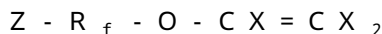
フルオロポリマーの水性エマルション重合には、例えば、過酸化物硬化反応に関与することが可能な基などの官能基を有するコモノマーを伴いうる。かかる官能基としては、Br又はIなどのハロゲンが挙げられる。

【0031】

ここに列挙することができるかかるコモノマーの具体的な例としては、以下のものが挙げられる。

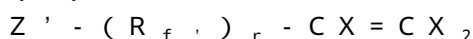
(a) 下記式:

40



(式中、各 X は、同じか又は異なってよく、H又はFを表し、 Z は、Br又はIであり、 R_f は、任意に塩素及び/又はエーテル酸素原子を含む、 $C_1 \sim C_{12}$ の(ペル)フルオロアルキレンである)を有するブromo-又はヨード(ペル)フルオロアルキル(ペル)フルオロビニルエーテル、例えば、 $BrCF_2 - O - CF = CF_2$ 、 $BrCF_2CF_2 - O - CF = CF_2$ 、 $BrCF_2CF_2CF_2 - O - CF = CF_2$ 、 $CF_3CFBrCF_2 - O - CF = CF_2$ など、

(b) 下記式:



(式中、各 X は、独立して、H又はFを表し、 Z' は、Br又はIであり、 $R_{f'}$ は、

50

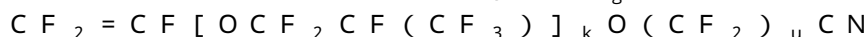
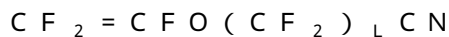
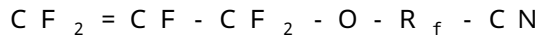
任意に塩素原子を含む、 $C_{11} \sim C_{12}$ のペルフルオロアルキレンであり、 r は、0又は1である)を有するものなどのブromo - 又はヨード含有フルオロオレフィン、例えば、ブromoトリフルオロエチレン、4 - ブromo - ペルフルオロブテン - 1、など、又は、1 - ブromo - 2, 2 - ジフルオロエチレン及び4 - ブromo - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロブテン - 1などのブromoフルオロオレフィン。

【0032】

フルオロポリマーの水性エマルジョン重合には、官能基を有するモノマーを伴いうる。ニトリル基は、トリアジンへの三量体化を触媒することにより「硬化」させることができる。

【0033】

使用されうるニトリル含有モノマーの例としては、下記式：



(式中、 L は、2～12の整数を表し、 g は、0～4の整数を表し、 k は、1又は2を表し、 v は、0～6の整数を表し、 u は、1～6の整数を表し、 R_f は、ペルフルオロアルキレン又は2価のペルフルオロエーテル基である)の1つに相当するものが挙げられる。ニトリル含有液体フッ素化モノマーの具体的な例としては、ペルフルオロ(8 - シアノ - 5 - メチル - 3, 6 - ジオキサ - 1 - オクテン)、 $CF_2 = CFO(CF_2)_5CN$ 、及び $CF_2 = CFO(CF_2)_3OCF(CF_3)CN$ が挙げられる。

【0034】

いくつかの実施形態では、フルオロポリマーは、米国特許第7,323,514号に述べられるように、例えばマルチ(メタ)アクリレート化合物により架橋することが可能な基などの(例えばハロゲン)官能基を有するモノマーを含むことができる。マルチ(メタ)アクリレート架橋剤は一般的には、少なくとも2個の(メタ)アクリレート基を含む。代表的な化合物としては、下記に述べるようなマイケル付加によるポリアジリジン化合物の調製に使用することができるものと同じマルチ(メタ)アクリレート化合物が挙げられる。

【0035】

水性エマルジョン重合を用いて、完全フッ素化された主鎖を有するペルフルオロポリマー及び部分フッ素化されたフルオロポリマーを含む、各種のフルオロポリマーを生成することができる。水性エマルジョン重合は、メルトプロセス可能なフルオロポリマー、並びに、例えばポリテトラフルオロエチレン及びいわゆる改質ポリテトラフルオロエチレンなどの容易にメルトプロセス可能ではないフルオロポリマーを生じうる。重合プロセスは、硬化させることでフルオロエラストマー及びフルオロ熱可塑性樹脂を生成することができるフルオロポリマーを更に生じうる。フルオロ熱可塑性樹脂は一般的に、通常、60～320、又は100～320の範囲の明確かつはっきりとした融点を有するフルオロポリマーである。したがって、これらのフルオロ熱可塑性樹脂は、実質的な結晶層を有する。フルオロエラストマーの製造に使用されるフルオロポリマーは、一般的には、非晶質であるか、かつ/又は、これらのフルオロポリマーで融点がいっさい、又はほとんど識別されないような無視できる量の結晶化度を有するものである。市販のフルオロポリマーエラストマーのガラス転移温度(T_g)は、一般的には、室温～約-40の範囲である。

【0036】

いくつかの実施形態では、熱可塑性フルオロポリマーは、約200～約280、290、300、又は325の範囲の融点を有する。この実施形態では、融点は、少なくとも210、215、220、又は225でありうる。他の実施形態では、融点は、約110～約180の範囲である。この実施形態では、融点は、少なくとも125、130、135、又は140でありうる。フルオロポリマーの融点は、乾燥したコーティングを、(例えばEVA)封止材及び/又は(例えばPET)ポリマー

10

20

30

40

50

基材フィルム（例えば太陽電池の）などの別の熱可塑性材料に熱ラミネートすることができる温度に関連している。いくつかの実施形態では、130、又は125、又は120未満の融点を有するフルオロポリマーを、130、140、150、160よりも高い融点を有するフルオロポリマーとブレンドする。他の実施形態では、130、又は125、又は120未満の融点を有するフルオロポリマーを、200、250、275、又は300よりも高い融点を有するフルオロポリマーとブレンドする。かかるブレンドは、比較的低い熱ラミネーション温度と、良好な機械的特性及び耐久性との組み合わせを与えることができる。

【0037】

本明細書に述べられる水性コーティング組成物は、少なくとも1種類の非フッ素化ポリマーを含む。好ましい非フッ素化ポリマー分散液としては、ポリウレタンポリマー分散液、アクリルポリマー分散液、ポリオレフィン分散液、エチレン-酢酸ビニルコポリマー分散液を含むポリエチレン及びポリプロピレン分散液並びにそれらのコポリマー分散液、エポキシ分散液、フェノール性分散液、ポリイミド及びポリアミド分散液、塩化ビニル分散液、並びにこれらの混合物が挙げられる。かかるポリマーは一般的に、熱可塑性である。

【0038】

いくつかの実施形態では、ポリウレタン分散液は、ポリエステル主鎖、ポリカーボネート主鎖、ポリエステルカーボネート又はこれらの組み合わせを含む。他の実施形態では、アクリル分散液は、アクリル主鎖、ヒドロキシル含有アクリル主鎖、又はこれらの組み合わせを含む。更なる他の実施形態では、ポリマー分散液は、ウレタン-アクリルハイブリッド、又はポリカーボネートウレタン/アクリルハイブリッドである。いくつかの実施形態では、ポリマーは、ポリカーボネート又はカーボネート主鎖を有するものとして述べられる。かかる実施形態では、ポリマーは、ビスフェノールAのカーボネート部分のような脂肪族又は芳香族のカーボネート部分を含む。ポリウレタンとアクリルポリマーとの混合物などの非フッ素化ポリマーの混合物を使用することもできる。

【0039】

水溶性又は水性ポリマー分散液を調製するための様々なプロセスが開発されている。水性ポリウレタンポリマーの調製では、一般的には、適当なジオール又はポリオールを、モル過剰量のジイソシアネート又はポリイソシアネートと内部乳化剤の存在下で反応させることによって中程度の分子量のポリマー（例えば、プレポリマー）が形成される。内部乳化剤は一般的に、イオン性基（カルボキシレート、スルホネート、又は第四級アンモニウム塩）、又はポリ（エチレンオキシド）などの非イオン性基を有するジオールである。水性ポリウレタン分散液は一般的に、ポリウレタン主鎖中に存在する親水性基又は部分の種類に応じて非イオン性、カチオン性及びアニオン性の3つの種類のうちの1つである。アニオン性ポリウレタンの場合、後のトリエチルアミンによる中和反応における水分散液に対するその有効性のため、ジメチロールプロピオン酸（DMPA）が通常、ポリウレタン主鎖中に組み込まれる。ポリマー中のDMPAのカルボキシレートイオンは親水性であり、アニオン中心並びに内部乳化剤として機能する。カルボン酸イオンは、水性ポリウレタン分散液を安定させるのみでなく、硬化部位を与える。水性アクリルポリマーもやはり、一般的には、内部乳化剤（例えばアクリル酸単位）によって調製されるため、分散液を安定させ、硬化部位を与えるカルボキシレートイオンをやはり一般的に含んでいる。

【0040】

非フッ素化ポリマー（例えばポリウレタン又はアクリル樹脂）の分子量は、一般的に、少なくとも100、000、150,000又は200,000 g/molである。一般的な実施形態では、分子量は500,000 g/mol以下である。

【0041】

市販の水性脂肪族ポリウレタンエマルションの例としては、マサチューセッツ州ウィルミントン所在のディー・エス・エム・ネオレジン社（DSM NeoResins, Inc.）より、「NEOREZ R-960」、「NEOREZ R-966」、「NEOREZ R-967」、「NEOREZ R-9036」、及び「NEOREZ R-9699」の商品名

10

20

30

40

50

で販売されるもの；ディー・エス・エム・ネオレジン社（DSM ReoResins, Inc.）より、「R - 9333」の商品名で販売される水性非イオン性ポリエステルウレタン分散液、ウィスコンシン州マートン所在のエッセンシャル・インダストリーズ社（Essential Industries, Inc.）より「ESSENTIAL CC4520」、「ESSENTIAL CC4560」、「ESSENTIAL R4100」、及び「ESSENTIAL R4188」の商品名で販売される水性アニオン性ポリウレタン分散液；オハイオ州クリーブランド所在のループリゾール社（Lubrizol, Inc.）より「SANCURE 843」、「SANCURE 898」、及び「SANCURE 12929」の商品名で販売されるポリエステルポリウレタン分散液；ディー・エス・エム・レジン社（DSM Resins）より「R - 2180」の商品名で、ループリゾール社（Lubrizol, Inc.）より「TURBOSET 2025」の商品名で販売される水性脂肪族自己架橋型ポリウレタン分散液；マサチューセッツ州ピーボディー所在のスタール・ユーエスエー社（Stahl USA）より「RU - 077」及び「RU - 075」の商品名で販売されるポリウレタン分散液が挙げられる。

【0042】

市販の水性脂肪族アクリルエマルションの例としては、ダウ・コーティング・マテリアルズ社（DowCoating Materials）より「ROSHIELD（商標）3188」、「ROSHIELD（商標）3275」、「ROSHIELD（商標）1024」、「ROSHIELD（商標）636」、「RHOPLEX（商標）WL - 96」、及び「RHOPLEX（商標）CL - 104」などの商品名ROSHIELD（商標）及びRHOPLEX（商標）で販売されるアクリルラテックス；アルケマ・コーティング・レジンス社（Arkema Coating Resins）より、「UCAR（商標）LATEX 455」、「UCAR（商標）LATEX 443」、「UCAR（商標）LATEX 451」、及び「UCAR（商標）LATEX DM109」などの商品名「UCAR（商標）」で販売されるアクリルラテックス；ループリゾール・アドバンスド・マテリアルズ社（Lubrizol Advanced Materials, Inc.）より「HYCAR（登録商標）26349」、「HYCAR（登録商標）26459」などの商品名HYCAR（登録商標）で販売されるアクリルラテックス；並びに、ディー・エス・エム・ネオレジン社（DSM NeoResins, Inc.）より「NEOCRYL A - 612」、「NEOCRYL A - 640」、「NEOCRYL XK - 220」、「NEOCRYL A - 1044」、「NEOCRYL XK - 90」、「NEOCRYL XK - 96」及び「NEOCRYL XK - 95」などの商品名「NEOCRYL」で販売されるアクリルラテックスが挙げられる。

【0043】

いくつかの実施形態では、コーティングの非フッ素化ポリマーは、熱可塑性脂肪族ポリウレタンである。熱可塑性ポリウレタン組成物は一般的に、ジイソシアネートと短鎖ジオール（鎖延長剤とも呼ばれる）との反応生成物、及びジイソシアネートと長鎖二官能性ジオール（ポリオールとして知られる）との反応生成物である。ポリウレタンは、ウレタン基、すなわち、ジイソシアネート及びジオール由来のセグメント同士を連結する - NH - (C = O) - O - を有することを特徴とする。かかるウレタン基は、カルボニル基 - C = Oを含んでいる。

【0044】

長鎖ポリオールの非限定的な例としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、及びかかるポリオールの混合物がある。一般的には、ポリエステル系熱可塑性ウレタンは、良好な耐摩耗性及び耐化学物質性をもたらすことが知られている。最終的な樹脂は、ブロック構造の直鎖状ポリマー鎖からなる。かかる鎖は、「ハードセグメント」と呼ばれる、より短い、極性の高いセグメントと交互に位置する、「ソフトセグメント」と呼ばれる極性の低いセグメントを有する。いずれのタイプのセグメントも共有結合により互いに連結され、ランダムコポリマー又はブロックコポリマーを形成する。

【0045】

「脂肪族ポリウレタン」なる用語は、少なくとも1種類の脂肪族ポリイソシアネートと

10

20

30

40

50

、脂肪族ジオールのような少なくとも1種類の脂肪族イソシアネート反応性成分から誘導されるポリウレタンを意味する。当該技術分野で知られる脂肪族ポリイソシアネートには、1,4シクロヘキサンプス(メチレンイソシアネート);メチルシクロヘキシレンジイソシアネート;1,4-シクロヘキサニルジイソシアネート;ピス(1,4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン;1,6-ジイソシアネート-2,2,4,4-テトラメチルヘキサン;1,6-ジイソシアナト-2,4,4-トリメチルヘキサン;イソホロンジイソシアネートなどがある。脂肪族ポリウレタンに使用されるポリオールは、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオールなどの短鎖ジオール、及びポリエステル又はポリエーテルポリオールであってよい。

【0046】

水性希釈剤中に分散されたフルオロポリマー及び非フッ素化ポリマーは、フィルム形成ポリマーである。これらを製造するのに好適なポリマーラテックス及び方法は、当該技術分野において広く既知であり、数多くのラテックスが市販されている。通常、必ずしもそうである必要はないが、フルオロポリマーラテックス中の粒子はほぼ球状である。ポリマーコアは1種類以上の水不溶性のポリマーを含んでもよいが、これは必要条件ではない。有用なポリマー粒径には、ラテックス及び他の分散液又はエマルジョンに一般的な粒径が含まれる。一般的なポリマー粒径は、約0.01 μm (10nm)~100 μm の範囲である。いくつかの実施形態では、平均粒径は、少なくとも20、30、40、50、又は60nmである。いくつかの実施形態では、フルオロポリマー及び/又は非フッ素化ポリマーの平均粒径は、400又は350nm以下である。いくつかの実施形態では、フルオロポリマー及び/又は非フッ素化ポリマーの平均粒径は、300、250、200、100、又は75nm以下である。約1nm~100nmの範囲の粒子がしばしば「ナノ粒子」と呼ばれるのに対して、約200nm(0.2 μm)~約2 μm 以下のものはしばしば「マイクロ粒子」と呼ばれる。しかしながら、多くのポリマーラテックスは、これらの範囲の間、例えば約50nm~約500nmの間の粒径のものである。

【0047】

フルオロポリマー及び非フッ素化ポリマーは一般的に、個別の粒子として存在する。フルオロポリマー及びポリマーバインダーは水性液体媒体中に可溶でもなければ水性液体媒体により膨潤もしないため、フルオロポリマー及び非フッ素化ポリマーはいずれも、透過型電子顕微鏡法によって測定することができるよう粒子の形態で一般的に存在している。このため、フルオロポリマー及び非フッ素化ポリマーは通常、連続的な相互に入り組んだ網目構造を形成しない。フルオロポリマー及び非フッ素化ポリマーとは、ポリアジリジンのアジリジン基とフルオロポリマーラテックス及び非フッ素化ポリマーラテックスのカルボキシル基との反応によって化学的網目構造を形成することができる。しかしながら、アジリジン化合物によりもたらされる接着性の向上のために、特にPETなどのポリマー基材に対する高い接着性を、ポリマーバインダーが存在しなくても得ることができる。

【0048】

図5及び6を参照すると、フルオロポリマー粒子が暗い色であるのに対して、非フッ素化ポリマー粒子は粒径がより小さく、フルオロポリマー粒子に隣接して明るい色で見える。いくつかの好ましい実施形態では、フルオロポリマー粒子は、混合物とは分離した相を形成し、図5に示されるような薄い外側表面層を形成する(例えばTHV上層)。このような相分離は通常、特に乾燥温度がフルオロポリマーの融点を上回るとき、コーティング組成物の乾燥時に生じる。この外側表面層は、下層のフルオロポリマー粒子と非フッ素化ポリマー粒子との混合物よりも高い濃度のフルオロポリマーを有している。外側表面層中のフルオロポリマーの濃度は一般的には、外側表面層の全有機成分の少なくとも50、60、70、80、90、95重量%である。コーティングが(例えばポリマー)基材上に配置されるとき、基材に隣接する乾燥コーティングの界面は一般的に、図5に示されるようにより高い濃度のフルオロポリマーを含まない。外側フルオロポリマー層は、(例えば押出し成形グレードの)フルオロポリマーフィルムによって一般的に与えられるような耐化学物質(例えば溶媒)性、耐汚れ性、及び耐候性を与える。しかしながら、かかる利点

が、フルオロポリマー層の低減された厚さのためにより低いコストで与えられる。基材に隣接する乾燥コーティングの界面は、アジリジン化合物及び非フッ素化ポリマーの添加により、より良好な接着性を示しうる。更に、非フッ素化ポリマーの添加によって機械的特性を改善／向上させることができる。非フッ素化ポリマーは、非フッ素化ポリマーを添加しないフルオロポリマーコーティングと比較してコーティングのコストを低減する低コスト充填剤としても機能しうる。

【 0 0 4 9 】

乾燥されたコーティング組成物の固形分の有機部分（すなわち無機酸化物粒子を除外した）は一般的に、少なくとも5、20、25、30、35、40、45、又は50重量%のフルオロポリマー（粒子）及び少なくとも約50、55、60、65、70、75、又は80重量%の非フッ素化ポリマー（粒子）を含む。フルオロポリマーによってもたらされる効果を保持しつつ非フッ素化ポリマーの量を最大化することが一般的には好ましいが、低い濃度の非フッ素化ポリマーであってもコストを低減することができる。したがって、いくつかの実施形態では、乾燥されたコーティング組成物の固形分の有機部分（すなわち無機酸化物粒子を除外した）は、少なくとも50、55、60、65、70、75、80、85、90、又は95重量%のフルオロポリマー（粒子）及び少なくとも約5、10、15、20、25、30、35、40、又は50重量%の非フッ素化ポリマー（粒子）を含みうる。

【 0 0 5 0 】

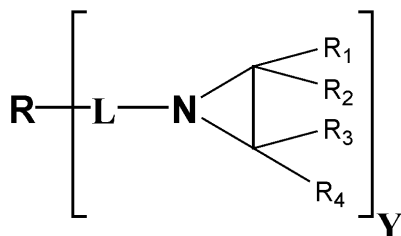
いくつかの実施形態では、フルオロポリマーコーティング組成物は、コーティング組成物の少なくとも0.1、0.2、0.3、0.4、又は0.5重量%～1、2又は3重量%以下の全体量で一般的に存在する、1種類以上のアジリジン化合物を含む。乾燥されたフルオロポリマーコーティングは、かかるアジリジン化合物の反応生成物を含む。かかる反応生成物は、-NH単位の存在により特徴付けられる、アミド結合としても知られる開環されたアジリジン結合を一般的に含む。かかる低濃度では、フルオロポリマーとアジリジン化合物の官能基間で生じる架橋は、目立った機械的特性の向上に通常は結びつかない。しかしながら、かかる低濃度は、特にPETなどのポリマー基材に対する接着性の大幅な向上を与えることができる。他の実施形態では、より高濃度のアジリジン化合物が用いられる。例えば、アジリジン化合物又はその反応生成物の濃度は、コーティング組成物の固形分の5、10、15、20、25又は30重量%以下の範囲とすることができる。これよりも高い濃度は、無機ナノ粒子のより高い濃度が用いられ、この無機ナノ粒子と反応することができるアジリジン化合物が用いられる実施形態において、通常は用いられる。例えば、アジリジンアルコキシシラン化合物のアルコキシシラン基が、無機ナノ粒子上に存在するヒドロキシル基と反応することができる一方で、アジリジン基は基材との接着力を向上させることができる。いくつかの実施形態では、少なくとも2個のアジリジン基を有する少なくとも1種類のアジリジン化合物と、少なくとも1種類のアジリジンアルコキシシラン化合物との組み合わせが、1：4～4：1、又は1：3～3：1、又は1：2～2：1又は約1：1の重量比で用いられる。

【 0 0 5 1 】

いくつかの実施形態では、アジリジン化合物は、少なくとも2個のアジリジン基を有する。アジリジン化合物は、3個、4個、5個、6個、又は6個よりも多いアジリジン基を有してもよい。アジリジン化合物は、以下の構造：

【 0 0 5 2 】

【化 2】



(式中、Rは、価数Yを有するコア部分であり、
Lは、結合、二価の原子、又は二価の連結基であり、
R₁、R₂、R₃、及びR₄は、独立して、水素又はC₁～C₄アルキル(例えばメチル)であり、
Yは、一般的に、2、3又はそれよりも大きい)によって表すことができる。

10

【0053】

いくつかの実施形態では、Rは、-SO₂-である。いくつかの実施形態では、R-Lは、マルチ(メタ)アクリレート化合物の残基である。いくつかの実施形態では、Lは、1個以上の(例えば隣接した又はペンダント)酸素原子で任意に置換され、これによりエーテル又はエステル結合を形成するC₁～C₄アルキレンである。典型的な実施形態では、R₁はメチルであり、R₂、R₃、及びR₄は水素である。

20

【0054】

代表的なアジリジン化合物としては、トリメチロールプロパントリ-(N-アジリジニル)-プロピオネート、2,2-ビスヒドロキシメチルブタノールトリス[3-(1-アジリジン)プロピオネート]; 1-(アジリジン-2-イル)-2-オキサブト-3-エン; 及び(アジリジン-2-イル)-ブト-1-エン; 及び5-(アジリジン-2-イル)-ペント-1-エンが挙げられる。

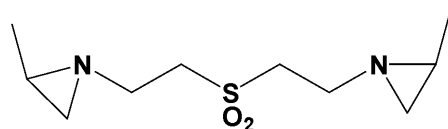
【0055】

いくつかの実施形態では、ポリアジリジン化合物は、米国特許第3,235,544号に述べられるように、ジビニルスルホンアルキレン(例えばエチレン)イミンと反応させることによって調製することができる。代表的な化合物の1つに、下記に示されるようなジ(2-プロピレンイミノエチル)スルホンがある。

30

【0056】

【化 3】



【0057】

ポリアジリジン化合物は、マルチ(メタ)アクリレート化合物と、2-メチルアジリジン(2-メチルエチレンイミンとしても知られる)などの(例えばC₁～C₄アルキル)アジリジンとのマイケル付加によって調製することができる。適当なマルチ(メタ)アクリレート化合物は少なくとも2個の、実施形態によっては、少なくとも3個、4個、5個、又は6個の(メタ)アクリレート官能基を有する。代表的なマルチ(メタ)アクリレート化合物は一般的には、少なくとも2個の(メタ)アクリレート基を有するものであり、例えばヘキサジオールアクリレート(HDDA)、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート(「SR444」)、トリメチロールプロパンエトキシレートトリ(メタ)アクリレート、グリセリルトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールプロボキシレートトリ(メタ)アクリレート、及びジ(トリメ

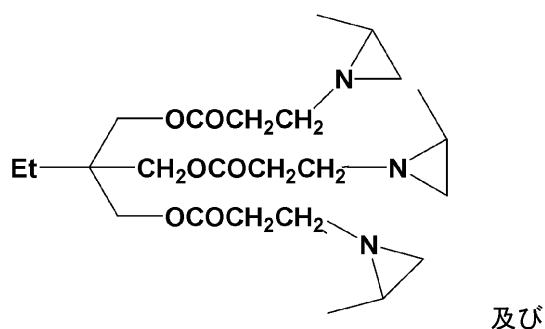
40

50

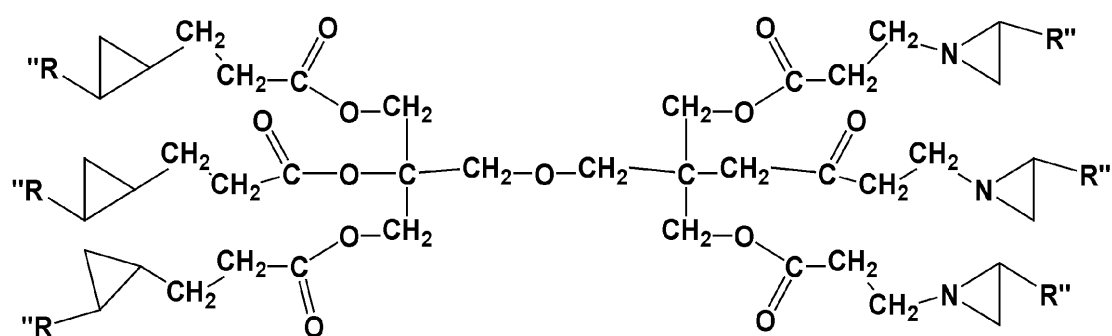
チロールプロパン)テトラ(メタ)アクリレートが挙げられる。かかる反応において、各(メタ)アクリレート基は、アジリジン基と残りのマルチ(メタ)アクリレート出発化合物との付加の部位を与える。したがって、R-Lは、マルチ(メタ)アクリレート化合物の残基(すなわち認識される部分)である。マイケル付加により調製することができるいくつかの代表的ポリアジリジン化合物には以下のものがある。

【0058】

【化4】



10



20

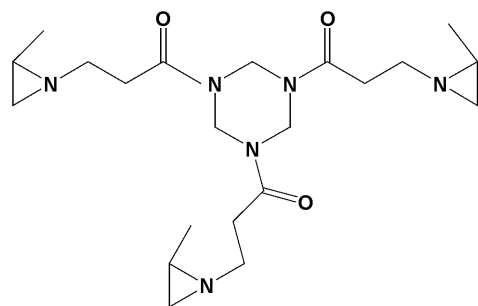
【0059】

いくつかの実施形態では、ポリアジリジン化合物は、エステル基を含む連結基などの加水分解性(例えば連結)基を有していない。下記実施形態においてその合成法を述べる代表的な化合物の1つに以下のものがある。

30

【0060】

【化5】



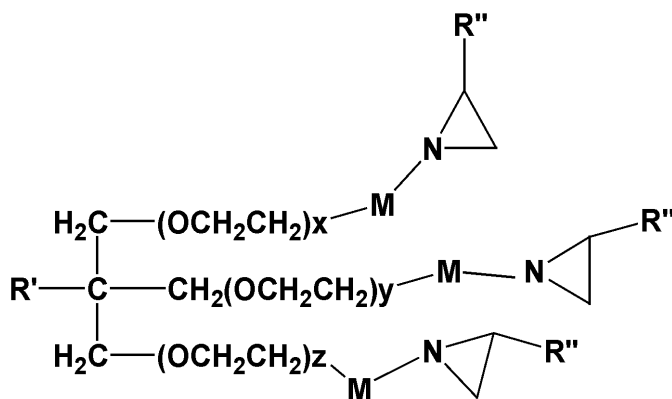
40

【0061】

いくつかの実施形態では、ポリアジリジン化合物は、エチレンオキシド繰り返し単位などのアルキレンオキシド繰り返し単位を有することができる。アルキレンオキシド(例えば、エチレンオキシド)繰り返し単位の数、一般的には、少なくとも2個又は3個であり、一般的には、約20個以下である。いくつかの実施形態では、アルキレンオキシド(例えば、エチレンオキシド)繰り返し単位の数、平均して約6個、7個、8個、又は9個である。この種類の代表的なものの1つに以下のものがある。

【0062】

【化 6】



10

式中、 R' は、水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、
 R'' は、水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキル（例えばメチル）であり、
 x 、 y 、及び z は、独立して、少なくとも 1 であり、
 M は、結合、二価の原子、又は二価の連結基である。

【0063】

いくつかの実施形態では、 $x + y + z$ の合計は、少なくとも 3、4、5、又は 6 である。
 更に、 $x + y + z$ の合計は一般的には 20 以下である。いくつかの実施形態では、 M は
 、共有結合又は $C_1 \sim C_4$ アルキレンである。

20

【0064】

アルキレンオキシド繰り返し単位を含む他のポリアジリジン化合物について、参照により本明細書に援用するところの米国特許第 8,017,666 号に述べられている。

【0065】

上記に述べたポリアジリジン化合物は、化合物がコーティング組成物に添加される時点で少なくとも 2 個のアジリジン基を有する。他の実施形態では、ポリアジリジン化合物は、化合物がコーティング組成物に添加される時点で少なくとも 2 個のアジリジン基を有していないが、ポリアジリジンを *in situ* で生成する。例えば、1 個のアジリジン基と 1 個の（メタ）アクリレート基を有する化合物は、（メタ）アクリレート基の反応によ
 って二量体を形成するか又はオリゴマー化することにより、ポリアジリジン（すなわちジ
 アジリジン）化合物を生成することができる。

30

【0066】

他の実施形態では、アジリジン化合物は、アジリジニルシロキサンとも呼ばれるアジリジンアルコキシシラン化合物である。かかる化合物は、例えば本明細書に参照により援用するところの米国特許第 3,243,429 号より知られる。アジリジンアルコキシシラン化合物は、下記一般式：

【0067】

【化 7】



40

（式中、 R'' は、水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキル（例えばメチル）であり、
 X は、結合、二価の原子、又は二価の連結基であり、
 n は、0、1、又は 2 であり、
 m は、1、2、又は 3 であり、
 その合計すなわち $n + m = 3$ である）を有しうる。

【0068】

50

代表的な化合物の1つに、3 - (2 - メチルアジリジニル) エチルカルボキシプロピルトリエトキシシランがある。

【 0 0 6 9 】

いくつかの実施形態では、コーティング組成物は無機ナノ粒子を有しない。他の実施形態では、コーティング組成物は無機ナノ粒子を含む。

【 0 0 7 0 】

無機酸化物粒子は、ナノ粒子であり、一般的に、少なくとも1、2、3、4、又は5 nm、一般的に80、90、100又は200 nm以下の平均一次粒径又は平均凝集粒径を有する。硬化後のコーティングのナノ粒子の平均粒径は、透過型電子顕微鏡を使用して測定することができる。コーティング溶液のナノ粒子の平均粒径は、動的光散乱法を用いて測定することができる。「凝集」とは、電荷又は極性によって一体に保持されうる、より小さい構成要素に物理的に分解することができる一次粒子間の弱い会合を指す。「一次粒径」とは、1個の(非凝塊、非凝集)粒子の平均直径を指す。シリカ凝集体を含むヒュームドシリカと異なり、好ましい実施形態では、本願で用いられるナノ粒子は、相当濃度の個別の非凝集ナノ粒子を含む。本明細書において粒子に関して使用するところの「凝塊」とは、結果的な外表面積が個々の構成要素の計算される表面積の合計よりも大幅に小さくなりうる、強く結合した又は縮合した粒子のことを指す。例えば、共有結合、又は焼結若しくは複雑な物理的交絡に起因するものなど、凝塊を一体に保持する力は強い力である。凝集したナノ粒子は、表面処理の適用などによって個別の一次粒子などのより小さい構成要素に分解することができるが、凝塊への表面処理剤の適用は単純に、表面処理された凝塊を生ずる。いくつかの実施形態では、大半のナノ粒子(すなわち、少なくとも50%)は、別個の非凝集ナノ粒子として存在する。例えば、少なくとも70%、80%、又は90%のナノ粒子が、別個の非凝集ナノ粒子として存在する。

【 0 0 7 1 】

好ましくは、ナノ粒子はシリカを含む。ナノ粒子は本質的にシリカのみを含む(ただし、 ZrO_2 (コロイド状ジルコニア)、 Al_2O_3 (コロイド状アルミナ)、 CeO_2 (コロイド状セリア)、 SnO_2 (コロイド状スズ(第二スズ)酸化物)、 TiO_2 (コロイド状二酸化チタン)などの他の酸化物を使用することもできる)か、又はコアシェル型ナノ粒子などの複合ナノ粒子であってもよい。コアシェル型ナノ粒子は、1種類の酸化物(例えば、酸化鉄)又は金属(例えば、金又は銀)のコアと、コア上に堆積されたシリカのシェルとを含みうる。本明細書において、「シリカナノ粒子」とは、シリカのみを含むナノ粒子、及びシリカを含む表面を有するコアシェル型ナノ粒子を指す。

【 0 0 7 2 】

水性コーティング組成物のコーティング性は、少なくとも一部において増粘剤として機能するシリカ又は粘土のような無機ナノ粒子を低い濃度で添加することによって向上させることができる。この実施形態では、コーティング組成物は、1、2、3、4、又は5重量%の無機酸化物ナノ粒子を含みうる。耐摩耗性及び鉛筆硬度といった機械的特性を向上させるには、(例えばシリカなどの)無機ナノ粒子の濃度は一般的に、乾燥されたコーティング組成物の少なくとも5、6、7、8、9、又は10重量%固形分である。いくつかの実施形態では、乾燥されたコーティング組成物は、少なくとも11、12、13、14、又は15重量%の(例えばシリカなどの)無機ナノ粒子を含む。いくつかの実施形態では、乾燥されたコーティング組成物は、60、55、50、45、又は40重量%以下の(例えばシリカなどの)無機ナノ粒子を含む。

【 0 0 7 3 】

ナノ粒子は、一般的には、比較的均一の粒径である。ナノ粒子の粒径のばらつきは通常、平均粒径の25%未満である。いくつかの実施形態では、(例えばシリカなどの)ナノ粒子は、比較的小さい平均粒径を有する。例えば、平均一次粒径又は凝集粒径は、75 nm、50 nm、又は25 nm未満、また、実施形態によっては20 nm、15又は10 nm未満であってもよい。かかるより小さいナノ粒子が用いられるとき、かかるナノ粒子は、3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシランなどの親水性表面処理剤で表面改質され

ることが一般的に好ましい。

【 0 0 7 4 】

また、ナノ粒子は、アルキレンオキシド基などの他の親水性基、酸及び塩、並びにヒドロキシル基を一般的に含む他の親水性オルガノシラン表面処理剤（例えば4個以上の炭素原子を有する長鎖アルキル基を有さないもの）で表面改質することでもできる。適当な親水性表面処理剤としては、ポリ（エチレンオキシド）/ポリ（プロピレンオキシド）トリアルコキシシラン、米国特許第4338377号及び同第4152165号に述べられるような化学構造を有する、オルガノシラノール-スルホン酸/塩とも呼ばれるスルホナト-オルガノシラノールが挙げられる。代表的な表面処理剤としては、 $\text{NaOSi}(\text{OH})_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $(\text{OH})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 、3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、 $(\text{HO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 及びそのカルボキシレートシランが挙げられる。コーティング組成物には光架橋は行われないため、（例えばシリカなどの）ナノ粒子は、ビニル又は（メタ）アクリレート部分を有する表面処理剤を通常は有しない。

【 0 0 7 5 】

かかる比較的小さいナノ粒子の表面改質が行われない場合、コーティングの溶液の保存期間は短くなりうる。しかしながら、（例えばシリカなどの）無機酸化物ナノ粒子が20nmよりも大きい平均粒径を有するとき、ナノ粒子は、有用な溶液安定性を与えるための表面改質を必要としない。このため、こうしたナノ粒子は表面処理を有しないことから「非改質ナノ粒子」である。しかしながら、特にナノ粒子が水性分散液の形態で提供されるとき、非改質シリカナノ粒子は通常、ナノ粒子の表面にヒドロキシル又はシラノール官能基を有する点は認識される。更に、より大きなナノ粒子を、必要に応じて、上記に述べたような親水性表面処理剤で表面改質することでもできる。

【 0 0 7 6 】

水性媒体中の無機シリカゾルは、当該技術分野において周知であり、市販されている。水又は水-アルコール溶液中のシリカゾルは、LUDOX（デラウェア州ウィルミントン所在のイー・アイ・デュポン・ド・ヌムール社（E.I. duPont de Nemours and Co., Inc.）により製造されるもの）、NYACOL（マサチューセッツ州アシュランド所在のニアコール社（Nyacol Co.）より販売されるもの）、又はNALCO（イリノイ州オークブルック所在のナルコ・ケミカル社（Nalco Chemical Co.）により製造されるもの）の商品名で市販されている。一部の有用なシリカゾルとしては、平均粒径が4ナノメートル（nm）～77nmであるシリカゾルとして販売されるNALCO 1115、2326、1050、2327及び2329がある。別の有用なシリカゾルとして、平均粒径が20ナノメートルのシリカゾルとして販売されるNALCO 1034aがある。別の有用なシリカゾルとして、平均粒径が5ナノメートルのシリカゾルとして販売されるNALCO 2326がある。適当なコロイド状シリカの更なる例が、米国特許第5,126,394号に述べられている。ケイ酸質ナノ粒子（シリカナノ粒子を含む）もサザン・クレイ・プロダクト社（Southern Clay Product Inc.）（テキサス州ゴンザレス）より販売されている。

【 0 0 7 7 】

いくつかの実施形態では、コーティング組成物に使用されるシリカナノ粒子は、針状である。「針状」なる用語は、粒子の概ね細長い形状を指し、他のひも状、棒状、鎖状の形状、及びフィラメント状の形状を含みうる。針状コロイダルシリカ粒子は、米国特許第5,221,497号明細書に開示されるように、5～25nmの均一な厚さ、40～500nmの（動的光散乱法により測定される）長さ D_1 、及び、5～30の伸長度 D_1/D_2 を有してよい（ただし、 D_2 は、式 $D_2 = 2720/S$ によって計算される直径（nm）を意味し、 S は、粒子の比表面積（ m^2/g ）を意味する）。

【 0 0 7 8 】

米国特許第5,221,497号には針状シリカナノ粒子の製造法が開示されており、この方法では、水溶性カルシウム塩、マグネシウム塩、又はこれらの混合物を、平均粒径

3 ~ 30 nm の活性ケイ酸又は酸性シリカゾルのコロイド水溶液に、シリカに対する CaO、MgO、又はその両方が 0.15 ~ 1.00 重量% となる量で添加し、次いで水酸化アルキル金属を、 $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$ (M: アルカリ金属原子) のモル比が 20 ~ 300 となるように添加し、得られた液体を 60 ~ 300 で 0.5 ~ 40 時間加熱することにより針状シリカナノ粒子を製造する。この方法により得られるコロイダルシリカ粒子は、5 ~ 40 nm の範囲内の均一な厚さで、1つの平面内にもみ延びる伸長度を有する細長い形状のシリカ粒子である。針状シリカゾルは、米国特許第 5,597,512 号に述べられるように調製することもできる。

【0079】

有用な針状シリカ粒子は、日産化学工業株式会社 (東京、日本) より SNOWTEX - UP の商品名で水性懸濁液として入手することができる。この混合物は、20 ~ 21% (w/w) の針状シリカ、0.35% (w/w) 未満の Na_2O 、及び水からなるものである。粒子は、直径 9 ~ 15 ナノメートルであり、40 ~ 300 ナノメートルの長さを有する。懸濁液は、25 にて粘度が 100 mPa・s よりも低く、pH が 9 ~ 10.5 であり、20 にて比重が 1.13 である。

【0080】

本開示で使用されるシリカゾルは一般に、コロイドの表面電荷のバランスを維持するために対カチオンを含みうる。負に帯電したコロイドに対する対イオンとして用いるのに適したカチオンの例としては、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 NR_4^+ (ただし各 R は、任意の一価部分であってよいが、好ましくは H、又は $-\text{CH}_3$ などの低級アルキル基、これらの組み合わせなどである) などの四級アンモニウムカチオンが挙げられる。

【0081】

コーティングの製造方法は、フルオロポリマー (ラテックス) 粒子を含む少なくとも 1 種類のフルオロポリマーと、非フッ素化 (ラテックス) ポリマー粒子を含む少なくとも 1 種類の非フッ素化ポリマーとを含む水性分散液を提供することを含む。これは一般的に、水性フルオロポリマーラテックス分散液と、水性非フッ素化ポリマーラテックス分散液 (非フッ素化ポリマー粒子を含む) とを加え合わせることによって実現される。分散液が中性又は酸性であるとき、本方法は、アンモニアを加えることなどによって混合物の pH を十分に塩基性に調整することを更に含む。水性液体媒体は、少なくとも pH が 8、一般的には 10、10.5、11、11.5 又は 12 以下の塩基性であることが好ましい。本方法は、少なくとも 1 種類のアジリジン化合物を塩基性水性液体媒体に加えることを更に含む。コーティングが無機酸化物ナノ粒子を更に含むとき、無機酸化物ナノ粒子も通常、やはり水性分散液として提供され、pH を調整するのに先立って、かつアジリジン化合物を加えるのに先立って加えることができる。

【0082】

コーティング組成物は、主たる液体成分として水を含むが、実施形態によっては、コーティング組成物は、必要に応じて、少量の有機共溶媒を含むことができる。例えば、有機共溶媒は、フルオロポリマーラテックス及び / 又は無機酸化物ナノ粒子の市販の水性分散液中に存在する場合もある。有機共溶媒の濃度は一般的には、コーティング組成物の全液体の 15 重量% 以下である。いくつかの実施形態では、有機共溶媒は、コーティング組成物の全液体の 10 又は 5 重量% 以下である。

【0083】

コーティング組成物は、例えば、増粘剤 (サザン・クレイ・プロダクト社 (SouthernClay Product Inc.) (テキサス州ゴンザレス) より「LAPRD」の商品名で販売される粘土など)、界面活性剤、 TiO_2 又はカーボンブラックなどの顔料、充填剤、及び 1 種類以上の光安定剤などの当該技術分野では周知の各種の添加剤を必要に応じて含むことができる。光安定添加剤は、ヒドロキシベンゾフェノン及びヒドロキシベンゾトリアゾールなどの紫外線吸収化合物を含む。他の光安定添加剤は、ヒンダードアミン光安定剤 (HALS) 及び酸化防止剤を含む。所望の場合には、熱安定剤を使用することもできる。

【0084】

コーティングが無機ナノ粒子増粘剤を含まないとき、コーティングは通常、界面活性剤を含む。上記に引用した米国特許出願公開第2011/0034604号に述べられるようなフルオロポリマーコーティングに適した各種の界面活性剤が知られている。一実施形態では、コーティングは、「A-18」の商品名でステパン社(Stepan Company)より市販されるオレフィンスルホン酸ナトリウムなどのイオン性界面活性剤を含む。

【0085】

一実施形態では、フルオロポリマーコーティング組成物は、米国特許第8,025,928号に述べられるようなバリア粒子を含む。かかる粒子は、小平板状の粒子である。かかる粒子は、コーティングの塗布時に整列する傾向を有し、水、溶媒、及び酸素などの気体は粒子自体を容易に通過できないことから、得られるコーティングに機械的バリアが形成され、水、溶媒、及び気体の透過量が減少する。例えば太陽電池モジュールでは、バリア粒子はフルオロポリマーの水分バリア特性を大幅に高め、太陽電池に与えられる保護を向上させる。バリア粒子は、コーティング中のフルオロポリマー組成物の全乾燥重量に対して約0.5~約10重量%の量とすることができる。

10

【0086】

一般的な小平板状の充填剤粒子の例としては、粘土、雲母、ガラス薄片、並びにステンレス鋼薄片及びアルミニウム薄片が挙げられる。一実施形態では、小平板状の粒子は、酸化鉄又は酸化チタンなどの酸化物層でコーティングされた雲母粒子を含む雲母粒子である。いくつかの実施形態では、これらの粒子は、約10~200ミクロン、より具体的な実施形態では、20~100ミクロンの平均粒径を有し、約300ミクロンよりも大きい平均粒径を有する薄片の粒子は50%以下である。

20

【0087】

本明細書に述べられるフルオロポリマーは、基材の表面が乾燥されたコーティング組成物を含む、コーティングされた基材を調製するために使用することができる。いくつかの実施形態では、基材は、ガラスなどの無機基材又はポリマー基材であってよい。他の実施形態では、基材はポリマー基材である。ポリマー基材は、ポリエステル(例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート)、ポリカーボネート(PC)、アリルジグリコールカーボネート、ポリメチルメタクリレートなどのポリアクリレート、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、酢酸酪酸セルロース、ポリオレフィン、PVC、ポリアミド、ポリウレタン、ポリイミド、ポリ尿素などで形成することができ、これらのブレンド及びラミネートが含まれる。

30

【0088】

いくつかの実施形態では、基材は、パネル又はフィルム基材のような平面状基材である。基材の厚さは異なりうるが、通常は約2mil~約30milの範囲である。

【0089】

いくつかの実施形態では、基材は光透過性であり、少なくとも300nm~1200nmの光透過率を有する。

【0090】

コーティングされる(例えばポリマー)基材の表面には、コロナ処理などの放電処理、又は窒素雰囲気下プラズマ処理によるなど、接着性を向上させるための表面処理を行うことができる。しかしながら、本明細書に述べられるコーティング組成物は、かかる表面処理なしでも(例えばポリエステル)ポリマー基材及び他のフルオロポリマーに対して良好な接着性を示すことが見出されている。

40

【0091】

フルオロポリマーでコーティングされたフィルムを製造するための水性フルオロポリマーコーティング組成物は、スプレー、ロール、ナイフ、カーテン、グラビアコーター、又は比較的均一なコーティングの塗布を可能とする他の任意の方法などの従来のコーティング手段によって、適当な(例えばポリマー)基材フィルムに直接液体として塗布することができる。いくつかの実施形態では、乾燥されたコーティングのプライマーコーティングの厚さは、約2.5ミクロン(0.1mil)~約25ミクロン(1mil)である。い

50

くつかの実施形態では、乾燥されたコーティングは、20ミクロン、又は15ミクロン、又は10ミクロン以下の厚さを有する。いくつかの実施形態では、露出した外側表面層（例えば太陽電池モジュールの背面）のコーティング厚さは、プライマーの厚さと同じである。他の実施形態では、コーティング厚さは、最大で250ミクロン（10mil）までの範囲である。1回のコーティング又は複数回のコーティングを塗布して、所望の厚さを得ることができる。

【0092】

塗布の後、水（及び必要に応じて用いられる共溶媒）を除去し、フルオロポリマーコーティングを（例えばポリマー）基材（例えばフィルム）に接着する。いくつかの実施形態では、コーティング組成物は、基材上にコーティングし、周囲温度で空気乾燥させてもよい。融合されたフィルムを必ずしも製造するためではないが、架橋、及びコーティングをより速やかに乾燥させる目的で加熱することが一般的に望ましい。コーティングされた基材は、1回の加熱工程又は複数回の加熱工程に供することができる。乾燥温度は、室温～フルオロポリマーの融合に必要な温度を上回るオープン温度の範囲であってよい。したがって、乾燥温度は、約25～約200の範囲でありうる。乾燥温度は、TFEの濃度が高くなるのにもなって高くすることができる。いくつかの実施形態では、乾燥温度は、少なくとも約125、130、135、140、145、又は160である。一般的には、乾燥温度は、選択されるフルオロポリマー樹脂の融点に基づいて選択される。

【0093】

いくつかの実施形態では、フルオロポリマーコーティングされたフィルムは、太陽エネルギーを電気エネルギーに変換する太陽電池モジュールにおいて有用である。図1を参照すると、太陽電池モジュール100の典型的な構造は、ガラス110の厚い層をグレーディング材料として有している。ガラスは、架橋されたエチレン酢酸ビニルなどの耐水性プラスチックシール材（例えば封止材）化合物121及び122内に包埋された、結晶性シリコンウエハ及びワイア130を含む太陽電池を保護している。一般的に、130は、互いに接触してジャンクションを形成する2枚のドーパされたシリコンのウエハ（p型及びn型）を有し、それぞれのウエハは電気接続部を有している。結晶性シリコンウエハ及びワイアの代わりに、薄膜太陽電池を、CIGS（銅-インジウム-ガリウム-セレニド）、CTS（カドミウム-テルル-スルフィド）、a-Si（非晶質シリコン）及び他のものなどの各種の半導体材料によって、やはり両面を封止材料（121、122）によって被覆されたキャリアシート上に適用することもできる。封止材122は、バックシート140に接着される。フルオロポリマーでコーティングされたフィルム140が、かかるバックシートとして有用である。一実施形態では、ポリマー基材フィルムはポリエステル141であり、より具体的な実施形態では、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、及びポリエチレンテレフタレート/ポリエチレンナフタレートの共押出し品からなる群から選択されるポリエステルである。一実施形態では、ポリマー基材は、エチレン酢酸ビニル（EVA）などのオレフィン性ポリマーと組み合わせられたPETを含む3M（商標）Scotchpak（商標）Heat Sealable Polyester Filmなどの熱封止式フィルムである。ポリエステルは、電気絶縁性及び水バリア特性を与え、バックシートの経済的な成分である。本明細書に述べられる乾燥されたフルオロポリマーコーティングは、通常、環境に曝露される外側層142を形成する。別の実施形態（図示せず）では、ポリマー基材フィルム141の両面がフルオロポリマーでコーティングされ、フルオロポリマーのコーティングの2つの層の間にポリエステルが挟まれた構造を形成する。いくつかの実施形態では、フルオロポリマー層を、（例えばEVAの）封止材に直接接着することができる。フルオロポリマーフィルムは、優れた強度、耐候性、耐UV性、及び水分バリア特性をバックシートに与えるものである。

【0094】

図2を参照すると、一実施形態では、フルオロポリマーフィルムは、ポリマー基材フィルム141と乾燥されたフルオロポリマーコーティング142表面層との間に存在する、

10

20

30

40

50

本明細書に述べられる乾燥されたフルオロポリマーコーティング組成物から形成されたプライマー層 143 を有している。この実施形態では、プライマー層及び外側層 142 の両方を、本明細書に述べられるような水性フルオロポリマーコーティングで形成することができる。また、外側層 142 は、プライマー層上に押し溶融されるか又はプライマー層に熱ラミネートされた熱可塑性フルオロポリマーで形成することもできる。この実施形態では、プライマー上に配置されたフルオロポリマー層は、フルオロポリマー粒子を含まない。いずれの実施形態でも、外側層 142 は一般的に、プライマー層 143 と比較してより高い濃度の無機ナノ粒子を有する。

【0095】

本明細書に述べられるようなコーティングを有する（例えばポリマー）フィルムは、他の用途も有するものと考えられる。図3～4を参照すると、別の実施形態では、物品は、乾燥された水性フルオロポリマーコーティング 162 を有する、ポリマーフィルムなどの基材を有している。図4を参照すると、本明細書に述べられる乾燥されたフルオロポリマーコーティング組成物から形成されたプライマー層 163 を、ポリマー基材フィルム 171 とフルオロポリマーフィルム層との間に設けることができる。いくつかの実施形態では、フルオロポリマーフィルム層は、本明細書に述べられるような乾燥されたフルオロポリマーコーティング 172 を有する。

【0096】

本発明の目的及び利点を、以下の実施例によって更に説明するが、これらの実施例に記載される特定の材料及びその量、並びに他の条件及び詳細は、本発明を不要に限定するものと解釈すべきではない。これらの実施例はあくまで説明を目的としたものであって、付属の特許請求の範囲を限定するものではない。

【実施例】

【0097】

材料

特に断らないかぎり、実施例及び本明細書の残りの部分における部、百分率、及び比率などはすべて重量に基づくものである。特に断らないかぎり、すべての化学物質は、ウィスコンシン州ミルウォーキー所在のアルドリッチ・ケミカル社（Aldrich Chemical Company）などの化学物質の製造元から入手したか又は入手可能なものである。

【0098】

「2 nm SiO₂」は、イリノイ州ネイパービル所在のナルコ社（Nalco Company）より「NALCO 8699」の商品名で入手した、粒径 2 nm のシリカナノ粒子分散液とした。

【0099】

「5 nm SiO₂」は、イリノイ州ネイパービル所在のナルコ社（Nalco Company）より「NALCO 2326」の商品名で入手した、粒径 5 nm のシリカナノ粒子分散液とした。

【0100】

「THV 340Z」は、ミネソタ州セントポール所在のスリー・エム社（3M Company）より「3M（商標）DYNEON（商標）FLUOROPLASTIC THV 340Z」の商品名で入手した、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン及びフッ化ビニリデンのポリマーの（固形分 50 重量%）分散液であり、平均粒径 120 nm、pH 9.5、及び融点 145 であるとされている。

【0101】

「FP2」は、以下の量のモノマー、すなわち、48 mol% のテトラフルオロエチレン、20 mol% のヘキサフルオロプロピレン、及び 22 mol% のフッ化ビニリデンを使用し、米国特許第 6,943,228 号の実施例 1 と同様にして調製することができるフルオロポリマーの分散液（50 重量%）とした。このフルオロポリマーの融点は 165 であり、メルトフローインデックス（265 / 5 kg）は約 9 g / 10 分である。

【0102】

「F P 3」は、以下の量のモノマー、すなわち、62mol%のテトラフルオロエチレン、18mol%のヘキサフルオロプロピレン、及び20mol%のフッ化ビニリデンを使用し、米国特許第6,943,228号の実施例1と同様にして調製することができるフルオロポリマーの分散液(50重量%)とした。このフルオロポリマーの融点は190であり、メルトフローインデックス(265/5kg)は約9g/10分である。

【0103】

「F P 4」は、以下の量のモノマー、すなわち、24.2mol%のテトラフルオロエチレン、22.4mol%のヘキサフルオロプロピレン、及び53.4mol%のフッ化ビニリデン、並びに0.16重量%の臭素及び0.14重量%のヨウ素を使用し、米国特許出願公開第2011/0034604号に述べられるように、重合反応において硬化部位モノマー及び連鎖移動剤を添加することにより、米国特許第6,943,228号の実施例1と同様にして調製することができる、Tgが-10であるフルオロエラストマーの分散液(50重量%)とした。

【0104】

「Lumiflon ZBF500-1」は、水ベースのフルオロポリマー(Dalian Zhenbang社(中国、大連)より入手したフルオロエチレンビニルエーテルコポリマー)である。

【0105】

Arkema PVDFは、アルケマ社(Arkema)より「Kynar Aquatec(登録商標)ARCラテックス」の商品名で販売されるフルオロポリマーラテックスである。

【0106】

R960は、ディー・エス・エム・ネオレジン社(DSM NeoResins, Inc.)よりNeoRez(商標)R-966の商品名で販売される脂肪族ポリウレタン分散液である。

【0107】

R966は、ディー・エス・エム・ネオレジン社(DSM NeoResins, Inc.)よりNeoRez(商標)R-966の商品名で販売される脂肪族ポリウレタン分散液である。

【0108】

R2180は、ディー・エス・エム・ネオレジン社(DSM NeoResins, Inc.)よりNeoRez(商標)R-2180の商品名で販売される自己架橋型脂肪族ポリウレタン分散液である。

【0109】

R9330は、ディー・エス・エム・ネオレジン社(DSM NeoResins, Inc.)よりNeoRez(商標)R-9330の商品名で販売される非イオン性ポリエステルポリウレタン分散液である。

【0110】

A-612は、ディー・エス・エム・ネオレジン社(DSM NeoResins, Inc.)よりNeoCryl(商標)A-612の商品名で販売されるアクリルエマルションである。

【0111】

3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランは、マサチューセッツ州ウードヒル所在のアルファ・エイサー社(Alfa Aesar)から入手した。

【0112】

CX-100は、オランダ、ヘールレン所在のロイヤル・ディー・エス・エム社(Royals DSM N.V.)より「CX-100」の商品名で入手した、当量156であるとされる多官能性アジリジン液である。

【0113】

Rhoplexアクリル分散液は、ダウ社(Dow)より入手した。

【0114】

PZ-28は、ニュージャージー州メドフォード所在のポリアジリジン社(PolyAziridine LLC)より販売されるトリメチロールプロパントリス(メチル-1-アジリジンプロピ

10

20

30

40

50

オネート)である。

【0115】

2 - メチルアジリジンは、ミズーリ州セントルイス所在のシグマ・アルドリッチ社 (SigmaAldrich Company) より入手した。

【0116】

1, 3, 5 - トリアクリロイルヘキサヒドロ - s - トリアジンは、シグマ・アルドリッチ社 (SigmaAldrich Company) より入手可能である。

【0117】

ジアジリジンは、米国特許第 3, 235, 544 号に述べられるジ (2 - プロピレンイミノエチル) スルホンとした。

【0118】

PZ - 2382 は、国際公開第 2013 / 089926 号の調製例 4 の記載にしたがって、エターナル・ケミカル社 (Eternal Chemical Co.) より入手したエトキシ化 (9) トリメチロールプロパントリアクリレートのマイケル付加により調製した。

【0119】

トリス (アジリジノ) トリアジンの調製

冷却器を備えた 100 mL 丸底フラスコを、窒素でフラッシュして乾燥させた。このフラスコに 1, 3, 5 - トリアクリロイルヘキサヒドロ - s - トリアジン (98%、25.4 g、0.10 mol) を入れた。この固体に、反応混合物を攪拌しながら 2 - メチルアジリジン (90%、20.4 g、0.32 mol) を室温で滴下して添加した。反応は発熱反応であり、トリアジンはすべて溶解した。添加後、溶液を 60 で一晩、攪拌、加熱した。溶液を冷却し、反応溶液をロータリーエバポレーターにかけて余分な 2 - メチルトリアジンを除去した。透明かつ粘稠の液体が 100% 変換率で得られた。HNMR を CDCl₃ 中で行ったところ、得られた HNMR スペクトルは、出発物質のビニルプロトンが完全に消失したことを示した。

【0120】

クロスハッチ接着試験

下記に述べるようにして調製した、厚さ 50 μm の PET 基材上の大きさ約 5 cm × 5 cm のコーティングした試料の、コーティングされた面に、鋭利なカミソリ刃で切り込みを入れ (クロスハッチし)、約 16 個の正方形を形成した。切り込みを入れた試料を 50 の水中に一晩浸漬した。この後、コーティングした試料を水から取り出し、拭いてから、スリー・エム社 (3M) より「(3M - 425 - DWB)」の商品名で販売されるアルミニウム裏材を有する接着テープを試料のコーティングされた面に貼り付けた。PET 基材に対するコーティングの接着品質を示すために、接着テープによって PET 基材のコーティングされた面から剥離された正方形の数を記録した。

【0121】

THV 610 フィルムに対する接着性

上記に述べたフルオロポリマーでコーティングした各試料を、1 mil の厚さを有する THV 610 からなるフルオロポリマーフィルムに熱ラミネートした。次いで得られたラミネートされた試料を 2 枚の PTFE シートの間に挟み、Wabash 液圧プレス の 2 枚の加熱したプラテンの間で圧力 (平均で 50 ~ 100 ポンド/インチ (88 ~ 175 N/cm)) を加えて 160 で 1 分間プレスした後、各積層体を直ちに冷間プレスに移した。「冷間プレス」により室温にまで冷却した後、各積層体を、特に断らないかぎり は 50 の水に一晩浸漬した。本明細書に述べられる各コーティングの THV 610 フルオロポリマーコーティングに対する接着の強さを、クロスハッチ接着試験を用いて評価した。接着剥離力を、以下の基準にしたがって、良好、普通、低い、として記録した。

2.4 lbf / インチ = 良好

1.5 lbf / インチ = 普通

0.5 lbf / インチ未満 = 低い

【0122】

鉛筆硬度

コーティングされた各試料の表面を、硬さの異なる A S T M 標準の鉛筆（すなわち、2 H、3 H、など）でスクラッチした。その後、各コーティング上の鉛筆のスクラッチの軌跡を顕微鏡で調べた。P E T に引っ掻き傷が生じずに、圧縮されて鉛筆溝が形成され、コーティングが傷つかなかった場合には、より硬さの高い別の鉛筆で試験を繰り返した。傷を生じることなくコーティングが耐えることができた最も高い鉛筆の硬さを、測定して記録した。

【 0 1 2 3 】

フルオロポリマーコーティングの調製

上記に述べた各フルオロポリマーラテックス分散液を、特に断らないかぎり脱イオン水で固形分 2 5 重量%又は固形分 3 0 重量%にまで希釈した。（改質されていない、又は改質された）シリカナノ粒子を添加するとき、表に示した固形分の重量比でフルオロポリマーラテックス分散液に加えた。濃縮した水酸化アンモニウム水溶液を加えて、混合分散液の pH 値を 9 . 5 ~ 1 0 . 0 に調整した。次いで、上記に述べた各アジリジン化合物を、示した量で加えた。混合した各分散液を、特に断らないかぎり 1 2 番のメイヤーバーを使用して、I P A で拭いた P E T 上にコーティングした。コーティングされた各フィルムを、特に断らないかぎり 1 5 0 ~ 1 6 0 で 5 分間加熱した。

【 0 1 2 4 】

実施例 1 ~ 4 はそれぞれ、固形分 6 0 重量%の T H V 3 4 0 Z、3 5 重量%の示される非フッ素化ポリマー、及び 5 重量%の C X - 1 0 0 を含むものとした。

【 0 1 2 5 】

【表 1】

実施例	組成	THV610フィルムに対する接着性	クロスハッチ接着性
1	THV 340Z/R960/CX-100 (60/35/5)	良好	良好
2	THV 340Z/R966/CX-100 (60/35/5)	良好	良好
3	THV 340Z/R2180/CX-100 (60/35/5)	良好	良好
4	THV 340Z/R9330/CX-100 (60/35/5)	良好/普通	良好

【 0 1 2 6 】

実施例 7 ~ 1 1 はそれぞれ、固形分 9 5 重量%の、T H V 3 4 0 Z と R 9 6 6 との括弧内に示される重量比のブレンド、及び 5 重量%の C X - 1 0 0 を含むものとした。

【 0 1 2 7 】

【表 2】

実施例	組成 (THV 340Z:R966)/CX-100	THV610フィルムに対する接着性
7	(100:0)95/5	良好
8	(90:10)95/5	良好
9	(80:20)95/5	良好
10	(60:40)95/5	良好
11	(50:50)95/5	良好
12	(40:60)95/5	普通
13	(30:70)95/5	普通
14	(0:100)95/5	低い

【 0 1 2 8 】

実施例 7 ~ 1 1 と同じ結果が、1 . 5 及び 3 . 0 重量%の C X - 1 0 0 の濃度を用いた

80 : 20 及び 70 : 30 のブレンドで得られた。

【0129】

実施例10と同じ結果が、異なる希釈度を用いて得られた、異なる厚さのコーティングで得られた。詳細には、固形分24.6重量%、32.3重量%、38.4重量%、及び42.8重量%のコーティングを用いた。

【0130】

実施例15～23はそれぞれ、括弧内に示された重量比のTHV340ZとR966とのブレンドと、第3列目に示されたポリアジリジンとを、示される濃度で含むものとした（例えば、実施例15は、固形分で95重量%の60 : 40のブレンドと、固形分で5重量%のポリアジリジンとを含むものとした。この60 : 40のブレンドは、固形分で60重量%のTHV340Zフルオロポリマーと、固形分で40重量%のR966ポリウレタンとを含んでいた）。

【0131】

【表3】

実施例	組成 (THV 340Z:R966)／ ポリアジリジン	ポリアジリジン	THV610フィルムに対する接着性
15	(60:40)95／5	CX-100	良好
16	(70:30)95／5	PZ-28	良好
17	(70:30)95／5	PZ-2382	良好
18	(67:33)98／2	アジリジナルコキシシラン	良好
19	(67:33)96／4	アジリジナルコキシシラン	良好
20	(67:33)94／6	アジリジナルコキシシラン	良好
21	(67:33)98／2	ジアジリジン	良好
22	(67:33)96／4	ジアジリジン	良好
23	(67:33)94／6	ジアジリジン	良好

【0132】

【表4】

実施例	組成 (Arkema PVDF/R966)／ PZ-28	PVDFフィルムに対する接着性(6日間)
24	(100:0)95／5	良好
25	(70:30)95／5	良好
26	(70:30)97／3	普通
27	(70:30)92.5／7.5	良好
(コントロール)	(70:30)100／0	—

【0133】

同じ結果が、実施例25で(5分間の代わりに)1、2、及び3分間のオープン時間で試験したときに得られた。

【0134】

【表5】

試料	組成 (Lumiflon ZB-F500-1:R966)／ PZ-28	クロスハッチ接着性	フィルムの外観
コントロールA	(100:0)	層間剥離	曇り
コントロールB	(100:0)95／5	良好	透明
コントロールC	(67:33)100	層間剥離	わずかな曇り
28	(67:33)95／5	良好	透明

10

20

30

40

50

【 0 1 3 5 】

アジリジン化合物が寄与する接着性の向上は、コントロール B と、アジリジン化合物を含まないコントロール A 及び C との比較により明らかである。

【 0 1 3 6 】

【表 6】

実施例	組成:THV 340/A612/PZ-38 (60/35/5)	THV610フィルムに対する接着性 (3日間)
29	THV 340/A612/PZ-38(62/35/3)	良好
30	THV 340/A612/PZ-38(60/35/5)	良好
31	THV 340/A612/PZ-38(53/35/7)	良好
32	THV 340/Rhoplex/PZ-38(60/35/5)	良好

10

【 0 1 3 7 】

【表 7】

実施例	組成 FP4/R966/CX-100/SR415/過酸化物	クロスハッチ接着性
コントロールD	FP4/CX-100 95/5	良好
コントロールE	FP4/CX-100/SR415/過酸化物 88/5/5/2	良好
33	(FP4/R966)/CX-100 (70:30)95/5	良好
34	(FP4/R966)/CX-100/SR415/過酸化物 (70:30)88/5/5/2	良好
35	(FP4/R966)/CX-100 (90:10)95/5	良好
36	(FP4/R966)/CX-100/SR415/過酸化物 (90:10)88/5/5/2	良好

20

過酸化物 = t e r t - ブチルヒドロペルオキシド

S R 4 1 5 - サルトマー社 (Sartomer) より販売される 2 0 m o l エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート

30

【 0 1 3 8 】

コントロール D 及び E は、アジリジン化合物の添加により、非フッ素化ポリマーが含まれていない場合にも接着性が向上することを示している。実施例 3 3 ~ 3 6 は、組成物がポリウレタンなどの非フッ素化ポリマーを更に含むとき、及び、フルオロポリマーが過酸化物硬化により硬化され、かつ / 又はマルチ (メタ) アクリレートによる硬化によって硬化されるときにも同等の接着性が得られることを示している。

【 0 1 3 9 】

【表 8】

実施例	組成 (THV 340Z:R966)／ポリアジリジン	THV610フィルムに対する接着性 (3日間)
37	(70:30)97／3(トリス(アジリジノ)トリアジン)	良好
38	(70:30)95／5(トリス(アジリジノ)トリアジン)	良好
39	(70:30)92.5／7.5(トリス(アジリジノ)トリアジン)	良好
40	(70:30)97／3(トリス(アジリジノ)トリアジン)	良好
41	(70:30)95／5(トリス(アジリジノ)トリアジン)	良好
42	(70:30)92.5／7.5(トリス(アジリジノ)トリアジン)	良好
43	(70:30)97／3(トリス(アジリジノ)トリアジン)	良好
44	(70:30)95／5(トリス(アジリジノ)トリアジン)	良好
45	(70:30)92.5／7.5(トリス(アジリジノ)トリアジン)	良好

10

【 0 1 4 0 】

【表 9】

実施例	組成 (THV 340Z/THV500又は THV600)／ポリウレタン／CX-100)	THV610フィルムに対する接着性
46	(THV340Z/FP2/R966):CX-100 (49/21/30)95:5	良好
47	(THV340Z/FP2/R966):CX-100 (35/35/30)95:5	良好
48	(THV340Z/FP2/R966):CX-100 (21/49/23)95:5	良好
49	(THV340Z/FP3/R966):CX-100 (49/21/30)95:5	良好
50	(THV340Z/FP3/R966):CX-100 (35/35/30)95:5	良好
51	(THV340Z/FP3/R966):CX-100 (21/49/30)95:5	良好
52	(THV340Z/FP2/R966):CX-100 (27/63/10)95:5	良好
53	(THV340Z/FP3/R966):CX-100 (27/63/10)95:5	良好
54	(FP2/R966):CX-100 (70:30)95/5	良好
55	(FP3/R966):CX-100 (70:30)95/5	良好

20

30

【 0 1 4 1 】

実施例 48 及び 49 では、コーティングされた P E T を 180 で 2 分間プレスすることによって T H V 6 1 0 にラミネートした。実施例 52 及び 53 は、同様に T H V 5 0 0 に熱ラミネートしたが、やはり良好な接着性を示した。

40

【 0 1 4 2 】

【表 10】

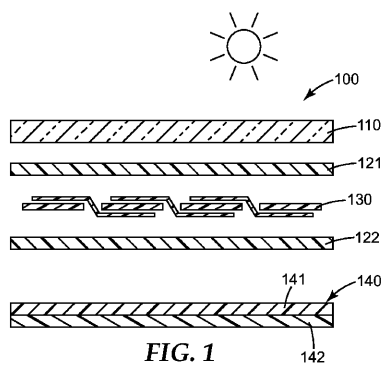
実施例	組成	鉛筆硬度
56	(THV 340Z/R966(95/5):(5nm SiO ₂ /2nm SiO ₂ (3/1):CX-100 85.7/9.5/4.8	4H
57	(THV 340Z/R966(95/5):(5nm SiO ₂ /2nm SiO ₂ (3/1):CX-100 57.1/38.0/4.9	3H

【0143】

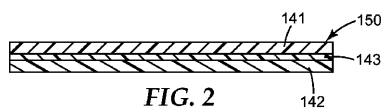
10

実施例 56～58 はそれぞれ、THV 340Z と R966 との重量比 95/5 のブレンド、5nm SiO₂ と 2nm SiO₂ との重量比 3/1 のブレンド、及び CX-100 を含むものであった。乾燥後の組成物の全重量比率(%)は、最終重量比で表している。したがって、実施例 56 は、固形分で 85.7 重量%の THV 340Z と R966 との 95/5 のブレンド、固形分で 9.5 重量%の 5nm SiO₂ と 2nm SiO₂ との 3/1 のブレンド、及び固形分で 4.8 重量%の CX-100 を含むものであった。実施例 56～57 も PET に対する良好な接着性を示すことが見出された。

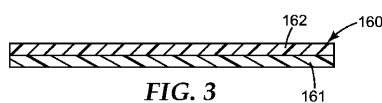
【図 1】



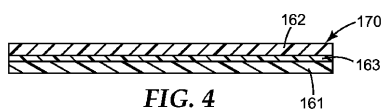
【図 2】



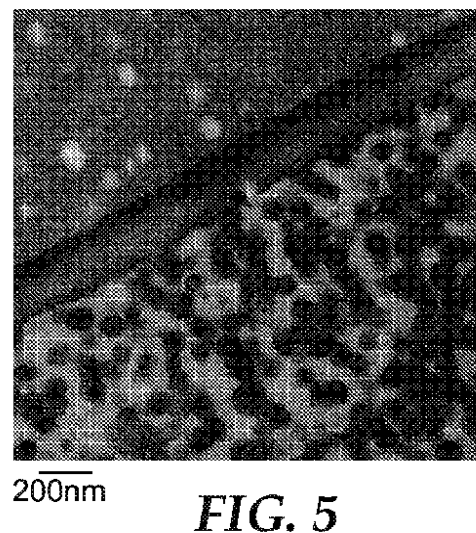
【図 3】



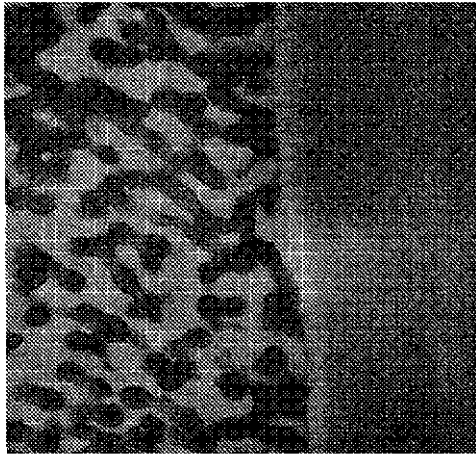
【図 4】



【図 5】



【図 6】



200nm

FIG. 6

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
B 3 2 B 27/32 (2006.01)		B 3 2 B 27/32	Z
C 0 9 D 5/02 (2006.01)		C 0 9 D 5/02	
C 0 9 D 175/04 (2006.01)		C 0 9 D 175/04	
C 0 9 D 133/00 (2006.01)		C 0 9 D 133/00	
C 0 9 D 127/14 (2006.01)		C 0 9 D 127/14	
C 0 9 D 127/16 (2006.01)		C 0 9 D 127/16	
C 0 9 D 127/18 (2006.01)		C 0 9 D 127/18	
C 0 9 D 127/20 (2006.01)		C 0 9 D 127/20	

- (72)発明者 ジン, ネイヨン
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター
- (72)発明者 ハマー, ケヴィン エム.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター
- (72)発明者 ピーターソン, ジェフリー エー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター
- (72)発明者 ブロング, トーマス ジェイ.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター
- (72)発明者 フレッチャー, ティモシー ディー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター
- (72)発明者 ユルゲンス, マイケル
ドイツ, 4 1 4 5 3 ノイス, カール シュルツ シュトラッセ 1
- (72)発明者 マグリ, マーク ダブリュー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター
- (72)発明者 ダムト, ゲゼハン ディー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

審査官 厚田 一拓

- (56)参考文献 特表2013-531077(JP,A)
特開2001-072819(JP,A)
特開2012-231029(JP,A)
特表2010-530140(JP,A)
特表2017-502095(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 D 1 / 0 0 - 1 0 / 0 0
C 0 9 D 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
H 0 1 L 3 1 / 0 4 2