

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7203028号
(P7203028)

(45)発行日 令和5年1月12日(2023.1.12)

(24)登録日 令和4年12月28日(2022.12.28)

(51)国際特許分類

C 0 9 D	11/38 (2014.01)	C 0 9 D	11/38	
B 3 2 B	7/023(2019.01)	B 3 2 B	7/023	
B 3 2 B	9/00 (2006.01)	B 3 2 B	9/00	A
B 3 2 B	27/16 (2006.01)	B 3 2 B	27/16	1 0 1
B 3 2 B	27/30 (2006.01)	B 3 2 B	27/30	A

請求項の数 6 (全38頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-535937(P2019-535937)
 (86)(22)出願日 平成29年12月27日(2017.12.27)
 (65)公表番号 特表2020-506251(P2020-506251
 A)
 (43)公表日 令和2年2月27日(2020.2.27)
 (86)国際出願番号 PCT/IB2017/058440
 (87)国際公開番号 WO2018/122748
 (87)国際公開日 平成30年7月5日(2018.7.5)
 審査請求日 令和2年12月24日(2020.12.24)
 (31)優先権主張番号 62/439,973
 (32)優先日 平成28年12月29日(2016.12.29)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 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 5513
 3-3427, 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 100130339
 弁理士 藤井 憲
 (74)代理人 100110803
 弁理士 赤澤 太朗
 (74)代理人 100135909
 弁理士 野村 和歌子
 (74)代理人 100133042
 弁理士 佃 誠玄

最終頁に続く

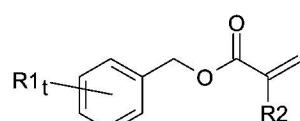
(54)【発明の名称】 硬化性高屈折率インク組成物及びインク組成物から調製された物品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも1種の单官能性芳香族(メタ)アクリレートと、
 ヘテロ芳香族基、ヘテロアルキレン基、又はヘテロアルキレン基と芳香族基の両方を含む基を有する少なくとも1種の多官能性(メタ)アクリレートと、
 光開始剤と、を含む硬化性インク組成物であって、
 前記少なくとも1種の单官能性芳香族(メタ)アクリレートが、式I:

【化1】



式I

(式中、少なくとも1つのR1は-CH₂-Ar型または-X-Ar型の芳香族置換基であり、XはS又はOであり、各Arは独立して、置換若しくは非置換フェニル基、縮合芳香族基、又は2種以上のアルキル基結合フェニル基若しくは置換フェニル基であり、tは1~4の整数であり、R2は、水素又はメチルである)
 の单官能性(メタ)アクリレート化合物であり、

前記インク組成物は、インクジェット印刷可能であり、3.5 の温度で 30 mPa・s 以下の粘度を有し、溶剤を含まず、前記インク組成物は、印刷され硬化した場合に、1.55 以上の屈折率を有し、光学的に透明であり、光学的に透明であるとは、ASTM D 1003-11に基づいて、ヘイズメーターで測定した場合に、光透過率が少なくとも 80 % であり、ヘイズ 5 % 以下であることをいう、硬化性インク組成物。

【請求項 2】

前記少なくとも 1 種の多官能性 (メタ) アクリレートが、式 I I :

$$H_2C=CR_2-(CO)-O-A-O-(CO)-R_2C=CH_2$$

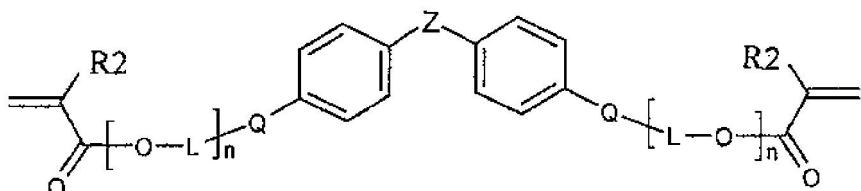
式 I I

(式中、R₂ は、水素又はメチルであり、
(CO) はカルボニル基 C=O であり、
A は、ヘテロ芳香族基、ヘテロアルキレン基、又はヘテロアルキレン基と芳香族基の両方を含む基を含む二価の基である)
の化合物を含む、請求項1に記載の硬化性インク組成物。

【請求項 3】

前記少なくとも 1 種の多官能性 (メタ) アクリレートが、式 I I A :

【化 2】



式 I I A

(式中、各 R₂ は独立して、水素又はメチルであり、
Z は、-C(CH₃)₂-、-CH₂-、O、S、又は単結合であり、
各 Q は独立して、O 又は S であり、

L は、2 ~ 12 個の炭素原子を含むアルキレン基であり、
n は 0 ~ 10 の範囲の整数である)

の化合物を含む、請求項2に記載の硬化性インク組成物。

【請求項 4】

第 1 の主表面と第 2 の主表面とを有する基材と、

前記基材の前記第 2 の主表面の少なくとも一部に隣接する硬化有機層であって、請求項 1 ないし3のいずれかに記載の硬化性インク組成物が硬化した架橋 (メタ) アクリレート系層を含み、1.55 以上の屈折率を有し、光学的に透明である硬化有機層と、

前記硬化有機層と接触している無機バリア層と、を含む、物品。

【請求項 5】

第 1 の主表面と第 2 の主表面とを有する基材を準備することと、

請求項 1 ないし3のいずれかに記載の硬化性インク組成物を準備することと、

前記硬化性インク組成物を前記基材の前記第 2 の主表面の少なくとも一部に配置して、硬化性層を形成することと、

前記硬化性層を硬化させて、硬化有機層を形成することと、

前記硬化有機層上に無機バリア層を堆積させることと、を含む、物品の調製方法。

【請求項 6】

請求項 1 ないし3のいずれかに記載の硬化性インク組成物であって、前記少なくとも 1 種の单官能性芳香族 (メタ) アクリレートが、

式 I I I :

10

20

30

40

50

【化 3】



式 I I I

の構造を有する、硬化性インク組成物。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本開示は、典型的なポリマー組成物と比較して高い屈折率を有し、印刷可能であり、印刷され硬化して物品を形成することができる硬化性組成物に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

光学デバイスはますます複雑化し、ますます多くの機能層を伴うようになりつつある。光が光学デバイスの層を通って移動するとき、光は、多種多様な方法で層によって変化させることができる。例えば、光は、反射し、屈折し、又は吸収され得る。多くの場合、非光学的理由で光学デバイスに含まれる層は、光学特性に悪影響を及ぼす。例えば、光学的に透明ではない支持層が含まれる場合、この光学的に透明でない支持層による光の吸収は、デバイス全体の光透過率に悪影響を及ぼし得る。

20

【0 0 0 3】

多層光学装置に関する1つの一般的な難点は、屈折率の異なる層が互いに隣接していると、それらの界面で光の屈折が起こり得ることである。この光の屈折が望ましいデバイスもあるが、屈折が望ましくないデバイスもある。2つの層の間の界面におけるこの光の屈折を最小化するか又は排除するために、界面を形成する2つの層の間の屈折率の差を最小化する努力がなされてきた。しかし、光学デバイス内でより広範囲の材料が使用されるにつれて、屈折率の整合はますます困難になってきており、光学デバイスにおいて頻繁に使用される有機ポリマーフィルム及びコーティングは、限定された範囲の屈折率を有する。屈折率のより高い材料が光学デバイスにますます使用されるにつれて、望ましい屈折率及び光学的透明度などの好適な光学特性を有し、更に加工の容易性、可撓性などの有機ポリマーの望ましい特徴を保持する有機ポリマー組成物を調製することがますます困難になってきている。

30

【発明の概要】

【0 0 0 4】

硬化性インク組成物、硬化性インク組成物から調製した物品、硬化性インク組成物及び硬化性インク組成物を調製するための望ましい特性を有するモノマーを用いて物品を調製する方法を、本明細書に開示する。いくつかの実施形態では、硬化性インク組成物は、少なくとも1種の芳香族(メタ)アクリレートと、ヘテロ芳香族基、縮合芳香族基、ヘテロアルキレン基、又はヘテロアルキレン基と芳香族基の両方を含む基を有する少なくとも1種の多官能性(メタ)アクリレートと、光開始剤と、を含む。硬化性インク組成物は、インクジェット印刷可能であり、室温~35℃の温度で30センチポアズ以下の粘度を有し、溶剤を含まない。インク組成物は、印刷され硬化した場合に、1.55以上の屈折率を有し、光学的に透明である。

40

【0 0 0 5】

物品も開示し、いくつかの実施形態では、物品は、第1の主表面と第2の主表面とを有する基材と、基材の第2の主表面の少なくとも一部に隣接する硬化有機層であって、架橋(メタ)アクリレート系層を含み、1~16マイクロメートルの厚さを有し、1.55以

50

上の屈折率を有し、光学的に透明である硬化有機層と、硬化有機層と接触している無機バリア層と、を含む。

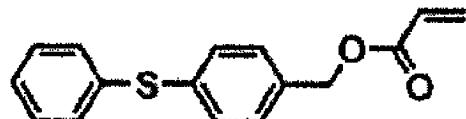
【0006】

物品を調製する方法であって、第1の主表面と第2の主表面とを有する基材を準備することと、上記の硬化性インク組成物を含む硬化性インク組成物を準備することと、硬化性インク組成物を基材の第2の主表面の少なくとも一部に配置して、硬化性層を形成することと、硬化性層を硬化させて硬化有機層を形成することと、硬化有機層上に無機バリア層を堆積させることと、を含む方法も開示する。

【0007】

本開示の硬化性インク組成物を形成するために、特定の属性を有するモノマーを利用する。¹⁰ 25で40センチポアズ未満の粘度、及び未硬化時に1.630未満の屈折率を有し、式III：

【化1】



式III

10

20

の構造を有するアクリレート化合物も開示する。

【図面の簡単な説明】

【0008】

本出願は、添付の図面と共に、本開示の様々な実施形態についての以下の詳細な説明を考慮することにより、更に完全に理解され得る。

【図1】本開示の物品の実施形態の断面図である。

【図2】本開示の物品を含むデバイスの断面図である。

【0009】

以下の例示された実施形態の説明においては、本開示を実施することが可能な様々な実施形態を実例として示す添付の図面を参照する。本開示の範囲から逸脱することなく実施形態を利用することが可能であり、構造上の変更が行われ得る点は理解されるべきである。³⁰ これらは、必ずしも一定の比率の縮尺ではない。図面で使用されている同様の番号は同様の構成要素を示す。しかし、特定の図中のある構成要素を示す数字の使用は、同じ数字を付した別の図中の構成要素を限定することを意図するものではないことが理解されよう。

【発明を実施するための形態】

【0010】

光学デバイスはますます複雑になりつつあり、このことは光学デバイスに使用される材料に影響を与える。特に、有機ポリマー材料は、光学デバイスにおいて広く用途を見出しきれども、これらは依然として、性能に必要とされる厳格な要件及び要求を満たさなければならない。

【0011】

例えば、有機ポリマー薄膜は、接着剤、保護層、スペーサ層などの光学デバイスにおける広範な用途に望ましい。物品がより複雑になるにつれて、これらの層に対する物理的要件が高まっている。例えば、光学デバイスがよりコンパクトになるにつれて、それらは多くの場合、追加の層を含み、このためにより薄い層に対する必要性が高まっている。同時に、層はより薄いので、層は精度がより高い必要もある。例えば、薄いスペーサ層（厚さ1マイクロメートル）は、適切な間隔機能を提供するために、平坦でありかつギャップ及び孔を含まない必要がある。これには、精度の高いかつ一貫した方法で有機層を堆積させ

30

40

50

る必要がある。

【 0 0 1 2 】

更に、これらの層は、それらの物理的な役割（接着、保護、間隔など）を満たさなければならぬだけでなく、必要な光学特性も提供しなければならない。ますます重要になりつつある特性の中には屈折率がある。光が多層物品の層を通って移動するとき、層同士の間の界面に遭遇する。層の屈折率が異なる場合、光を屈折させることがある。したがって、この屈折を最小限に抑えるために、多層物品内の層の屈折率を整合させることが望ましい。

【 0 0 1 3 】

有機ポリマー材料の精度の高いかつ一貫した堆積を提供するために開発された方法の中には、印刷技術がある。印刷技術では、ポリマー又は硬化によってポリマーを形成する硬化性組成物を基材表面に印刷して層を形成する。印刷可能なポリマーの場合、典型的には溶剤を添加して、ポリマーを印刷可能な溶液又は分散液にする。溶剤を使用する場合、典型的には、所望のポリマー層を製造するために印刷後に乾燥工程が必要である。硬化によってポリマーを形成する硬化性組成物の場合、硬化性組成物は、溶剤を含んでも含まなくてもよい。溶剤を使用する場合、層は乾燥させてもよい。次いで、硬化性組成物を、典型的には、熱又は放射線（UV光など）のいずれか及び好適な開始剤の適用により硬化させる。多種多様な印刷技術を使用することができ、インクジェット印刷は、任意の基材形状及びトポグラフィー上での精度に優れているため、特に望ましい。しかし、層の厚さ及び層の平滑性に対する精度要求が高まると、溶剤を含むインクジェット印刷可能インクの使用は、インクジェットコーティング層の乾燥が層の厚さ及び層の平滑性に悪影響を及ぼすことがあり、溶剤が基材に有害な影響を与えることがあるので、あまり望ましくない。溶剤含有組成物は取り扱い及び乾燥において特別な注意を必要とするので、溶剤は環境的及び経済的理由でますます不利になりつつある。

10

20

30

【 0 0 1 4 】

薄膜層を利用する光学デバイスの一例は、有機発光ダイオード（organic light-emitting diode、OLED）デバイスである。特に、有機発光デバイスは、水蒸気及び酸素などの特定の液体及び気体の透過による劣化を受けやすい。これらの液体及び気体に対する透過性を低下させるために、バリアコーティングをOLEDデバイスに塗布し、これは当技術分野において薄膜封止として知られている。典型的には、これらのバリアコーティングは、高屈折率を有する無機コーティングである。典型的には、無機バリアコーティングは単独では使用せず、むしろ複数のダイオードを含むことができるバリアスタックを使用する。ダイオードは、バリア層及びデカップリング層（decoupling layer）を含む2層構造である。デカップリング層は、無機バリア層の堆積のための平坦化された及び／又は滑らかな表面を提供する。

【 0 0 1 5 】

米国特許公開第2015/0349295号（Boesch et al.）には、バリアコーティングとしてダイオードを利用するデバイスが記載されており、ダイオードは、有機-無機ハイブリッド材料である第1の層（デカップリング層）を含み、第2の層が無機バリア層である。有機-無機ハイブリッドデカップリング層は、有機金属ポリマー又は無機ナノ粒子のいずれかを有する有機マトリックスを含み、それによって無機材料が屈折率を上昇させ、無機バリア層の屈折率とより良好に整合する。

40

【 0 0 1 6 】

しかし、米国特許公開第2015/0349295号で使用されている有機-無機ハイブリッド材料は、印刷可能ではない。したがって、これらの材料と共に使用するのに好適なコーティング方法は、限定されている。

【 0 0 1 7 】

本開示では、印刷可能な硬化性インクが記載されており、この硬化性インクは、これらを多層光学デバイス内の層の形成に好適なものとしているいくつかの特性を有する。これらの特性の多くは互いに矛盾しており、したがってインク組成物がこれらの矛盾した特性

50

を組み合わせることは予想外である。例えば、配合物は、硬化すると、1.55を超える比較的高い屈折率を有する。この高い屈折率を達成するために、芳香族モノマーを使用し、これらの芳香族モノマーは典型的には比較的高い粘度を有する。しかし、特にインクジェット印刷のために印刷可能であるために、粘度は高すぎてはならず、そうでなければ、印刷ヘッド上のマイクロノズル (microscopic nozzle) が詰まってしまう場合がある。多くの場合、この粘度の問題は、溶剤を使用してモノマー混合物を希釈し、したがってその粘度を低下させることにより克服することができる。溶剤の使用は、調製されたコーティングを乾燥させなければならないということが望ましくなく、乾燥欠陥は、薄膜封止用途にとって重要な属性である表面平滑性に悪影響を及ぼすことが知られているので、本開示のインクには好適ではない。光学デバイスの多くの用途では、コーティングは精度が高いこと、すなわち、乾燥時に厚さ又は平滑性を失わないことが望ましい。したがって、本開示のインクは、「100% 固形分」であり、これはそれらが揮発性溶剤を含まず、表面上に堆積した塊の実質的に全部が表面上に残ることを意味する。インクの粘度を低下させるために使用することができる別の技術は、インクの温度を実質的に上昇させることである。しかし、この技術はまた、所望の表面粗さ（例えば、5ナノメートルの未満の表面粗さ）を達成するのにインクを基材上に均一に広げるために、基材を少なくとも同じ温度に加熱する必要があるので、本開示のインクには望ましくない。製造環境において大型基材を加熱することは、温度均一性及びインクパターンの再現性の問題のために実用的ではない。

【0018】

したがって、本開示の硬化性組成物は、インクとして有用であり、これは本開示の硬化性組成物を、例えばインクジェット印刷技術によって、溶剤を使用することなく、室温～65、又はより望ましくは室温～35の温度で、印刷できることを意味する。典型的には、印刷可能な硬化性組成物はこれらの温度で30センチポアズ以下の粘度を有する。いくつかの実施形態では、インクは、20センチポアズ以下の粘度を有する。インクが25～40ダイン/cmの範囲の表面張力を有することも望ましい。これよりも表面張力が低いと、ノズルを印刷ヘッド上で逃がすことができず、望ましい球状の液滴形状を形成しない場合がある。表面張力が高すぎると、インクが基材上に薄層を形成するのに十分に広がることが困難になる場合がある。

【0019】

硬化性組成物の使用に固有の別の複雑な要因は、貯蔵寿命である。共反応性 (co-reactive) の材料を混合すると、それらが時期尚早に反応する可能性がある。共反応性の材料を混合することは、時期尚早な反応が少量であっても粘度を増加させ、組成物を印刷不可能にできるため、インクなどの組成物では困難である。更に、実用上の理由から、有用な貯蔵寿命を有する硬化性組成物を有することが非常に望ましい。本開示の硬化性インク組成物は、実施例セクションに示されるように、望ましい貯蔵寿命特性を有する。硬化性インク組成物は、少なくとも1週間、多くの実施形態では1週間よりもはるかに長い貯蔵寿命期間を有する。

【0020】

硬化性インク組成物をコーティングしつつ硬化させて硬化有機層を形成する場合、硬化有機層は、少なくとも1.55の屈折率を有し、光学的に透明である。いくつかの実施形態では、屈折率は少なくとも1.56、1.57、1.58、1.59、1.60、1.61、1.62、1.63、1.64、1.65、1.66、1.67、1.68、1.69、又は1.70である。上述のように、硬化有機層は薄いことが望ましい。いくつかの実施形態では、硬化有機層は、1～16マイクロメートルの厚さ及び10ナノメートル未満の表面粗さ、いくつかの実施形態では5ナノメートル未満の表面粗さを有する。このようにして、硬化有機層は、上記のOLEDデバイスの薄膜封止におけるデカップリング層として使用するのに好適である。

【0021】

本明細書に記載の硬化性インク組成物は、少なくとも1種の芳香族（メタ）アクリレ

10

20

30

40

50

トと、ヘテロ芳香族、縮合芳香族、又はヘテロアルキレン基と芳香族基との組み合わせを有する少なくとも1種の多官能性(メタ)アクリレートと、光開始剤と、を含む反応性液体混合物である。全ての成分は、本質的に互いに均一に溶解して、印刷可能な溶液を形成する。

【0022】

本明細書では、特に多層フィルム、基材及びコーティングを含む光学物品も開示する。本開示の物品の中には、基材と、基材に隣接する硬化有機層と、硬化有機層上に配置された無機バリア層と、を含む物品がある。硬化有機層は、1~16マイクロメートルの厚さを有し、1.55以上の屈折率を有し、光学的に透明である架橋(メタ)アクリレート系層を含む。いくつかの実施形態では、屈折率は少なくとも1.56、1.57、1.58、1.59、1.60、1.61、1.62、1.63、1.64、1.65、1.66、1.67、1.68、1.69、又は1.70である。

10

【0023】

別途指示がない限り、本明細書及び特許請求の範囲で用いる構造寸法、量、及び物理的特性を表す全ての数は、全ての場合において、用語「約」によって修飾されていると理解するものとする。したがって、特に反対の指示がない限り、上記明細書及び添付の特許請求の範囲に記載されている数値パラメータは、本明細書で開示される教示を利用して当業者が得ようとする所望の特性に応じて変動し得る近似値である。端点による数値範囲の記載には、その範囲内に包含される全ての数(例えば、1~5は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、及び5を含む)及びその範囲内の任意の範囲が含まれる。

20

【0024】

本明細書及び添付の特許請求の範囲で用いる場合、単数形「a」、「a n」、及び「the」は、内容が別途明示していない限り、複数の指示対象を有する実施形態を包含する。例えば、「層」は、1つ又は2つ以上の層を有する実施形態を包含する。本明細書及び添付の特許請求の範囲で用いる場合、用語「又は」は、内容が別途明示していない限り、「及び/又は」を含む意味で通常用いられる。

【0025】

本明細書で使用するとき、「隣接する」という用語は、別の層に近接している2つの層を指す。隣接する層は互いに直接接触していてもよく、又は介在層があってもよい。隣接する層同士の間には空の空間は存在しない。

30

【0026】

硬化性インク組成物は、「実質的に溶剤を含まない」又は「溶剤を含まない」。本明細書で使用するとき、「実質的に溶剤を含まない」とは、5重量%未満、4重量%未満、3重量%未満、2重量%未満、1重量%未満、及び0.5重量%未満の非重合性(例えば有機)溶剤を有する硬化性インク組成物を指す。溶剤の濃度は、(ASTM D5403に記載されているような)ガスクロマトグラフィーなどの既知の方法によって決定することができる。「溶剤を含まない」という用語は、組成物中に溶剤が存在しないことを意味する。硬化性インク組成物が実質的に溶剤を含まないか又は溶剤を含まないかにかかわらず、溶剤は意図的に添加されないことに留意されたい。

【0027】

典型的には、硬化性インク組成物は、「100%固形分」として記載される。本明細書で使用するとき、「100%固形分」とは、揮発性溶剤を含まず、表面に堆積した全ての塊がそこに残り、コーティングから揮発性の塊が失われない硬化性インク組成物を指す。

40

【0028】

用語「Tg」及び「ガラス転移温度」は、互換的に使用される。測定する場合、Tg値は、別途指示がない限り、10/分の走査速度で示差走査熱量測定法(DSC)によって測定される。典型的には、コポリマーのTg値は、測定しないが、当業者が理解するように、それらのモノマーから調製されたホモポリマーについてモノマー供給者によって提供されるTg値を用いて、周知のFox式を用いて計算する。

【0029】

50

「室温」及び「周囲温度」という用語は、互換的に使用され、それらの従来の意味、すなわち 20 ~ 25 の温度を有する。

【0030】

硬化層を指すために本明細書で使用する「有機」という用語は、層が有機材料から調製され、無機材料を含まないことを意味する。

【0031】

「(メタ)アクリレート」という用語は、アルコールのアクリル系エステル又はメタクリル系エステルのモノマーを指す。アクリレート及びメタクリレートモノマー又はオリゴマーは、本明細書で「(メタ)アクリレート」と総称される。本明細書で使用するとき、「(メタ)アクリレート系」という用語は、少なくとも1つの(メタ)アクリレートモノマーを含み、追加の(メタ)アクリレート又は非(メタ)アクリレート共重合性エチレン性不飽和モノマーを含み得るポリマー組成物を指す。(メタ)アクリレート系のポリマーは、大部分(すなわち50重量%を超える)の(メタ)アクリレートモノマーを含む。

10

【0032】

用語「フリーラジカル重合可能」及び「エチレン性不飽和」は、互換的に使用され、フリーラジカル重合機構を介して重合できる炭素-炭素二重結合を含有する反応性基を指す。

【0033】

用語「炭化水素基」は、本明細書で使用するとき、主に又は排他的に炭素原子及び水素原子を含有する任意の一価の基を指す。アルキル及びアリール基が、炭化水素基の例である。

20

【0034】

用語「アルキル」は、飽和炭化水素であるアルカンのラジカルである一価の基を指す。アルキルは、直鎖状、分枝状、環状、又はこれらの組み合わせであってもよく、典型的には、1 ~ 20 個の炭素原子を有する。いくつかの実施形態では、アルキル基は、1 ~ 18 個、1 ~ 12 個、1 ~ 10 個、1 ~ 8 個、1 ~ 6 個、又は1 ~ 4 個の炭素原子を含有する。アルキル基の例としては、限定されるものではないが、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、及びエチルヘキシルが挙げられる。

【0035】

用語「アリール」は、芳香族及び炭素環である1価の基を指す。アリールは、芳香環に接続又は縮合した、1 ~ 5 個の環を有し得る。その他の環状構造は、芳香族、非芳香族、又はこれらの組み合わせであってもよい。アリール基の例としては、限定されるものではないが、フェニル、ビフェニル、テルフェニル、アントリル、ナフチル、アセナフチル、アントラキノニル、フェナントリル、アントラセニル、ピレニル、ペリレニル、及びフルオレニルが挙げられる。

30

【0036】

「アルキレン」という用語は、アルカンのラジカルである二価の基を指す。アルキレンは、直鎖状、分枝状、環状、又はこれらの組み合わせであってもよい。アルキレンは、多くの場合、1 ~ 20 個の炭素原子を有する。いくつかの実施形態では、アルキレンは、1 ~ 18 個、1 ~ 12 個、1 ~ 10 個、1 ~ 8 個、1 ~ 6 個、又は1 ~ 4 個の炭素原子を含有する。アルキレンのラジカル中心は、同一の炭素原子上であってもよく(すなわち、アルキリデン)、又は異なる炭素原子上であってもよい。

40

【0037】

「ヘテロアルキレン」という用語は、チオ、オキシ、又は -NR- (式中、Rはアルキルである)によって接続された、少なくとも2つのアルキレン基を含む、二価の基を指す。ヘテロアルキレンは、直鎖状であるか、分枝状であるか、環状であるか、アルキル基によって置換されているか、又はこれらの組み合わせであってもよい。一部のヘテロアルキレンは、ヘテロ原子が酸素であるポリオキシアルキレン、例えば、-CH₂CH₂(OCH₂CH₂)_nOCH₂CH₂-などである。

【0038】

50

「ヘテロ芳香族」又は「ヘテロアリール」という用語は、互換的に使用され、本明細書で使用するとき、環状構造中に少なくとも1つのヘテロ原子を含有する芳香環を指す。

【0039】

「アリーレン」という用語は、炭素環でありかつ芳香族である二価の基を指す。この基は、接続しているか、縮合しているか、又はこれらの組み合わせである、1～5個の環を有する。その他の環は、芳香族、非芳香族、又はこれらの組み合わせであってもよい。いくつかの実施形態では、アリーレン基は、最大で5個の環、最大で4個の環、最大で3個の環、最大で2個の環、又は1個の芳香環を有する。例えば、アリーレン基は、フェニレンであってもよい。

【0040】

「ヘテロアリーレン」という用語は、炭素環であり、芳香族であり、かつヘテロ原子、例えば硫黄、酸素、窒素、又はフッ素、塩素、臭素若しくはヨウ素などのハロゲンなどを含有する二価の基を指す。

【0041】

「アラルキレン」という用語は、式、-R^a-Ar^a- [式中、R^aはアルキレンであり、Ar^aはアリーレンである（すなわち、アルキレンがアリーレンに結合している）]の二価の基を指す。

【0042】

別途指示がない限り、「光学的に透明」とは、可視光スペクトル（約400～約700nm）の少なくとも一部にわたって高い光透過率を有する層、フィルム、又は物品を指す。典型的には、光学的に透明な層、フィルム、又は物品は、少なくとも80%の視感透過率を有する。

20

【0043】

別途指示がない限り、「光学的に透明」とは、可視光スペクトル（約400～約700nm）の少なくとも一部にわたって高い光透過率を有し、低いヘイズを呈する、層、フィルム、又は物品を指す。典型的には、光学的に透明な層、フィルム、又は物品は、少なくとも80%、多くの場合少なくとも90%の可視光透過率値、及び5%以下、多くの場合2%以下のヘイズ値を有する。視感透過率及びヘイズは、実施例セクションに記載の技術を使用して測定することができる。

【0044】

本明細書に開示するのは、印刷可能であり、したがってインクとして記載される硬化性組成物である。硬化性組成物は、インクとして使用する必要はなく、すなわち、印刷し、次いで硬化させる必要はなく、硬化性組成物を基材表面に多種多様な方法で送達することができるが、印刷することが可能である。特に、本開示の印刷可能な組成物は、典型的にはインクジェット印刷が可能であり、このことは、本開示の印刷可能な組成物が、インクジェット印刷される適切な粘度及び他の属性を有することを意味する。「インクジェット印刷可能」という用語は、プロセスの記述又は限定ではなく、むしろ、硬化性組成物をインクジェット印刷することが可能であり、組成物が必ずしもインクジェット印刷されていないことを意味する材料の記述である。これは、「ホットメルト加工性」という表現と類似しており、これは組成物をホットメルト加工することが可能であるが、組成物がホットメルト加工されたということを意味しないことを意味する。

30

【0045】

本開示の硬化性インク組成物は、少なくとも1種の芳香族（メタ）アクリレートと、ヘテロ芳香族基、縮合芳香族基、ヘテロアルキレン基、又はヘテロアルキレン基と芳香族基の両方を含む基を有する少なくとも1種の多官能性（メタ）アクリレートと、光開始剤と、を含む。インク組成物はインクジェット印刷可能であり、溶剤を含まない。溶剤を含まないとは、溶剤を硬化性インク組成物に添加しないこと、及び溶剤を硬化性組成物中に検出できないことを意味する。本明細書で使用する「溶剤」という用語は、一般に知られている技術用語と一致し、室温で液体である揮発性有機及び非有機材料を包含する。

40

【0046】

50

本開示の硬化性インク組成物は、基材表面に接触させて硬化した場合、1.55以上の屈折率を有し、光学的に透明である。いくつかの実施形態では、屈折率は1.60以上である。いくつかの実施形態では、屈折率は少なくとも1.56、1.57、1.58、1.59、1.60、1.61、1.62、1.63、1.64、1.65、1.66、1.67、1.68、1.69、又は1.70である。屈折率は、実施例セクションに記載のように測定する。典型的には、硬化性インク組成物は、印刷によって、特にインクジェット印刷によって基材表面に接触させるが、上述のように、硬化性インク組成物を基材表面に接触させる他の方法も好適である。

【0047】

インクジェット印刷適性を与るために必要な属性の1つは、粘度である。本開示の硬化性インク組成物は、典型的には、それらをインクジェット印刷に好適なものにする粘度を有する。いくつかの実施形態では、硬化性インクは、室温～65の温度で30センチポアズ以下の粘度を有する。他の実施形態では、硬化性インク組成物は、室温～35の温度で30センチポアズ以下の粘度を有する。上記のように、この粘度は、溶剤を使用せずに達成される。粘度は、実施例セクションに記載される標準的でよく理解されている技術を使用して測定する。

10

【0048】

本開示の硬化性インク組成物には、所望の粘度特性及び屈折率特性を達成するために、(メタ)アクリレートモノマーの混合物を使用する。硬化性インク組成物は、少なくとも1種の芳香族(メタ)アクリレートと、ヘテロ芳香族基、縮合芳香族基、ヘテロアルキレン基、又はヘテロアルキレン基と芳香族基の両方を含む基を有する少なくとも1種の多官能性(メタ)アクリレートと、光開始剤と、を含む。これらの成分のそれぞれは、下記により詳細に記述する。

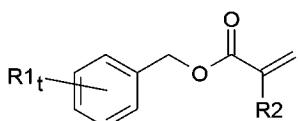
20

【0049】

多種多様な芳香族(メタ)アクリレートモノマーは、本開示の硬化性インク組成物に使用するのに好適である。典型的には、これらの芳香族(メタ)アクリレートモノマーは、単官能性である。単一の単官能性(メタ)アクリレートモノマーを使用してもよく、又は単官能性(メタ)アクリレートモノマーの混合物を使用してもよい。一般に、少なくとも1種の単官能性(メタ)アクリレートは、式I(以下に示す)：

【化2】

30



式I

(式中、少なくとも1つのR1は芳香族置換基を含み、tは1～4の整数であり、R2は、水素又はメチルである)の化合物を含む。

【0050】

多種多様な芳香族置換基が、1つ以上のR1基に好適である。典型的には、少なくとも1つの芳香族置換基R1は、-CH2-Ar型の置換若しくは非置換芳香族基、又は-X-Ar型のヘテロ原子結合芳香族基を含み、XはS又はOであり、各Arは独立して、置換若しくは非置換フェニル基、縮合芳香族基、又は2種以上のアルキル基結合フェニル若しくは置換フェニル、若しくは置換フェニル基である。

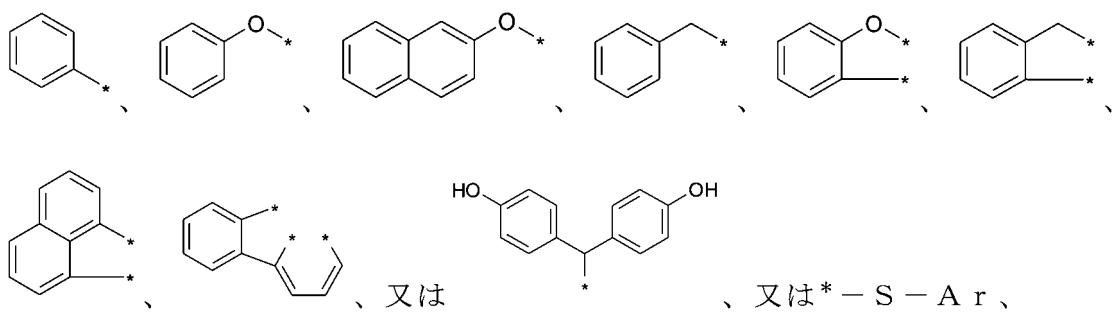
40

【0051】

したがって、1つ以上のR1基は、

50

【化 3】



10

などの種々の芳香族置換基を含み得る。

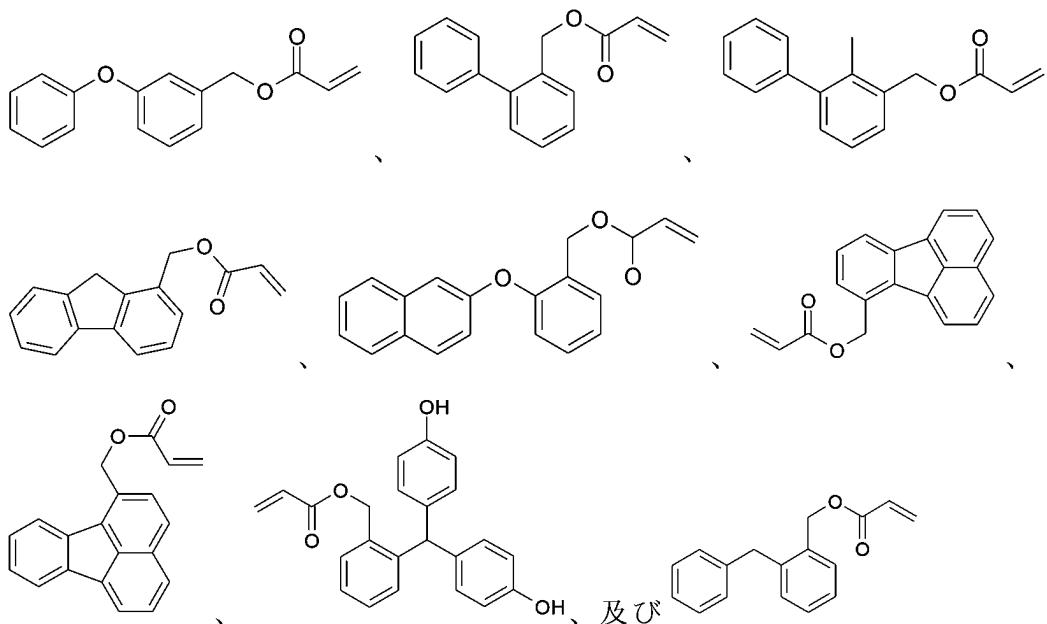
【0052】

芳香族置換基 R 1 は、一般に、少なくとも 1 つの二価（例えば、アルキレン又はエーテル）連結基によってベンジル基の芳香環に結合している。いくつかの実施形態では、芳香族置換基 R 1 は、2 つ以上の二価（例えば、アルキレン又はエーテル）連結基によって芳香族ベンジル環に結合している。各 * は、式 I の芳香環への結合点（複数可）を示し、Ar は、置換若しくは非置換フェニル基、縮合芳香族基、又は 2 種以上のアルキル基結合フェニル若しくは置換フェニル基である。

【0053】

いくつかの好ましい実施形態では、t は 1 である。式 I の代表的な構造は、したがって、

【化 4】



20

30

を含む。

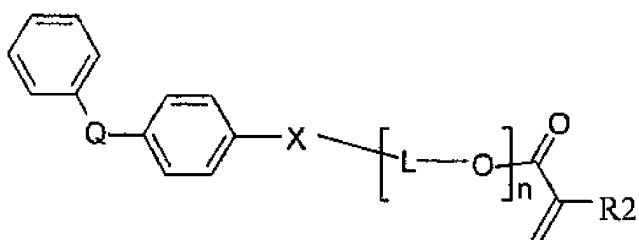
【0054】

t が 1 であり、R 1 基が * - S - Ar である実施形態のいくつかでは、化合物は、式 I A :

40

50

【化5】



式 I A

10

[式中、R2はH又はCH3であり、XはO、S、又は単結合であり、Qは、O、S、SiR2(式中、Rはアルキル基である)、カルボニル基(C=O)、アミノ基NR(式中、Rは水素又はアルキルである)、又はSO2基であり、nは0~10の範囲であり(例えば、nは0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、又は10である)、Lは、ヒドロキシル基で任意に置換された、1~5個の炭素原子を有するアルキレン基である]の一般構造を有し得る。

【0055】

式 I A の 1 つの特に好適なモノマーは、R2が水素であり、nが1であり、Lが-CH2-基であり、Xが単結合であり、Qが硫黄であるモノマーである。このモノマーを以下の式 I I I として示す。

20

【化6】



式 I I I

30

【0056】

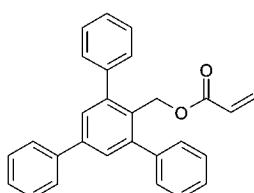
このモノマーと類似の化合物が文献、例えば、韓国特許公開第101,254,325(B1)号に報告されているが、このモノマーは特に望ましい粘度及び屈折率の特徴を有することが見出されている。特に、式 I I I のモノマーは、25で40センチポアズ未満の粘度、更に25で13センチポアズの粘度、及び未硬化時の屈折率が1.630未満、又は更には1.620未満であることが見出された。

【0057】

式 I のモノマーの他の実施形態では、tは1より大きい。一実施形態では、tは3である。1つの代表的な構造は、

【化7】

40



である。

【0058】

Sigma-Aldrich 製の種々の芳香族アルコールは、このような材料を(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸誘導体と反応させることによって、(メタ)アクリ

50

レートへと変換することができる出発材料として入手可能である。特に好適な単官能性(メタ)アクリレートモノマーとしては、Miwon Specialty Chemicals, Exton, PA から MIRAMER M1192 又は MIRAMER M1192 H として市販されているビフェニルメチルアクリレート(式中、R1 はフェニル基である)、及びその合成が実施例セクションに提示されている式 IIA のモノマーが挙げられる。

【0059】

硬化性インク組成物に使用される芳香族(メタ)アクリレートモノマーの量は、変えることができる。典型的には、芳香族(メタ)アクリレートモノマーは、硬化性インク組成物中の大部分のモノマーである。これは、硬化性インク組成物の 50 重量% 超が芳香族(メタ)アクリレートモノマーであることを意味する。「芳香族(メタ)アクリレートモノマー」とは、2種以上の芳香族(メタ)アクリレートモノマーを使用する場合に、存在する全ての芳香族(メタ)アクリレートモノマーを指す。いくつかの実施形態では、硬化性インク組成物は、75 重量% を超える芳香族(メタ)アクリレートモノマーを含む。他の実施形態では、硬化性インク組成物は、90 重量% 以上の芳香族(メタ)アクリレートモノマーを含む。上述のように、典型的には、芳香族(メタ)アクリレートモノマーは、単官能性(メタ)アクリレートである。

【0060】

いくつかの実施形態では、芳香族(メタ)アクリレートモノマーは、1.50(例えば、少なくとも 1.51 又は 1.52) を超える屈折率を有し、1.60 を超える屈折率を有してもよい。一般に、これらの芳香族(メタ)アクリレートモノマーは、非ハロゲン化(例えば、非臭素化)である。いくつかの実施形態では、芳香族(メタ)アクリレートモノマーは、少なくとも 1.53、1.54、1.55、1.56、1.57、1.58、1.59、1.60、又は 1.61、典型的には 1.65 以下の屈折率を有する。

【0061】

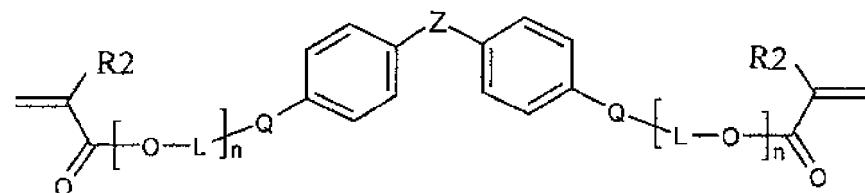
本開示の硬化性インク組成物はまた、少なくとも 1 つの一般式 IIA :



式 IIA

(式中、R2 は、水素又はメチルであり、(CO) はカルボニル基 C=O であり、A は、ヘテロ芳香族、縮合芳香族、又はヘテロアルキレン基と芳香族基の両方を含む基を含む二価の基である) の多官能性(メタ)アクリレートを含む。ヘテロ芳香族基の例としては、チアジアゾール基、チアゾール基、及びチオフェン基が挙げられる。縮合芳香族基の例としては、ナフチル基、アントラセニル基、及びフルオレニル基が挙げられる。ヘテロアルキレン基の例としては、ポリエチレンオキシド基、ポリプロピレンオキシド基、ポリチオエーテル基など挙げられる。ヘテロアルキレン基と芳香族基の両方を含む基の例としては、2~10 個の炭素原子を有する二官能性アルキレン基を有し、1~10 個の繰り返し単位を有し、フェニレン、ベンジレン又は連結ベンジレン基などの 2 官能性芳香族基を含むものが挙げられる。ヘテロアルキレン基と芳香族基の両方を含む基を含む化合物は、一般式 IIA によって表すことができる。

【化 8】



式 IIA

(各 R2 は独立して、水素又はメチルであり、Z は、-C(CH3)2-、-CH2-、O、S、又は単結合であり、各 Q は独立して、O 又は S であり、L は、2~12 個の炭素

10

20

30

40

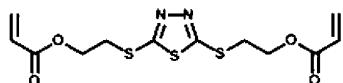
50

原子を含むアルキレン基であり、 n は 0 ~ 10 の範囲の整数である。典型的には、 L は C_2 ~ C_6 アルキレン基を含み、より典型的には、 L は C_2 又は C_3 であり、 n は 0、1、2 又は 3 である。

【0062】

式 I I に記載の特に好適な多官能性 (メタ) アクリレートモノマーの例としては、ヘテロ芳香族化合物、すなわち、1,3,4-チアジアゾール-2,5-ジイル (ビス (スルファンジイル)) ビス (エタン-2,1-ジイル) ジアクリレート (T D Z D A) が挙げられ、この合成は以下の実施例セクションに提示され、これは構造

【化 9】



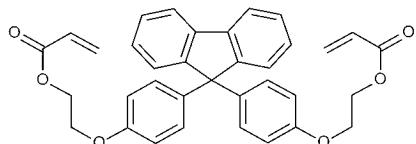
10

を有する。

【0063】

別の好適な多官能性 (メタ) アクリレートモノマーは、Miwon Speciality Chemicals, Exton, PA から硬化性混合物の一部として、「HR 6042」として市販されている縮合芳香族化合物ビスフェノールフルオレンジアクリレートであり、これは構造

【化 10】



20

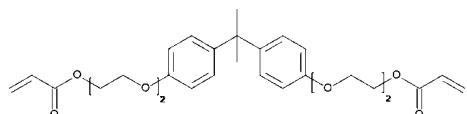
を有する。

【0064】

他の好適な多官能性 (メタ) アクリレートモノマーは、ビスフェノールジ (メタ) アクリレートである式 I I A のもの、すなわち、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルとアクリル酸との反応生成物である。ビスフェノール A ジグリシジルエーテルは一般により広く入手可能であるが、ビスフェノール F ジグリシジルエーテルなどの他のビスフェノールジグリシジルエーテルも使用できることが理解される。1つの例示的なビスフェノール A エトキシル化ジアクリレートモノマーは、Sartomer から「SR 602」の商標名 (20 で 610 cps の粘度及び 2 の T_g を有すると報告されている) にて市販されている。別の例示的なビスフェノール A エトキシル化ジアクリレートモノマーは、Sartomer から「SR 601」の商標名 (20 で 1080 cps の粘度及び 60 の T_g を有すると報告されている) にて市販されている。「SR 601」の一般式は、

30

【化 11】



40

である。

【0065】

3 官能性、4 官能性などの 2 よりも大きい官能性を有する他の多官能性 (メタ) アクリレートモノマーを使用することもできる。更に、多官能性 (メタ) アクリレートの混合物を使用することもできる。

【0066】

多官能性 (メタ) アクリレートモノマーは 2 以上の官能性を有するので、これらのモノマーは架橋剤として機能し、形成ポリマーを架橋する。多官能性 (メタ) アクリレートモ

50

ノマーの量は、ポリマーが非可撓性になるのを防止するように制御する。典型的には、硬化性インク組成物は、20重量%未満の1種以上の多官能性(メタ)アクリレートモノマーを含む。より典型的には、硬化性インク組成物は、10重量%、又は更には10重量%未満の1種以上の多官能性(メタ)アクリレートモノマーを含む。

【0067】

硬化性インク組成物はまた、少なくとも1種の光開始剤も含み、開始剤は光、一般には紫外光(UV)によって活性化されるが、そのような可視光開始剤、赤外光開始剤などの開始剤を適切に選択して、他の光源を使用することができる。典型的には、UV光開始剤を使用する。光開始剤は、(メタ)アクリレート重合の当業者によってよく理解されている。好適なフリーラジカル光開始剤の例としては、BASF, Charlotte, NCから市販されている、IRGACURE 4265、IRGACURE 184、IRGACURE 651、IRGACURE 1173、IRGACURE 819、IRGACURE TPO、IRGACURE TPO-Lが挙げられる。

10

【0068】

一般に、光開始剤は、全反応性成分100重量部に対して、0.01~10重量部、より典型的には、0.1~2.0重量部の量で使用する。

【0069】

硬化性インク組成物は、追加の反応性又は非反応性成分を含有してもよいが、そのような成分は必要ではなく、確実に、これらの成分が形成された(メタ)アクリレート系ポリマーの最終特性に有害でないよう、注意して使用すべきである。上述のように、硬化性インク組成物は、溶剤を実質的に含まないか又は溶剤を含まない。インク配合物はまた、必要又は所望に応じて、重合禁止剤、光安定剤(例えばヒンダードアミン)、相乗剤、酸化防止剤、触媒、分散剤、レベリング剤などを含有してもよい。

20

【0070】

本明細書では、物品、特に基材と、無機バリア層とを含み、それらの間に硬化有機層を有し、この硬化層はデカップリング層として機能する多層物品も開示する。基材は任意にその表面上に存在する無機コーティング層を有してもよく、これにより、硬化有機層は、基材表面又は任意の無機コーティング層と接触し得る。

【0071】

この物品は図1に示されており、物品100は、基材110を含み、この基材に硬化有機層120が隣接しており、かつ、物品100は、硬化有機層120と接触している無機バリア層130を含む。図1はまた、基材110と接触し、硬化有機層120と接触している任意の無機層140も含む。

30

【0072】

基材110は、可撓性及び非可撓性の多様な基材を含む。例えば、基材110は、ガラス、又はPMMA(ポリメチルメタクリレート)又はPC(ポリカーボネート)などの、比較的厚いポリマー材料の層であってもよい。あるいは、基材110は、PET(ポリエチレンテレフタレート)、例えば、PEN(ポリエチレンナフタレート)、PC(ポリカーボネート)、ポリイミド、PEEK(ポリエーテルエーテルケトン)などのフィルムなどの可撓性ポリマーフィルムであってもよい。

40

【0073】

硬化有機層120は、上記硬化性インク組成物の(メタ)アクリレート系硬化層である。ここでも、硬化性組成物を「インク」と記載しているが、上記のように、他のコーティング方法を使用することもできるので、これは単に組成物が印刷可能であることを意味し、硬化有機層120が印刷されたことを必ずしも意味するわけではないことに留意することが重要である。しかし、多くの実施形態では、硬化有機層120は、印刷、特にインクジェット印刷によってコーティングされ、次いで硬化されている。硬化有機層120は、上記の全ての特性を有し、すなわち、層は1~16マイクロメートルの厚さを有し、層は1.55以上の屈折率を有し、光学的に透明である。更に、多くの実施形態では、硬化有機層120は、10ナノメートル以下、いくつかの実施形態では5ナノメートル以下の表

50

面粗さを有する。

【0074】

硬化有機層120と接触する無機層バリア層130は、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属酸窒化物、金属炭化物、金属オキシホウ化物(oxyboride)、及びこれらの組み合わせを含む種々の材料から調製することができる。広範囲の金属が金属酸化物、金属窒化物、及び金属酸窒化物において好適に使用され、特に好適な金属としては、Al、Zr、Si、Zn、Sn、及びTiが挙げられる。

【0075】

無機バリア層130の屈折率は特に限定されないが、一般に、1.60より大きく、多くの実施形態では、無機バリア層の屈折率は1.70以上である。1つの特に好適な無機バリア層材料は、窒化ケイ素である。

10

【0076】

無機バリア層130の厚さは特に限定されず、一般に、20ナノメートル～1マイクロメートル(1000ナノメートル)の間である。より典型的には、厚さは、20ナノメートル～100ナノメートルである。

【0077】

無機バリア層は、種々の方法で、硬化有機層120上に堆積させることができる。一般に、任意の好適な堆積方法を利用することができる。好適な方法の例としては、スパッタリング、化学蒸着、金属有機化学蒸着、プラズマ化学蒸着、蒸発、昇華、電子サイクロトロン共鳴プラズマ化学蒸着、及びこれらの組み合わせなどの真空プロセスが挙げられる。

20

【0078】

多くの実施形態では、基材110は、その上に配置された無機層140を有する。これらの実施形態では、硬化有機層120は、基材110自体と直接接触する代わりに、無機層140と接触している。無機層140は、無機バリア層130に類似しており、実際にバリア層であってもよい。無機層140の組成及び特性は、無機バリア層130の組成及び特性と同じである。無機層140及び無機バリア層130は、同じ材料組成を含んでもよく、又はそれらは異なっていてもよい。

【0079】

図2は、本開示の多層物品を含むデバイスを示す。図2は、基材210を含み、基材210上にデバイス250が配置されているデバイス200を示す。上記図1と同様に、硬化有機層220は基材及びデバイス250に隣接し、無機バリア層230は硬化有機層220と接触している。図2はまた、基材210及びデバイス250と接触し、かつ硬化有機層220と接触している任意の無機層240を含む。任意の層260は、単層でも多層でもよく、有機層と無機層の両方を含んでもよく、接着剤層、光学層などを含んでもよい。層210(基材)、220(硬化有機層)、230(無機バリア層)、及び240(任意の無機層)は、図1についての上記のものと同じである。

30

【0080】

デバイス250は、種々のデバイス、特に無機バリア層の使用が有用である光学デバイスを含み得る。特に好適なデバイスの中には、OLEOデバイスがある。OLEOデバイスは上に記載されている。

40

【0081】

本明細書では、物品、特に光学物品を調製するための方法も開示する。これらの方法は、第1の主表面と第2の主表面とを有する基材を準備することと、硬化性インク組成物を準備することと、硬化性インク組成物を基材の第2の主表面に配置して硬化性層を形成することと、硬化性層を硬化させて、1～16マイクロメートルの厚さを有する硬化有機層であって、1.55以上の屈折率を有し、光学的に透明である硬化有機層を形成することと、を含む。いくつかの実施形態では、屈折率は少なくとも1.56、1.57、1.58、1.59、1.60、1.61、1.62、1.63、1.64、1.65、1.66、1.67、1.68、1.69、又は1.70である。多くの実施形態では、硬化有機層の表面粗さは、10ナノメートル未満、いくつかの実施形態では5ナノメートル以下

50

である。この硬化有機層の表面には、無機バリア層を堆積させる。

【0082】

多くの実施形態では、硬化性インク組成物を基材の第2の主表面上に配置して硬化性層を形成することは、印刷、特にインクジェット印刷することを含む。上記のように、インクジェット印刷は、複雑な基材上に精度の高いパターンを堆積させ、10ナノメートル未満、いくつかの実施形態では5ナノメートル以下の表面粗さを有する均一なコーティングを形成する能力を含む、硬化性層の調製に特に好適となる種々の望ましい特徴を有する。

【0083】

本方法で使用される硬化性インク組成物は、上記の硬化性インク組成物である。硬化性インク組成物は光開始剤を含むので、硬化性層の硬化は、光硬化を含む。光開始剤の性質は、硬化条件、すなわち使用する放射線波長、放射線への曝露の持続時間などを決定する。

10

【0084】

上記のように、本開示の物品は、追加の要素を含んでもよい。いくつかの実施形態では、本方法は、OLEDなどのデバイスを準備することと、硬化性インク組成物を基材の第2の主表面上に配置して硬化性層を形成する前に、デバイスを基材の第2の主表面上に配置することと、を更に含んでもよい。また、物品は、基材及びデバイス表面上に配置した無機層を更に含んでもよい。これらの実施形態では、無機層は、硬化性インク組成物を基材の第2の主表面上に配置して硬化性層を形成する前に、基材及びデバイス表面上に配置する。更に、上記のように、無機バリア層を硬化有機層上に配置した後、無機バリアの露出面に追加の層を添加してもよい。

20

【0085】

本開示は、以下の実施形態を含む。

実施形態の中には、硬化性インク組成物がある。実施形態1は、少なくとも1種の芳香族(メタ)アクリレートと、ヘテロ芳香族基、縮合芳香族基、ヘテロアルキレン基、又はヘテロアルキレン基と芳香族基の両方を含む基を有する少なくとも1種の多官能性(メタ)アクリレートと、光開始剤と、を含む、硬化性インク組成物を含み、インク組成物はインクジェット印刷可能であり、溶剤を含まず、インク組成物は、印刷され硬化した場合に、1.55以上の屈折率を有し、光学的に透明である。

【0086】

実施形態2は、室温～65の温度で30センチポアズ以下の粘度を有する、実施形態1に記載の硬化性インク組成物である。

30

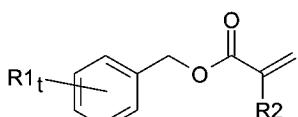
【0087】

実施形態3は、インク組成物が、室温～35の温度で30センチポアズ以下の粘度を有する、実施形態1又は2に記載の硬化性インク組成物である。

【0088】

実施形態4は、少なくとも1種の芳香族(メタ)アクリレートが、式I：

【化12】



40

式I

(式中、少なくとも1つのR1は芳香族置換基を含み、tは1～4の整数であり、R2は、水素又はメチルである)の化合物を含む、実施形態1～3のいずれか1つに記載の硬化性インク組成物である。

【0089】

実施形態5は、化合物が、-CH₂-Ar型の置換若しくは非置換芳香族基、又は-X-Ar型のヘテロ原子結合芳香族基を含む少なくとも1つの芳香族置換基R1を含み、XはS又はOであり、各Arは独立して、置換若しくは非置換フェニル基、縮合芳香族基、

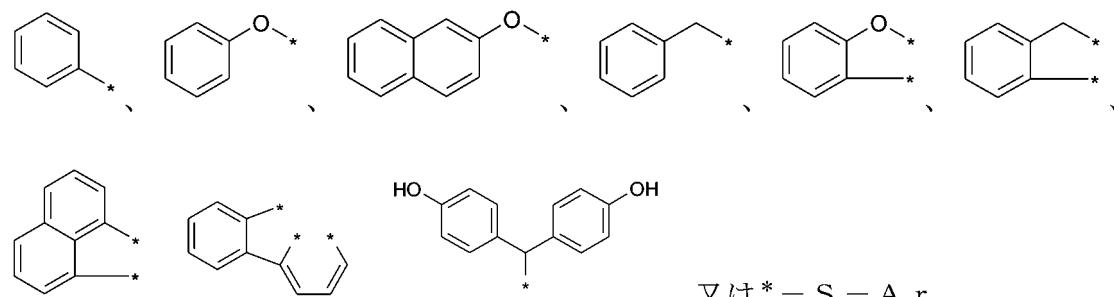
50

又は 2 種以上のアルキル基結合フェニル若しくは置換フェニル、若しくは置換フェニル基である、実施形態 4 の硬化性インク組成物である。

【0090】

実施形態 6 は、少なくとも 1 つの R1 基が、

【化 13】



10

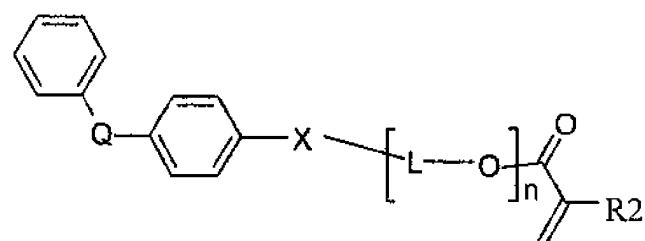
(式中、各 * は、式 I の芳香環への結合点(複数可)を示し、Ar は、置換若しくは非置換フェニル基、縮合芳香族基、又は 2 種以上のアルキル基結合フェニル若しくは置換フェニル、若しくは置換フェニル基である)

を含む、実施形態 4 又は 5 に記載の硬化性インク組成物である。

【0091】

実施形態 7 は、少なくとも 1 種の芳香族(メタ)アクリレートが、式 I A :

【化 14】



20

式 I A

30

[式中、R2 は H 又は CH3 であり、X は O、S、又は単結合であり、Q は、O、S、SiR2(式中、R はアルキル基である)、カルボニル基(C=O)、アミノ基NR(式中、R は水素又はアルキルである)、又は SO2 基であり、n は 0 ~ 10 の範囲であり、L は、ヒドロキシリル基で任意に置換された、1 ~ 5 個の炭素原子を有するアルキレン基である]の化合物を含む、実施形態 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の硬化性インク組成物である。

【0092】

実施形態 8 は、R2 が水素であり、n が 1 であり、L が -CH2- 基であり、X が単結合であり、Q が硫黄である、実施形態 7 に記載の硬化性インク組成物である。

40

【0093】

実施形態 9 は、芳香族(メタ)アクリレートが、25 ~ 40 センチポアズ未満の粘度、及び未硬化時に 1.630 未満の屈折率を有し、式 I II :

50

【化15】



式III

の構造を有する、実施形態1～8のいずれか1つに記載の硬化性インク組成物である。 10

【0094】

実施形態10は、少なくとも1種の芳香族(メタ)アクリレートが、少なくとも1.5 0の屈折率を有する、実施形態1～9のいずれか1つに記載の硬化性インク組成物である。

【0095】

実施形態11は、少なくとも1種の多官能性(メタ)アクリレートが式II：



式II

(式中、R2は、水素又はメチルであり、(CO)はカルボニル基C=Oであり、Aは、ヘテロ芳香族基、縮合芳香族基、又はヘテロアルキレン基と芳香族基の両方を含む基を含む二価の基である)を含む、実施形態1～10のいずれか1つに記載の硬化性インク組成物である。 20

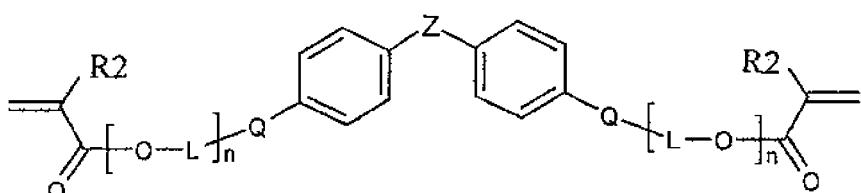
【0096】

実施形態12は、A基がフルオレニル基又はチアジアゾール基を含む、実施形態11に記載の硬化性インク組成物である。

【0097】

実施形態13は、少なくとも1種の多官能性(メタ)アクリレートが、式IIA：

【化16】



式IIA

(式中、各R2は独立して、水素又はメチルであり、Zは、-C(CH3)2-、-CH2-、O、S、又は単結合であり、各Qは独立して、O又はSであり、Lは、2～12個の炭素原子を含むアルキレン基であり、nは0～10の範囲の整数である)を含む、実施形態11又は12に記載の硬化性インク組成物である。 30

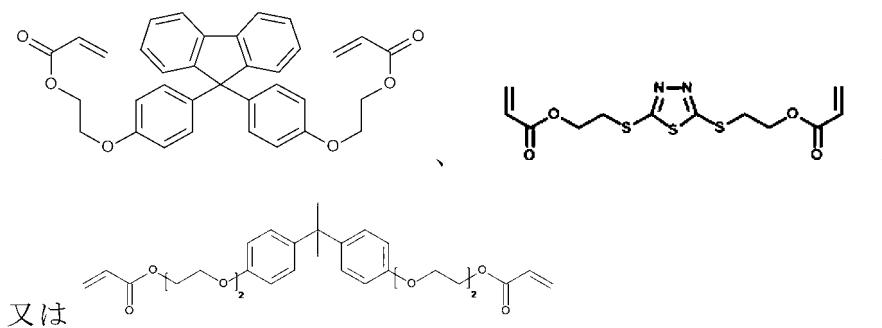
【0098】

実施形態14は、LがC2～C6アルキレン基を含み、Zが-C(CH3)2-、-CH2-であり、nは0、1、2又は3である、実施形態13に記載の硬化性インク組成物である。 40

【0099】

実施形態15は、少なくとも1種の多官能性(メタ)アクリレートが、

【化17】



を含む、実施形態1～13のいずれか1つに記載の硬化性インク組成物である。

【0100】

実施形態16は、インク組成物が50重量%を超える芳香族(メタ)アクリレートを含む、実施形態1～15のいずれか1つに記載の硬化性インク組成物である。

【0101】

実施形態17は、インク組成物が75重量%を超える芳香族(メタ)アクリレートを含む、実施形態1～16のいずれか1つに記載の硬化性インク組成物である。

【0102】

実施形態18は、インク組成物が90重量%を超える芳香族(メタ)アクリレートを含む、実施形態1～17のいずれか1つに記載の硬化性インク組成物である。

【0103】

実施形態19は、インク組成物が、1～16マイクロメートルの厚さに硬化された場合に、5ナノメートル以下の表面粗さを有する、実施形態1～18のいずれか1つに記載の硬化性インク組成物である。

【0104】

物品の実施形態も開示する。実施形態20は、第1の主表面と第2の主表面とを有する基材と、基材の第2の主表面の少なくとも一部に隣接する硬化有機層であって、架橋(メタ)アクリレート系層を含み、1～16マイクロメートルの厚さを有し、1.55以上の屈折率を有し、光学的に透明である硬化有機層と、硬化有機層と接触している無機バリア層と、を含む、物品を含む。

【0105】

実施形態21は、基材が、第2の主表面上に存在する無機コーティング層を含み、それによって硬化有機層が無機コーティング層と接触する、実施形態20に記載の物品である。

【0106】

実施形態22は、硬化有機層が、基材の第2の主表面の少なくとも一部に印刷され硬化した硬化性インク組成物を含み、硬化性インク組成物は、少なくとも1種の芳香族(メタ)アクリレートと、ヘテロ芳香族基、縮合芳香族基、ヘテロアルキレン基、又はヘテロアルキレン基と芳香族基の両方を含む基を有する少なくとも1種の多官能性(メタ)アクリレートと、光開始剤と、を含み、硬化性インク組成物は、インクジェット印刷可能であり、溶剤を含まない、実施形態20又は21に記載の物品である。

【0107】

実施形態23は、硬化有機層が5ナノメートル未満の表面粗さを有する、実施形態20～22のいずれか1つに記載の物品である。

【0108】

実施形態24は、無機バリア層が、1.70以上の屈折率を有する、実施形態20～23のいずれか1つに記載の物品である。

【0109】

実施形態25は、無機コーティング層が1.70以上の屈折率を有する、実施形態22に記載の物品である。

〔 0 1 1 0 〕

実施形態26は、物品が、基材の第2の主表面上に配置され、かつ硬化有機層に隣接して配置されたデバイスを更に含む、実施形態20～25のいずれか1つに記載の物品である。

【 0 1 1 1 】

実施形態 27 は、デバイス上及び基材の第 2 の主表面上に配置された無機コーティング層を更に含み、それによって硬化有機層が無機コーティング層と接触する、実施形態 26 に記載の物品である。

【 0 1 1 2 】

実施形態28は、追加の基材又は基材、無機バリア層、若しくはその両方と接触する層を更に含む、実施形態26に記載の物品である。

【 0 1 1 3 】

実施形態29は、デバイスがOLED(有機発光ダイオード)を含む、実施形態26～28のいずれか1つに記載の物品である。

〔 0 1 1 4 〕

実施形態 30 は、硬化性インク組成物が、室温～65 の温度で 30 センチポアズ以下の粘度を有する、実施形態 22～29 のいずれか 1 つに記載の物品である。

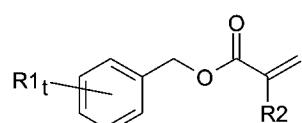
[0 1 1 5]

実施形態31は、硬化性インク組成物が、室温～35℃の温度で30センチポアズ以下の粘度を有する、実施形態22～30のいずれか1つに記載の物品である。

【0116】

実施形態32は、少なくとも1種の芳香族(メタ)アクリレートが式1:

【化 18】



式 I

(式中、少なくとも1つのR1は芳香族置換基を含み、tは1～4の整数であり、R2は、水素又はメチルである)の化合物を含む、実施形態22～31のいずれか1つに記載の物品である。

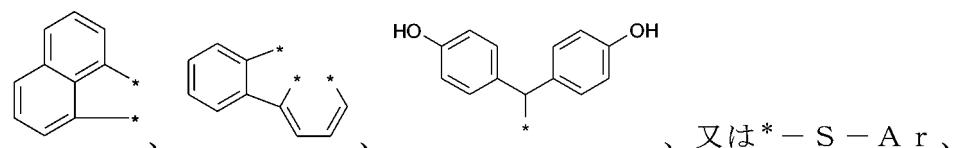
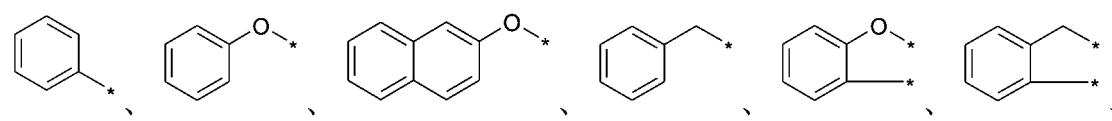
【 0 1 1 7 】

実施形態33は、化合物が、-CH₂-Ar型の置換若しくは非置換芳香族基、又は-X-Ar型のヘテロ原子結合芳香族基を含む少なくとも1つの芳香族置換基R1を含み、XはS又はOであり、各Arは独立して、置換若しくは非置換フェニル基、縮合芳香族基、又は2種以上のアルキル基結合フェニル若しくは置換フェニル、若しくは置換フェニル基である、実施形態32に記載の物品である。

[0 1 1 8]

実施形態 3 4 は、少なくとも 1 つの R 1 基が、

【化 1 9】



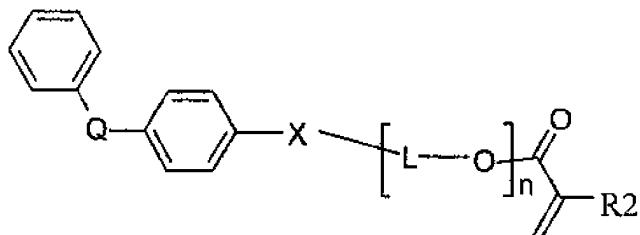
(式中、各^{*}は、式Iの芳香環への結合点(複数可)を示し、Arは、置換若しくは非置換フェニル基、縮合芳香族基、又は2種以上のアルキル基結合フェニル若しくは置換フェニル、若しくは置換フェニル基である)

を含む、実施形態32又は33に記載の物品である。

【0119】

実施形態35は、少なくとも1種の芳香族(メタ)アクリレートが式IA:

【化20】



10

式IA

[式中、R2はH又はCH₃であり、XはO、S、又は単結合であり、Qは、O、S、SiR₂(式中、Rはアルキル基である)、カルボニル基(C=O)、アミノ基NR(式中、Rは水素又はアルキルである)、又はSO₂基であり、nは0~10の範囲であり、Lは、ヒドロキシリル基で任意に置換された、1~5個の炭素原子を有するアルキレン基である]の化合物を含む、実施形態22~34のいずれか1つに記載の物品である。

20

【0120】

実施形態8は、R2が水素であり、nが1であり、Lが-CH₂-基であり、Xが単結合であり、Qが硫黄である、実施形態7に記載の硬化性インク組成物である。

【0121】

実施形態36は、芳香族(メタ)アクリレートが、25~40センチポアズ未満の粘度、及び未硬化時に1.630未満の屈折率を有し、式III:

【化21】



30

式III

の構造を有する、実施形態22~35のいずれか1つに記載の物品である。

【0122】

実施形態37は、少なくとも1種の芳香族(メタ)アクリレートが、少なくとも1.50の屈折率を有する、実施形態22~36のいずれか1つに記載の物品である。

40

【0123】

実施形態38は、少なくとも1種の多官能性(メタ)アクリレートが式II:



式II

(式中、R2は水素又はメチルであり、(CO)はカルボニル基C=Oであり、Aは、ヘテロ芳香族基、縮合芳香族基、又はヘテロアルキレン基と芳香族基の両方を含む基を含む二価の基である)を含む、実施形態22~37のいずれか1つに記載の物品である。

【0124】

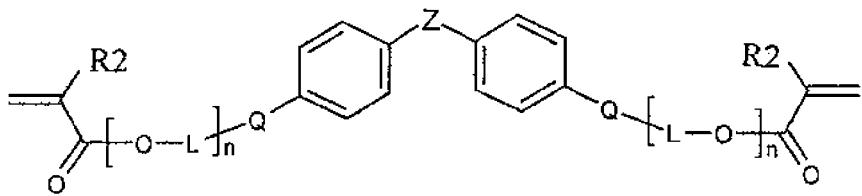
実施形態39は、A基がフルオレニル基又はチアジアゾール基を含む、実施形態38に

50

記載の物品である。

【0125】

実施形態40は、少なくとも1種の多官能性(メタ)アクリレートが、式IIA:
【化22】



10

式IIA

(式中、各R2は独立して、水素又はメチルであり、Zは、-C(CH₃)₂-、-CH₂-、O、S、又は単結合であり、各Qは独立して、O又はSであり、Lは、2~12個の炭素原子を含むアルキレン基であり、nは0~10の範囲の整数である)を含む、実施形態38又は39に記載の物品である。

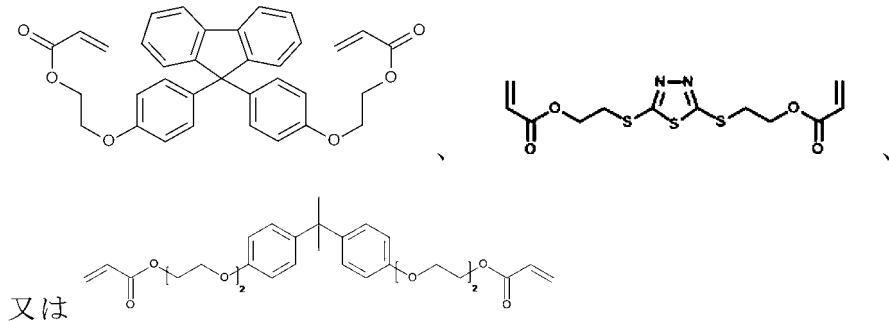
【0126】

実施形態41は、LがC₂~C₆アルキレン基を含み、Zが-C(CH₃)₂-、-CH₂-であり、nは0、1、2又は3である、実施形態40に記載の物品である。

20

【0127】

実施形態42は、少なくとも1種の多官能性(メタ)アクリレートが、
【化23】



30

を含む、実施形態22~41のいずれか1つに記載の物品である。

【0128】

実施形態43は、インク組成物が、50重量%を超える芳香族(メタ)アクリレートを含む、実施形態22~42のいずれか1つに記載の物品である。

【0129】

実施形態44は、インク組成物が、75重量%を超える芳香族(メタ)アクリレートを含む、実施形態22~43のいずれか1つに記載の物品である。

40

【0130】

実施形態45は、インク組成物が、90重量%を超える芳香族(メタ)アクリレートを含む、実施形態22~44のいずれか1つに記載の物品である。

【0131】

物品を調製する方法も開示する。実施形態46は、物品を調製する方法であって、第1の主表面と第2の主表面とを有する基材を準備することと、硬化性インク組成物であって、硬化性インク組成物は、少なくとも1種の芳香族(メタ)アクリレートと、ヘテロ芳香族基、縮合芳香族基、ヘテロアルキレン基、又はヘテロアルキレン基と芳香族基の両方を含む基を有する少なくとも1種の多官能性(メタ)アクリレートと、光開始剤と、を含み、硬化性インク組成物は溶剤を含まず、インク組成物は、印刷され硬化した場合に、1.

50

5.5 以上の屈折率を有し、光学的に透明である、硬化性インク組成物を準備することと、硬化性インク組成物を基材の第2の主表面の少なくとも一部に配置して、硬化性層を形成することと、硬化性層を硬化させて硬化有機層を形成することと、硬化有機層上に無機バリア層を堆積させることと、を含む方法、を含む。

【0132】

実施形態47は、硬化性インク組成物を基材の第2の主表面に配置して硬化性層を形成することが、インクジェット印刷することを含む、実施形態46に記載の方法である。

【0133】

実施形態48は、硬化有機層が5ナノメートル以下の表面粗さを有する、実施形態46又は47に記載の方法である。

【0134】

実施形態49は、硬化が光硬化を含む、実施形態46～48のいずれか1つに記載の方法である。

【0135】

実施形態50は、光硬化が、可視光、紫外光、又は赤外光を含む化学線を与えることを含む、実施形態49に記載の方法である。

【0136】

実施形態51は、硬化有機層が1～16マイクロメートルの厚さを有する、実施形態46～50のいずれか1つに記載の方法である。

【0137】

実施形態52は、デバイスを準備することと、硬化性インク組成物を基材の第2の主表面上に配置して硬化性層を形成する前に、デバイスを基材の第2の主表面上に配置することと、を更に含む、実施形態46～51のいずれか1つに記載の方法である。

【0138】

実施形態53は、硬化性インク組成物を基材の第2の主表面上に配置して硬化性層を形成する前に、基材及びデバイス表面上に無機層を配置することを更に含む、実施形態52に記載の方法である。

【0139】

実施形態54は、無機バリア層を硬化有機層上に配置した後、無機バリア層の露出面に追加の層を配置することを更に含む、実施形態52に記載の方法である。

【0140】

実施形態55は、デバイスがOLED(有機発光ダイオード)を含む、実施形態52～54のいずれか1つに記載の方法である。

【0141】

実施形態56は、硬化性インク組成物が、室温～65℃の温度で30センチポアズ以下の粘度を有する、実施形態46～55のいずれか1つに記載の方法である。

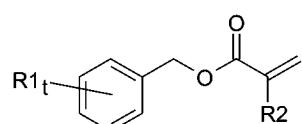
【0142】

実施形態57は、硬化性インク組成物が、室温～35℃の温度で30センチポアズ以下の粘度を有する、実施形態46～56のいずれか1つに記載の方法である。

【0143】

実施形態58は、少なくとも1種の芳香族(メタ)アクリレートが式I：

【化24】



式I

(式中、少なくとも1つのR1は芳香族置換基を含み、tは1～4の整数であり、R2は、水素又はメチルである)の化合物を含む、実施形態46～57のいずれか1つに記載

10

20

30

40

50

の方法である。

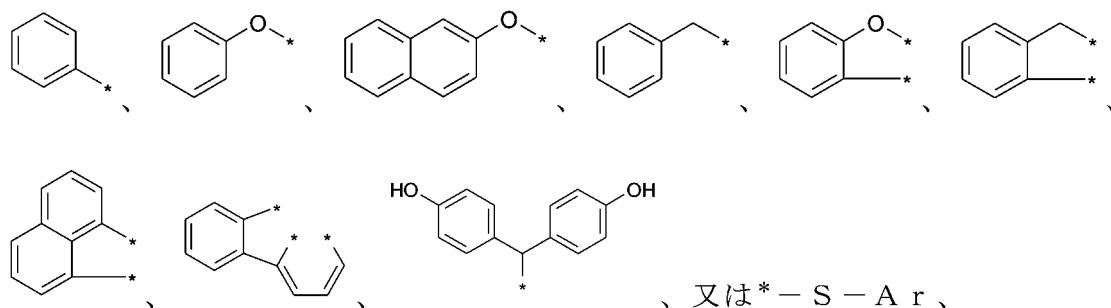
【0144】

実施形態59は、化合物が、-CH₂-Ar型の置換若しくは非置換芳香族基、又は-X-Ar型のヘテロ原子結合芳香族基を含む少なくとも1つの芳香族置換基R1を含み、XはS又はOであり、各Arは独立して、置換若しくは非置換フェニル基、縮合芳香族基、又は2種以上のアルキル基結合フェニル若しくは置換フェニル、若しくは置換フェニル基である、実施形態58に記載の方法である。

【0145】

実施形態60は、少なくとも1つのR1基が、

【化25】



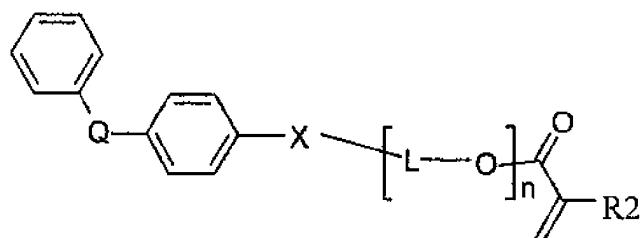
(式中、各*は、式Iの芳香環への結合点(複数可)を示し、Arは、置換若しくは非置換フェニル基、縮合芳香族基、又は2種以上のアルキル基結合フェニル若しくは置換フェニル、若しくは置換フェニル基である)

を含む、実施形態58又は59に記載の方法である。

【0146】

実施形態61は、少なくとも1種の芳香族(メタ)アクリレートが式IA:

【化26】



式IA

[式中、R2はH又はCH₃であり、XはO、S、又は単結合であり、Qは、O、S、SiR₂(式中、Rはアルキル基である)、カルボニル基(C=O)、アミノ基NR(式中、Rは水素又はアルキルである)、又はSO₂基であり、nは0~10の範囲であり、Lは、ヒドロキシリル基で任意に置換された、1~5個の炭素原子を有するアルキレン基である]の化合物を含む、実施形態46~60のいずれか1つに記載の方法である。

【0147】

実施形態8は、R2が水素であり、nが1であり、Lが-CH₂-基であり、Xが単結合であり、Qが硫黄である、実施形態7に記載の硬化性インク組成物である。

【0148】

実施形態62は、芳香族(メタ)アクリレートが、25~40センチポアズ未満の粘度、及び未硬化時に1.630未満の屈折率を有し、式III:

10

20

30

40

50

【化27】



式 I I I

の構造を有する、実施形態46～61のいずれか1つに記載の方法である。 10

【0149】

実施形態63は、少なくとも1種の芳香族(メタ)アクリレートが、少なくとも1.50の屈折率を有する、実施形態46～62のいずれか1つに記載の方法である。

【0150】

実施形態64は、少なくとも1種の多官能性(メタ)アクリレートが式I I :



式 I I

(式中、R₂は、水素又はメチルであり、(CO)はカルボニル基C=Oであり、Aは、ヘテロ芳香族基、縮合芳香族基、又はヘテロアルキレン基と芳香族基の両方を含む基を含む二価の基である)を含む、実施形態46～63のいずれか1つに記載の方法である。 20

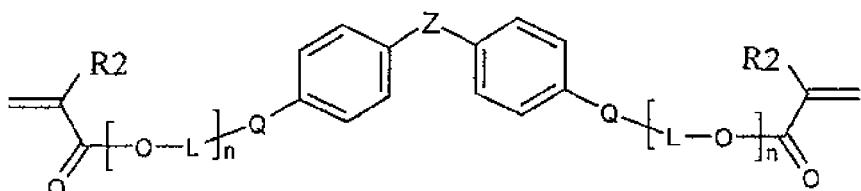
【0151】

実施形態65は、A基がフルオレニル基又はチアジアゾール基を含む、実施形態64に記載の方法である。

【0152】

実施形態66は、少なくとも1種の多官能性(メタ)アクリレートが、式I I A :

【化28】



式 I I A

(式中、各R₂は独立して、水素又はメチルであり、Zは、-C(CH₃)₂-、-CH₂-、O、S、又は単結合であり、各Qは独立して、O又はSであり、Lは、2～12個の炭素原子を含むアルキレン基であり、nは0～10の範囲の整数である)を含む、実施形態64又は65に記載の方法である。 30

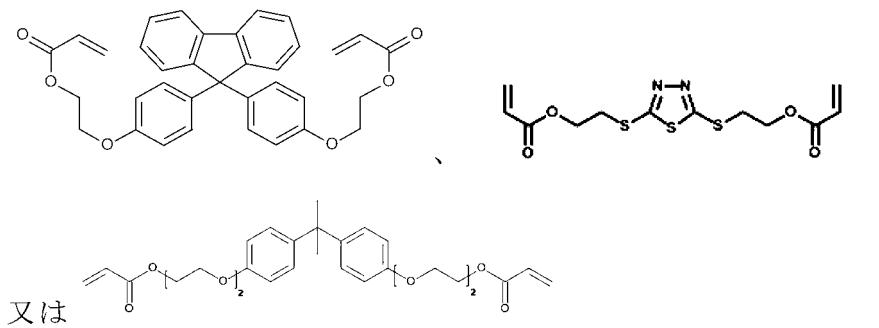
【0153】

実施形態67は、LがC₂～C₆アルキレン基を含み、Zが-C(CH₃)₂-、-CH₂-であり、nは0、1、2又は3である、実施形態66に記載の方法である。 40

【0154】

実施形態68は、少なくとも1種の多官能性(メタ)アクリレートが、

【化 2 9】



を含む、実施形態 4 6 ~ 6 7 のいずれか 1 つに記載の方法である。

【0 1 5 5】

実施形態 6 9 は、インク組成物が、50 重量 % を超える芳香族（メタ）アクリレートを含む、実施形態 4 6 ~ 6 8 のいずれか 1 つに記載の方法である。

【0 1 5 6】

実施形態 7 0 は、インク組成物が、75 重量 % を超える芳香族（メタ）アクリレートを含む、実施形態 4 6 ~ 6 9 のいずれか 1 つに記載の方法である。

【0 1 5 7】

実施形態 7 1 は、インク組成物が、90 重量 % を超える芳香族（メタ）アクリレートを含む、実施形態 4 6 ~ 7 0 のいずれか 1 つに記載の方法である。

【0 1 5 8】

硬化性アクリレートの実施形態も開示する。実施形態 7 2 は、25 ~ 40 センチポアズ未満の粘度、及び未硬化時に 1.630 未満の屈折率を有し、式 I I I :

【化 3 0】



20

30

式 I I I

の構造を有する硬化性アクリレート化合物を含む。

【実施例】

【0 1 5 9】

高屈折率インクジェットインク組成物を調製した。材料を基材に適用し、以下の実施例に示すように、物理的、光学的及び機械的特性を評価した。これらの実施例は、単に例示目的のものであり、添付の特許請求の範囲の限定を意図するものではない。本明細書の実施例及び他の箇所における全ての部、百分率、比などは、別途指示がない限り、重量に基づくものである。使用した溶媒及び他の試薬は、別途指示がない限り、Sigma - Aldrich Chemical Company (St. Louis, Missouri) から得た。

40

【0 1 6 0】

50

【表1】

表1. 実施例で使用した材料の表

材料の略語	説明	
M1	MIRAMER M1192Hとして、Miwon Inc. Exton, PA.から入手可能なビフェニルメチルアクリレート	
M2	MIRAMER HR6060として、Miwon Inc. Exton, PA.から入手可能なビスフェノールフルオレンジアクリレート	
PH1	光開始剤、IRGACURE 4265として、BASF Wyandotte, MIから入手可能な1-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン/ジフェニル(2,4,6,-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシドの50/50混合物	
Si ₃ N ₄	Silicon Valley Microelectronics (Santa Clara, CA)から入手可能な、シリコンウェハ上の500nmのPECVD堆積フィルム	10
INK1	インク、LH100-CL-BAとしてUS Cutter Inc., Redmond, WA.から入手可能な、Mimaki UV硬化性クリアインク	
S1	Alfa Chemistry, Holtsville, NYから入手可能な、パラ-(フェニルチオ)ベンジルアルコール	
DCM	Merck KGaA, Darmstadt, GermanyのEMD Millipore部から入手可能なCH ₂ Cl ₂ ジクロロメタン	
TEA	Merck KGaA, Darmstadt, GermanyのEMD Millipore部から入手可能なトリエチルアミン	
S2	Merck KGaA, Darmstadt, GermanyのEMD Millipore部から入手可能なヘキサン	
S3	Merck KGaA, Darmstadt, GermanyのEMD Millipore部から入手可能な酢酸エチル	
BHT	Alfa Aesar, Haverhill, MAから入手可能な阻害剤2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール	20

試験方法

サンプルコーティング

光学試験用コーティングは、線巻ロッド（モデル：R D S 1 0 , R D S S p e c i a l t i e s , Webster , NY ）を使用して、厚さ2ミルのP E T (M E L I N E X 5 4 2 , TEKRA Inc. , New Berlin , WI)上で行った。フィルムの紫外線（UV）硬化は、コーティング直後に、「L i g h t H a m m e r」システム（H e r a e u s N o b l e l i g h t F u s i o n U V I n c . , G a i t h e r s b u r g , M D ）を使用して、「D バルブ」を用い、30フィート/分で稼働するコンベヤーベルトを2回通過させて、実施した。

【0161】

試験方法1：透過率、ヘイズ、透明度、及びb*測定

平均%透過率の測定は、A S T M D 1 0 0 3 - 1 1に基づいて、ヘイズメーター（B Y K G a r d i n e r 、「B Y K H A Z E G A R D P l u s , C o l u m b i a , M D 」の商標名）を用いて行った。b*は、X - R i t e (商標) S P 6 2 携帯型分光光度計（X - R i t e , G r a n d R a p i d s , M I ）を用いて測定した。

【0162】

試験方法2：屈折率測定

未硬化液体インクの屈折率は、自動デジタル屈折計（モデル：J 3 5 7 , R u d o l p h R e s e a r c h , H a c k e t t s t o w n , N J ）を使用して測定した。コーティング及びUV硬化後、P E T基材上の硬化インクフィルムを、A S T M C 1 6 4 8 - 1 2に概説されている方法に従って、4 0 4 n m 、5 3 2 n m 及び6 3 2 . 8 n mで、デジタルプリズムカップラー（モデル2 0 1 0 , M e t r i c o n I n c . , P e n n i n g t o n , N J ）を使用して測定した。

【0163】

試験方法3：接着試験

接着試験のために、23ゲージ針を有するガラス注射器を使用して、スライドガラス又は窒化ケイ素（Si₃N₄）ウェハの表面上に、針が基材と軽く接触している間に1滴（約0.06mL）を付着させた。基材は、上記のようにUV硬化した。ガラス注射器を、

10

20

30

40

50

各サンプル間でアセトン及びイソプロパノールで洗浄し、各サンプルに新しい針を使用した。新しい未使用の 810 SCOTCH MAGIC テープ (3M Company, St. Paul MN) の一片をスキージを用いて硬化した接着剤に 2 秒間押し付け、次いで素早く引き上げた。除去された任意の量の接着剤を不合格として記録した。合格に「1」を、不合格に「0」を割り当てることによってフィルムを採点した。接着剤と基材との間の破片によって生じた気泡がなかったこと、及び端部で試験が行われなかつたことは、両方のアーチファクトが破損を引き起こすことがあるので、重要であった。ガラス基材上で、サンプル当たり 3 回のテープ引き剥がしを行い、平均して以下の値を得た。窒化ケイ素基材上で、サンプル当たり 1 回だけテープ引き剥がしを行つた。

【0164】

10

試験方法 4 : クロスハッチ接着試験

ASTM D3359.17656-1 は、クロスハッチ接着試験のためのパラメータを定義している。この試験は、ハッシュマーク (#) に類似するパターンで、基材上の硬化樹脂で、8 つの重なり合う直角の切り込み (一方向に 4 つ、別の方向に 4 つ) を採点する方法を定義する。シリコーン接着剤を含む一片のポリエステルテープ (3M ポリエステルテープ 8992、3M Company St. Paul, MN) を切り込み上にラミネートし、次いで素早く引き上げた。基材上に残っている正方形の数 (ハッシュマークパターン中のスペースによって定義される) に基づいてスコアを与えた。

5 - 切り込みの縁部は、格子の正方形が剥離していない状態で、完全に滑らかであった。

4 - コーティングの小さなフレークが、交差部分で剥離した。面積の約 5 % が影響を受けた。

20

3 - コーティングのフレークは、縁部に沿って、切り込みの交差部分で剥離した。影響を受けた面積は、格子の約 15 % であった。

2 - コーティングは、縁部に沿って、正方形の部分上で剥がれ落ちた。影響を受けた面積は、格子の 15 % ~ 35 % であった。

1 - コーティングが切り込みの縁部に沿って大きなリボンで剥がれ落ち、正方形全体が剥離した。影響を受けた面積は、格子の 35 % ~ 65 % であった。

0 - 剥落及び剥離は格子の 65 % 超であった。

【0165】

30

試験方法 5 : インク粘度測定

17 mL の各インク配合物を、粘度計 (BOHLIN VISCO 88, Malvern Instruments Ltd, Malvern, UK) 上の直径 25 mm のダブルギャップ同軸同心円筒装置 (double gap coaxial concentric cylinder apparatus) (DIN 53019) に充填した。ダブルギャップセルに装備されたサーマルジャケットにより、それぞれ 25 及び 35 に加熱した再循環水の流れが可能になり、各測定を行う前に、各温度で 1 時間平衡化させた。剪断速度を 100 Hz の間隔で 100 から 1000 Hz まで上昇させて、測定を 3 回繰り返した。全ての測定値について、センチポアズで全てのデータ点にわたる平均を粘度とした。

【0166】

40

試験方法 6 : インク表面張力

15 mL の各インク配合物を使い捨てプラスチックカップに充填し、デュヌイリング法 (du Nouy ring method) を用いて、デジタル表面張力計 (モデル K10ST、KRÜSS GmbH, Hamburg, Germany) を使用して、表面張力を周囲温度で評価した。この方法は、du Nouy, Pierre Lecomte (1925), 「An Interfacial Tensiometer for Universal Use」, The Journal of General Physiology. 7 (5) : 625-633 並びに ASTM D971-12, 「Standard Test Method for Interfacial Tension of Oil Against Water by the Ring Method」 (ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012) に詳細に記載

50

されている。測定のための補正係数は、Harkins及びJordanに従って、20での異なる密度差について作成した(W. D. Harkins及びH. F. Jordan, J. Am. Chem. Soc., 52 (1930) 1751)。

【0167】

試験方法7：マンドレル屈曲試験

円筒形マンドレル屈曲試験機 (Elcometer 1506, Elcometer Inc. Rochester Hills, Michigan, Part # K1506M201) を使用して、ASTM D522に概説されている手順に従って、張力下でフィルムの機械的可撓性を測定した。2.5インチ×4.5インチのフィルム片を、各サンプルについて新しいかみそりで切断した。最初に、最大のマンドレルを、マンドレル屈曲試験固定装置に配置し、サンプルを、フィルムがマンドレルから離れるように向け、基材がマンドレルと軽く接触するように万力に装填した。曲げレバーをフィルムに接触するまで締め付け、次いでローラーとサンプルとの間に圧力がかからないように1/8回転緩めた。次いで、曲げレバーを停止位置に達するまで引っ張った。次いで、サンプルを万力から解放し、曲げレバーを緩めてサンプルを除去した。ライトテーブルを用いて、サンプルの損傷を調べた。クラックが検出されなかった場合、次のより小さいマンドレルを選択し、損傷が検出されるまでこの方法を繰り返した。フィルムが最初にクラックを生じ始めた直径を、ミリメートル単位の全破断半径として記録した。

10

【0168】

試験方法8：固形分パーセント測定

揮発性成分の百分率は、水分分析器 (モデル# HB43, Mettler Toledo, Greifensee, Switzerland) を80で操作して使用し、測定した。4~5gの各インク配合物を、試験チャンバ内の1枚の濾紙上に分配した。内蔵ハロゲンランプは、サンプルを標的温度まで加熱した。サンプルの重量を、平衡に達するまで連続的に測定し、濾紙上に残った重量の百分率を記録した。

20

【0169】

試験方法9：インクジェット印刷及び液滴分析

使用した基材は、500ナノメートルのPECVD堆積窒化ケイ素 (Silicon Valley Microelectronicsから入手可能) でコーティングしたウェハであった。基材を、卓上型オゾン処理装置 (Novascan, PSD Pro-Series Digital UV Ozone System, Ames, Iowa) で、10分間オゾン洗浄した。

30

【0170】

配合物を、インクジェットカートリッジ (10pL, DIMATIX DMC-11610, Fujifilmから入手可能) に充填した。カートリッジを、インクジェットプリンタ (FUJIFILM DIMATIX DMP-2850, Fujifilm Dimatix Inc., Santa Clara, USAから入手可能) に装填した。インクジェットプリンタを使用して、窒化ケイ素ウェハ上に10cm×10cmの正方形を作成した。

【0171】

インクの経時的な安定性を試験するために、インクを噴射し、次いで、充填したカートリッジを3時間及び1週間それぞれ放置した後、再度噴射した。毎秒15フレームで作動する高速カメラ及びFujifilm Dimatix「Drop Watcher」ソフトウェアを使用して、インクジェット液滴の品質を観察した。

40

【0172】

試験方法10：表面粗さ測定

原子間力顕微鏡法を使用して、インクジェット印刷された正方形パターンの表面粗さを測定した。原子間力顕微鏡法 (AFM) を、周囲条件下で、タッピングモードで操作して、Veeco Dimension Icon顕微鏡上で実施した。操作中にOl ympus OMCL-AC160-TSカンチレバー探針先端を使用した (ばね定数 = 26N/

50

m、周波数 = 300 kHz、探針先端半径 < 10 nm)。画像サイズは 500 nm × 100 nm であり、高さトポグラフィーの表面粗さ分析を、各サンプルについて 3 つの画像上で行った。平均を記録した。

【0173】

試験方法 11：ガスクロマトグラフィー / 質量分析 (GC / MS)

サンプルを 1 重量 % でアセトンに溶解し、このサンプル 5 μL を、質量選択検出器を備えた Agilent 6890 ガスクロマトグラフに以下の条件下で、すなわち、入口温度 250 、 75 mL / 分の水素流及び 50 : 1 の分割比で注入した。カラムは、長さ 30 メートル、直径 250 ミクロンの HP10-01S-433 「HP-5MS 5% フェニルメチルシロキサン」である。オーブン条件：初期温度 75 で 1 分間保持し、続いて 20 / 分で最終オーブン温度 300 まで上昇させる。

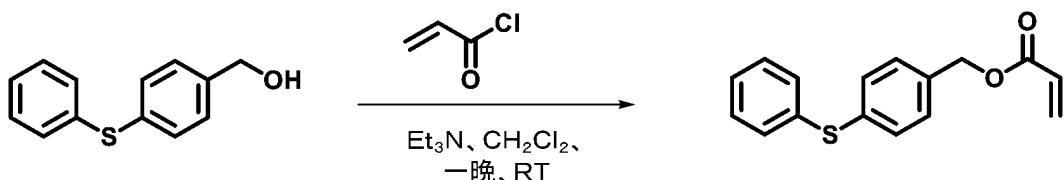
10

【0174】

調製例

合成 1：パラ - チオフェニルベンジルアクリレート (PTPB A) の合成

【化 31】



20

2 L の 2 つ口丸底フラスコに、100 g (0.463 mol) のパラ - (フェニルチオ) ベンジルアルコール (S1) を加え、続いて 350 mL のジクロロメタン (DCM) を加えた。溶液を攪拌し、77 mL (56 g, 0.5556 mol) のトリメチルアミン (TEA) を加えた。次いで、フラスコを氷浴内に置き、溶液を N_2 - 霧囲気下で攪拌した。100 mL のジクロロメタン (DCM) 中の 56.3 mL (62.7 g, 0.6944 mol) の塩化アクリロイルを、DRIERITE (W A Hammond Drierite Co., LTD, Xenia, OH) を含む乾燥管に接続された添加漏斗を用いて、(氷浴下で)攪拌溶液に滴加した。添加が完了した後、溶液を RT に温め、室温で N_2 霧囲気下で一晩攪拌した。

30

【0175】

反応の完了を、5 : 1 の S2 : S3 を移動相として用いた粗反応の薄層クロマトグラフィーによって評価した。フラスコを氷浴内に置き、飽和重炭酸ナトリウムを用いて反応をクエンチした。回転蒸発を用いて、DCM の大部分を蒸発させた。次いで、粗溶液を S3 に取り、有機部分を水 (2 回) 及び食塩水 (1 回) を用いて抽出した。有機層を MgSO₄ 上で乾燥させ、濾過し、溶媒を蒸発させて、粗生成物を褐色油状物として得た。拭き取りフィルム (wiped film) 蒸発蒸留 (条件 140 ℃ ジャケット、22 mTorr 真空、10 低流量凝縮器)、続いて粗生成物のカラムクロマトグラフィー (移動相として 5 : 1 の S2 : S3) により、無色油状物として 76 g の純生成物を得た。7 mg の BHT (阻害剤) を、最終アクリレートに加えた。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) : 7.24 - 7.4 (9 H, m), 6.44 (1 H, m), 6.15 (1 H, m), 5.84 (1 H, m), 5.16 (2 H, s)。25 での粘度 (Discovery HR-2 ハイブリッドレオメーター、TA instrument, New Castle, DE を用いて測定) は 13 センチポアズであり、屈折率 (Bausch and Lomb Abbé 屈折計、Bausch and Lomb, Rochester, NY を用いて測定) は 1.604 であった。

40

【0176】

合成 2 : 1 - ナフチルアクリレート (1 - NA) の合成：

200 g のナフタレン - 1 - オールを、1 L の乾燥テトラヒドロフランに溶解した。1 51 g のトリエチルアミン (TEA) 及び 3.4 g のジメチルアミノピリジンを溶液に加

50

え、溶液を攪拌しながら氷浴上で冷却した。攪拌を維持しながら、132 g の塩化アクリロイルをゆっくり加えた。溶液を一晩かけて室温まで温めた。G C / M S 試験方法を使用して、1-ナフトールがいつ消費されたかを調べた。次いで、混合物を水に注ぎ、有機材料を S 3 で抽出した。減圧下で溶媒を除去し、生成物を薄膜蒸留により精製し、無色透明の液体として 152 g の生成物を得た。

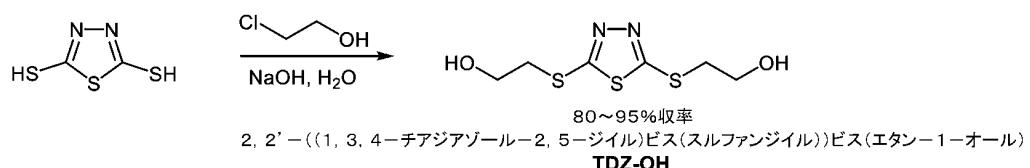
【0177】

合成 3 : 1 , 3 , 4 - チアジアゾール - 2 , 5 - ジイル) ビス (スルファンジイル) ビス (エタン - 2 , 1 - ジイル) ジアクリレート (TDZDA) の合成

【化 3 2】

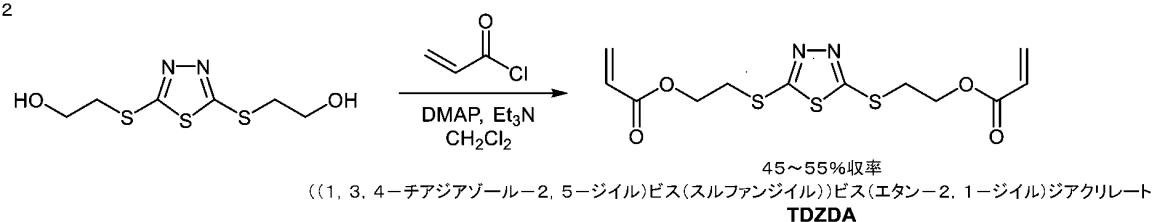
工程1

10



工程2

20



工程 1 : 2 , 2 ' - ((1, 3 , 4 - チアジアゾール - 2 , 5 - ジイル) ビス (スルファンジイル)) ビス (エタン - 1 - オール) (TDZ - OH) の合成

水酸化ナトリウム (21.0 g, 525 mmol) を、攪拌棒を取り付けた丸底フラスコに入れ、水 (80 mL) に溶解した。1, 3 , 4 - チアジアゾール - 2 , 5 - ジチオール (38.6 g, 257 mmol) をゆっくり加え、溶液が均質になるまで混合物を 1 時間攪拌した。その後、2-クロロエタノール (40 mL, 600 mmol) を滴加した。混合物を 60 まで 2 時間加熱し、次いで RT まで冷却させた。生成物が溶液から沈殿し、これを濾過し、真空オーブン (60 、 1 torr) 内で一晩乾燥させた。白色結晶性固体を得た (53.2 g, 87% 収率)。

30

【0178】

工程 2 : 1 , 3 , 4 - チアジアゾール - 2 , 5 - ジイル) ビス (スルファンジイル) ビス (エタン - 2 , 1 - ジイル) ジアクリレート (TDZDA) の合成

攪拌棒及び滴下漏斗を取り付けた、フレームドライした 2 つ口フラスコに、TDZ - OH (50.0 g, 210 mmol) を入れた。ジクロロメタン (DCM) (400 mL) を、4 - ジメチルアミノピリジン (2.56 g, 20.7 mmol) 及びトリメチルアミン (TEA) (80 mL, 574 mmol) と共に加えた。系を N₂ でフラッシュし、塩化アクリロイル (65 mL, 799 mmol) とジクロロメタン (DCM) (100 mL) との混合物を添加漏斗に加えた。反応フラスコを氷浴で 0 まで冷却し、塩化アクリロイル / CH₂Cl₂ 混合物をゆっくりと数時間かけて滴加した。反応混合物を一晩攪拌し、室温まで温めた。この後、混合物を 0 まで冷却し、次いでメタノール (20 mL) でクエンチし、続いて重炭酸ナトリウムの飽和水溶液でクエンチした。有機層を水層から分離し、水で洗浄し、続いて食塩水で洗浄し、乾燥させ (MgSO₄) 、濾過し、濃縮した。得られた粘稠油を、S 2 / S 3 を用いた自動フラッシュクロマトグラフィー (Biotage Isolera) によって精製し、淡黄色の液体を単離した (41.1 g, 収率 57%)。

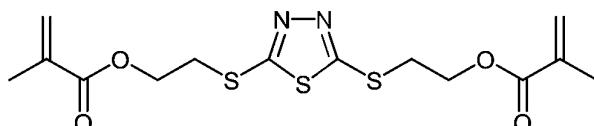
40

【0179】

合成 4 : 1 , 3 , 4 - チアジアゾール - 2 , 5 - ジイル) ビス (スルファンジイル) ビス (エタン - 2 , 1 - ジイル) ビス (2 - メチルアクリレート) (TDZDMA) の合成

50

【化33】



((1, 3, 4-チアジアゾール-2, 5-ジイル)ビス(スルファンジイル)ビス(エタン-2, 1-ジイル)ビス(2-メチルアクリレート)
TDZDMA)

攪拌棒及び滴下漏斗を取り付けた、フレームドライした2つ口フラスコに、TDZO (64.0 g、268.5 mmol)を入れた。ジクロロメタン (DCM) (450 mL) をトリエチルアミン (TEA) (123 mL、882 mmol) と共に加えた。系をN₂でフラッシュし、無水メタクリル酸 (100 mL、670.1 mmol) を添加漏斗に加えた。反応フラスコを氷浴で0まで冷却し、無水メタクリル酸をゆっくりと数時間かけて滴加した。反応混合物を一晩攪拌し、室温まで温めた。この後、混合物を0まで冷却し、次いで水 (20 mL) をゆっくり添加しながらクエンチした。混合物を分液漏斗に移し、有機層を水層から分離した。水層をジクロロメタン (DCM) (2×) で抽出し、合わせた有機層を10%水性NaOH及び食塩水で洗浄した。次いで、有機層を乾燥させ (MgSO₄)、濾過し、濃縮した。得られた粘稠油を、S2/S3を用いた自動フラッシュクロマトグラフィー (Biotope Isolera) によって精製し、白色固体を単離した (54.9 g、収率55%)。

【0180】

合成5:4, 4'-ビス[(アクリロイルオキシエチルチオ)ジフェニルスルフィド]の合成] (BADS)

BADSは、You et al., Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 48, 2604-2609 (2010)に記載の方法に従って合成した。

【0181】

配合物

【表2】

表2. 配合物の表

実施例#	材料(重量%)							INK1
	M1	PTPBA	1-NA	BADS	TDZDA	TDZDMA	M2	
E1	100							
E2	95			5				
E3	95				5			
E4	95						5	
E5		100						
E6		95			5			
E7		75			25			
E8		50			50			
E9					100			
E10		80				20		
E11		95					5	
E12			100					
E13			95	5				
E14			95		5			
E15			95				5	
CE1								100

【0182】

実施例

10

20

30

40

50

インクの調製

C E 1 を除いて、0 . 5 重量 % (全樹脂固形分基準) P H 1 を上記の各配合物に加え、超音波処理浴を使用して均質になるまで琥珀バイアル中で混合した。実施例は、上記の試験方法を使用して試験した。結果を下記の表 3 、4 及び表 5 に示す。

【0183】

結果

【表3】

表3. 未硬化インク特性の測定

実施例#	固形分%	粘度(cps)			屈折率	10
		25°C	35°C	表面張力(ダイン/cm)		
E1	99.77%	24.3	13.3	41.60	1.59711	
E2	99.72%	30.2	18.1	38.38	1.59795	
E3	99.66%	28.2	16.9	40.48	1.59631	
E4	99.67%	33.8	22.0	41.28	1.59665	
E5	99.27%	15.6	10.0	37.15	1.60243	
E6	99.17%	17.2	12.4	39.41	1.60162	
E7	98.97%	24.1	15.6	40.19	1.59566	
E8	99.04%	32.5	24.8	41.12	1.5902	
E9	97.58%	116.6	67.1	41.82	1.57783	
E10	99.22%	19.5	13.0	36.04	1.5957	20
E11	99.38%	18.1	11.7	38.70	1.6022	
E12	99.70%	28.0	15.7	41.67	1.60161	
E13	99.67%	35.9	21.8	40.99	1.60237	
E14	99.64%	32.9	17.8	41.95	1.60056	
E15	99.65%	42.3	24.6	41.92	1.60098	
CE1	72.92%	19.5	12.9	26.66	1.485003	

【0184】

【表4】

表4. 硬化インクフィルム光学特性の測定

実施例#	透過率	光学特性			屈折率			30
		ヘイズ	透明度	b*	633nm	532nm	404nm	
E1	89.9	0.24	99.7	1.18	1.629	1.652	1.686	
E2	89.8	0.38	99.1	1.24	1.630	1.643	1.657	
E3	89.9	0.24	98.9	1.32	1.629	1.641	1.655	
E4	89.9	0.20	99.2	1.21	1.634	1.640	1.654	
E5	89.9	0.91	95.9	1.27	1.642	1.651	1.693	
E6	89.9	0.2	99.4	1.39	1.642	1.651	1.693	
E7	97.2	75	13.4	2.75	1.642	1.651	1.693	
E8	91.5	84.7	15.5	2.86	1.642	1.651	1.693	40
E9	88.6	0.36	100	1.50	1.622	1.633	1.669	
E10	90.3	0.56	99.4	1.25	1.626	1.633	1.679	
E11	89.9	1.75	97.5	1.31	1.626	1.633	1.679	
E12	87.6	8.93	93.9	10.98	1.629	1.644	1.698	
E13	89.6	0.17	100	5.27	1.638	1.654	1.673	
E14	90.3	0.41	99.3	10.35	1.620	1.635	1.652	
E15	89.8	0.41	98.7	8.95	1.628	1.641	1.660	
CE1	91.3	0.14	100	1.55	1.527	1.531	1.548	

【0185】

【表 5】

表5. 硬化フィルムの接着性及び機械的特性

実施例#	引き剥がし試験(peel test)		クロスハッチ試験		マンドレル屈曲試験 不合格半径(mm)
	ガラス	Si ₃ N ₄	ガラス	Si ₃ N ₄	
E1	1.00	1	4.33	4	20
E2	1.00	1	5.00	5	20
E3	1.00	1	5.00	5	25
E4	1.00	1	4.67	3	4
E5	1.00	1	5.00	1	2
E6	1.00	1	5.00	1	2
E7	1.00	1	5.00	1	DNC**
E8	0.33	0	3.00	N/A*	2
E9	1.00	1	3.00	0	2
E10	1.00	1	5.00	1	16
E11	1.00	1	5.00	1	3
E12	0.00	0	N/A	N/A	DNC
E13	1.00	1	5.00	5	19
E14	1.00	1	4.67	5	2
E15	0.33	1	5.00	5	20
CE1	1.00	0	0.00	N/A	6

* = サンプルは試験されなかった

** = 入手可能なマンドレルのいずれにもクラックがなかった

【0186】

インクジェット印刷結果

【表 6】

表6

サンプル名	時間(hr)	厚さ(um)	Rq(nm)	Ra(nm)	Rmax(nm)
CE1	0	9.98	0.40	0.40	3.98
	3	—	0.44	0.44	4.16
E6	0	10.5	0.20	0.20	1.92
	3	—	0.31	0.31	2.67

30

【0187】

時間 = 0 及び時間 = 3 時間における CE1 と E6 配合物の両方からの液滴の目視観察では、観察可能なサテライト液滴形成を伴わずに球状液滴形状の形成を確認した。しかし、室温で 1 週間放置した後、CE1 配合物はもはやインクジェットすることができず、一方 E6 配合物は安定したままであった。

40

50

【図面】

【図1】

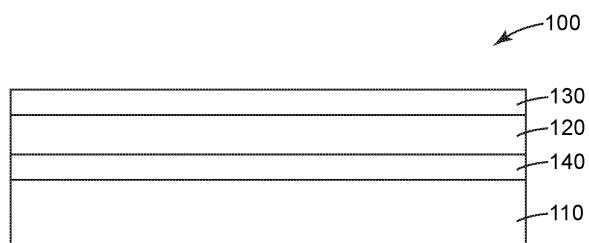


Fig. 1

【図2】

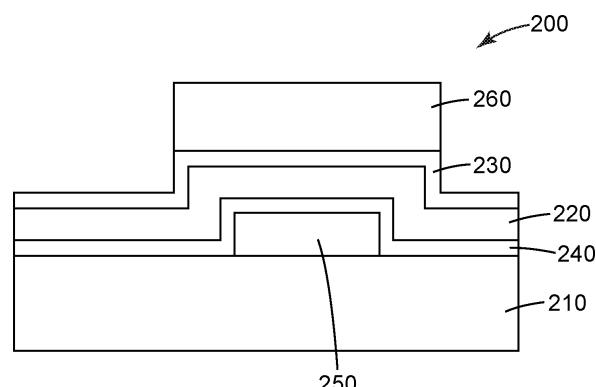


Fig. 2

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

	F I	
C 0 8 F 220/20 (2006.01)	C 0 8 F 220/20	
C 0 8 F 220/34 (2006.01)	C 0 8 F 220/34	
C 0 8 F 220/38 (2006.01)	C 0 8 F 220/38	
C 0 9 D 11/101 (2014.01)	C 0 9 D 11/101	
G 0 2 B 1/04 (2006.01)	G 0 2 B 1/04	
H 0 5 B 33/04 (2006.01)	H 0 5 B 33/04	
H 1 0 K 50/00 (2023.01)	H 0 5 B 33/14	A

(74)代理人 100171701

弁理士 浅村 敬一

(72)発明者 シュワルツ, エヴァン エル.

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

(72)発明者 ハートマン - トムソン, クレア

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

(72)発明者 ハント, ブライアン ブイ.

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

(72)発明者 シッター, ブレット ジェイ.

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

(72)発明者 ヴォルプ, ケリー エー.

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

(72)発明者 チャクラボーティ, サスワタ

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

(72)発明者 マホニー, ウェイン エス.

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

(72)発明者 シリマン, タビサ エー.

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

審査官 桜田 政美

(56)参考文献 特開2013-185040 (JP, A)

韓国公開特許第10-2012-0040799 (KR, A)

国際公開第2018/105177 (WO, A1)

特開2013-189532 (JP, A)

米国特許出願公開第2015/0361284 (US, A1)

特開2009-084313 (JP, A)

米国特許出願公開第2017/0114235 (US, A1)

特表2016-513146 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 9 D 1 1 / 3 8

B 3 2 B 7 / 0 2 3

B 3 2 B 9 / 0 0

B 3 2 B 2 7 / 1 6

B 3 2 B 2 7 / 3 0

C 0 8 F 2 2 0 / 2 0

C 0 8 F 2 2 0 / 3 4
C 0 8 F 2 2 0 / 3 8
C 0 9 D 1 1 / 1 0 1
G 0 2 B 1 / 0 4
H 0 5 B 3 3 / 0 4
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)