

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-529085

(P2016-529085A)

(43) 公表日 平成28年9月23日 (2016.9.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 0 5 D 1/36 (2006.01)	B 0 5 D 1/36 Z	4 D 0 7 5
B 3 2 B 9/04 (2006.01)	B 3 2 B 9/04	4 F 1 0 0
B 3 2 B 5/14 (2006.01)	B 3 2 B 5/14	4 G 0 7 2
B 3 2 B 5/16 (2006.01)	B 3 2 B 5/16	4 J 0 3 8
B 3 2 B 27/30 (2006.01)	B 3 2 B 27/30 1 0 2	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 34 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-516659 (P2016-516659)
 (86) (22) 出願日 平成26年4月25日 (2014.4.25)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年1月22日 (2016.1.22)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2014/035400
 (87) 国際公開番号 W02014/193572
 (87) 国際公開日 平成26年12月4日 (2014.12.4)
 (31) 優先権主張番号 61/828,832
 (32) 優先日 平成25年5月30日 (2013.5.30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 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】 ポリ (ビニルアルコール) 及びシリカナノ粒子多層コーティング及び方法

(57) 【要約】

ポリ (ビニルアルコール) (PVA) 及びシリカナノ粒子多層コーティングを有する物品を提供する。より具体的には、物品は、基材と、その基材に付着した多層コーティングとを含む。多層コーティングは、最外層であるシリカ層を含み、そのシリカ層は、連続した三次元多孔質網目構造を形成するように配置された酸焼結相互接続シリカナノ粒子を含有する。多層コーティングは、基材の表面と最外シリカ層との間に設けられたPVA層も含む。PVA及びシリカナノ粒子コーティングは、多種多様な基材上で用いることができ、衝撃、引っ掻き、湿式磨耗、汚れ、及び曇りに対して耐性である傾向がある。

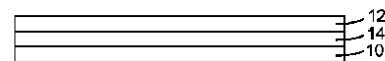


FIG. 2

【選択図】 図2

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

- a . 基材と、
- b . 前記基材に付着した多層コーティングとを含み、前記多層コーティングが、
 - i . 連続した三次元多孔質網目構造を形成するように配置された複数の酸焼結相互接続シリカナノ粒子を含む、前記多層コーティングの最外層である第 1 のシリカ層、及び
 - i i . 前記基材の表面と前記最外シリカ層との間に設けられた第 1 のポリ（ビニルアルコール）（PVA）層、を含む、物品。

【請求項 2】

前記第 1 の PVA 層と前記第 1 のシリカ層との間、前記第 1 の PVA 層と前記基材との間、又はこれらの両方に設けられた 1 層又は 2 層以上の第 2 の PVA 層を更に含む、請求項 1 に記載の物品。

10

【請求項 3】

前記第 1 の PVA 層及び前記第 2 の PVA 層のうちの少なくとも一方が、架橋 PVA を含む、請求項 2 に記載の物品。

【請求項 4】

前記第 1 のシリカ層が、PVA を更に含む、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 5】

前記第 1 の PVA 層が、複数のシリカナノ粒子を更に含む、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の物品。

20

【請求項 6】

前記複数の酸焼結相互接続シリカナノ粒子が、3 . 5 未満の pKa を有する酸で 2 ～ 5 の範囲の pH に酸性化されたシリカナノ粒子を含む分散液から形成される、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 7】

前記第 1 の PVA 層、前記第 2 の PVA 層、又はこれらの両方が、シラン修飾 PVA を含む、請求項 2 ～ 6 のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 8】

前記基材と前記第 1 の PVA 層との間に設けられた第 2 のシリカ層を更に含む、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の物品。

30

【請求項 9】

前記第 2 のシリカ層が、連続する三次元多孔質網目構造を形成するように配置された複数の酸焼結相互接続シリカナノ粒子を含む、請求項 8 に記載の物品。

【請求項 10】

前記第 2 のシリカ層が、前記基材に直接付着している、請求項 8 又は 9 に記載の物品。

【請求項 11】

前記第 2 のシリカ層が、PVA を更に含む、請求項 8 ～ 10 のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 12】

- a . 基材を準備する工程と、
- b . 前記基材の表面に多層コーティングを付着させる工程であって、
 - i . 前記基材に隣接する第 1 の PVA 層を形成するステップ、及び
 - i i . 連続した三次元多孔質網目構造を形成するように配置された複数の酸焼結相互接続シリカナノ粒子を含む、前記多層コーティングの最外層である第 1 のシリカ層を形成するステップ、を含む、工程と、を含む、物品の製造方法。

40

【請求項 13】

第 2 のシリカ層を形成する工程を更に含み、前記第 2 のシリカ層が前記第 1 の PVA 層と前記基材との間に設けられている、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

50

前記第 2 のシリカ層が、前記基材に直接付着している、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記第 1 の PVA 層が、複数のシリカナノ粒子を更に含む、請求項 12 ~ 14 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

前記第 1 のシリカ層を形成する工程が、3.5 未満の pKa を有する酸で 2 ~ 5 の範囲の pH に酸性化されたシリカナノ粒子を含有する分散液を調製するステップと、前記基材上を前記分散液でコーティングするステップと、前記コーティングを乾燥させて前記複数の酸焼結シリカナノ粒子を形成するステップと、を含む、請求項 12 ~ 15 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 17】

前記シリカナノ粒子を含有する前記分散液が、二峰性粒径分布を有するシリカナノ粒子を含む、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記シリカナノ粒子を含有する前記分散液が、20 ナノメートル以下の平均粒径を有するシリカナノ粒子を含む、請求項 16 又は 17 に記載の方法。

【請求項 19】

前記第 1 のシリカ層が、PVA を更に含む、請求項 12 ~ 18 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 20】

20

前記第 1 の PVA 層が、シラン修飾 PVA を含む、請求項 12 ~ 18 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

ポリ(ビニルアルコール)及びシリカナノ粒子多層コーティングを有する物品及び物品の製造方法を提供する。

【背景技術】

【0002】

2 ~ 3 例を挙げると、例えば、交通標識、ソーラーパネル、及び窓ガラス等の屋外環境で機能するように設計された工業表面上への塵の蓄積が問題になることがある。更に、このような表面は、特殊な機能を有する表面コーティング又は塗布されたポリマーフィルムを含むことが多い。例えば、交通標識は、光を直接光源に反射して運転手への視認性を強化する再帰反射表面を利用することが多い。ソーラーパネルは、光の反射を低減して太陽エネルギーの収集を強化するコーティングを含むことが多く、また、窓ガラスにフィルムを適用して、曇りの形成を防いだり、特定の波長の光(例えば、赤外線)を反射したりすることができる。このような表面上において時折水が凝縮したり、塵が必然的に堆積したりすることは、それぞれ、特殊コーティングの機能を損なわせたり、又は更にはなくしたりすることがある。更に、塵の蓄積は、多くの表面の審美性に対して明らかに有害な作用を有する。多くの場合、表面の機能を復活させるために頻繁に清浄することは、高価であるか又は実用的ではない。少なくともこれら理由のために、屋外表面における水の凝縮及び塵の堆積を制限するコーティング又はフィルムが非常に望ましい。また、このようなコーティングは、屋外環境において許容可能な期間有効に機能するために、耐久性(例えば、耐引掻性及び耐磨耗性)及び耐候性(例えば、水分、紫外光、温度変動、及びこれらの組み合わせによる分解耐性)であることが好ましい。

30

40

【0003】

酸焼結ナノシリカコーティングは、ナノメートルスケールの粒子の水性コロイド懸濁液を pH 5 未満、例えば、2 ~ 3 に酸性化することによって調製されている。このようなシリカナノ粒子コーティングとしては、例えば、共同出願した米国特許出願公開第 2011/0033694 号(Jingら)及び同第 2010/0035039 号(Jingら

50

）、並びに共同出願した国際公開第2012/064646号（Riddler）、同第2011/139573号（Pett）、及び同第2012/047422号（Hebrink）に記載されているものが挙げられる。pH 2～3では、粒子は、正味電荷をほとんど又は全く有さず、したがって、凝集及び融合し得る。粒子は、乾燥させると、酸性化させることなく、必要な温度よりもはるかに低い温度で焼結する。その結果、様々な基材に塗布することができる硬質、多孔質、かつ親水性のコーティングが得られる。乾燥塵及び埃は、一般的なガラス又はポリマー基材に比べて、ナノシリカでコーティングされた表面に対する接着性が低い。これは、屋外環境における塵の堆積を遅らせ、洗浄の必要性を低減する。

【0004】

その親水性により、酸焼結ナノシリカコーティングは、曇りを防ぐこともできる。水が飽和蒸気から凝縮し、光を散乱するミクロンサイズの液滴になったときに曇りが形成される。高度に親水性の表面は、表面における任意の水の凝縮が透明な薄膜を形成するので、耐曇性になり得る。この防曇特性により、ナノシリカコーティングは、屋外用途にとって更により望ましいものになるが、その理由は、曇りが、汚れと同じ有害な作用の多くを工業表面上で引き起こすためである。酸焼結ナノシリカコーティングは、水分及び紫外光に対して許容できる程度安定性であることが示されているが、一部の用途については十分な耐磨耗性を有しない。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0005】

多層ポリ（ビニルアルコール）（PVA）及びシリカナノ粒子コーティングを有する物品を提供する。より具体的には、物品は、基材と、その基材に付着した多層コーティングとを含む。多層コーティングは、連続した三次元多孔質網目構造を形成するように配置された複数の酸焼結相互接続シリカナノ粒子を含むシリカ層を含む。また、多層コーティングは、基材の表面とシリカ層との間に設けられた第1のポリ（ビニルアルコール）（PVA）層も含む。PVA及びシリカナノ粒子多層コーティングは、多種多様な基材上で用いることができ、湿式及び乾式磨耗、引っ掻き、及び衝撃に対して耐性であることに加えて、防汚及び防曇特性を示す傾向がある。

【0006】

第1の態様では、（a）基材と（b）多層コーティングとを含む物品を提供する。多層コーティングは、（i）多層コーティングの最外層である第1のシリカ層と、（II）基材の表面と最外シリカ層との間に設けられた第1のPVA層とを含む。第1のシリカ層は、連続した三次元多孔質網目構造を形成するように配置された酸焼結相互接続シリカナノ粒子を含有する。

【0007】

第2の態様では、物品の製造方法を提供する。本方法は、（a）基材を準備する工程と、（b）かかる基材の表面に多層コーティングを付着させる工程とを含む。前記付着は、（i）基材に隣接する第1のPVA層を形成するステップ、及び（ii）連続した三次元多孔質網目構造を形成するように配置された酸焼結相互接続シリカナノ粒子を含有する第1のシリカ層を形成するステップを含む。第1のシリカ層は、多層コーティングの最外層である。多くの実施形態では、PVAは、シラン修飾PVAである。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1A】シリカナノ粒子を酸焼結することなく形成された比較例のシリカ層の透過型電子顕微鏡写真である。

【図1B】酸焼結されたシリカナノ粒子を使用して形成された例示的なシリカ層の透過型電子顕微鏡写真である。

【図2】基材上の例示的な2層多層コーティングの概略図である。

【図3】基材上の例示的な3層多層コーティングの概略図である。

10

20

30

40

50

【図 4】基材上の例示的な 4 層多層コーティングの概略図である。

【0009】

上記の図面（一定の縮尺で描かれているわけではない）は、本開示の様々な実施態様を示すが、「発明を実施するための形態」において記載されるように、他の実施態様も企図される。

【発明を実施するための形態】

【0010】

多層コーティングを有する物品を提供する。より具体的には、物品は、基材と、その基材に付着した多層コーティングとを含む。多層コーティングは、連続した三次元多孔質網目構造を形成するように配置された複数の酸焼結相互接続シリカナノ粒子を含むシリカ層を含む。また、多層コーティングは、基材の表面とシリカ層との間に設けられた第 1 のポリ（ビニルアルコール）（PVA）層も含む。多層コーティング物品は、湿式及び乾式磨耗、引っ掻き、及び衝撃に対して耐性であることに加えて、防汚、易洗浄及び防曇特性を示す傾向がある。

10

【0011】

端点による数範囲の引用は、いずれも、その範囲の端点、その範囲内の全ての数、並びに述べられた範囲内の任意のより狭い範囲を含むことを意味する（例えば、1～5 は、1、1.5、2、2.75、3、3.8、4、及び 5 を含む）。本明細書及び実施形態に記載されている量又は成分、特性の測定等を表す全ての数は、別途記載のない限り、全ての場合において「約」という用語によって修正されることを理解されたい。したがって、特に逆の指示がない限り、先の明細書及び添付した実施形態の一覧に記述されている数値パラメータは、本開示の教示を利用して当業者により得ることが求められる所望の性質に応じて変化し得る。少なくとも「特許請求の範囲」への均等論の適用を制限する試みとしてではなく、各数値パラメータは、少なくとも、報告された有効数字の数を考慮して、通常の四捨五入を適用することによって解釈されなければならない。

20

【0012】

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

【0013】

用語集

30

明細書及び特許請求の範囲の全体を通して特定の用語が使用されており、大部分は周知であるが、いくらか説明を必要とするものもある。本明細書で使用する時、以下の通りであると理解すべきである。

用語「a」、「an」及び「the」は、「少なくとも 1 つの」と互換的に用いられ、記載された要素のうちの 1 つ又は 2 つ以上を意味する。

【0014】

用語「及び／又は」とは、一方又は両方を意味する。例えば、「A 及び／又は B」という表現は、A、B、又は A と B との組み合わせを意味する。

【0015】

用語「コーティング組成物」とは、コーティングとして基材の主表面上に、基材上に存在する別のコーティング組成物上に、又は基材上に存在する層上に塗布するのに好適な成分（例えば、PVA、シリカナノ粒子、溶媒、添加剤等）を含む溶液又は分散液を指す。

40

【0016】

用語「層」とは、基材の主表面上に又は基材上の別の層上に塗布されているコーティング組成物を指し、また、乾燥プロセス後に残っている成分を指す。

【0017】

用語「流体層」とは、乾燥プロセスに供する前に、基材上、例えば、基材の主表面上に又は基材上の別の流体層上に塗布されているコーティング組成物を指す。

【0018】

用語「シリカ層」とは、層の 75 重量％以上のシリカナノ粒子を含む層を指す。シリカ

50

ナノ粒子は、好ましくは、酸焼結シリカナノ粒子であるが、シリカナノ粒子は、酸焼結する必要はない。

【0019】

用語「酸焼結シリカナノ粒子」とは、シリカナノ粒子の分散液が2～5の範囲のpHを有するように、3.5未満のpKaを有する酸に曝露されたシリカナノ粒子を意味する。典型的に、シリカの熱焼結は、約1400～1700の融点温度の約70%の温度を必要とするが、酸焼結シリカナノ粒子は、その代わりに、酸によって化学的に焼結される。任意で、酸焼結シリカナノ粒子は、物品の乾燥/硬化プロセス中に約120の温度にも曝露される。

【0020】

用語「PVA」とは、ポリ(ビニルアルコール)、その誘導体、及びポリ(ビニルアルコール)とその誘導体との混合物を指す。PVA又はその誘導体の加水分解度は、50～100パーセント、又は70～100パーセント、又は85～100パーセントである。例えば、PVAは、50パーセント以下のポリ酢酸ビニルを含んでよい。

【0021】

用語「架橋PVA」とは、架橋剤の使用を含む任意の好適な手段によって架橋しているPVAを指す。

【0022】

用語「PVA層」とは、50重量%以上のPVAを含む層を指す。

【0023】

用語「最外層」とは、多層コーティングの最上層、すなわち、多層コーティングが塗布されている基材の主表面から最も離れた層を指す。最外シリカ層は、酸焼結シリカナノ粒子を含む。

【0024】

用語「最外シリカ層」とは、酸焼結シリカナノ粒子を含む多層コーティングの最外層を指す。

【0025】

用語「中間層」とは、基材の主表面から最も離れた層を除く多層コーティングのどこにでも配置される多層コーティングの層を指し、すなわち、中間層は、最外層ではない。むしろ、中間層は、最外層と基材との間に設けられる。幾つかの実施形態では、中間層は、最外層と基材の主表面に付着している層との間に配置される。

【0026】

用語「プライマー層」とは、基材の主表面に付着しており、別の層の基材への付着を促進する多層コーティングの中間層を指す。

【0027】

用語「隣接」とは、基材に隣接している第1の層を参照すると、第1の層が、基材の表面に接触し得るか、又は1層若しくは2層以上の中間層によって基材の表面から隔てられ得ることを意味する。同様に、用語「隣接」とは、第2の層に隣接している第1の層を参照すると、第1の層が、第2の層に接触し得るか、又は1層若しくは2層以上の中間層によって第2の層から隔てられ得ることを意味する。

【0028】

第1の態様では、(a)基材と(b)多層コーティングとを含む物品を提供する。多層コーティングは、(i)多層コーティングの最外層である第1のシリカ層と、(II)基材の表面と最外シリカ層との間に設けられた第1のPVA層とを含む。第1のシリカ層は、連続した三次元多孔質網目構造を形成するように配置された酸焼結相互接続シリカナノ粒子を含有する。

【0029】

物品の主表面上の多層コーティングは、少なくとも2層を含む。幾つかの実施形態では、多層コーティングは、3層、4層、5層、又は6層、又は7層以上の層を含む。最外層は、酸焼結シリカナノ粒子を含む。少なくとも1層のPVA層が存在する。更に、任意の

10

20

30

40

50

他の中間層は、典型的に、PVA、シリカナノ粒子、又はPVAとシリカナノ粒子との複合材を含む。1層又は2層以上の中間層の存在は、例えば、環状テーパー磨耗試験及び/又は落砂試験によって測定したとき、多層コーティングを有する物品の耐久性を著しく改善することが見出された。理論に縛られるものではないが、少なくとも1層のPVA層の存在は、PVAの可撓性に起因してコーティングの強靱性を改善すると考えられ、このことにより、応力及びひずみが散逸し、それによって、多層コーティングの亀裂が最小化される。最外シリカ層の存在は、汚れ及び曇りに対する耐性を付与し、それによって、本発明の実施形態の多層コーティングを有する物品は、乾式磨耗、湿式磨耗、溶媒、引っ掻き、衝撃、乾燥汚れ、湿潤汚れ、及び曇りのそれぞれに対する耐性を示す。幾つかの実施形態では、コーティング物品は、より容易に洗浄可能である。「洗浄可能」とは、コーティング組成物が、硬化したとき、油及び汚れ耐性を提供して、コーティング物品が油又は偶発的な塵等の汚染物質への曝露によって汚れるのを防ぐのに役立つことを意味する。また、多層コーティングは、汚れた場合にコーティングをより容易に洗浄できるようにするので、汚染物質の除去に必要なのは単に水ですすぐことだけである。

10

20

30

40

50

【0030】

本発明の多層コーティングは、基材に親水性を付与し、コーティングされる基材に防曇特性を付与するのに有用である。コーティングは、物品が直接人間の呼気に繰り返し曝露された後及び/又は蒸気源の上方で物品を保持した後に十分に透視することができないように、コーティング基材の透明性を著しく低下させるのに十分な密度の凝縮した小さな水滴の形成に対してコーティング基材が耐性である場合に、防曇であるとみなされる。コーティングは、容易に透視することができないようにコーティング基材の透明性が著しく低下しない限り、コーティング基材上に均一な水膜又は少数の大きな水滴が形成されたとしても、防曇であるとみなされ得る。多くの場合、基材が蒸気源に曝露された後、基材の透明性を著しくは低下させない水膜が残る。光散乱若しくはグレアを引き起こすか、又は物品の表面上の曇りの形成によってぼんやりとする物品の傾向が低下し得る場合、光学的に透明な物品の価値が高まる例は多数存在する。例えば、建築用ガラス、装飾用ガラスフレーム、自動車の窓、及びフロントガラスは、全て、不快で邪魔なグレアを引き起こす方法で光を散乱させ得る。また、このような物品の使用は、物品の表面上における水蒸気の曇りの形成によっても有害な影響を受け得る。理想的には、好ましい実施形態では、本発明のコーティング物品は、非常に優れた防曇特性を有しながら、独立して、550nmの光を90パーセント超透過する。ポリマー基材は、ポリマーシート、フィルム、又は成形材料を含んでよい。

【0031】

PVAは、公知でありかつ市販されているポリマーである。典型的に、PVAは、酢酸基をヒドロキシル基に加水分解することによって調製される。PVA、シラン修飾PVA、架橋PVA、及びこれらの組み合わせが、本発明の多層コーティングの実施形態において使用される。シラン修飾PVAは、PVAに改善された強度を提供する、多層コーティングの他の層に存在するシリカへのPVAの接着を強化する、及び/又はPVAの架橋を助けると考えられる。好適なシラン修飾ポリビニルアルコールとしては、高温でビニルアルコールポリマーを1つ又は2つ以上のエチレン性不飽和シラン含有モノマーで処理することを介して生成されるシラン修飾PVA等の、当該技術分野において公知のものが挙げられる。例えば、米国特許第7,723,424号(Hashemzadehら)を参照。あるいは、米国特許第4,567,221号(Maruyamaら)には、酢酸ビニルとビニルアルコキシシランとを共重合させ、次いで、酢酸基を加水分解することによるシリル化PVAの合成が開示されている。任意の好適なPVA、例えば、Kuraray Co., Ltd.(Japan)から市販されているシラン修飾ポリビニルアルコールポリマーの商標名であるKURARAY R-2105を使用してよい。別の好適なPVAは、これもKuraray Co., Ltd.(Japan)から市販されているポリビニルアルコールポリマーの商標名であるKURARAY PVA 235である。好適なPVAポリマーは、多くの場合、1モル当たり約16,000~200,000グラムの分子量を

有する。

【0032】

物品を水分に曝露してよい特定の実施形態では、第1のPVA層は、好ましくは、架橋PVAを含む。物品の1層又は2層以上の中間層、好ましくは、PVA層に架橋PVAを使用することにより、PVAが架橋されていない同じ構造（又はシリカ層しか有しない物品）に比べて、多層コーティング物品の湿式磨耗耐性が強化される。架橋PVAを有するこのような層では、第1のPVA層は、少なくとも1つの好適な架橋剤を含有する。

【0033】

例えば、シラン、多官能性アルデヒド、及び酸が挙げられるがこれらに限定されない架橋剤を用いる等、PVAを架橋させるために様々な好適な方法が利用可能である。例えば、テトラエトキシシラン（TEOS）とシリカナノ粒子との組み合わせは、シラン修飾PVAのための架橋剤として作用し、この場合、架橋は、シラン修飾PVAにおけるシランと、加水分解されたTEOS基又はシリカにおけるシランとの間で生じる。例えば、米国特許第4,567,221号（Maruyamaら）及び欧州特許第0662102B1号（Sharp）を参照。グルタルアルデヒド、メラミンホルムアルデヒド、及びアルデヒドとフェノール又はナフトール化合物との組み合わせが、好適な多官能性アルデヒド架橋剤の例である。アルデヒドを用いる架橋は、アルデヒドとPVAのヒドロキシル基との間のアセタール又はアミナル形成を含む。例えば、米国特許第4,859,717号（Hoskinら）を参照。ホウ酸又はアルカリホウ酸塩等のホウ素化合物も、PVAのための有効な架橋剤であるが、それは、PVAとホウ酸基との間のホウ酸エステル形成に起因する可能性がある。例えば、米国特許第3,692,725号（Duchane）を参照。幾つかの実施形態では、PVA及び少なくとも1つの架橋剤を含む層（例えば、PVA層）を乾燥させ、高温（例えば、少なくとも50又は80の温度）で少なくとも4分間、又は少なくとも6分間、又は少なくとも8分間、又は少なくとも10分間硬化させる。

【0034】

PVAコーティング組成物に含まれる架橋剤の量は、例えば特定の用途及び所望の特性に応じて、任意の好適な量であってよい。多くの実施形態では、PVAコーティング組成物は、PVAコーティング組成物の総重量に基づいて、50重量パーセント以下、40重量パーセント以下、30重量パーセント以下、20重量パーセント以下、又は10重量パーセント以下の架橋剤を含んでよい。例えば、架橋剤は、1～50重量パーセント、1～40重量パーセント、1～30重量パーセント、1～20重量パーセント、1～10重量パーセント、1～5重量パーセント又は1～3重量パーセントの範囲であり得る。

【0035】

一般に、PVAコーティング組成物中のPVAの総重量は、コーティング組成物の総重量に基づいて、少なくとも0.1重量パーセントである。PVAコーティング組成物は、多くの場合、100重量パーセント以下、80重量パーセント以下、60重量パーセント以下、40重量パーセント以下、30重量パーセント以下、又は20重量パーセント以下のPVAを含有する。例えば、PVAコーティング組成物は、少なくとも1重量パーセント、少なくとも2重量パーセント、又は少なくとも5重量パーセントのPVAを含むことができる。PVAコーティング組成物中のPVAの量は、例えば、0.1～99重量パーセントの範囲、0.1～80重量パーセントの範囲、1～60重量パーセントの範囲、1～40重量パーセントの範囲、1～10重量パーセントの範囲、15～50重量パーセントの範囲、20～40重量パーセントの範囲、又は0.5～25重量パーセントの範囲であってよい。0.1～2重量%のPVAも含むコーティング組成物中にシリカナノ粒子が含まれる特定の実施形態では、好ましくは、シリカナノ粒子は、10～500ナノメートル（nm）、又は20～300nmの平均粒径を有する。更に、このような実施形態では、シリカナノ粒子のPVAに対する比は、好ましくは、70：30である。

【0036】

多層コーティングの最外シリカ層は、酸焼結シリカナノ粒子の多孔質網目構造を含む。

用語「ナノ粒子」は、大きさがサブミクロンであるシリカ粒子を指す。ナノ粒子は、50ナノメートル以下、200ナノメートル以下、100ナノメートル以下、75ナノメートル以下、50ナノメートル以下、40ナノメートル以下、25ナノメートル以下、又は20ナノメートル以下の平均粒径（典型的に、粒子の平均最長寸法を指す）を有する。平均粒径は、多くの場合、透過型電子顕微鏡を使用して決定されるが、同様に様々な光散乱法を使用してもよい。平均粒径は、トップシリカ層コーティングを形成するために使用される一級シリカナノ粒子の平均粒径を指す。平均粒径は、典型的に、凝塊形成していない及び／又は凝集していない及び／又は焼結していないシリカの単一のナノ粒子の平均寸法を指す。つまり、平均粒径は、酸性条件下で焼結する前の一級シリカナノ粒子の平均粒径を指す。

10

【0037】

特定の実施形態では、存在する各シリカ層は、低温で（例えば、室温で又は室温付近で）互いに結合して三次元網目構造になり、酸の存在下で焼結される（すなわち、化学焼結）複数のシリカナノ粒子を含有する。第1の（すなわち、最外）シリカ層中のシリカナノ粒子は、酸焼結されている。多孔質網目構造中の少なくとも幾つかの隣接するナノ粒子は、それらを互いに結合させるシリカ「ネック」等の結合を有する傾向がある。これらシリカネックは、典型的に、シリカナノ粒子の酸性化によって形成され、シロキサン結合の形成及び破壊における強酸の触媒作用によって生じる。

【0038】

言い方を変えれば、少なくとも幾つかの隣接するシリカナノ粒子は、互いに結合して、三次元多孔質網目構造を形成する傾向がある。用語「網目構造」とは、シリカナノ粒子を互いに連結させることによって形成される連続する三次元構造を指す。用語「連続する」は、個々のシリカナノ粒子が層コーティングの次元にわたって連結していることを意味する。例えば、酸焼結シリカナノ粒子を含むシリカプライマー層は、典型的に、コーティング組成物が基材に塗布される領域に不連続又は隙間を実質的に有しない。用語「凝塊形成」とは、互いに接触する多くの点を有するシリカ粒子間の複数の結合を指す。シリカ粒子のネッキング、結合、又はもつれの結果、元来の粒子形状が変形する恐れがある。透過型電子顕微鏡は、一般的に、得られるコーティング中のシリカ粒子の少なくとも25%、好ましくは少なくとも50%が、隣接する粒子に結合していることを示す。

20

【0039】

図1Aは、塩基性pHにおけるエタノールからのシリカナノ粒子の層の透過型電子顕微鏡写真である。層は不均一であり、個々の粒子は、隣接する粒子に連結していない。図1Aとは対照的に、図1Bは、酸焼結シリカナノ粒子を含むシリカ層の一例の透過型電子顕微鏡写真である。単なる焼結シリカナノ粒子の鎖であるヒュームドシリカ粒子と異なり、酸焼結された層は、三次元層を形成するように配置され得る化学的に焼結された相互接続ナノ粒子の連続する網目構造である。ヒュームドシリカの鎖は、互いに接続しておらず、典型的に、ポリマー結合剤等の結合剤との組み合わせによって層を形成する。酸焼結シリカナノ粒子のシリカ層は、一般的に、有機結合剤を含まない。むしろ、シリカ層中に存在する任意の有機材料は、単に、相互接続網目構造の様々な孔（例えば、空隙）内に位置する。更に、ヒュームドシリカ粒子は、300 超、400 超、又は500 超の温度等の比較的高温で形成される。対照的に、酸焼結層は、酸の存在下で室温及び室温付近等の比較的低温でシリカナノ粒子を焼結することによって形成される。

30

40

【0040】

用語「多孔質」とは、連続するシリカ層内の個々のシリカナノ粒子間に空隙が存在することを指す。好ましくは、網目構造は、乾燥したとき、20～50体積パーセント、25～45体積パーセント、又は30～40体積パーセントの孔隙率を有する。幾つかの実施形態では、孔隙率はより高くてもよい。孔隙率は、W. L. Bragg, A. B. Pippard, Acta Crystallographica, volume 6, page 865 (1953)等に公開されている手順に従って、コーティングの屈折率から算出することができる。孔隙率は、表面の粗度と相関する傾向がある。孔隙率は、表面の親

50

水性とも相関する傾向がある。つまり、表面の粗度の増大は、親水性の増大をもたらす傾向がある。表面の孔隙率は、多くの場合、より大きい平均粒径のシリカナノ粒子を使用することにより、又は異なる形状のシリカナノ粒子の混合物を使用することにより増加し得る。

【0041】

理論に縛られるものではないが、シリカナノ粒子の凝塊は、粒子表面におけるプロトン化シラノール基と組み合わせられた酸触媒シロキサン結合を通して形成され、これら凝塊により、疎水性有機表面上におけるコーティング性が説明されるが、その理由は、これらの基が、疎水性表面に結合、吸着、又はそうでなければ永続的に付着する傾向があるためである。ナノ粒子シリカ分散物の水性有機溶媒系コーティングが記載されているが、このような水と有機溶媒との混合物は、液相の組成を連続的に変化させ、結果としてコーティング特性を変化させる蒸発速度の差に関する問題を有することがあり、これにより均一性が低下し、欠陥が生じる。界面活性剤は、分散物の湿潤特性を補助することができるが、粒子間及び界面の基材接着に干渉する場合がある。

10

【0042】

酸焼結シリカコーティング組成物を調製するために使用される一級シリカナノ粒子は、任意の所望の形状又は形状の混合物を有することができる。シリカナノ粒子は、球状であってもよく、任意の所望の縦横比を有する非球状（すなわち、針状）であってもよい。縦横比とは、ナノ粒子の平均最長寸法の針状シリカナノ粒子の平均最短寸法に対する比を指す。針状シリカナノ粒子の縦横比は、多くの場合、少なくとも2:1、少なくとも3:1、少なくとも5:1、又は少なくとも10:1である。幾つかの針状ナノ粒子は、棒、楕円、針等の形状である。ナノ粒子の形状は、規則的であっても不規則であってもよい。コーティングの孔隙率は、組成物中の規則的及び不規則な形状のナノ粒子の量を変化させることによって、並びに/又は組成物中の球状及び針状のナノ粒子の量を変化させることによって変動し得る。

20

【0043】

シリカナノ粒子が球状である場合、平均直径は、多くの場合、500ナノメートル以下、50ナノメートル未満、40ナノメートル未満、25ナノメートル未満、又は20ナノメートル未満、又は20ナノメートル以下である。一部のナノ粒子は、10ナノメートル未満又は5ナノメートル未満等の、更に小さい平均直径を有してもよい。

30

【0044】

シリカナノ粒子が針状である場合、それらは、多くの場合、少なくとも1ナノメートル、少なくとも2ナノメートル、又は少なくとも5ナノメートルに等しい平均幅（最短寸法）を有する。針状シリカナノ粒子の平均幅は、多くの場合、25ナノメートル以下、20ナノメートル以下、又は10ナノメートル以下である。針状シリカナノ粒子は、例えば、少なくとも40ナノメートル、少なくとも50ナノメートル、少なくとも75ナノメートル、又は少なくとも100ナノメートルである、動的光散乱法によって測定される平均長 D_1 を有してよい。平均長 D_1 （例えば、より長い寸法）は、200ナノメートル以下、400ナノメートル以下、又は500ナノメートル以下であってもよい。針状コロイド状シリカ粒子は、米国特許第5,221,497号（Watanabeら）に記載されているように、5~30の範囲の伸び率 D_1/D_2 を有してもよく、式中、 D_2 は、等式 $D_2 = 2720/S$ によって計算される直径（ナノメートル）を意味し、 S は、ナノ粒子の比表面積（1グラム当りの平方メートル（ m^2 /グラム））を意味する。

40

【0045】

多くの実施形態では、シリカナノ粒子は、少なくとも $150 m^2$ /グラム、少なくとも $200 m^2$ /グラム、少なくとも $250 m^2$ /グラム、少なくとも $300 m^2$ /グラム、又は少なくとも $400 m^2$ /グラムに等しい平均比表面積を有するように選択される。少なくとも $150 m^2$ /グラムに等しい平均比表面積を有する球状ナノ粒子は、多くの場合、40ナノメートル未満、30ナノメートル未満、25ナノメートル未満、又は20ナノメートル未満の平均直径を有する。

50

【0046】

特定の実施形態では、シリカナノ粒子は、好ましくは、50ナノメートル以下、40ナノメートル以下、25ナノメートル以下、又は20ナノメートル以下である平均粒径（すなわち、最長寸法）を有する。必要に応じて、より大きいシリカナノ粒子を、選択された基材上のシリカコーティング組成物若しくは別のコーティング層のコーティング性を有害に減少させない、得られる層の所望の透過率を低下させない、及び／又は得られる層の所望の疎水性を低下させない、限られた量で添加してもよい。このように、様々な大きさ及び／又は様々な形状の粒子を組み合わせ使用してよい。

【0047】

特定の実施形態では、二峰性分布の粒径を使用してもよい。例えば、少なくとも50ナノメートル（例えば、50～200ナノメートルの範囲又は50～100ナノメートルの範囲）の平均粒径を有するナノ粒子を、40ナノメートル以下の平均直径を有するナノ粒子と組み合わせ使用してよい。より大きいナノ粒子のより小さいナノ粒子に対する重量比は、2：98～98：2の範囲、5：95～95：5の範囲、10：90～90：10の範囲、又は20：80～80：20の範囲であってよい。二峰性分布のシリカナノ粒子を有するコーティング組成物は、40ナノメートル以下の平均粒径を有するシリカナノ粒子を0.1～20重量パーセント、及び50ナノメートル以上の平均粒径を有するシリカナノ粒子を0～20重量パーセント含むことができる。量は、シリカコーティング組成物の総重量に基づく。特定の実施形態では、二峰性分布のシリカナノ粒子を有するコーティング組成物は、約5ナノメートルの平均粒径を有する粒子、及び約20ナノメートルの平均粒径を有する粒子を含む。

【0048】

一般に、シリカコーティング組成物中のシリカナノ粒子（大きさに関わらず）の総重量は、シリカコーティング組成物の総重量に基づいて、少なくとも0.1重量パーセントである。例えば、シリカコーティング組成物は、少なくとも1重量パーセント、少なくとも2重量パーセント、又は少なくとも5重量パーセントのシリカナノ粒子を含むことができる。シリカコーティング組成物は、多くの場合、100重量パーセント以下、80重量パーセント以下、60重量パーセント以下、40重量パーセント以下、30重量パーセント以下、20重量パーセント以下、又は10重量パーセント以下のシリカナノ粒子を含有する。シリカコーティング組成物中のシリカナノ粒子の量は、例えば、0.1～100重量パーセントの範囲、1～80重量パーセントの範囲、1～50重量パーセントの範囲、1～30重量パーセントの範囲、5～20重量パーセントの範囲、1～10重量パーセントの範囲、5～10重量パーセントの範囲、又は1～7重量パーセントの範囲であってよい。

【0049】

シリカナノ粒子は、典型的に、シリカゾルの形態で市販されている。

【0050】

幾つかの例示的な球状シリカナノ粒子は、E. I. DuPont de Nemours and Co., Inc. (Wilmington, DE) から商標名LUDOX（例えばLUDOX SM）として市販されているもの等の、水性系シリカゾルの形態で入手可能である。他の例示的な水性系シリカゾルは、Nyacol Co. (Ashland, MA) から商標名NYACOLとして市販されている。更に他の例示的な水性系シリカゾルは、Ondea Nalco Chemical Co. (Oak Brook, IL) から商標名NALCO（例えば、NALCO 1115、NALCO 2326、及びNALCO 1130）として市販されている。更に他の例示的な水性シリカゾルは、Remet Corporation (Utica, NY) から商標名REMASOL（例えば、REMASOL SP30）として、及びSilco International (Portland, OR) から商標名SILCO（例えば、SILCO LI-518）として市販されている。更に好適な球形シリカナノ粒子は、Nissan Chemical Industries (Tokyo, Japan) から商標名SNOWT

EXとして水性系シリカゾルの形態で入手することができる。

【0051】

好適な非球状（すなわち、針状）シリカナノ粒子は、Nissan Chemical Industries (Tokyo, Japan) から商標名SNOWTEXとして水性系シリカゾルの形態で入手することができる。例えば、SNOWTEX-UPは、長さ40～300ナノメートルの範囲で約9～15ナノメートルの範囲の直径を有するシリカナノ粒子を含有する。SNOWTEX-PS-S及びSNOWTEX-PS-Mは、ビーズ形態の鎖を有する。SNOWTEX-PS-M粒子は、直径約18～25ナノメートルであり、長さ80～150ナノメートルである。SNOWTEX-PS-Sは、粒径10～15nm及び長さ80～120ナノメートルである。

10

【0052】

市販の水性系シリカゾルを希釈するために、水又は水混和性有機溶媒のいずれを使用してもよい。

【0053】

シリカコーティング組成物は、3.5以下の pK_a (H_2O) を有する酸を含有する。4を超える pK_a を有するもの（例えば、酢酸）等の弱酸の使用は、典型的に、望ましい透過率及び/又は耐久性を有する均一なコーティング（すなわち、層）をもたらさない。具体的には、酢酸等の弱酸を含むコーティング組成物は、典型的に、基材の表面上でビーズ状になる。コーティング組成物に添加される酸の pK_a は、多くの場合、3未満、2.5未満、2未満、1.5未満、又は1未満である。シリカコーティング組成物の pH を調整するために用いることができる有用な酸としては、有機酸及び無機酸の両方が挙げられる。酸の例としては、シュウ酸、クエン酸、 H_2SO_3 、 H_3PO_4 、 CF_3CO_2H 、 HCl 、 HBr 、 HI 、 $HBrO_3$ 、 HNO_3 、 $HClO_4$ 、 H_2SO_4 、 CH_3SO_3H 、 CF_3SO_3H 、 CF_3CO_2H 、及び CH_3SO_2OH が挙げられるが、これらに限定されない。多くの実施形態では、酸は、 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、又は H_3PO_4 である。理論に縛られるものではないが、酸と接触しているシリカの一部は、二酸化ケイ素が酸と反応してケイ酸を形成する縮合反応を受けると考えられる。ケイ酸は、酸性化シリカコーティング組成物の乾燥時に、相互接続酸焼結シリカナノ粒子の連続する三次元多孔質網目構造を形成することができる。幾つかの実施形態では、有機酸と無機酸との混合物を提供することが望ましい。市販の酸性シリカゾルが使用される場合、上に列挙した酸のうちの1つを添加することにより、典型的に、所望の均一性を有するシリカ層が得られる。

20

30

【0054】

シリカコーティング組成物は、一般に、5以下の pH をもたらすのに十分な酸を含有する。 pH は、多くの場合、4.5以下、4以下、3.5以下、又は3以下である。例えば、 pH は、多くの場合、2～5の範囲である。幾つかの実施形態では、シリカコーティング組成物は、最初に pH を5未満に低下させた後に、5～6の pH に調整してよい。この pH の調整により、 pH 感受性基材のコーティングが可能になる。酸焼結シリカナノ粒子は、 pH が2～4の範囲であるときに安定であるように思われる。光散乱測定は、2～3の範囲の pH 及び10重量パーセントシリカナノ粒子の濃度の酸性化シリカナノ粒子が1週間超又は更には1ヶ月超同じ大きさを保持できることを示した。このような酸性化シリカコーティング組成物は、シリカナノ粒子の濃度が10重量パーセントよりも低い場合、更に長く安定を保つと予測される。

40

【0055】

シリカコーティング組成物は、典型的に、水、又は水と水混和性有機溶媒との混合物を更に含む。好適な水混和性有機溶媒としては、様々なアルコール（例えば、エタノール又はイソプロパノール）及びグリコール（例えば、プロピレングリコール）、エーテル（例えば、プロピレングリコールメチルエーテル）、ケトン（例えば、アセトン）、並びにエステル（例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）が挙げられるが、これらに限定されない。シリカコーティング組成物に含まれるシリカナノ粒子は、典型

50

的に、表面修飾されていない。

【0056】

幾つかの実施形態では、複数の反応性シリル基を含有する任意のシランカップリング剤をシリカコーティング組成物に添加してよい。カップリング剤の幾つかの例としては、テトラアルコキシシラン（例えば、テトラエチルオルトシリケート（TEOS））、及びアルキルポリシリケート（例えば、ポリ（ジエトキシシロキサン））等のテトラアルコキシシランのオリゴマー形態が挙げられるが、これらに限定されない。これらカップリング剤は、少なくとも幾つかの実施形態では、シリカナノ粒子間の結合を改善し得る。カップリング剤は、添加される場合、典型的に、コーティング組成物中のシリカナノ粒子の重量に基づいて、0.1～30重量パーセントの濃度でシリカコーティング組成物に添加される。幾つかの例では、カップリング剤は、シリカナノ粒子の重量に基づいて、0.1～25重量パーセントの範囲、1～25重量パーセントの範囲、5～25重量パーセントの範囲、10～25重量パーセントの範囲、0.1～20重量パーセントの範囲、1～20重量パーセントの範囲、1～15重量パーセントの範囲、1～10重量パーセントの範囲、又は1～5重量パーセントの範囲の量で存在する。しかし、他の例では、シリカコーティング組成物は、カップリング剤を含まない。多くのシリカコーティング組成物は、カップリング剤以外の他の種類の結合剤を含有しない。すなわち、多くのシリカコーティング組成物は、典型的なポリマー結合剤を含有しないか、又は最高25重量パーセント以下のポリマー樹脂しか含有せず、これは、シリカナノ粒子を互いに結合させるのではなく、相互接続シリカ粒子間の空隙容量を充填する。

10

20

【0057】

基材表面又は中間層に塗布されるとき、シリカコーティング組成物は、ゾルである。シリカコーティング組成物が基材又は他の層に塗布された後、ゾルが乾燥するにつれてゲル化材料が形成され、シリカナノ粒子が焼結して、連続する網目構造を形成する。

【0058】

シリカ層（すなわち、最外シリカ層又は中間シリカ層）の典型的な平均乾燥コーティング厚は、100～100,000の範囲、1000～50,000の範囲、1000～20,000の範囲、5000～15,000の範囲、5000～10,000の範囲、又は1000～10,000の範囲である。各シリカ層は、典型的に、乾燥シリカ層の総重量に基づいて、少なくとも75重量パーセント、少なくとも80重量パーセント、少なくとも85重量パーセントのシリカナノ粒子を含有する。（乾燥）シリカ層は、乾燥シリカ層の総重量に基づいて、90重量パーセント以下、95重量パーセント以下、又は99パーセント以下、又は99パーセント以上のシリカナノ粒子を含有することができる。例えば、乾燥シリカ層は、75～99重量パーセント超、75～95重量パーセント、75～90重量パーセント、75～99重量パーセント、85～99パーセント、85～95重量パーセント、80～99重量パーセント、又は85～95重量パーセントのシリカナノ粒子を含有することができる。

30

【0059】

中間コーティング組成物は、任意の基材に直接塗布してよく、これについては、以下により詳細に論じる。基材は、有機材料（例えば、ポリマー）であっても無機材料（例えば、ガラス、セラミック、又は金属）であってもよい。多くの実施形態では、基材は疎水性である。疎水性表面（例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）又はポリカーボネート（PC）等の疎水性ポリマー基材）上のこのような中間コーティング組成物の湿潤特性は、コーティング組成物のpH、及びpHを調整するために使用される酸のpKaの関数である。コーティング組成物は、2～5の範囲のpHに酸性化されたとき、例えば、疎水性基材に塗布することができる。対照的に、中性又は塩基性pHを有する類似のコーティング組成物は、疎水性基材上でビーズ状になる傾向がある。

40

【0060】

中間（例えば、プライマー）コーティング組成物は、典型的に、例えば、バーコーティング、ロールコーティング、カーテンコーティング、輪転グラビアコーティング、ナイフ

50

コーティング、スプレーコーティング、スピンコーティング、ディップコーティング、又はスライドコーティング法等の従来の技法を使用して、基材の表面に塗布される。パーコーティング、ロールコーティング、及びナイフコーティング等のコーティング技法は、多くの場合、コーティング組成物の厚みを調整するために使用される。コーティング組成物は、基材の1つ以上の側面にコーティングされ得る。

【0061】

いったん基材に塗布されたら、コーティングは、典型的に、20 ~ 150 の範囲の温度で乾燥させる。乾燥目的のためには、循環空気又は不活性ガス（例えば、窒素）を含むオープンが用いられることが多い。乾燥プロセスを加速させるために温度を更に上げてよいが、基材への損傷を避けるために注意を払うべきである。無機基材の場合、乾燥温度は、200 超であってよい。

10

【0062】

中間（例えば、プライマー）層の最適な平均乾燥コーティング厚は、使用される特定のコーティング組成物に依存する。一般に、（乾燥）中間層の平均厚は、100 ~ 100,000 オングストローム（ ）の範囲、500 ~ 25,000 の範囲、750 ~ 20,000 の範囲、又は1000 ~ 15,000 の範囲である。厚みは、Gaertner Scientific Corp. のモデル番号 L115C 等の楕円偏光計を使用して測定され得る。実際のコーティング厚は、ある特定の点から別の点までかなり変動する場合があるが、多くの場合、基材の表面全体にわたって均一に中間コーティング組成物を塗布することが望ましい。例えば、コーティングにおける可視干渉色のバラツキを最小化するために、基材にわたって平均コーティング厚を200 以内、150 以内、又は100 以内に制御することが望ましい場合がある。

20

【0063】

中間層は、中間層の環境に存在する大気水分と層との平衡に典型的に関連する水の量等の、ある程度の水を含み得る。この水の平衡量は、典型的に、乾燥中間層の総重量に基づいて、5重量パーセント以下、3重量パーセント以下、2重量パーセント以下、1重量パーセント以下、又は0.5重量パーセント以下である。

【0064】

中間層コーティングの典型的な平均（乾燥）コーティング厚は、1000 ~ 300,000 の範囲、10,000 ~ 20,000 の範囲、10,000 ~ 100,000 の範囲、20,000 ~ 80,000 の範囲、5000 ~ 50,000 の範囲、又は1000 ~ 10,000 の範囲である。

30

【0065】

PVA層は、少なくとも50重量パーセントのPVAを含む。例えば、PVA層は、50 ~ 100重量パーセント、50 ~ 99重量パーセント、50 ~ 90重量パーセント、50 ~ 75重量パーセント、60 ~ 99重量パーセント、60 ~ 80重量パーセント、70 ~ 99重量パーセント、80 ~ 99重量パーセント、又は90 ~ 99重量パーセント含んでよい。PVAを含む更なる中間層は、典型的に、（乾燥）中間層の総重量に基づいて、それぞれ、少なくとも40重量パーセント、少なくとも25重量パーセント、少なくとも15重量パーセント、少なくとも10重量パーセント、少なくとも5重量パーセント、又は少なくとも3重量パーセントのPVAを含有する。例えば、PVAを含有する中間層は、3 ~ 99重量パーセント、3 ~ 49重量パーセント、5 ~ 49重量パーセント、5 ~ 40重量パーセント、3 ~ 15重量パーセント、3 ~ 10重量パーセント、3 ~ 7重量パーセント、10 ~ 30重量パーセント、又は15 ~ 25重量パーセントのPVAを含有し得る。

40

【0066】

特定の実施形態では、多層コーティング構造における物品基材に付着している層は、酸焼結シリカナノ粒子の層である。特定の実施形態では、少量のPVAがこのシリカ層に添加される。このようなシリカ層は、主に、多層コーティングの基材への接着を改善する。典型的な酸性化シリカナノ粒子を含有するシリカコーティング組成物を、通常、基材の表

50

面に塗布し、次いで乾燥させる。多くの実施形態では、中間コーティング組成物は、(a) 20 ナノメートル以下の平均粒径（すなわち、酸焼結する前の平均粒径）を有するシリカナノ粒子と、(b) 3.5 以下の $pK_a(H_2O)$ を有する酸とを含有する。中間コーティング組成物の pH は、2 ~ 5 の pH 範囲等の、5 以下の pH である。

【0067】

幾つかの実施形態では、PVA とシリカナノ粒子との複合材は、シリカナノ粒子よりも多くの PVA（重量による）を含有し、幾つかの実施形態では、複合材は、PVA よりも多くのシリカナノ粒子（重量による）を含有し、別の実施形態では、複合材は、ほぼ等量の PVA 及びシリカナノ粒子を含有する。便宜上、層が（乾燥層の）75 重量%以上のシリカナノ粒子を含有する場合、その層を本明細書では「シリカ層」と称する。シリカナノ粒子が酸焼結シリカナノ粒子である場合、シリカ層は、典型的に、シリカ層が75重量%以上の乾燥シリカ層を含有しているとき、相互接続シリカナノ粒子の連続する三次元多孔質網目構造を形成する。理論に縛られるものではないが、このようなシリカ層に含まれる更なる成分は、酸焼結シリカナノ粒子の連続網目構造の孔内に位置すると考えられる。対照的に、便宜上、層が（乾燥層の）50 重量%超の PVA を含有する場合、その層を本明細書では「PVA 層」と称する。任意の好適なシリカナノ粒子は、PVA 層又はシリカ層中に含まれ得、例えば、限定するものではないが、市販のシリカナノ粒子、酸焼結シリカナノ粒子等である。シリカナノ粒子は、任意で、酸焼結シリカナノ粒子であっても酸焼結されていないシリカナノ粒子であってもよいが、好ましくは、酸焼結シリカナノ粒子である。更に、便宜上、上に定義した通り、多層コーティングの最外層として以外のどこにでも配置される（すなわち、基材の主表面に付着しているか又は基材と最外層との間のどこにでも配置される）限り、層がどの程度の PVA、シリカナノ粒子、又はこれらの組み合わせを含有しているかにかかわらず、その層を「中間層」と称する。

【0068】

特定の状況下では、PVA を含む層にシリカナノ粒子を含めると、シリカ粒子を含有する少なくとも1層の隣接層に対するかかる層の接着が改善される。同様に、特定の状況下では、多量のシリカ粒子を含む層に少量の PVA を含めると、PVA を含有する少なくとも1層の隣接層に対するかかる層の接着が改善される。

【0069】

全体のコーティング構造は、各コーティング組成物の逐次コーティング（例えば、マルチパス）、又はスライドコーティングを介する1段階コーティング（例えば、シングルパス）によって塗布され得る。幾つかの実施形態では、多層コーティングは、逐次コートドライプロセス又はスライドコーティングプロセスによって作製される、交互の PVA 層及びシリカ粒子層を含む。好ましくは、シリカコーティング組成物は、酸焼結シリカナノ粒子を含む。PVA コーティング組成物は、PVA を含み、これは、任意で、シラン修飾 PVA である。

【0070】

図2は、基材10上の例示的な2層多層コーティングの概略図である。具体的には、図2は、最外シリカ層12、及び基材10と最外シリカ層12との間に設けられた第1の PVA 層を示す。図3は、基材10上の例示的な3層多層コーティングの概略図である。また、図3は、最外シリカ層12、及び基材10と最外シリカ層12との間に設けられた第1の PVA 層14に加えて、基材10と第1の PVA 層14との間に設けられた第1の中間層16を示す。図4は、基材10上の例示的な4層多層コーティングの概略図である。また、図4は、最外シリカ層12、及び基材10と最外シリカ層12との間に設けられた第1の PVA 層14に加えて、基材10と第1の PVA 層14との間に設けられた第1の中間層16、及び第1の中間層16と第1の PVA 層14との間に設けられた第2の中間層18を示す。第1、第2、及び第3の中間層は、存在する場合、任意で、独立して、PVA、シリカナノ粒子、架橋 PVA、及びこれらの組み合わせを含む。また、結合層、酸素バリア層、印刷層等の多層コーティングの技術分野において一般的に公知である層を含む他の層も、本発明の実施形態に係る多層コーティングに含まれてよい。

【 0 0 7 1 】

物品の実施形態では、好ましい基材は、ポリエステル（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート）、ポリカーボネート、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等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、ホモエポキシポリマー、ポリジアミンとのエポキシ付加ポリマー、ポリジチオール、ポリエチレンコポリマー、フッ素化表面、アセテート及びブチラート等のセルロースエステル、ガラス、セラミック、有機及び無機複合材表面等（これらのブレンド及び積層体を含む）から作製される。

【 0 0 7 2 】

典型的に、基材は、材料のフィルム、シート、パネル、又はペイン（pane）の形態であり、交通標識、ソーラーパネル、建築用ガラス、装飾用ガラスフレーム、並びに自動車の窓及びフロントガラス等の物品の部品であってよい。コーティングは、任意で、必要に応じて、物品の一部のみを覆ってよい。基材は、平坦であっても、湾曲していても、成形されていてもよい。好ましくは、基材は、ポリマーフィルム、ポリマーシート、成形ポリマー部品、金属、紙、UVミラー、UV安定性基材、ガラス基材、ミラー、ディスプレイ、窓、又は剥離ライナからなる群から選択される。コーティングされる物品は、吹き込み成形、流し込み成形、引抜き成形、又は射出成形により、また光重合、圧縮成形又は反応性射出成形により作製することができる。

【 0 0 7 3 】

基材に好適なポリマー材料としては、ポリエステル（例えば、ポリエチレンテレフタレート又はポリブチレンテレフタレート）、ポリカーボネート、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）コポリマー、ポリ（メタ）アクリレート（例えば、ポリメチルメタクリレート又は様々な（メタ）アクリレートのコポリマー）、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、エポキシポリマー（例えば、ホモポリマー、又はポリジアミン若しくはポリジチオールとのエポキシ付加ポリマー）、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン及びそのコポリマー又はポリプロピレン及びそのコポリマー）、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、フッ素化ポリマー、セルロース材料、これらの誘導体等が挙げられるが、これらに限定されない。

【 0 0 7 4 】

好適な金属としては、例えば、純金属、金属合金、金属酸化物、及び他の金属化合物が挙げられる。金属の例としては、クロム、鉄、アルミニウム、銀、金、銅、ニッケル、亜鉛、コバルト、スズ、鋼（例えば、ステンレス鋼又は炭素鋼）、真鍮、これらの酸化物、これらの合金、及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【 0 0 7 5 】

高い透過性が望ましい幾つかの実施形態では、基材は透明である。用語「透明」とは、可視スペクトル（約400～700nmの波長）において入射光線の少なくとも85%を透過することを意味する。透明な基材は、着色されていても無色であってもよい。高い親水性が望ましい他の実施形態では、基材は、最初は疎水性であってもよい。組成物は、様々なコーティング法によって多種多様な基板に塗布することができる。本明細書で使用するとき、「親水性」は、熱可塑性ポリマー層の表面の特徴、すなわち、水溶液により湿潤されることを指すためだけに用いられ、層が水溶液を吸収するかどうかを表すものではない。したがって、熱可塑性ポリマー層は、層が水溶液に対して非透過性であろうと透過性であろうと親水性であるということができる。水又は水溶液の液滴が50°未満の静的水接触角を示す表面を、「親水性」と称する。疎水性基材は、50°以上の水接触角を有する。本明細書に記載されるコーティングは、少なくとも10°、好ましくは少なくとも20°、基材の親水性を増加させ得る。

【 0 0 7 6 】

幾つかの実施形態では、基材は疎水性である。用語「疎水性の」及び「疎水性」は、水又は水溶液の液滴が少なくとも50°、少なくとも60°、少なくとも70°、少なくとも90°、又は少なくとも100°の静的水接触角を示す表面を指す。水性系から疎水性

10

20

30

40

50

基材上に組成物を均一にコーティングするために、又は界面接着を強化するために、基材の表面エネルギーを増加させる及び／又はコーティング組成物の表面張力を低下させることが望ましい場合がある。例えば、化学処理、機械的粗化、空気又は窒素コロナ等のコロナ処理、プラズマ、火炎又は化学線等を用いて、基材を処理することができる。必要に応じて、層間接着性を高めるために、基材と更なるコーティング組成物（例えば、シリカ又はPVAコーティング組成物）との間に任意の結合コーティング組成物を塗布してもよい。あるいは、中間コーティング組成物の表面張力は、低級アルコール（例えば、1～8個の炭素原子、1～6個の炭素原子、又は1～4個の炭素原子を有するアルコール）の添加により低下させることができる。基材の他の側も上記処理を用いて処理して、基材と接着剤との間の接着を改善することもできる。しかし、幾つかの実施形態では、所望の防曇特性のためにコーティングの親水性を改善するために、及び確実に水溶液又は水性アルコール溶液で物品を均一にコーティングするために、典型的には界面活性剤である湿潤剤を添加することが有益である場合もある。

10

20

30

40

50

【0077】

界面活性剤は、親水性（極性）及び疎水性（非極性）領域の両方を有し、かつコーティング組成物の表面張力を低下させることができる分子である。有用な界面活性剤としては、例えば、米国特許第6,040,053号（Scholzら）に開示されているものを挙げることができる。添加する場合、界面活性剤は、典型的に、全コーティング組成物の総重量に基づいて、5重量パーセント以下の量で存在する。例えば、量は、4重量パーセント以下、2重量パーセント以下、又は1重量パーセント以下であってよい。界面活性剤は、典型的に、全コーティング組成物の少なくとも0.001重量パーセント、少なくとも0.005重量パーセント、少なくとも0.01重量パーセント、少なくとも0.05重量パーセント、少なくとも0.1重量パーセント、又は少なくとも0.5重量パーセントに等しい量で存在する。

【0078】

コーティング組成物（例えば、シリカ又はPVAコーティング組成物）において使用するための幾つかの界面活性剤は、アニオン性界面活性剤である。有用なアニオン性界面活性剤は、多くの場合、（1） $C_6 \sim C_{20}$ アルキル基、アルキルアリアル基、及び／若しくはアルケニル基等の少なくとも1つの疎水基、（2）硫酸、スルホン酸、リン酸、ポリオキシエチレン硫酸、ポリオキシエチレンスルホン酸、ポリオキシエチレンリン酸塩等の少なくとも1つのアニオン性基、並びに／又はこのようなアニオン性基の塩類を有する分子構造を有する。好適な塩類としては、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、三級アミノ塩等が挙げられる。有用なアニオン性界面活性剤の代表的な市販例としては、ラウリル硫酸ナトリウム（例えば、Henkel Inc.（Wilmington, DE）から商標名TEXAPON L-100として、及びStepan Chemical Co（Northfield, IL）から商標名POLYSTEP B-3として入手可能）、ラウリエーテル硫酸ナトリウム（例えば、Stepan Chemical Co.（Northfield, IL）から商標名POLYSTEP B-12として入手可能）、ラウリル硫酸アンモニウム（例えば、Henkel Inc.（Wilmington, DE）から商標名STANDAPOL Aとして入手可能）、及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（Rhône-Poulenc, Inc.（Cranberry, NJ）から商標名SIPONATE DS-10として入手可能）が挙げられるが、これらに限定されない。

【0079】

コーティング組成物（例えば、シリカ又はPVAコーティング組成物）で使用するための他の有用な界面活性剤は、非イオン性界面活性剤である。好適な非イオン性界面活性剤としては、ポリエトキシ化アルキルアルコール（例えば、ICI Americas, Inc.（Wilmington, DE）から商標名BRIJ 30及びBRIJ 35として、並びにDow Chemical（Midland, MI）から商標名TERGITOL TMN-6として入手可能）、ポリエトキシ化アルキルフェノール（例えば、R

oche (Mannheim, Germany) から商標名 TRITON X - 100 として、及び BASF Corp. (Florham Park, NJ) から ICONOL NP - 70 として入手可能)、及びポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコールブロックコポリマー(例えば、BASF Corp. (Florham Park, NJ) から商標名 TETRONIC 1502、TETRONIC 908、及び PLURONIC F38 として入手可能)が挙げられるが、これらに限定されない。

【0080】

幾つかの実施形態では、基材と、連続した三次元多孔質網目構造を形成するように配置された複数の酸焼結相互接続シリカナノ粒子を含む最外(すなわち、第1の)シリカ層と、かかる基材と第1のシリカ層との間に設けられた第1のPVA層とを含む物品を提供する。第1のPVA層は、好ましくは、第1のシリカ層と直接接触する。任意で、物品は、基材の表面に付着している第2のシリカ層を更に含有する。第2のシリカ層は、連続した三次元多孔質網目構造を形成するように配置された複数の酸焼結相互接続シリカナノ粒子を含む。したがって、このような物品は、1層のシリカ層が基材に付着しており、他の層が最外シリカ層である3層の交互のシリカ/PVA/シリカ(例えば、無機/有機/無機)コーティング層を含有する。上述の通り、各無機コーティング層は、ある量の有機材料を含有してもよく、各有機コーティング層は、ある量の無機材料を含有してもよい。

【0081】

幾つかの実施形態では、物品は、第1のPVA層と基材との間に設けられた第1の中間層を含む。第1の中間層は、PVA、複数のシリカナノ粒子、又はこれらの両方を含む。第1の中間層がPVAを含む場合、それは、任意で、架橋PVAである。特定の実施形態では、PVAは、シラン修飾PVAを含む。例えば、基材と複数のコーティング層とを含む物品では、層は、以下の非限定的な例示構造のうちの1つを有してよい:

1. 基材/第1のPVA層/最外シリカ層
2. 基材/第1のPVA層/第1の中間層/最外シリカ層
3. 基材/第1のPVA層/第1の中間層/第2の中間層/最外シリカ層
4. 基材/第1のPVA層/第1の中間層/第2の中間層/第3の中間層/最外シリカ層
5. 基材/第1の中間層/第1のPVA層/第2の中間層/第3の中間層/最外シリカ層
6. 基材/第1の中間層/第1のPVA層/第2の中間層/第3の中間層/第4の中間層/最外シリカ層
7. 基材/第1の中間層/第2の中間層/第1のPVA層/第3の中間層/第4の中間層/最外シリカ層
8. 基材/第1のPVA層/第1の中間層/第2の中間層/第3の中間層/第4の中間層/最外シリカ層
9. 基材/第1の中間層/第1のPVA層/最外シリカ層
10. 基材/第1の中間層/第2の中間層/第1のPVA層/最外シリカ層
11. 基材/第1の中間層/第2の中間層/第3の中間層/第1のPVA層/最外シリカ層
12. 基材/第1の中間層/第2の中間層/第3の中間層/第4の中間層/第1のPVA層/最外シリカ層
13. 基材/第1の中間層/第1のPVA層/第2の中間層/最外シリカ層
14. 基材/第1の中間層/第2の中間層/第1のPVA層/第3の中間層/最外シリカ層
15. 基材/第1の中間層/第2の中間層/第3の中間層/第1のPVA層/第4の中間層/最外シリカ層
16. 基材/プライマー層/第1のPVA層/最外シリカ層
17. 基材/プライマー層/第1のPVA層/第1の中間層/最外シリカ層
18. 基材/プライマー層/第1のPVA層/第1の中間層/第2の中間層/最外シリカ層

10

20

30

40

50

力層

19．基材／プライマー層／第1のPVA層／第1の中間層／第2の中間層／第3の中間層／最外シリカ層

20．基材／プライマー層／第1の中間層／第1のPVA層／最外シリカ層

21．基材／プライマー層／第1の中間層／第1のPVA層／第2の中間層／最外シリカ層

22．基材／プライマー層／第1の中間層／第1のPVA層／第2の中間層／第3の中間層／最外シリカ層

【0082】

特定の実施形態では、基材と、前記基材に付着した多層コーティングとを含む物品を提供する。多層コーティングは、基材の表面に付着しているプライマー層と、前記プライマー層に付着しており且つPVA及び複数のシリカナノ粒子を含有している架橋PVA層と、前記PVA層に付着している第2のシリカ層と、前記第2のシリカ層に付着している第1のシリカ層とを含み、前記第1のシリカ層が、最外層である。プライマー層及び第1のシリカ層は、それぞれ、連続する三次元多孔質網目構造を形成するように配置された複数の酸焼結相互接続シリカナノ粒子を含み、第2のシリカ層は、複数のシリカナノ粒子及びPVAを含む。他の実施形態では、基材と、前記基材の表面に付着しているプライマー層と、前記プライマー層に付着しており且つ複数のシリカナノ粒子及びPVAを含有している第2のシリカ層と、前記第2のシリカ層に付着しており且つPVA及び複数のシリカナノ粒子を含む架橋PVA層と、前記架橋PVA層に付着している第1のシリカ層とを含む物品を提供する。プライマー層及び第1のシリカ層は、それぞれ、連続した三次元多孔質網目構造を形成するように配置された複数の酸焼結相互接続シリカナノ粒子を含む。

【0083】

望ましい特性を付与し得る、特定の硬化方法若しくは条件に望ましい場合がある、又は特定の表面処理用途に望ましい場合がある、微量の他の任意成分をコーティング組成物に添加してよい。他の任意成分の例としては、触媒、反応開始剤、界面活性剤、安定剤、酸化防止剤、難燃剤、紫外線(UV)吸収剤、ラジカル消光剤等、及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【0084】

第2の態様では、物品の製造方法を提供する。本方法は、(a)基材を準備する工程と、(b)かかる基材の表面に多層コーティングを付着させる工程とを含む。かかる付着は、(i)基材に隣接する第1のPVA層を形成するステップ、及び(ii)連続した三次元多孔質網目構造を形成するように配置された酸焼結相互接続シリカナノ粒子を含有する第1のシリカ層を形成するステップを含む。第1のシリカ層は、最外層である。多くの実施形態では、PVAは、シラン修飾PVAである。幾つかの実施形態では、本方法は、多層コーティングに1層又は2層以上の追加層を形成する工程を更に含む。例えば、第1のPVA層と基材との間に第2のシリカ層を配置してよく、任意で、基材に直接付着させてもよい。第2のシリカ層は、好ましくは、連続した三次元多孔質網目構造を形成するように配置された複数の酸焼結相互接続シリカナノ粒子を含む。

【0085】

幾つかの実施形態では、本方法は、PVAを架橋させる工程を含む。PVAの架橋は、特に限定されず；例えば、架橋は、上に詳述した通り、シラン(例えば、テトラエトキシシラン)、多官能性アルデヒド(例えば、メラミンホルムアルデヒド)、又は酸(例えば、ホウ酸)等の有効な架橋剤を用いて実施される。

【0086】

第1のシリカ層の形成は、典型的に、3.5未満のpKaを有する酸で2~5の範囲のpHに酸性化されたシリカナノ粒子を含有する分散液を調製するステップと、基材上を分散液でコーティングするステップと、コーティングを乾燥させて複数の酸焼結シリカナノ粒子を形成するステップとを含む。シリカナノ粒子を含有する分散液は、任意で、二峰性粒径分布を有するシリカナノ粒子を含む、及び/又はシリカナノ粒子を含有する分散液は

10

20

30

40

50

、20ナノメートル以下の平均粒径を有するシリカナノ粒子を含む。

【0087】

好ましくは、本方法は、上記物品の実施形態に係る層を含む。例えば、本方法によって形成される第1のPVA層は、複数のシリカナノ粒子を含有し得、本方法によって形成される任意の追加中間層（存在する場合）も複数のシリカナノ粒子を含有し得る。同様に、本方法によって形成される任意の第2のシリカ層及び最外シリカ層のうちの少なくとも1層は、PVAを含有し得る。

【0088】

多層コーティング組成物は、任意の好適な塗布方法を用いて塗布することができる。塗布方法は、多くの場合、ディップコーティング、スピンコーティング、スプレーコーティング、払拭、ロールコーティング、はけ塗り、散布、フローコーティング、蒸着、スロットコーティング、スライドコーティング等、又はこれらの組み合わせによってコーティング層を形成することを含む。

10

【0089】

典型的に、各コーティング組成物は、硬化後に多層コーティング物品が形成されるように、基材に塗布してよい。すなわち、PVA層に加えて、少なくとも1層の中間層は、基材と最外シリカ層との間に位置してよい。各層の湿潤厚みは、例えば、独立して、0.1～100マイクロメートルの範囲、0.1～50マイクロメートルの範囲、又は0.1～10マイクロメートルの範囲であってもよい。

【0090】

基材に塗布した後、コーティング組成物を、熱及び/又は水分に曝露することによって硬化させてよい。架橋剤が多層コーティング組成物に含まれている場合、これら材料は、PVA又はシラン修飾PVAと反応してPVAを架橋させ得る。水分硬化は、室温（例えば、20～25）から最大約80以上までの範囲の温度で行ってよい。水分硬化時間は、数分間（例えば、80以上等の高温で）から数時間（例えば、室温等の低温で）の範囲であってもよい。

20

【0091】

物品又は物品の製造方法である様々な項目について記載する。

【0092】

項目1は、基材と、前記基材に付着した多層コーティングとを含み、前記多層コーティングが、前記多層コーティングの最外層である第1のシリカ層を含み、前記第1のシリカ層が、連続した三次元多孔質網目構造を形成するように配置された複数の酸焼結相互接続シリカナノ粒子を含む、物品である。多層コーティングは、また、基材の表面と前記最外シリカ層との間に設けられた第1のポリ（ビニルアルコール）（PVA）層も含む。

30

【0093】

項目2は、前記第1のPVA層と前記第1のシリカ層との間、前記第1のPVA層と前記基材との間、又はこれらの両方に設けられた1層又は2層以上の第2のPVA層を更に含有する、項目1に記載の物品である。

【0094】

項目3は、前記第1のPVA層及び前記第2のPVA層のうちの少なくとも一方が、架橋PVAを含む、項目2に記載の物品である。

40

【0095】

項目4は、前記第1のPVA層及び前記第2のPVA層のうちの少なくとも一方が、シラン、多官能性アルデヒド、及び酸からなる群から選択される少なくとも1種の架橋剤を含有する、項目2に記載の物品である。

【0096】

項目5は、前記第2のPVA層が、架橋PVAを含む、項目2に記載の物品である。

【0097】

項目6は、前記第1のPVA層、前記第2のPVA層、又はこれらの両方が、シラン修飾PVAを含む、項目2～5のいずれか一項に記載の物品である。

50

【 0 0 9 8 】

項目 7 は、前記第 1 のシリカ層が、P V A を更に含有する、項目 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の物品である。

【 0 0 9 9 】

項目 8 は、前記第 1 の P V A 層が、テトラエトキシシラン、メラミンホルムアルデヒド、及びホウ酸からなる群から選択される少なくとも 1 種の架橋剤を含有する、項目 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の物品である。

【 0 1 0 0 】

項目 9 は、前記第 1 の P V A 層が、複数のシリカナノ粒子を更に含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の物品である。

10

【 0 1 0 1 】

項目 1 0 は、前記シリカナノ粒子が、5 0 0 ナノメートル以下の平均粒径を有する、項目 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の物品である。

【 0 1 0 2 】

項目 1 1 は、前記シリカナノ粒子が、二峰性粒径分布を有する、項目 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載の物品である。

【 0 1 0 3 】

項目 1 2 は、前記シリカナノ粒子が、2 0 ナノメートル以下の平均粒径を有する、項目 1 1 に記載の物品である。

【 0 1 0 4 】

20

項目 1 3 は、第 1 の分布のシリカナノ粒子の第 2 の分布のシリカナノ粒子に対する重量比が、2 0 : 8 0 ~ 8 0 : 2 0 である、項目 1 2 に記載の物品である。

【 0 1 0 5 】

項目 1 4 は、前記複数の酸焼結シリカナノ粒子が、3 . 5 未満の p K a を有する酸で 2 ~ 5 の範囲の p H に酸性化されたシリカナノ粒子を含む分散液から形成される、項目 1 ~ 1 3 のいずれか一項に記載の物品である。

【 0 1 0 6 】

項目 1 5 は、前記第 1 のシリカ層が、少なくとも 8 5 重量 % のシリカナノ粒子を含有する、項目 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の物品である。

【 0 1 0 7 】

30

項目 1 6 は、前記第 1 のシリカ層が、界面活性剤を更に含有する、項目 1 ~ 1 5 のいずれか一項に記載の物品である。

【 0 1 0 8 】

項目 1 7 は、前記基材と前記第 1 の P V A 層との間に設けられた第 2 のシリカ層を更に含む、項目 1 ~ 1 6 のいずれか一項に記載の物品である。

【 0 1 0 9 】

項目 1 8 は、前記第 2 のシリカ層が、連続する三次元多孔質網目構造を形成するように配置された複数の酸焼結相互接続シリカナノ粒子を含む、項目 1 7 に記載の物品である。

【 0 1 1 0 】

項目 1 9 は、前記第 2 のシリカ層が、前記基材に直接付着している、項目 1 7 又は 1 8 に記載の物品である。

40

【 0 1 1 1 】

項目 2 0 は、前記第 2 のシリカ層が、P V A を更に含有する、項目 1 7 ~ 1 9 のいずれか一項に記載の物品である。

【 0 1 1 2 】

項目 2 1 は、前記シリカナノ粒子が、針状シリカナノ粒子を含む、項目 1 ~ 2 0 のいずれか一項に記載の物品である。

【 0 1 1 3 】

項目 2 2 は、前記基材が、ポリマーフィルム、ポリマーシート、成形ポリマー部品、金属、紙、U V ミラー、U V 安定性基材、ガラス基材、ミラー、ディスプレイ、窓、又は剥

50

離ライナのうちの少なくとも1つである、項目1～21のいずれか一項に記載の物品である。

【0114】

項目23は、前記基材が、ポリエチレンテレフタレート（PET）を含む、項目1～22のいずれか一項に記載の物品である。

【0115】

項目24は、前記複数の酸焼結相互接続シリカナノ粒子が、3.5未満のpKaを有する酸で2～5の範囲のpHに酸性化されたシリカナノ粒子を含む分散液から形成される、項目1～23のいずれか一項に記載の物品である。

【0116】

項目25は、基材を準備する工程と、前記基材の表面に多層コーティングを付着させる工程であって、前記基材に隣接する第1のPVA層を形成するステップ、及び前記多層コーティングの最外層である第1のシリカ層を形成するステップ、を含む、工程と、を含む、物品の製造方法である。前記第1のシリカ層は、連続した三次元多孔質網目構造を形成するように配置された複数の酸焼結相互接続シリカナノ粒子を含む。

【0117】

項目26は、前記第1のPVA層と前記基材との間に設けられる第2のシリカ層を形成する工程を更に含む、項目25に記載の方法。

【0118】

項目27は、前記第2のシリカ層が、基材に直接付着している、項目26に記載の方法である。

【0119】

項目28は、前記第2のシリカ層が、連続した三次元多孔質網目構造を形成するように配置された複数の酸焼結相互接続シリカナノ粒子を含む、項目25～27のいずれか一項に記載の方法である。

【0120】

項目29は、前記第1のPVA層に第2のPVA層を付着させる工程を更に含む、項目25に記載の方法である。

【0121】

項目30は、PVAを架橋させる工程を更に含む、項目25～29のいずれか一項に記載の方法である。

【0122】

項目31は、前記架橋が、シラン、多官能性アルデヒド、及び酸からなる群から選択される架橋剤を用いて実施される、項目30に記載の方法である。

【0123】

項目32は、前記架橋が、テトラエトキシシラン、メラミンホルムアルデヒド、及びホウ酸からなる群から選択される架橋剤を用いて実施される、項目30又は31に記載の方法である。

【0124】

項目33は、前記第1のPVA層が、複数のシリカナノ粒子を更に含有する、請求項25～32のいずれか一項に記載の方法である。

【0125】

項目34は、前記第2のPVA層が、複数のシリカナノ粒子を更に含有する、請求項29に記載の方法である。

【0126】

項目35は、前記シリカナノ粒子が、500ナノメートル以下の平均粒径を有する、項目25～34のいずれか一項に記載の方法である。

【0127】

項目36は、前記複数の酸焼結シリカナノ粒子が、3.5未満のpKaを有する酸で2～5の範囲のpHに酸性化されたシリカナノ粒子を含有する分散液を含む、項目25～3

10

20

30

40

50

5 のいずれか一項に記載の方法である。

【0128】

項目37は、前記シリカナノ粒子を含有する前記分散液が、二峰性粒径分布を有するシリカナノ粒子を含む、項目36に記載の方法である。

【0129】

項目38は、前記シリカナノ粒子を含有する分散液が、20ナノメートル以下の平均粒径を有するシリカナノ粒子を含む、項目37に記載の方法である。

【0130】

項目39は、前記第1のシリカ層が、PVAを更に含有する、項目25～38のいずれか一項に記載の方法である。

【0131】

項目40は、前記第1のシリカ層が、少なくとも85重量%のシリカナノ粒子を更に含有する、項目25～39のいずれか一項に記載の方法である。

【0132】

項目41は、前記第1のシリカ層が、界面活性剤を更に含有する、項目25～40のいずれか一項に記載の方法である。

【0133】

項目42は、前記第1のPVA層が、シラン修飾PVAを含む、項目25～41のいずれか一項に記載の方法である。

【実施例】

【0134】

材料

「PET」（ポリエチレンテレフタレート）の厚み50 μ mの基材は、3M Company（St. Paul, MN）から入手可能な「SCOTCH HPAR」から調製した。

【0135】

「PRIMED PET」は、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）の層で片側がコーティングされている厚み98.5 μ mのPETフィルムであった。

【0136】

「BOPP」は、Exxon 4792樹脂から作製された厚み59.4 μ mの二軸延伸ポリプロピレンフィルムであった。

【0137】

「HPFDFT」は、商標名「LEXAN」としてSabic Innovative Plastics（Pittsfield, MA）から入手した防曇性の冷蔵庫の扉用フィルムラミネートであった。

【0138】

「PC」は、商標名「PC-1811HC」としてMianyang Longhua Company Ltd.（Mianyang City, China）から入手した、厚み250 μ mのポリカーボネートフィルムであった。

【0139】

厚み200 μ mのPETフィルム基材上にコーティングされた「CeramER HARD COAT」は、米国特許第5,677,050号（Bilkadiら）の10列、25～39行及び実施例1に記載の通り作製した。

【0140】

「SHC 1200」とは、Momentive Performance Materials（Columbus, OH）から市販されている、10～30重量パーセント固形分（公称19重量パーセント固形分）を含むシリカ充填メチルポリシロキサンポリマーの商標名を指す。

【0141】

「SHP 401」とは、Momentive Performance Materials（Columbus, OH）から市販されているポリメチルメタクリレートブラ

10

20

30

40

50

イマーの商標名を指す。

【0142】

「NALCO 1115」は、NALCO Chemical Company (Naperville, IL) から市販されている16.5重量パーセント固形分(公称16重量パーセント固形分)を含む水性コロイド状球状シリカ分散液の商標名を指す。平均粒径は、約4ナノメートルであった。

【0143】

「NALCO 1050」は、NALCO Chemical Company (Naperville, IL) から市販されている50.4重量パーセント固形分(公称50重量パーセント固形分)を含む水性コロイド状球状シリカ分散液の商標名を指す。平均粒径は、約20ナノメートルであった。

10

【0144】

「NALCO DVSZN004」は、NALCO Chemical Company (Naperville, IL) から市販されている41.2重量パーセント固形分(公称41パーセント固形分)を含む水性コロイド状球状シリカ分散液の商標名を指す。平均粒径は、約45ナノメートルであった。

【0145】

「NALCO TX10693」は、NALCO Chemical Company (Naperville, IL) から市販されている32.3重量パーセント固形分(公称32パーセント固形分)を含む水性コロイド状球状シリカ分散液の商標名を指す。平均粒径は、約75ナノメートルであった。

20

【0146】

「SILCO RM-EM-3530」は、SILCO International LLC (Portland, OR) から市販されている33.8重量パーセント固形分(公称34パーセント固形分)を含む水性コロイド状球状シリカ分散液の商標名を指す。平均粒径は、約20ナノメートルであった。

【0147】

「SILCO LI-1530」は、SILCO International LLC (Portland, OR) から市販されている29.9重量パーセント固形分(公称30パーセント固形分)を含む水性コロイド状球状シリカ分散液の商標名を指す。平均粒径は、約30ナノメートルであった。

30

【0148】

「SILCO LI-518」は、SILCO International LLC (Portland, OR) から市販されている18.8重量パーセント固形分(公称19パーセント固形分)を含む水性コロイド状球状シリカ分散液の商標名を指す。平均粒径は、約5ナノメートルであった。

【0149】

「SILCO SI-5540」は、SILCO International LLC (Portland, OR) から市販されている41.7重量パーセント固形分(公称42パーセント固形分)を含む水性コロイド状球状シリカ分散液の商標名を指す。平均粒径は、約130ナノメートルであった。

40

【0150】

「POLYSTEP B430-S」とは、Stepan Company (Northfield, IL) から市販されている29重量パーセント固形分を含む水性界面活性剤溶液の商標名を指す。

【0151】

「R2105 KURARAY」とは、Kuraray Co., LTD (Japan) から市販されているシラン修飾ポリビニルアルコールポリマーの商標名を指す。

【0152】

「SNOWTEX ST-PS-M」は、Nissan Chemical Comp

50

any (Houston, TX) から市販されている 21.4% 固形分 (公称 21 パーセント固形分) を含む水性コロイド状非球状シリカ分散液の商標名を指す。

【0153】

「試験カーペット汚れ」は、ガロン缶において 5 分間ペイントシェーカーを用いて 20 : 1 の重量 (wt.) 比でビーズ (1600 g) とカーペット汚れ混合物 (80 g) とを混合することによって調製した。カーペット汚れは、38.4 重量パーセントのピートモスブレンドと、17 重量パーセントの灰色ポルトランドセメントと、17 重量パーセントの Dixie 粘土と、17 重量パーセントのフィルタゲルと、1.8 重量パーセントのカーボンブラックと、8.8 重量パーセントの鉱油とを含有していた。

【0154】

試験方法

振動砂試験の方法

下記実施例及び比較例に従って調製したサンプルを、(Circle Button maker 1806761、AccuCut (Omaha, NE) から入手) 及びダイカッター (AccuCut (Omaha, NE) から入手) を用いて打ち抜いた。Micro-Tri-Gloss 4528 光沢計 (BYK-Gardner (Columbia, MD) から入手) 及び BYK-Garner Haze-Gard Plus (BYK-Gardner (Columbia, MD) から入手) を用いて、サンプルの初期光沢、透過率、及びヘイズを測定した。次いで、サンプルを、コーティングされていない側面をふたに押し付けた状態で、Speedmixer カップ (FlakTek Inc (Landrum, SC) から入手) のふたに置いた。砂 (50 グラム、ASTM C-190 砂) を試験容器に添加した。砂がサンプル上になるように、サンプルを逆さまのシェーカー (Shaker model 3500、VWR International (Radnor, PA) から入手) に入れた。サンプルを、450 rpm で 60 分間シェーカー上で振動させた。完了したら、10 秒間脱イオン水流下でサンプルをすすいだ後、圧縮空気で乾燥させた。サンプルが汚れているようにみえたら、サンプルを再度洗浄した。次いで、サンプルをカップから取り出し、最終光沢、透過率、及びヘイズのデータを収集した。

【0155】

汚れ試験の方法

下記実施例及び比較例から調製したサンプルを、その耐吸乾燥塵性、及び防汚特性を維持するためのコーティングの耐久性について試験した。試験のために、BYK-Garner Haze-Gard Plus (BYK-Gardner (Columbia, MD) から入手) を用いて初期透過率及びヘイズを測定し、Micro-Tri-Gloss 4528 光沢計 (BYK-Gardner (Columbia, MD) から入手) を用いて光沢を測定した。次いで、各サンプルから、7.62 センチメートル (cm) の円形を切り出し、プラスチックカップのフタに固定した (サンプルの背面をカップのふたに接触させた)。5 グラム量の試験カーペット汚れをカップに添加し、試験汚れからサンプルの裏側を保護して、カップ上にフタをねじ止めした。カップを反転させ、60 秒間手で振った。次いで、サンプルをカップから取り出し、最終光沢、透過率、及びヘイズのデータを収集した。

【0156】

鉛筆硬度試験の方法

下記実施例及び比較例のサンプルを、その耐引掻性及び耐磨耗性について試験した。電動鉛筆硬度試験機 (モデル Elcometer 3068、Elcometer Inc. (Rochester Hills, MI) から入手) を使用し、ASTM D3363 に従い、7.5 N の荷重で鉛筆硬度試験を実施した。

【0157】

磨耗試験の方法

TABER 5155 ロータリーブラットフォーム磨耗試験機 (Taber Indu

10

20

30

40

50

stries (North Tonawanda, NY) から入手) に CS - 10F Calibrase ホイル (Taber Industries (North Tonawanda, NY) から入手) を取り付けた。下記実施例及び比較例のサンプルを、ASTM D0460 に従って 500 グラムの荷重で 500 サイクル研磨した。Taber ホイルサンプルホルダを備える BYK - Garner Haze - Gard Plus (BYK - Gardner (Columbia, MD) から入手) を用いて、透過率及びヘイズの測定を実施した。

【0158】

防曇試験の方法 1

人間の顔から 1 インチ (2.5 cm) のところにサンプルを保持することによって実施例及び比較例のサンプルを試験し、息を完全に吐き出した後に採点した。曇り度は、以下の評点のうちの 1 つを割り当てることによって格付けした：P = 合格 (フィルムが完全に透明のままである)、SF = わずかに不合格 (水滴 (water droplights) がフィルムを通した可視性をわずかに低下させる)、F = 不合格 (フィルムを通して可視性が著しく失われる)、又は BF = 大いに不合格 (フィルムが曇りで不透明になる)。

10

【0159】

防曇試験の方法 2

1000 ミリリットル (mL) のふたをしたビーカー内で、400 mL の水を 80 に加熱した。ふたは、直径 4 cm の円形に切り取られた開口部を有しており、これは、金属板で覆われていた。プレートを除去した後、実施例及び比較例のフィルムサンプルを直ちに、コーティングされた側面を下にして開口部上に置いた。60 秒間後に、各フィルムにおいて観察された曇り度を記録した。曇り度は、以下の評点のうちの 1 つを割り当てることによって格付けした：P = 合格 (フィルムが完全に透明のままである)、SF = わずかに不合格 (水滴 (water droplights) がフィルムを通した可視性をわずかに低下させる)、F = 不合格 (フィルムを通して可視性が著しく失われる)、又は BF = 大いに不合格 (フィルムが曇りで不透明になる)。

20

【0160】

調製例 1 (PE 1)

R2105 KURARAY 及び水を 1 : 9 の比 (w/w) で混合し、溶解するまで 90 で加熱した。混合物を室温に冷却し、1.6 M HNO₃ を用いて pH 2.5 に酸性化した。

30

【0161】

調製例 2 (PE 2)

コロイド状シリカ分散液 NALCO TX10693 及び SILCO RM-EM-3530 を、固形分パーセントに基づいて 7 : 3 の比 (w/w) で混合した。混合物に、POLYSTEP B430-s (総固形分に基づいて 0.5 重量%) を添加し、3 M HNO₃ を用いて pH 2 に酸性化した。

【0162】

調製例 3 (PE 3)

コロイド状シリカ分散液 SNOWTEX ST-PS-M 及び SILCO LI-830 を、固形分パーセントに基づいて 7 : 3 の比 (w/w) で混合した。混合物に、POLYSTEP B430-s (総固形分に基づいて 0.4 重量%) を添加し、3 M HNO₃ を用いて pH 2 に酸性化した。

40

【0163】

調製例 4 (PE 4)

コロイド状シリカ分散液 NALCO DVSZN004 及び SILCO LI-830 を、固形分パーセントに基づいて 7 : 3 の比 (w/w) で混合した。混合物に、POLYSTEP B430-s (総固形分に基づいて 0.4 重量%) を添加し、3 M HNO₃ を用いて pH 2 に酸性化した。

【0164】

50

調製例 5 (P E 5)

コロイド状シリカ分散液 N A L C O D V S Z N 0 0 4 及び S I L C O L I - 5 1 8 を、固形分パーセントに基づいて 7 : 3 の比 (w / w) で混合した。混合物に、P O L Y S T E P B 4 3 0 - s (総固形分に基づいて 0 . 4 重量 %) を添加し、3 M H N O ₃ を用いて p H 2 に酸性化した。

【 0 1 6 5 】

調製例 6 (P E 6)

コロイド状シリカ分散液 N A L C O D V S Z N 0 0 4 及び S I L C O L I - 1 5 3 0 を、固形分パーセントに基づいて 7 : 3 の比 (w / w) で混合し、脱イオン水で 3 5 重量パーセント固形分に希釈した。混合物に、P O L Y S T E P B 4 3 0 - s (総固形分に基づいて 0 . 4 重量 %) を添加し、3 M H N O ₃ を用いて p H 2 に酸性化した。

10

【 0 1 6 6 】

調製例 7 (P E 7)

コロイド状シリカ分散液 N A L C O D V S Z N 0 0 4 及び N A L C O 1 0 5 0 を、固形分パーセントに基づいて 7 : 3 の比 (w / w) で混合し、脱イオン水で 3 9 重量パーセント固形分に希釈した。混合物に、P O L Y S T E P B 4 3 0 - s (総固形分に基づいて 0 . 4 重量 %) を添加し、3 M H N O ₃ を用いて p H 2 に酸性化した。

【 0 1 6 7 】

調製例 8 (P E 8)

コロイド状シリカ分散液 S I L C O S I - 5 5 4 0 及び S I L C O L I - 5 1 8 を、固形分パーセントに基づいて 7 : 3 の比 (w / w) で混合した。混合物に、P O L Y S T E P B 4 3 0 - s (総固形分に基づいて 0 . 4 重量 %) を添加し、3 M H N O ₃ を用いて p H 2 に酸性化した。

20

【 0 1 6 8 】

調製例 9 (P E 9)

コロイド状シリカ分散液 N A L C O D V S Z N 0 0 4 及び S I L C O L I - 5 1 8 を、固形分パーセントに基づいて 9 : 1 の比 (w / w) で混合した。混合物に、P O L Y S T E P B 4 3 0 - s (総固形分に基づいて 0 . 4 重量 %) を添加し、3 M H N O ₃ を用いて p H 2 に酸性化した。

30

【 0 1 6 9 】

調製例 10 (P E 10)

R 2 1 0 5 K U R A R A Y 及び水を 0 . 5 : 9 . 5 の比 (w / w) で混合し、溶解するまで 9 0 で加熱した。混合物を室温に冷却した後、P O L Y S T E P B 4 3 0 - s (総固形分に基づいて 0 . 6 重量 %) を添加し、1 . 6 M H N O ₃ を用いて p H 2 . 5 に酸性化した。

【 0 1 7 0 】

実施例 1 ~ 4 (E 1 ~ E 4) 及び比較例 1 ~ 2 (C E 1 ~ C E 2)

マイヤーバー # 6 を用いて、表 1 に下記する通り P E T フィルム又はフロートガラス基材をコーティング組成物 P E 1 でコーティングすることによって、E 1 ~ E 4 を調製した。得られたコーティングサンプルを室温で乾燥させ、次いで、1 2 0 で 1 0 分間更に硬化させた。次いで、E 1 ~ E 4 サンプルを、マイヤーバー # 6 を用いて、以下の表 1 に示す通り、それぞれ、P E 2 ~ P E 4 で上塗りした。得られたコーティングサンプルを室温で乾燥させ、次いで、1 2 0 で 1 0 分間更に硬化させた。P E T 基材を P E 2 でのみコーティングすることによって、C E 1 を調製した。C E 2 は、むき出しの P E T 基材であり、同時に他の実施例と同様に試験した。E 1 ~ E 4 並びに C E 1 及び C E 2 サンプルを、上記鉛筆硬度を求める方法に従って試験した。結果を以下の表 1 に報告する。

40

【 0 1 7 1 】

【表 1】

表 1

実施例	第1の層 (第1のPVA層)	第2の層 (第1のシリカ層)	シリカ	基材	7. 5Nにおける 鉛筆硬度
E1	PE 1	PE 2	TX10693(75nm)／ RM-EM-3530(22nm)	PET	4H
E2	PE 1	PE 3	ST-PS-M(不規則)／ LI-830(8nm)	PET	6H
E3	PE 1	PE 4	DVSZN004(42nm)／ LI-830(8nm)	PET	5H
E4	PE 1	PE 2	TX10693(75nm)／ RM-EM-3530(22nm)	ガラス	4H
CE1	無し	PE 2	TX10693(75nm)／ RM-EM-3530(22nm)	PET	コーティングが 剥がれ落ちた
CE2	無し	無し	無し	PET	6B

10

【0172】

実施例 5 ～ 7 (E 5 ～ E 7) 及び比較例 2 ～ 5 (C E 2 ～ C E 5)

マイヤーバー # 6 を用いて、以下の表 2 に示す通り、P E T、B O P P、又は P C 基材をコーティング組成物 P E 1 でコーティングすることによって、E 5 ～ E 7 を調製した。得られたコーティングサンプルを室温で乾燥させ、次いで、120 で10分間更に硬化させた。次いで、上記サンプルを、マイヤーバー # 12 を用いて P E 5 で上塗りした。得られたコーティングサンプルを室温で乾燥させ、次いで、120 で10分間更に硬化させた。基材を P E 5 でのみコーティングすることによって、C E 3 ～ 5 を調製した。C E 2 は、むき出しの P E T であり、同時に他の実施例と同様に試験した。上記振動砂試験の方法を用いて、E 5 ～ E 7 及び C E 2 ～ C E 5 を試験した。結果を以下の表 2 に報告する。

20

【0173】

【表 2】

表 2.

実施例	第1の層 (第1のPVA層)	第2の層 (第1のシリカ層)	シリカ	基材	コーティングの 外観	初期60° 光沢	振動砂 試験後の Δ 光沢
CE 2	無し	無し	無し	PET	コーティング 無し-基材の 外観は良好	171.2	137
E5	PE 1	PE 5	(DVSZN004 (42nm)／LI- 518(5nm)	PET	良好	124	43
E6	PE 1	PE 5	(DVSZN004 (42nm)／LI- 518(5nm)	BOPP	良好	86	33
E7	PE 1	PE 5	(DVSZN004 (42nm)／LI- 518(5nm)	PC	良好	128	44
CE 3	無し	PE 5	(DVSZN004 (42nm)／LI- 518(5nm)	PET	コーティングが 剥がれる	N/A	N/A
CE 4	無し	PE 5	(DVSZN004 (42nm)／LI- 518(5nm)	BOPP	コーティングが 剥がれる	N/A	N/A
CE 5	無し	PE 5	(DVSZN004 (42nm)／LI- 518(5nm)	PC	コーティングが 剥がれる	N/A	N/A

30

N / A は、「該当無し」を意味する

【0174】

実施例 8 ～ 11 (E 8 ～ E 11) 及び比較例 6 (C E 6)

マイヤーバー # 6 を用いて、以下の表 3 に示す通り、P R I M E D P E T を、それぞれ、コーティング組成物 P E 2、P E 6 ～ P E 8 でコーティングすることによって

50

、E 8 ~ E 1 1 を調製した。得られたコーティングサンプルを室温で乾燥させ、次いで、1 2 0 で5分間更に硬化させた。次いで、上記サンプルをマイヤーバー # 6 を用いて P E 1 で上塗りし、次いで、1 2 0 で5分間更に硬化させた。次いで、上記サンプルを、マイヤーバー # 6 を用いて、以下の表 3 に示す通り、それぞれ、P E 2、P E 6 ~ P E 8 で更に上塗りした。得られたコーティングサンプルを室温で乾燥させ、次いで、1 2 0 で5分間更に硬化させた。C E 6 は、むき出しの P R I M E D P E T であり、同時に他の実施例と同様に試験した。上記汚れ試験の方法を用いて、E 8 ~ E 1 1 及び C E 6 を試験した。結果を以下の表 3 に報告する。

【 0 1 7 5 】

【表 3】

表 3.

実施例	基材	層1	層2 (第1の PVA層)	層3 (第1の シリカ層)	初期60° 光沢	汚れ試 験後のΔ60° 光沢	初期ヘイズ	汚れ試 験後の Δヘイズ
CE 6	PRIMED PET	無し	無し	無し	162. 5	-94. 3	0. 3	17. 3
E8	PRIMED PET	PE 2	PE 1	PE 2	108. 6	-4. 3	10. 3	4. 1
E9	PRIMED PET	PE 6	PE 1	PE 6	83. 0	-14. 8	13. 0	6. 4
E10	PRIMED PET	PE 7	PE 1	PE 7	76. 7	-12. 7	13. 0	5. 8
E11	PRIMED PET	PE 8	PE 1	PE 8	58. 8	-4. 3	20. 1	3. 1

【 0 1 7 6 】

実施例 1 2 (E 1 2) 及び比較例 7 ~ 9 (C E 7 ~ C E 9)

P E T 基材のウェブ上を、幅 8 インチ (2 0 . 3 2 c m) のスロット型コーティングダイに、P E 9 のコーティング溶液を 6 立方センチメートル / 分 (c c / 分) の速度で送達することによって、E 1 2 を調製した。溶液をコーティングした後、コーティングされたウェブを室内環境で全長 1 0 フィート (3 m) 移動させ、次いで、1 2 0 に設定された 2 0 フィート (6 . 1 m) の空気浮上オープンに通した。基材を 2 0 f t / 分 (6 . 1 m / 分) の速度で移動させて、約 4 . 8 μ m の湿潤コーティング厚 (乾燥厚みは、0 . 6 μ m と計算される) を得た。次いで、幅 8 インチ (2 0 . 3 2 c m) のスロット型コーティングダイに、P E T 1 0 の第 2 のコーティング溶液 (すなわち、第 1 の P V A コーティング組成物) を 3 6 c c / 分の速度で送達した。溶液をコーティングした後、コーティングされたウェブを室内環境で全長 1 0 フィート (3 m) 移動させ、次いで、1 2 0 に設定された 2 0 フィート (6 . 1 m) の空気浮上オープンに通した。基材を 2 0 f t / 分 (6 . 1 m / 分) の速度で移動させて、約 2 9 . 1 μ m の湿潤コーティング厚 (乾燥厚みは、1 . 5 μ m と計算される) を得た。次いで、幅 8 インチ (2 0 . 3 2 c m) のスロット型コーティングダイに、P E 9 の第 3 のコーティング溶液 (すなわち、第 1 のシリカコーティング組成物) を 7 c c / 分の速度で送達した。溶液をコーティングした後、コーティングされたウェブを室内環境で全長 1 0 フィート (3 m) 移動させ、次いで、1 2 0 に設定された 2 0 フィート (6 . 1 m) の空気浮上オープンに通した。基材を 2 0 f t / 分 (6 . 1 m / 分) の速度で移動させて、約 5 . 7 μ m の湿潤コーティング厚 (乾燥厚みは、0 . 7 μ m と計算される) を得た。

【 0 1 7 7 】

1 2 巻き線ロッド (R D S p e c i a l t i e s I n c . (W e b s t e r , N Y) から入手) を用いて、3 5 . 5 c m x 2 2 . 9 c m の P E T 基材上に S H P 4 0 1 をコーティングすることによって C E 7 を調製し、これを室温で 3 0 分間乾燥させた。室温で放置した後、サンプルを # 2 4 バー (R D S p e c i a l t i e s I n c . (W e b s t e r , N Y) から入手) を用いて、S H C 1 2 0 0 で更にコーティングした後、ヒートガンで 3 0 秒間乾燥させた。サンプルを室温で 3 0 分間保持した後、1 2 0 で 1 2 0 分間オープンで加熱した。

【 0 1 7 8 】

C E 8 及び C E 9 は、それぞれ、C e r a m e r H A R D C O A T 及び H P F D T であった。上記鉛筆硬度を求める方法、耐摩耗性の方法、並びに防曇試験の方法 1 及び 2 を用いて、E 1 2 及び C E 7 ~ C E 9 を試験した。結果を以下の表 4 に報告する。

【 0 1 7 9 】

【表 4】

表 4.

実施例	初期ヘイズ	鉛筆硬度	ΔヘイズTaber	防曇試験1	防曇試験2
CE 7	0. 9	2H	4. 8	BF	BF
CE 8	0. 7	3H	4. 3	BF	BF
CE 9	0. 7	H	28. 5	P	P
E12	2. 5	3H	1. 7	P	P

10

【 0 1 8 0 】

本発明の目的及び効果を、以下の実施例によって更に例示するが、これらの実施例において記載される特定の材料及びその量、並びに他の諸条件及び詳細は、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、例示のためだけのものであり、添付の特許請求の範囲を限定することを意味しない。

20

【 図 1 A 】

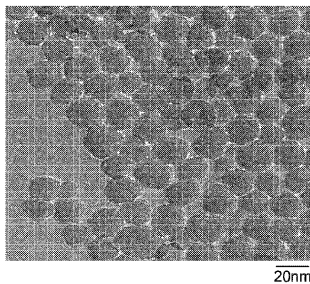


FIG. 1A

【 図 1 B 】

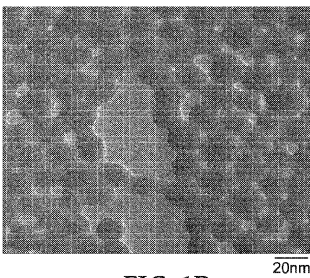


FIG. 1B

【 図 2 】

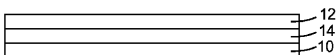


FIG. 2

【 図 3 】

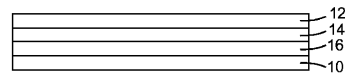


FIG. 3

【 図 4 】

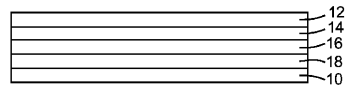


FIG. 4

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2014/035400

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09D1/00 B05D7/00 C03C17/38 C09K3/18 C09D5/16
 C08J7/04 C09D5/00

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J C09D B05D C03C C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2011/033694 A1 (JING NAIYONG [US] ET AL) 10 February 2011 (2011-02-10) cited in the application claims 1,14 paragraphs [0048], [0050] -----	1-20
Y	US 4 127 682 A (LAURIN BERNARD L) 28 November 1978 (1978-11-28) column 1, line 60 - column 2, line 26 the whole document -----	1-20
Y	US 5 134 021 A (HOSONO HIROSHI [JP] ET AL) 28 July 1992 (1992-07-28) examples 2,5; table 1 -----	1-20
A	EP 0 770 658 A2 (SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]) 2 May 1997 (1997-05-02) example comparative 1 -----	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier application or patent but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 July 2014

Date of mailing of the international search report

24/07/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Yildirim, Zeynep

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2014/035400

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2011033694	A1	10-02-2011	CN 101579672 A EP 2281019 A1 JP 2011521776 A US 2011033694 A1 WO 2009140482 A1	18-11-2009 09-02-2011 28-07-2011 10-02-2011 19-11-2009
US 4127682	A	28-11-1978	NONE	
US 5134021	A	28-07-1992	NONE	
EP 0770658	A2	02-05-1997	CA 2188913 A1 CN 1158881 A DE 69620338 D1 EP 0770658 A2 ES 2173236 T3	28-04-1997 10-09-1997 08-05-2002 02-05-1997 16-10-2002

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 D 1/00 (2006.01)	C 0 9 D 1/00	
C 0 9 D 129/04 (2006.01)	C 0 9 D 129/04	
B 0 5 D 7/24 (2006.01)	B 0 5 D 7/24	3 0 2 M
C 0 1 B 33/12 (2006.01)	B 0 5 D 7/24	3 0 2 Y
	C 0 1 B 33/12	C

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

- (72)発明者 リドル, ジャスティン 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 アームストロング, ポール ビー.
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 ジンダル, カラン
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 カーペンター, サミュエル 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 ラックマンシング, ギャリー 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 ダドリー, ウィリアム アール.
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 ペトリン, ジェイソン ティー.
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 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

F ターム(参考) 4D075 AE03 BB16X BB24Z BB76X CA02 CA32 CA34 CA36 CA37 CA38
CB06 DA06 DB01 DB13 DB14 DB31 DB33 DB36 DB37 DB38
DB39 DB43 DB47 DB48 DB63 DC03 DC11 DC21 EA06 EA07
EA12 EA41 EB19 EC03 EC35 EC53
4F100 AA20A AA20B AA20C AA20E AG00A AH06B AH06D AK21B AK21C AK21D
AK21E AK42A AT00A BA03 BA04 BA05 BA07 BA10A DE00C DE00E
DE01B DJ10C DJ10E EJ05B EJ05D EJ48C EJ48E GB90 JK09 JK12
JL06 JL07 JN01 JN21 YY00C
4G072 AA25 BB09 BB15 GG03 HH18 NN21 UU30

4J038 AA011 CE021 HA441 KA03 KA20 MA06 MA14 NA01 NA05 NA09
PC08