

(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2017-519086

(P2017-519086A)

(43) 公表日 平成29年7月13日 (2017.7.13)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08L 27/12 (2006.01)	C08L 27/12	4J002
C08L 33/14 (2006.01)	C08L 33/14	4J100
C08L 33/12 (2006.01)	C08L 33/12	
C08F 220/12 (2006.01)	C08F 220/12	
C08F 220/34 (2006.01)	C08F 220/34	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 52 頁)

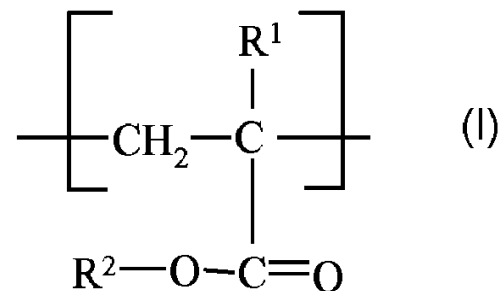
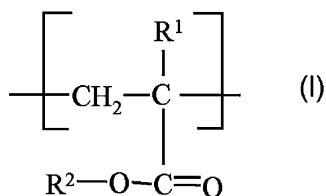
(21) 出願番号	特願2016-574937 (P2016-574937)	(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成27年6月25日 (2015. 6. 25)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成28年12月22日 (2016. 12. 22)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/037725		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(87) 国際公開番号	W02015/200655		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日	平成27年12月30日 (2015. 12. 30)		フィス ボックス 33427, スリーエ
(31) 優先権主張番号	62/016, 954		ム センター
(32) 優先日	平成26年6月25日 (2014. 6. 25)	(74) 代理人	100099759
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100146466
			弁理士 高橋 正俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 少なくとも1つのオリゴマーを含むフルオロポリマー組成物

(57) 【要約】

フルオロポリマーと紫外線吸収性オリゴマーとのブレンドを含む組成物。オリゴマーは、紫外線吸収性ペンダント基を有する第1の二価単位と、次式：



で表される第2の二価単位と、を有する。また、以下の制約：紫外線吸収性オリゴマーが、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルペンダント基を含む第3の二価単位を更に含むか；又は組成物が、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルペンダント基を含む第3の二価単位及び少なくとも1つの第2の二価単位を含む第2のオリゴマーを更に含む、のうちの少なくとも一方に合致する。組成物を含む物品が開示される。組成物は、

【特許請求の範囲】

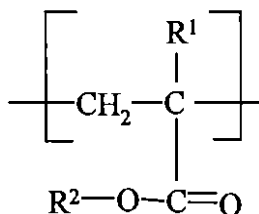
【請求項 1】

フルオロポリマーと紫外線光吸収性オリゴマーとのブレンドを含む組成物であって、前記紫外線光吸収性オリゴマーが、

紫外線吸収性ペンダント基を含む第 1 の二価単位と、

次式：

【化 1】



10

で表される第 2 の二価単位と、を含み、

式中、

R¹ は、水素又はメチルであり、

R² は、1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキルであり、

20

以下の制約：

前記紫外線光吸収性オリゴマーが、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルペンダント基を含む第 3 の二価単位を更に含むか；又は

前記組成物が、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルペンダント基を含む第 3 の二価単位及び少なくとも 1 つの前記第 2 の二価単位を含む第 2 のオリゴマーを更に含む、
のうちの少なくとも一方に合致し、

前記 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルペンダント基の窒素が、水素、アルキル、アルコキシ、又はアルカノンによって置換されている、組成物。

【請求項 2】

前記組成物が押出フィルムである、請求項 1 に記載の組成物。

30

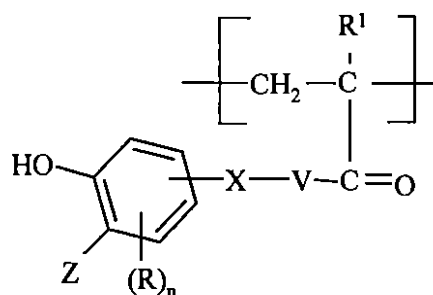
【請求項 3】

前記紫外線吸収性ペンダント基が、トリアジン、ベンゾフェノン、又はベンゾトリアゾールを含む、請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記第 1 の二価単位が、次式：

【化 2】



40

で表され、

式中、

R¹ は、独立して、水素又はメチルであり、

50

V は、O 又は NH であり、

X は、結合、アルキレン、又はアルキレンオキシであり、前記アルキレン又はアルキレンオキシは、1 ~ 10 個の炭素原子を有し、任意に 1 つ又は複数の - O - 基が介在し、かつ任意にヒドロキシル基によって置換され、

R は、1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキルであり、

n は、0 又は 1 であり、

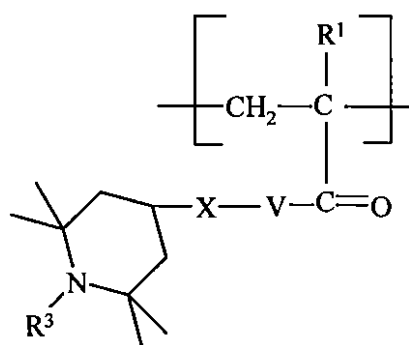
Z は、ヒドロキシル、アルキル、ハロゲン、若しくはヒドロキシルによって任意に置換されたベンゾイル基、各フェニルが 1 つ若しくは複数のアルキル若しくはアルコキシ基によって任意に独立して置換された 4, 6 - ビスフェニル [1, 3, 5] トリアジン - 2 - イル基、又は 1 つ若しくは複数のハロゲンによって任意に置換された 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル基である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の組成物。

10

【請求項 5】

前記第 3 の二価単位が、次式：

【化 3】



20

で表され、

式中、

R¹ は、独立して、水素又はメチルであり、

X は、結合、アルキレン、又はアルキレンオキシであり、前記アルキレン又はアルキレンオキシは、1 ~ 10 個の炭素原子を有し、任意に 1 つ又は複数の - O - 基が介在し、かつ任意にヒドロキシル基によって置換され、

30

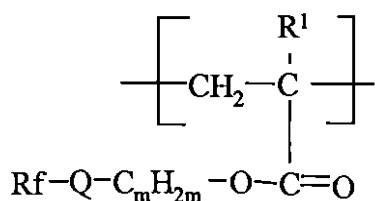
V は、O 又は NH であり、

R³ は、水素、アルキル、オキシ、アルコキシ、又はアルカノンである、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

前記紫外線光吸収性オリゴマー又は前記第 2 のオリゴマーのうち少なくとも一方が、次式：

【化 4】



40

で表される第 4 の二価単位を更に含み、

式中、

50

R^f は、1～8個の炭素原子を有し、任意に1つの-O-基が介在する、フルオロアルキル基を表すか、又はR^f は、ポリフルオロポリエーテル基を表し、

R¹ は、独立して、水素又はメチルであり、

Q は、結合、-SO₂-N(R⁵)-、又は-C(O)-N(R⁵)-であり、式中、R は、1～4個の炭素原子を有するアルキル又は水素であり、

m は、0～10の整数である、請求項1～5のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項7】

前記紫外線光吸収性オリゴマーが前記第3の二価単位を含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項8】

前記組成物が前記第2のオリゴマーを含む、請求項1～7のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項9】

前記紫外線光吸収性オリゴマーが、前記組成物中に、前記組成物の総重量に基づいて1重量%～25重量%の範囲の量で存在する、請求項1～8のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項10】

前記第2の二価単位中において、R¹及びR²の両方がメチルである、請求項1～9のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項11】

前記フルオロポリマーが、前記ブレンド中に、前記ブレンドの総重量に基づいて少なくとも70重量%の量で存在する、請求項1～10のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項12】

前記ブレンドが、ポリ(メチルメタクリレート)を更に含む、請求項1～11のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項13】

前記フルオロポリマーが、エチレン-テトラフルオロエチレンコポリマー、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-ビニリデンフルオリドコポリマー、又はポリフッ化ビニリデンからなる群から選択される、請求項1～12のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項14】

請求項1～13のいずれか一項に記載の組成物を含む物品であって、光起電装置、車両用ラップ、グラフィックフィルム、落書き防止フィルム、建築用フィルム、又は窓用フィルムである、物品。

【請求項15】

請求項1～14のいずれか一項に記載の組成物の製造方法であって、

前記フルオロポリマー、前記紫外線光吸収性オリゴマー、及び任意に前記第2のオリゴマーを混ぜ合わせて、前記ブレンドを形成する工程と、

前記ブレンドをフィルムに押出成形する工程と、を含む、製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、2014年6月25日に提出された米国特許仮出願第62/016,954号の優先権を主張するものであり、その開示全体が参照により本明細書に組み込まれる。

【背景技術】

【0002】

フルオロポリマーは、洗浄性、耐候性、及び耐化学性などの様々な有用な特性を有することが知られている。こうした有益な特性は、例えば標識、建築カバー用フィルム又はコーティング、及び太陽電池モジュール用保護カバーを含む多種多様な屋外用途で、フルオ

10

20

30

40

50

ロポリマーを有用なものにする。

【 0 0 0 3 】

紫外線（UV）に曝露される材料に紫外線吸収剤（UVA）を組み込むことが、例えば、トップコート若しくはトップシート又は下層の基材若しくは接着剤を紫外線劣化から保護するために望ましい場合がある。一部のUVAは一部の組成物内に分散させることができるが、揮発、又は表面へのマイグレーションによって失われる場合がある。共有結合によってUVAを特定の組成物に組み込むことが提案されてきた。（例えば、米国特許出願公開第2011/0297228号（Liら）を参照。）

【 0 0 0 4 】

一般的なUVAはフルオロポリマーに不相溶性である場合があることが報告されている。例えば、米国特許第6,251,521（Eianら）を参照されたい。この不相溶性のために、マイグレーション、ブリード、又はブルームによってUVAの更なる減少又は減少の促進が起こるのみならず、物理的特性又は光学的特性の劣化（例えば透明性の低下又は曇り度の増加）が起きる場合がある。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

本開示は、フルオロポリマーと、紫外線吸収性ペンダント基を備える第1の二価単位、及び任意に2,2,6,6-テトラメチルピペリジニルペンダント基を含む第3の二価単位を有するオリゴマーと、を含む組成物を提供する。あるいは、組成物は、紫外線吸収性ペンダント基を備える紫外線光吸収性オリゴマーと、2,2,6,6-テトラメチルピペリジニルペンダント基を含む第2のオリゴマーと、を含んでもよい。オリゴマーは概して、フルオロポリマーと相溶性が高いため、オリゴマーとフルオロポリマーは共に容易にブレンドされる。フルオロポリマー及びオリゴマーを含む組成物は、紫外線光からの保護を提供し、可視光及び赤外光に対する良好な透明性を有する。これらの特性は、典型的には、紫外線への曝露並びに高温及び多湿条件への曝露が促進された後でも良好に維持される。

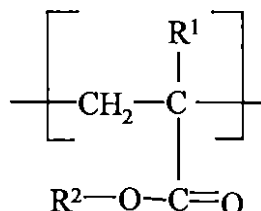
【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 6 】

一態様では、本開示は、フルオロポリマーと紫外線光吸収性オリゴマーとのブレンドを含む組成物を提供する。紫外線光吸収性オリゴマーは、紫外線吸収性ペンダント基を有する第1の二価単位と、次式：

【 0 0 0 7 】

【 化 1 】



で表される第2の二価単位と、を含み、

式中、 R^1 は、水素又はメチルであり、 R^2 は、1～4個の炭素原子を有するアルキルである。

【 0 0 0 8 】

また、以下の制約：紫外線光吸収性オリゴマーが、2,2,6,6-テトラメチルピペリジニルペンダント基を含む第3の二価単位を更に含むか、又は組成物が、2,2,6,

6 - テトラメチルピペリジニルペンダント基を含む第3の二価単位及び少なくとも1つの第2の二価単位を含む第2のオリゴマーを更に含む、のうちの少なくとも一方に合致する。2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルペンダント基の窒素は、水素、アルキル、オキシ、アルコキシ、又はアルカノンによって置換されている。

【0009】

別の態様では、本開示は、本組成物を含む物品を提供する。本物品は、例えば光起電装置、車両用ラップ、グラフィックフィルム、建築用フィルム、又は窓用フィルムであり得る。

【0010】

いくつかの実施形態では、組成物は押出フィルムである。したがって、別の態様では、本開示は、本明細書に開示されるフィルムの製造方法を提供する。本方法は、フルオロポリマー、紫外線光吸収性オリゴマー、及び任意に第2のオリゴマーを混ぜ合わせて、ブレンドを形成する工程と、ブレンドをフィルムに押出成形する工程と、を含む。

10

【発明の効果】

【0011】

紫外線吸収性ペンダント基を有する第1の二価単位及び第2の二価単位を備える紫外線光吸収性オリゴマーを含むフルオロポリマー組成物では、本明細書に開示される紫外線光吸収性オリゴマーを紫外線に曝露した後の定着は、概して、従来の紫外線光吸収剤を同条件に曝露した後の定着と比較して遥かに優れる。紫外線光吸収性オリゴマーが、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルペンダント基を有する第3の二価単位を更に含む場合、かつ/又は、組成物が、第2及び第3の二価単位を含む第2のオリゴマーを含む場合は、概して、紫外線光吸収性オリゴマーを紫外線光に曝露した後の定着は、更に著しくより良好である。本明細書に開示されるオリゴマー中の2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニル基は、ヒンダードアミン光安定剤(HALS)として作用することができ、これは光分解によって発生され得るフリーラジカルを捕捉可能なものと考えられる。したがって、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニル基は、本開示による組成物中の紫外線吸収性基を劣化から保護し、組成物の耐光性を改善するものと考えられる。

20

【発明を実施するための形態】

【0012】

本願では、

30

「a」、「an」、及び「the」などの用語は、1つの実体のみを指すことを意図するものではなく、具体例を例示のために用いることができる一般部類を含む。用語「a」、「an」、及び「the」は、用語「少なくとも1つの」と互換的に使用される。

【0013】

リストの前の語句「のうちの少なくとも1つを含む」は、リストの中の項目のいずれか1つ、及びリストの中の2つ以上の項目の任意の組み合わせを含むことを指す。リストの前の語句「少なくとも1つの」は、リストの中の項目のいずれか1つ、又はリストの中の2つ以上の項目の任意の組み合わせ指す。

【0014】

用語「紫外線吸収性基」又は「紫外線光吸収性基」は、共有結合した紫外線吸収剤(UVA)を指す。UVAは、可逆性分子内プロトン移動によって熱として紫外線から吸収された光エネルギーを分散させることができることが当業者に知られている。UVAは、本明細書に開示されるオリゴマー又は第2のオリゴマーのあらゆる実施形態におけるオリゴマーが、180ナノメートル(nm)~400nmの範囲の波長における入射光の少なくとも70%、80%、又は90%を吸収するように選択される。

40

【0015】

「アルキル基」及び接頭辞「アルキ(alk-)」は、直鎖基及び分枝鎖基の両方並びに環状基を含む。特に指定しない限り、本明細書におけるアルキル基は、最高20個の炭素原子を有する。環状基は、単環式であっても多環式であってもよく、幾つかの実施形態では、3~10個の環炭素原子を有する。

50

【 0 0 1 6 】

例えば、アルキル（フッ素化されていてもされていなくてもよい）、アルキレン、又はアリールアルキレンに関する語句「少なくとも1つの - O - 基が介在する」は、その - O - 基の両側にアルキル、アルキレン、又はアリールアルキレンの部分をもつことを指す。例えば、 $-CH_2CH_2-O-CH_2-CH_2-$ は、 $-O-$ が介在するアルキレン基である。

【 0 0 1 7 】

用語「フルオロアルキル基」は、全ての C - H 結合が C - F 結合によって置き換えられた直鎖、分枝鎖、及び / 又は環状のアルキル基、並びにフッ素原子の代わりに水素原子又は塩素原子が存在している基を含む。いくつかの実施形態では、2 個の炭素原子毎に対して、水素又は塩素のいずれか一方の原子が最大で 1 個存在している。

10

【 0 0 1 8 】

用語「ポリマー」は、実際に又は概念的に、低相対分子量の分子から誘導される複数の繰り返し単位を本質的に含む構造をもつ分子を指す。用語「ポリマー」は、オリゴマーを含む。

【 0 0 1 9 】

全ての数値範囲は、特に断りのない限り、これらの範囲の端点、及び端点と端点との間の非整数値を含む（例えば、1 ~ 5 は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5 などを含む）。

【 0 0 2 0 】

本開示による組成物に有用な紫外線光吸収性オリゴマーは、直鎖又は分枝鎖状である。典型的には、これらは直鎖状オリゴマーである。これらは、ランダムコポリマー又はブロックコポリマーであり得る。これらは、共有結合架橋されていない。したがって、これらは溶媒中で溶解することができ、また、溶媒中に溶解されず、かつ無限に近い分子量を有する共有結合架橋ポリマーとは対照的に、測定可能な分子量を有し得る。いくつかの実施形態では、オリゴマーは熱可塑性であると考えられ得る。熱可塑性プラスチックは、一般的には、押出プロセスなどによって溶融加工が可能である。本開示による組成物に有用なオリゴマーは、最大 150,000 グラム / モルの数平均分子量を有する。これらの実施形態のうちいくつかでは、オリゴマーは、最大 120,000、100,000、90,000、80,000、70,000、60,000、50,000、40,000、30,000、20,000 グラム / モル又は 20,000 グラム / モル未満の数平均分子量を有する（例えば、最大 19,500、19,000、又は 18,500 グラム / モル）。いくつかの実施形態では、オリゴマーの数平均分子量は、少なくとも 1000 グラム / モル、5,000 グラム / モル超、又は 7,500 グラム / モル超であってもよい。有用な紫外線光吸収性オリゴマーは、典型的には、分子量分布及び組成分布を有する。重量平均分子量及び数平均分子量は、例えば、ゲル透過クロマトグラフィー（すなわち、サイズ排除クロマトグラフィー）によって、当業者に既知の技術を使用して測定することができる。

20

30

【 0 0 2 1 】

これらの実施形態のいずれにおいても、本開示による組成物に有用な紫外線光吸収性オリゴマーは、紫外線吸収性（UVA）ペンダント基を含む第 1 の二価単位を含む。任意の分類の UVA が UVA 基を提供するのに有用であり得る。有用な分類の例としては、ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール、トリアジン、シンナメート、シアノアクリレート、ジシアノエチレン、サリチレート、オキサニリド、及びパラアミノベンゾエートが挙げられる。これらの実施形態のうちいくつかでは、紫外線吸収性ペンダント基は、トリアジン、ベンゾフェノン、又はベンゾトリアゾールを含む。本開示による組成物のいくつかの実施形態では、紫外線吸収性ペンダント基はトリアジンである。いくつかの実施形態では、紫外線吸収性ペンダント基は、長波 UV 光領域（例えば、315 nm ~ 400 nm）において強化されたスペクトル範囲を有するため、ポリマーの黄化を引き起こし得る高波長紫外線の遮断を可能にする。第 1 の二価単位は、紫外線吸収性オリゴマーにおける繰り返し単

40

50

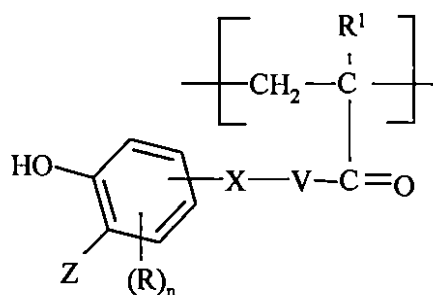
位と考えることができる。

【 0 0 2 2 】

本開示による組成物又は方法の実施形態のうちいくつかでは、第 1 の二価単位は、式 - [- C H ₂ - C (H) U V A -] - 、 - [- C H ₂ - C (H) C (O) - O - X - U V A -] - 、 - [- C H ₂ - C (H) C (O) - N H - X - U V A -] - 、 - [- C H ₂ - C (C H ₃) C (O) - O - X - U V A -] - 、又は - [- C H ₂ - C (C H ₃) C (O) - N H - X - U V A -] - で表すことができ、式中、X は、結合、又は 1 ~ 1 0 個 (いくつかの実施形態では 2 ~ 6 個、又は 2 ~ 4 個) の炭素原子を有し、任意に 1 つ又は複数の - O - 基が介在し、かつ任意にヒドロキシル基によって置換されるアルキレン基若しくはアルキレンオキシ基であり、U V A は、上記の実施形態のいずれかの U V A 基を含む。アルキレンオキシ基において、酸素は U V A 基に結合している。オリゴマーは、独立して選択された、(例えば、少なくとも 2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、又は少なくとも 20 から最大 30、35、40、45、50、100、200、又は最大 500 以上) これら繰り返し単位を含むことができる。繰り返し単位は、置換ビニル基、置換アクリレート基、又は置換メタクリレート基由来であってよい。これらの実施形態のうちいくつかでは、各第 1 の二価単位は、独立して、次式：

【 0 0 2 3 】

【 化 2 】



により表され、

式中、R¹ は、水素又はメチルであり、V は、O 又は NH であり、X は、結合、又は 1 ~ 1 0 個 (いくつかの実施形態では、2 ~ 6 個又は 2 ~ 4 個) の炭素原子を有し、任意に 1 つ又は複数の - O - 基が介在し、かつ任意にヒドロキシル基によって置換されるアルキレン基又はアルキレンオキシ基であり、R は、アルキルであり (例えば、1 ~ 4 個の炭素原子を有する)、n は、0 又は 1 であり、Z は、ベンゾイル基、4, 6 - ビスフェニル [1, 3, 5] トリアジン - 2 - イル基、又は 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル基であり、ここで、ベンゾイル基、4, 6 - ビスフェニル [1, 3, 5] トリアジン - 2 イル基、及び 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル基は、1 つ又は複数のアルキル置換基、アリール置換基、アルコキシ置換基、ヒドロキシル置換基、若しくはハロゲン置換基、又はこれら置換基の組み合わせによって任意に置換されている。いくつかの実施形態では、アルキル及び / 又はアルコキシ置換基は、独立して、1 ~ 4 個又は 1 ~ 2 個の炭素原子を有する。いくつかの実施形態では、各ハロゲン置換基は、独立して、クロロ基、プロモ基、又はヨード基である。いくつかの実施形態では、各ハロゲン置換基はクロロ基である。用語「アリール」は、本明細書で使用する時、炭素環式芳香環、又は、例えば、1、2、又は 3 個の環を有し、任意に環内に少なくとも 1 個のヘテロ原子 (例えば、O、S、又は N) を有する環構造を含む。アリール基の例としては、フェニル、ナフチル、ピフェニル、フルオレニルに加えて、フリル、チエニル、ピリジル、キノリニル、イソキノリニル、インドリル、イソインドリル、トリアゾリル、ピロリル、テトラゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、オキサゾリル、及びチアゾリルが挙げられる。アルキレンオキシ基において、酸素は置換ベンゼン環に結合している。いくつかの実施形態では、各 V は O であり、X は

、エチレン、プロピレン、ブチレン、エチレンオキシ、プロピレンオキシ、又はブチレンオキシであり、酸素は置換ベンゼン環に結合している。いくつかの実施形態では、各 V は O であり、X は、エチレンオキシ、プロピレンオキシ、又はブチレンオキシであり、酸素は置換ベンゼン環に結合している。いくつかの実施形態では、n は 0 である。いくつかの実施形態では、R は、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、s - ブチル、又は t - ブチルであり、n は 1 である。いくつかの実施形態では、Z は、非置換ベンゾイル基である。いくつかの実施形態では、Z は、4, 6 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル)[1, 3, 5]トリアジン - 2 - イル、4, 6 - ビス(2, 4 - ジエチルフェニル)[1, 3, 5]トリアジン - 2 - イル、4, 6 - ビス(2, 4 - ジメトキシフェニル)[1, 3, 5]トリアジン - 2 - イル、又は 4, 6 - ビス(2, 4 - ジエトキシフェニル)[1, 3, 5]トリアジン - 2 - イルである。いくつかの実施形態では、Z は、2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル又は 5 - クロロ - 2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イルである。いくつかの実施形態では、Z は、4, 6 - ビスフェニル[1, 3, 5]トリアジン - 2 - イルである。

10

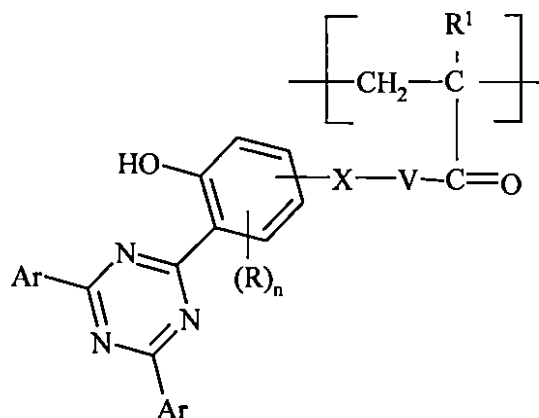
【0024】

紫外線光吸収性基がトリアジンである本明細書に開示される組成物及び方法の実施形態では、第 1 の二価単位のうち少なくともいくつかは、次式：

【0025】

【化 3】

20



30

で表すことができ、

式中、R、R¹、X、及び V は上記の実施形態のいずれかで説明した通りであり、各 Ar は、1 つ又は複数のアルキル置換基、アリール置換基、アルコキシ置換基、ヒドロキシル置換基、若しくはハロゲン置換基、又はこれら置換基の組み合わせによって任意に置換されたフェニル基である。いくつかの実施形態では、アルキル置換基及び / 又はアルコキシ置換基は、独立して、1 ~ 4 個又は 1 ~ 2 個の炭素原子を有する。いくつかの実施形態では、各ハロゲン置換基は、独立して、クロロ基、プロモ基、又はヨード基である。いくつかの実施形態では、各ハロゲン置換基はクロロ基である。アリール置換基は上記で定義した通りである。いくつかの実施形態では、Ar は、2, 4 - ジメチルフェニル、2, 4 - ジエチルフェニル、2, 4 - ジメトキシフェニル、又は 2, 4 - ジエトキシフェニルである。

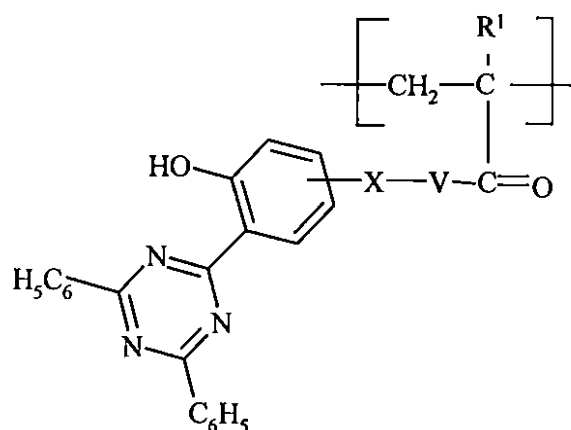
40

【0026】

紫外線光吸収性基がトリアジンである本開示の組成物及び方法の実施形態では、第 1 の二価単位のうち少なくともいくつかは、次式：

【0027】

【化 4】



10

で表すことができ、

式中、 R^1 、 X 、及び V は、上記の実施形態のいずれかで説明した通りである。

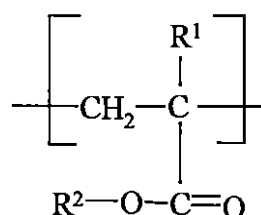
【0028】

本開示による組成物に有用であり、かつ／又は本開示の方法に従って調製される紫外線光吸収性オリゴマーは、少なくとも1つ（例えば少なくとも2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、又は少なくとも20から、最大30、35、40、45、50、100、200、500、1000、又は最大1500以上）の、独立して次式：

20

【0029】

【化 5】



30

により表される第2の二価単位を含み、

式中、各 R^1 は、独立して、水素又はメチル（いくつかの実施形態では水素、いくつかの実施形態ではメチル）であり、各 R^2 は、独立して、1～4個の炭素原子を有するアルキル（いくつかの実施形態ではメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソ-ブチル、又は $tert$ -ブチル）である。いくつかの実施形態では、各 R^2 は、独立して、メチル又はエチルである。いくつかの実施形態では、各 R^2 はメチルである。いくつかの実施形態では、 R^1 及び R^2 の両方がメチルである。

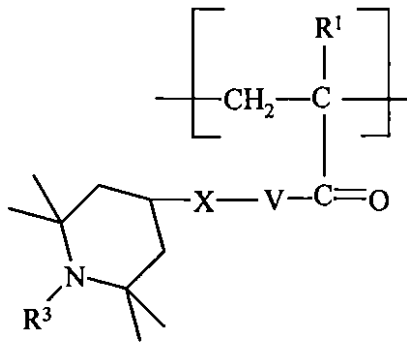
40

【0030】

いくつかの実施形態では、本開示による組成物に有用であり、かつ／又は本開示の方法に従って調製される紫外線光吸収性オリゴマーは、少なくとも1つ（例えば少なくとも2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、又は少なくとも20から、最大30、35、40、45、50、100、200、500、又は最大1000以上）の、独立して次式：

【0031】

【化 6】



10

により表される第 3 の二価単位を含み、

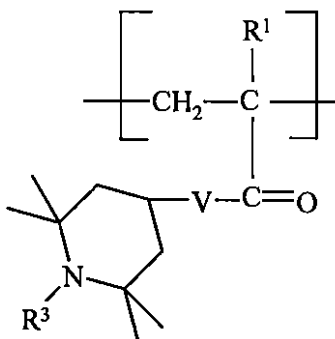
式中、各 R^1 は、独立して、水素又はメチル（いくつかの実施形態では水素、いくつかの実施形態ではメチル）であり、 V は、 O 又は NH であり、 X は、結合、又は 1 ～ 10 個（いくつかの実施形態では、2 ～ 6 個又は 2 ～ 4 個）の炭素原子を有し、任意に 1 つ又は複数の $-O-$ 基が介在し、かつ任意にヒドロキシル基によって置換されるアルキレン基又はアルキレンオキシ基であり、 R^3 は、水素、アルキル、オキシ、アルコキシ（つまり、窒素原子と結合した酸素原子を備える $-O-$ アルキル）、又はアルカノン（つまり、窒素原子と結合したカルボニル基を備える $-C(O)-$ アルキル）である。いくつかの実施形態では、 R^3 は、水素又はアルキルである。いくつかの実施形態では、 X は結合である。いくつかの実施形態では、 X はアルキレンオキシ基である。アルキレンオキシ基では、酸素は、置換ピペリジン環に結合している。いくつかの実施形態では、各 V は O であり、 X は、エチレン、プロピレン、ブチレン、エチレンオキシ、プロピレンオキシ、又はブチレンオキシであり、酸素は置換ピペリジン環に結合している。 X が結合である場合は、第 3 の二価単位が、次式：

20

【0032】

【化 7】

30



40

で表され得ることを理解されたい。

【0033】

いくつかの実施形態、特に下記の実施例のうちのいくつかでは、第 3 の二価単位又は第 2 のオリゴマーは $HALS$ 基と称される。

【0034】

いくつかの実施形態では、第 1 の二価単位及び第 3 の二価単位が同じオリゴマーである必要はない。これらの実施形態では、組成物は、上記の実施形態のいずれかで説明した通りの紫外線光吸収性オリゴマーを含み、紫外線光吸収性オリゴマーは、第 3 の二価単位及び第 2 のオリゴマーを含んでいても含んでいなくてもよい。第 2 のオリゴマーは、少なく

50

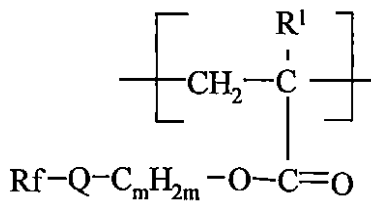
とも1つ（例えば、少なくとも2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、又は少なくとも20から最大30、35、40、45、50、100、200、500、又は最大1000以上）の第3の二価単位、及び少なくとも1つ（例えば、少なくとも2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、又は少なくとも20から最大30、35、40、45、50、100、200、500、1000、又は最大1500以上）の第2の二価単位を含むが、必ずしも第1の二価単位を含む必要はない。第2の二価単位及び第3の二価単位は、上記の実施形態のいずれかで説明した通りであってもよい。

【0035】

いくつかの実施形態では、本開示による組成物に有用であり、かつ／又は上記で説明した実施形態のいずれかにおける本開示の方法に従って作製される紫外線光吸収性オリゴマー及び／又は第2のオリゴマーは、（例えば、少なくとも1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、又は少なくとも20から最大30、35、40、45、50、100、200、又は最大500以上の）独立して次式：

【0036】

【化8】



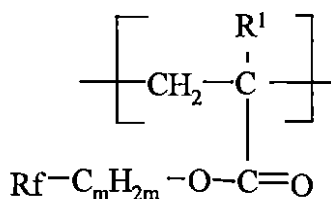
により表される第4の二価単位を含む。

【0037】

この式を有する二価単位の場合、各 R^1 は、独立して、水素又はメチル（いくつかの実施形態では水素、いくつかの実施形態ではメチル）である。Qは、結合、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R})-$ 、又は $-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R})-$ であり、式中、Rは、1～4個の炭素原子を有するアルキル（例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、又はイソブチル）、又は水素である。いくつかの実施形態では、Qは結合である。いくつかの実施形態では、Qは $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R})-$ である。これらの実施形態のうちいくつかでは、Rは、メチル又はエチルである。mは、1～11の整数（即ち、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、又は11）である。これらの実施形態のうちいくつかでは、mは1であり、これらの実施形態のうちその他では、mは2である。Qが $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R})-$ であるいくつかの実施形態では、mは、2～11、2～6、又は2～4の整数である。いくつかの実施形態では、Qは、結合であり、mは、1～6、1～4、又は1～2の整数である。Qが結合である実施形態では、第4の二価単位はまた、次式：

【0038】

【化9】



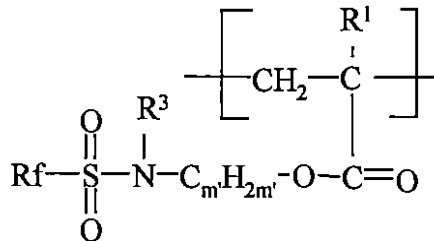
によっても表し得ることを理解されたい。

【 0 0 3 9 】

いくつかの実施形態では、第 1 の二価単位に関連した上記の実施形態のいずれかを含む本明細書に開示されるオリゴマーは、(例えば、少なくとも 2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、又は少なくとも 20 から最大 30、35、40、45、50、100、又は最大 200 の) 独立して次式：

【 0 0 4 0 】

【 化 1 0 】



10

により表される第 4 の二価単位を含む。

【 0 0 4 1 】

この式の二価単位では、 m' は、2 ~ 11 の整数 (即ち、2、3、4、5、6、7、8、9、10、又は 11) である。いくつかの実施形態では、 m' は、2 ~ 6 又は 2 ~ 4 の整数である。 R^3 は、1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル (例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、又はイソブチル)、又は水素である。いくつかの実施形態では、 R^3 は、メチル又はエチルである。 R^1 は、独立して、水素又はメチル (いくつかの実施形態では水素、いくつかの実施形態ではメチル) である。

20

【 0 0 4 2 】

第 4 の二価単位の実施形態ではいずれも、各 Rf は、独立して、1 ~ 6 個 (いくつかの実施形態では 2 ~ 6 個又は 2 ~ 4 個) の炭素原子を有するフッ素化アルキル基 (例えば、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル、2-クロロテトラフルオロエチル、ペルフルオロ- n -プロピル、ペルフルオロイソプロピル、ペルフルオロ- n -ブチル、1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル、ペルフルオロイソブチル、ペルフルオロ-*sec*-ブチル、又はペルフルオロ-*tert*-ブチル、ペルフルオロ- n -ペンチル、ペルフルオロイソペンチル、又はペルフルオロヘキシル) を表す。いくつかの実施形態では、 Rf は、ペルフルオロブチル (例えば、ペルフルオロ- n -ブチル、ペルフルオロイソブチル、又はペルフルオロ-*sec*-ブチル) である。いくつかの実施形態では、 Rf は、ペルフルオロプロピル (例えば、ペルフルオロ- n -プロピル又はペルフルオロイソプロピル) である。オリゴマーは、異なる Rf フッ素化アルキル基 (例えば平均で最大 6 個又は 4 個の炭素原子を備える) を有するフッ素化モノマーの混合物を含んでもよい。

30

【 0 0 4 3 】

いくつかの実施形態では、第 1 の二価単位に関連した上記の実施形態のいずれかを含む本明細書に開示されるオリゴマーでは、 Rf はポリフルオロエーテル基である。用語「ポリフルオロエーテル」は、少なくとも 3 個 (いくつかの実施形態では、少なくとも 4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、又は更には 20 個) の炭素原子及び少なくとも 1 個 (いくつかの実施形態では、少なくとも 2、3、4、5、6、7、又は更には 8 個) のエーテル結合を有する化合物又は基を指し、ここで、炭素原子上の水素原子はフッ素原子に置換される。いくつかの実施形態では、 Rf は、最大 100、110、120、130、140、150、又は更には 160 個の炭素原子及び最大 25、30、35、40、45、50、55、又は更には 60 個のエーテル結合を有する。

40

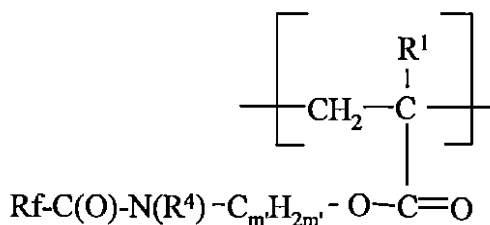
50

【 0 0 4 4 】

R_f がポリフルオロエーテル基である実施形態を含むいくつかの実施形態では、本明細書に開示されるオリゴマーは、（例えば、少なくとも 2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、又は少なくとも 20 から最大 30、35、40、45、50、100、200、又は最大 500 以上）独立して、次式：

【 0 0 4 5 】

【 化 1 1 】



10

により表される第 4 の二価単位を含む。

【 0 0 4 6 】

この式の二価単位では、m' は、2 ~ 11 の整数（即ち、2、3、4、5、6、7、8、9、10、又は 11）である。いくつかの実施形態では、m' は、2 ~ 6 又は 2 ~ 4 の整数である。R⁴ は、1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル（例えば、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、又はイソブチル）、又は水素である。いくつかの実施形態では、R⁴ は、メチル又はエチルである。いくつかの実施形態では、R⁴ は水素である。R¹ は、独立して、水素又はメチル（いくつかの実施形態では水素、いくつかの実施形態ではメチル）である。

20

【 0 0 4 7 】

ポリフルオロエーテル基 R_f は、直鎖状、分枝鎖状、環状、又はこれらの組み合わせであってもよく、飽和であっても不飽和であってもよい。ポリフルオロエーテル基としては、フッ素原子の代わりに水素原子又は塩素原子が存在し、典型的には 2 個の炭素原子毎に対して、水素又は塩素のいずれか一方の原子が最大で 1 個存在しているものが挙げられる。オリゴマーとしては、異なる R_f ポリフルオロエーテル基を有するフッ素化モノマーの混合物が挙げられ得る。いくつかの実施形態では、ポリフルオロエーテル基は、ペルフルオロポリエーテル基である（即ち炭素原子上の水素原子が全てフッ素原子によって置換されている）。代表的なペルフルオロポリエーテルとしては、- (C_dF_{2d}) -、- (C_dF_{2d}O) -、- (CF(L')) -、- (CF(L')O) -、- (CF(L')C_dF_{2d}O) -、- (C_dF_{2d}CF(L')O) -、又は - (CF₂CF(L')O) - のうちの少なくとも 1 つによって表されるペルフルオロ化繰り返し単位が挙げられる。これらの繰り返し単位では、d は典型的には、1 ~ 10 の整数である。いくつかの実施形態では、d は、1 ~ 8、1 ~ 6、1 ~ 4 又は 1 ~ 3 の整数である。L' 基は、任意に少なくとも 1 つのエーテル結合又はペルフルオロアルコキシ基が介在するペルフルオロアルキル基であってもよく、エーテル結合及びペルフルオロアルコキシ基はそれぞれ、直鎖状、分枝鎖状、環状、又はこれらの組み合わせであってもよい。L' 基は、典型的には、最大 12 個（いくつかの実施形態では最大 10、8、6、4、3、2、又は 1 個）の炭素原子を有する。いくつかの実施形態では、L' 基は、最大 4 個（いくつかの実施形態では最大 3、2、又は 1 個）の酸素原子を有し得る。いくつかの実施形態では、L' は酸素原子を有しない。これらのペルフルオロポリエーテル構造において、異なる繰り返し単位がブロック構成又は無規則な構成で結合されて、R_f 基を形成できる。

30

40

【 0 0 4 8 】

いくつかの実施形態では、R_f は、式 R_f^a - O - (R_f^b - O -)_z · (R_f^c) - で表され、式中、R_f^a は、1 ~ 10 個（いくつかの実施形態では 1 ~ 6 個、1 ~ 4 個、

50

2～4個、又は3個)の炭素原子を有するペルフルオロアルキルであり、各 R_f^b は、独立して、1～4個(即ち1, 2, 3, 又は4個)の炭素原子を有するペルフルオロアルキレンであり、 R_f^c は、1～6個(いくつかの実施形態では1～4個又は2～4個)の炭素原子を有するペルフルオロアルキレンであり、 z' は、2～50(いくつかの実施形態では2～25、2～20、3～20、3～15、5～15、6～10、又は6～8)の範囲内である。代表的な R_f^a 基としては、 CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 $CF_3CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF(CF_3)-$ 、 $CF_3CF(CF_3)CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF(CF_3)-$ 、 $CF_3CF_2CF(CF_3)CF_2-$ 、及び $CF_3CF(CF_3)CF_2CF_2-$ が挙げられる。いくつかの実施形態では、 R_f^a は $CF_3CF_2CF_2-$ である。代表的な R_f^b 基としては、 $-CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、及び $-CF_2C(CF_3)_2-$ が挙げられる。代表的な R_f^c 基としては、 $-CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2-$ 、及び $-CF(CF_3)CF_2-$ が挙げられる。いくつかの実施形態では、 R_f^c は $-CF(CF_3)-$ である。

【0049】

いくつかの実施形態では、 $(R_f^b-O-)_z$ は、 $-[CF_2O]_i[CF_2CF_2O]_j-$ 、 $-[CF_2O]_i[CF(CF_3)CF_2O]_j-$ 、 $-[CF_2O]_i[CF_2CF_2CF_2O]_j-$ 、 $-[CF_2CF_2O]_i[CF_2O]_j-$ 、 $-[CF_2CF_2O]_i[CF_2CF_2CF_2O]_j-$ 、 $-[CF_2CF_2CF_2O]_i[CF_2CF(CF_3)O]_j-$ 、及び $[CF_2CF_2CF_2O]_i[CF(CF_3)CF_2O]_j-$ で表され、式中、 i 及び j は、少なくとも3(いくつかの実施形態では少なくとも4、5、又は6)の整数である。

【0050】

いくつかの実施形態では、 R_f は、 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_kCF(CF_3)-$ 、 $C_3F_7O(CF_2CF_2CF_2O)_kCF_2CF_2-$ 、又は $CF_3O(C_2F_4O)_gCF_2-$ からなる群から選択され、式中、 k は、3～50(いくつかの実施形態では3～25、3～15、3～10、4～10、又は4～7)の範囲内の平均値を有し、 g は、6～50(いくつかの実施形態では6～25、6～15、6～10、7～10、又は8～10)の範囲内の平均値を有する。これらの実施形態のうちいくつかでは、 R_f は、 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_kCF(CF_3)-$ であり、式中、 k は、4～7の範囲内の平均値を有する。いくつかの実施形態では、 R_f は、 $CF_3O(CF_2O)_x$ 、 $(C_2F_4O)_y$ 、 CF_2- 、及び $F(CF_2)_3-O-(C_4F_8O)_z$ 、 $(CF_2)_3-$ からなる群から選択され、式中、 x' 、 y' 、及び z' は、それぞれ独立して、3～50(いくつかの実施形態では3～25、3～15、3～10、又は更には4～10)の平均値を有する。

【0051】

いくつかの実施形態では、 R_f は、少なくとも750(いくつかの実施形態では少なくとも850又は更には1000)グラム/モルの重量平均分子量を有するポリフルオロリエーテル基である。いくつかの実施形態では、 R_f は、最大6000(いくつかの実施形態では5000又は更には4000)グラム/モルの重量平均分子量を有する。いくつかの実施形態では、 R_f は、750グラム/モル～5000グラム/モルの範囲の重量平均分子量を有する。重量平均分子量は、例えば、ゲル透過クロマトグラフィー(即ち、サイズ排除クロマトグラフィー)によって、当該技術分野において既知の技術を使用して測定できる。

【0052】

第1の二価単位、第2の二価単位、第3の二価単位、又は第4の二価単位のうちのいずれかが存在する場合、各 R^1 は、独立して選択される。

【0053】

本開示によるオリゴマーは、例えば、典型的には反応開始剤の存在下で構成要素の混合

10

20

30

40

50

物を重合することによって調製することができる。用語「重合」とは、成分のそれぞれによって、少なくとも1つの特定可能な構造要素を含むポリマー又はオリゴマーを形成することを意味する。典型的には、紫外線光吸収性オリゴマーを調製することは、後述する少なくとも紫外線光吸収性基を有する第1のモノマー、第2のモノマー、及び任意に第3のモノマー又は第4のモノマーのうち少なくとも1つを含む構成成分を組み合わせることを含む。典型的には、第2のオリゴマーを調製することは、後述する少なくとも第2のモノマー及び第3のモノマー、並びに任意に第4のモノマーを含む構成成分を組み合わせることを含む。

【0054】

本明細書に開示される組成物及び方法のいくつかの実施形態に好適な第1のモノマーは、ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール、トリアジン、シンナメート、シアノアクリレート、ジシアノエチレン、サリチレート、オキサニリド、又はパラアミノベンゾエート基を含むモノマーである。好適な第1のモノマーの例としては、2-(シアノ- , -ビフェニルアクリロイルオキシ)エチル-1-メタクリレート、2-(-シアノ- , -ビフェニルアクリロイルオキシ)エチル-2-メタクリルアミド、N-(4-メタクリロイルフェノール)-N'-(2-エチルフェニル)オキサミド、ビニル-4-エチル- -シアノ- -フェニルシンナメート、2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ)ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-メタクリロイルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(4-アクリロイルオキシブトキシ)ベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)-4'-(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゾフェノン、4-(アリルオキシ)-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-3'-メタクリルアミドメチル-5'-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-ビニルフェニル)-2-ベンゾトリアゾール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチル-6-(2-プロペニル)フェノール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシプロピルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシプロピルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2, 4-ジフェニル-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)]-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(2-メチルフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)]-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(2-メトキシフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)]-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(2-エチルフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)]-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(2-エトキシフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)]-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)]-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(2-メチルフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)]-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(2-メトキシフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)]-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(2-エチルフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)]-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(2-エトキシフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)]-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(2, 4-ジメトキシフェ

ニル) - 6 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - アクリロイルオキシエトキシ)] - 1 , 3 , 5 - トリアジン、 2 , 4 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 6 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - アクリロイルオキシエトキシ)] - 1 , 3 , 5 - トリアジン、 2 , 4 - ビス (2 , 4 - ジエトキシフェニル) - 6 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - アクリロイルオキシエトキシ)] - 1 , 3 , 5 - トリアジン、 2 , 4 - ビス (2 , 4 - ジエチルフェニル) - 6 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - アクリロイルオキシエトキシ)] - 1 , 3 , 5 - トリアジン、 上述のアクリレートのメタクリレート、及び上述のメタクリレートのアクリレートが挙げられる。これらの第 1 のモノマーの組み合わせをオリゴマーの調製に用いることができる。いくつかの実施形態では、第 1 のモノマーとしては、トリアジン、ベンゾフェノン、又はベンゾトリアゾール基が挙げられる。これらの実施形態では、第 1 のモノマーは、上記のトリアジン基、ベンゾフェノン基、又はベンゾトリアゾール基を含むモノマーのいずれかであってよい。本開示による組成物のいくつかの実施形態では、第 1 のモノマーとしてはトリアジン基が挙げられる。これらの実施形態では、第 1 のモノマーは、上記のトリアジン基を含むモノマーのいずれかであってよい。

【 0 0 5 5 】

これらの第 1 のモノマーのうちの多くは、様々な化学物質製造業者から商業的に入手することができる。その他のものは、利用可能な (例えば、トリアジン、ベンゾイル、又はベンゾトリアゾール基に対してオルトのフェノール性ヒドロキシル基以外の) ヒドロキシル基を有する U V A を、従来のエステル化方法を用いて、 (メタ) アクリル酸又はその等価物で処理することで調製することができる。用語「 (メタ) アクリル」は、アクリルとメタクリルの両方を意味する。利用可能な (例えば、トリアジン、ベンゾイル、又はベンゾトリアゾール基に対してオルトのフェノール性ヒドロキシル基以外の) フェノール基を有する U V A の場合、フェノール基をエチレンカーボネート又はエチレンオキシドで処理してヒドロキシエチル基を形成することができ、続いてこのヒドロキシエチル基を、従来のエステル化方法を用いて (メタ) アクリル酸又はその等価物で処理することができる。

【 0 0 5 6 】

本明細書に開示されるオリゴマーの調製に有用な構成成分としては、第 2 のモノマーが挙げられる。これらの実施形態のうちいくつかでは、重合される構成成分中の第 2 のモノマーとして式 $R^2 - O - C(O) - C(R^1) = CH_2$ で表される少なくとも 1 つの化合物 (例えばメチルメタクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート) を含めることによって、オリゴマーを調製する。 R^1 及び R^2 は、上記の実施形態のいずれかで定義した通りである。

【 0 0 5 7 】

本明細書に開示される紫外線光吸収性オリゴマー又は第 2 のオリゴマーのうちの少なくとも 1 つを調製するのに有用な構成成分は、 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニル基を含む第 3 のモノマーを含み、ここで窒素原子は、水素、アルキル、アルコキシ、又はアルカノンによって置換される。好適な第 3 のモノマーの例としては、 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルメタクリレート、 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルメタクリレート、 4 - メタクリロイルアミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、 4 - メタクリロイルアミノ - 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジン、 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 1 - オキシ - 4 - ピペリジルメタクリレート、 4 - メタクリロイルアミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 1 - オキシピペリジン、 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルアクリレート、 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルアクリレート、 4 - アクリロイルアミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、 4 - アクリロイルアミノ - 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジン、 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 1 - オキシ - 4 - ピペリジルアクリレート、及び 4 - アクリロイルアミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 1 - オキシピペリジンが挙げられる。これらの第 1 のモノマーのうちの多くは、様々な化学物質製造業者から商業的に入手することができる。その他のものは、利用可能なヒドロキシル基を有する 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジンを、従来のエステル化方法を用いて、 (メタ) アクリル酸

又はその等価物で処理することで調製することができる。用語「(メタ)アクリル」は、アクリルとメタクリルの両方を意味する。例えば、ヒドロキシ基は、従来のエステル化方法を用いて、(メタ)アクリル酸又はその等価物で処理することができる。

【0058】

本明細書に開示される紫外線光吸収性オリゴマー又は第2のオリゴマーのうちの少なくとも1つを調製するのに有用な構成成分は、独立して、次式：

$Rf - Q - (C_m H_{2m}) - O - C(O) - C(R^1) = CH_2$ 、 $Rf - SO_2 - N(R^3) - (C_{m'} H_{2m'}) - O - C(O) - C(R^1) = CH_2$ 、又は $Rf - CO - N(R^4) - (C_{m'} H_{2m'}) - O - C(O) - C(R^1) = CH_2$ (式中、 Rf 、 R^3 、 R^4 、 R^1 、 m 、及び m' は、上記で定義した通りである) により表される第4のモノマー、典型的にはフッ素化ラジカル重合性モノマーを含み得る。

10

【0059】

式 $Rf - Q - (C_m H_{2m}) - O - C(O) - C(R^1) = CH_2$ のいくつかの化合物は、例えば商業的供給源(例えば、Daikin Chemical Sales (Osaka, Japan) から 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6 - ノナフルオロヘキシルアクリレート、Indofine Chemical Co. (Hillsborough, NJ) から 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6 - ノナフルオロヘキシル - 2 - メチルアクリレート、ABCR (Karlruhe, Germany) から 1H, 1H, 2H, 2H - ペルフルオロオクチルアクリレート、並びに Sigma - Aldrich (St. Louis, MO) から 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロペンチルアクリレート及びメタクリレート並びに 3, 3, 4, 4, 5, 6, 6, 6 - オクタフルオロ - 5 - (トリフルオロメチル)ヘキシルメタクリレート) から入手可能である。他のものは、既知の方法により作製することができる(例えば、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロブチル 2 - メタクリレートの調製については、2006年4月5日公開の欧州特許第1311637 B1号参照)。Qが $-SO_2N(R)-$ である化合物は、例えば、その開示が参照により本明細書に組み込まれる、フリーラジカル重合性モノマー及びその調製方法に関する米国特許第2, 803, 615号(Albrechtら)及び同第6, 664, 354号(Savura)に記載される方法に従って作製することができる。式： $Rf - (CO)NHCH_2CH_2O(CO)C(R^1) = CH_2$ のペルフルオロポリエーテルモノマーは、最初に $Rf - C(O) - OCH_3$ を例えばエタノールアミンと反応させて、アルコールで末端化した $Rf - (CO)NHCH_2CH_2OH$ を調製し、これが続いて(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸無水物、又は(メタ)アクリロイルクロライドと反応させて、式 $Rf - (CO)NHCH_2CH_2O(CO)C(R^1) = CH_2$ の化合物を調製することで、調製することができる(式中、 R^1 は、それぞれメチル又は水素である)。この反応順序では、その他のアミノアルコール(例えば式 $NHCH_2CH_2OH$ のアミノアルコール)を用いてもよい。更なる例では、式 $Rf - C(O) - OCH_3$ のエステル又は式 $Rf - C(O) - OH$ のカルボン酸を、従来方法(例えば水素化物(例えば水素化ホウ素ナトリウム)還元)を用いて、式 $Rf - CH_2OH$ のアルコールに還元することができる。続いて、式 $Rf - CH_2OH$ のアルコールを、例えばメタクリロイルクロライドと反応させて、式 $Rf - CH_2O(CO)C(R^1) = CH_2$ のペルフルオロポリエーテルモノマーをもたらすことができる。好適な反応及び試薬の例が、例えば1998年10月14日公開の欧州特許第EP 870778 A1号、及び米国特許第3, 553, 179号(Bartlettら)に更に開示されている。

20

30

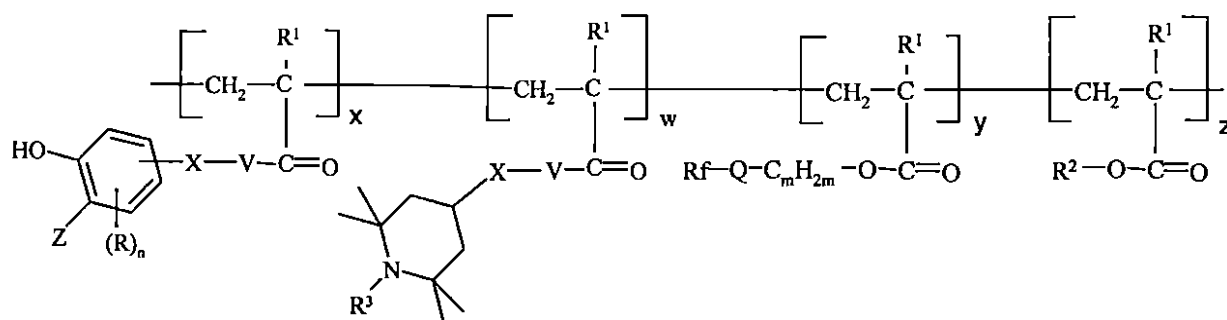
40

【0060】

いくつかの実施形態では、本開示による組成物及び方法に有用なオリゴマーは、次式：

【0061】

【化 1 2】



10

で表される。

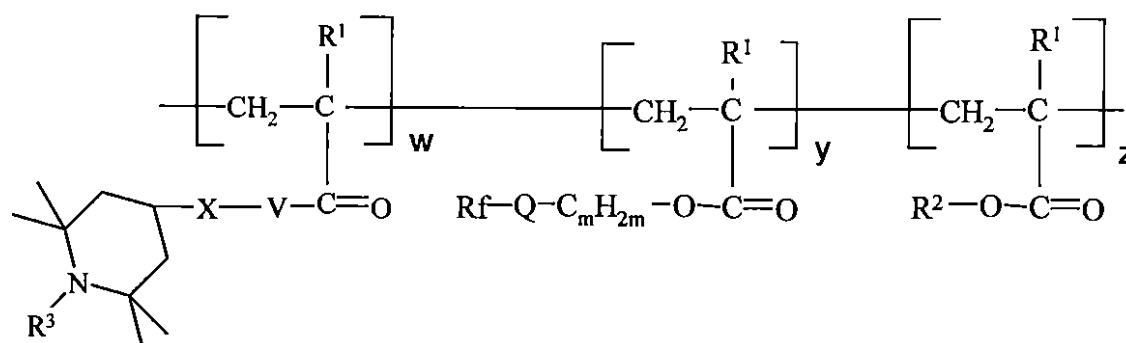
【0062】

この式中、Z、R、n、X、V、R¹、R²、R³、R_f、Q、及びmは、上記の実施形態のいずれかで定義される通りであり、wは、0～1000以上の範囲内であり、x及びyは、0～500以上の範囲内であり、zは、1～1500以上の範囲内であるか、又はx、y、及びzは、上記のいずれの範囲であってもよい。wが0である場合、本開示による組成物は、いくつかの実施形態では次式：

【0063】

20

【化 1 3】



30

で表される第2のオリゴマーを含む。

【0064】

この式中、X、V、R¹、R²、R³、R_f、Q、及びmは、上記の実施形態のいずれかで定義される通りであり、wは、1～1000以上の範囲内であり、zは、1～1500以上の範囲内であり、yは、0～500以上の範囲内であるか、又はw、y、及びzは、上記のいずれの範囲であってもよい。これらの式中の二価単位の順序表記は単に便宜上のものであり、オリゴマーがブロックコポリマーであると規定する意図はないことを理解されたい。また、第1の二価単位及び第2の二価単位、又は第3の二価単位及び第2の二価単位を有するランダムコポリマーを本表記中に含んでもよい。

40

【0065】

本開示による組成物に有用なオリゴマーを作製するための重合反応は、添加したフリーラジカル開始剤の存在下で実施することができる。当該技術分野において広く知られかつ使用されているものなどのフリーラジカル反応開始剤を使用して、成分の重合を開始させてよい。好適なフリーラジカル開始剤の例としては、アゾ化合物（例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、又はアゾ-2-シアノ吉草酸）、ヒドロペルオキシド（例えば、クメン、t-ブチル又はt-アミルヒドロペルオキシド）、ジアルキルペルオキシド（例えば、ジ-t-ブ

50

チル又はジクミルペルオキシド)、ペルオキシエステル(例えば、*t*-ブチルペルベンゾエート又はジ-*t*-ブチルペルオキシフタレート)、及びジアシルペルオキシド(例えば、過酸化ベンゾイル又はラウリルペルオキシド)が挙げられる。

【0066】

フリーラジカル開始剤は、光開始剤であってもよい。有用な光開始剤の例としては、ベンゾインエーテル(例えば、ベンゾインメチルエーテル又はベンゾインブチルエーテル)、アセトフェノン誘導体(例えば、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン又は2,2-ジエトキシアセトフェノン)、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、並びにアシルホスフィンオキシド誘導体及びアシルホスホナート誘導体(例えば、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、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、イソプロポキシフェニル-2,4,6-トリメチルベンゾイルホスフィンオキシド、又はジメチルピバロイルホスホナート)が挙げられる。多くの光開始剤は、例えば、BASF (Florham Park, N. J.) から商品名「IRGACURE」として入手可能である。光開始剤は、重合を開始するために必要な光の波長が紫外線吸収性基によって吸収されないように選択され得る。

【0067】

いくつかの実施形態では、重合反応は溶媒中で行われる。成分は、任意の好適な濃度(例えば、反応混合物の総重量を基準として、約5重量%~約80重量%)にて、反応媒質中に存在してよい。好適な溶媒の例示的な例としては、脂肪族及び脂環式炭化水素(例えば、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン)、芳香族溶剤(例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン)、エーテル(例えば、ジエチルエーテル、グリム、ジグリム、及びジイソプロピルエーテル)、エステル(例えば、エチルアセテート及びブチルアセテート)、アルコール(例えば、エタノール及びイソプロピルアルコール)、ケトン(例えば、アセトン、メチルエチルケトン、及びメチルイソブチルケトン)、ハロゲン化溶媒(例えば、メチルクロロホルム、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、トリクロロエチレン、トリフルオロトルエン、及び、例えば、3M Company (St. Paul, MN) から商品名「HFE-7100」及び「HFE-7200」として入手可能なヒドロフルオロエーテル)、並びにこれらの混合物が挙げられる。

【0068】

重合は、有機フリーラジカル反応を実施するのに好適な任意の温度で実施することができる。特定の用途のための温度及び溶媒は、試薬の溶解度、特定の反応開始剤の使用のために必要とされる温度、及び所望の分子量などの検討事項に基づいて、当業者が選択することができる。全ての開始剤及び全ての溶媒に好適な特定の温度を列挙するのは実践的ではないが、一般に好適な温度は、約30~約200(いくつかの実施形態では、約40~約100、又は約50~約80)の範囲内である。

【0069】

フリーラジカル重合は、連鎖移動剤の存在下で実施してもよい。本発明による組成物の調製に用いられ得る典型的な連鎖移動剤としては、ヒドロキシル置換メルカプタン(例えば、2-メルカプトエタノール、3-メルカプト-2-ブタノール、3-メルカプト-2-プロパノール、3-メルカプト-1-プロパノール、及び3-メルカプト-1,2-プロパンジオール(即ち、チオグリセロール))、ポリ(エチレングリコール)置換メルカプタン、カルボキシ置換メルカプタン(例えば、メルカプトプロピオン酸又はメルカプト酢酸)、アミノ置換メルカプタン(例えば、2-メルカプトエチルアミン)、二官能性メルカプタン(例えば、ジ(2-メルカプトエチル)スルフィド)、並びに脂肪族メルカプタン(例えば、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、及びオクタデシルメルカプタン)が挙げられる。

【0070】

例えば、反応開始剤の濃度及び活性、各反応性モノマーの濃度、温度、連鎖移動剤の濃度、並びに溶媒を、当該技術分野において既知の技術を用いて調整することにより、オリゴマーの分子量を制御することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 1 】

実施形態のいずれかにおける本明細書に開示されるオリゴマー中の第 1 の二価単位、第 2 の二価単位、及び第 3 の二価単位の重量比は、変動し得る。例えば、第 1 の二価単位は、オリゴマーの総重量に基づいて 5 ~ 5 0 (いくつかの実施形態では、1 0 ~ 4 0 又は 1 0 ~ 3 0) % の範囲内で、紫外線光吸収性オリゴマー中に存在し得る。第 2 の二価単位は、オリゴマーの総重量に基づいて 5 ~ 9 5 % の範囲内で存在し得る。いくつかの実施形態では、第 2 の二価単位は、オリゴマーの総重量に基づいて最大 9 0、8 0、7 5、又は 7 0 重量 % の量でオリゴマー中に存在する。第 3 の二価単位は、オリゴマーの総重量に基づいて 2 ~ 2 5、2 ~ 2 0、又は 5 ~ 1 5 重量 % の範囲内で存在し得る。あるいは、紫外線光吸収性オリゴマー中に第 3 の二価単位が存在しなくてもよい。いくつかの実施形態では、オリゴマーは、少なくとも 1 (例えば少なくとも 2、3、4、5、6、7、8、9、1 0、1 5、又は少なくとも 2 0 から最大 3 0、3 5、4 0、4 5、5 0、1 0 0、2 0 0、5 0 0、1 0 0 0、又は最大 1 5 0 0 以上) の第 2 の二価単位、及び少なくとも 1 (例えば少なくとも 2、3、4、5、6、7、8、9、1 0、1 5、又は少なくとも 2 0 から最大 3 0、3 5、4 0、4 5、5 0、1 0 0、2 0 0、又は最大 5 0 0 以上) の第 1 の二価単位を含む。

10

【 0 0 7 2 】

紫外線光吸収性オリゴマーが第 3 の二価単位を含まない実施形態を含むいくつかの実施形態では、組成物は、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルペンダント基を含む第 3 の二価単位及び少なくとも 1 つの第 2 の二価単位を含む第 2 のオリゴマーを更に含む。第 3 の二価単位は、第 2 のオリゴマーの総重量に基づいて 5 ~ 5 0 (いくつかの実施形態では、1 0 ~ 4 0 又は 1 0 ~ 3 0) % の範囲内で、第 2 のオリゴマー中に存在し得る。第 2 の二価単位は、第 2 のオリゴマーの総重量に基づいて 5 ~ 9 5 % の範囲内で存在し得る。いくつかの実施形態では、第 2 の二価単位は、第 2 のオリゴマーの総重量に基づいて、最大 9 0、8 0、7 5、又は 7 0 重量 % の量で第 2 のオリゴマー中に存在する。

20

【 0 0 7 3 】

第 4 の二価単位が紫外線光吸収性オリゴマー中又は第 2 のオリゴマー中に存在する場合、第 4 の二価単位は、オリゴマーの総重量に基づいて 5 ~ 9 0、1 0 ~ 9 0、2 0 ~ 9 0、又は 1 0 ~ 5 0 重量 % の範囲内で存在し得る。第 4 の二価単位が、紫外線光吸収性オリゴマー中又は第 2 のオリゴマー中に少なくとも 5 0、6 0、7 5、又は 8 0 % の量で存在する場合、このオリゴマーを第 4 の二価単位の重量 % がより低い別のオリゴマーと組み合わせる用いることが有用である場合がある。

30

【 0 0 7 4 】

本開示による組成物は、フルオロポリマー、紫外線光吸収性オリゴマー、及び任意に上記の実施形態のいずれかによる第 2 のオリゴマーを含む。フルオロポリマーは、典型的には、完全フッ素化モノマー又は部分的フッ素化モノマーの 1 つ又は複数の種類を重合することにより得られる (例えばテトラフルオロエチレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリジエン (vinylidene fluoride)、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、及び任意の有用な割合でのこれらの組み合わせ)、フッ素化熱可塑性樹脂である。本開示の実施に有用なフルオロポリマーは、典型的には、少なくともいくらかの結晶化度を有する。いくつかの実施形態では、本開示の実施に有用なフルオロポリマーは、3 0, 0 0 0 グラム / モル ~ 1, 0 0 0, 0 0 0 グラム / モルの範囲内の重量平均分子量を有する。いくつかの実施形態では、重量平均分子量は、少なくとも 4 0, 0 0 0 又は 5 0, 0 0 0 グラム / モルであり、最大 5 0 0, 0 0 0、6 0 0, 0 0 0、7 0 0, 0 0 0、8 0 0, 0 0 0、又は最大 9 0 0, 0 0 0 グラム / モルである。有用なフルオロポリマーとしては、エチレン - テトラフルオロエチレンコポリマー (E T F E)、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレンコポリマー (F E P)、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン - フッ化ビニリデンコポリマー (T H V)、ポリフッ化ビニリデン (P V D F)、これらのブレンド、並びに、これらと他のフルオロポリマーとのブレンドが挙げられる。別の有用なフルオロポリ

40

50

マーは、様々な有用な割合でのP D V Fとヘキサフルオロプロピレン（H F P）とのブレンドである（例えば50：50～95：5の範囲内、例えば90：10のP V D F：H F P）。いくつかの実施形態では、本開示による組成物は、組成物の総重量に基づいて、少なくとも50、60、70、80、85、90、95、又は96重量%の量のフルオロポリマーを含む。いくつかの実施形態では、本開示による組成物は、組成物の総重量に基づいて、95重量%を超える量のフルオロポリマーを含む。いくつかの実施形態では、本開示による組成物は、組成物の総重量に基づいて、最大99.5、99、又は98重量%の量のフルオロポリマーを含む。

【0075】

上記のフルオロポリマー及びオリゴマーを含む組成物は、非フッ素化材料を更に含み得る。例えば、組成物は、ポリ（メチルメタクリレート）（P M M A）ポリマー、又はメチルメタクリレートとC₂～C₈のアルキルアクリレート若しくはメタクリレートとのコポリマーを含み得る。P M M Aポリマー又はコポリマーは、少なくとも50,000グラム/モル、75,000グラム/モル、100,000グラム/モル、120,000グラム/モル、125,000グラム/モル、150,000グラム/モル、165,000グラム/モル、又は180,000グラム/モルの重量平均分子量を有し得る。P M M Aポリマー又はコポリマーは、最大1,000,000グラム/モル、いくつかの実施形態では500,000グラム/モル、いくつかの実施形態では最大400,000グラム/モル、いくつかの実施形態では最大250,000グラム/モルの重量平均分子量を有し得る。いくつかの実施形態では、ポリフッ化ビニリデンとポリ（メチルメタクリレート）とのブレンドが有用となる場合がある。

【0076】

いくつかの実施形態では、本明細書に開示されるオリゴマーは、P V D FとP M M Aとのブレンドを含むフィルムで有用となる場合がある。これらの実施形態では、典型的には、ブレンド中に、P V D F及びP M M Aの総重量に基づいて10～25重量%、いくつかの実施形態では15～25重量%、又は10～20重量%の範囲内でP M M Aが存在するのが有用である。これよりも遥かに高い量の（例えばP V D F及びP M M Aの総重量に基づいて50重量%を超える）P M M Aを含むフィルムは、典型的には、10～25重量%のP M M AとブレンドしたP V D Fを含むフィルムと比較すると、耐光性に劣り、引火性が高く、かつ可撓性に劣る。国際公開特許第2014/100580号（O l s o nら）の実施例15～17に示されるように、本明細書に開示される紫外線光吸収性オリゴマーを、フィルムブレンド中にP M M Aが10～25重量%の範囲内で存在するP V D FとP M M Aとのフィルムブレンドに用いた場合、本明細書に開示される紫外線光吸収性オリゴマーを紫外線に曝露した後の定着は、オリゴマーを含むがP M M Aを含まないP V D Fフィルムと比較して驚くほど優れていた。したがって、本開示は、ポリフッ化ビニリデンとポリ（メチルメタクリレート）とのブレンドと、紫外線光吸収性オリゴマーと、任意に第2のオリゴマーと、を含む組成物を提供する。ブレンド中にポリ（メチルメタクリレート）が10～25重量%の範囲内で存在するとされる場合は、ポリフッ化ビニリデンとポリ（メチルメタクリレート）との総重量に基づく。ブレンド中のポリ（メチルメタクリレート）の割合はポリフッ化ビニリデン及びポリ（メチルメタクリレート）のみに対するものであり、オリゴマーの存在は反映されない。本明細書に開示される紫外線光吸収性オリゴマーがメチルメタクリレート由来の第2の二価単位を含む場合であっても、オリゴマーは、ポリ（メチルメタクリレート）の割合には寄与しない。

【0077】

本開示による組成物中に異なる紫外線光吸収性オリゴマーの混合物を有することは、有用であり得る。いくつかの実施形態では、組成物はブレンド中に少なくとも2つの異なる紫外線光吸収性オリゴマーを含み、各紫外線光吸収性オリゴマーは、独立して、第1の二価単位、第2の二価単位、及び任意に第3又は第4の二価単位を含む。各紫外線光吸収性オリゴマーは、独立して、トリアジン、ベンゾフェノン、又はベンゾトリアゾールを含み得る。2つの異なる紫外線光吸収性オリゴマーが2つの異なる種類の紫外線吸収性ペンダ

ント基を有することは、有用であり得る。いくつかの実施形態では、紫外線光吸収性オリゴマー及び第2の異なる紫外線光吸収性中の第1の二価単位は、上記で定義した異なるZ基を含む。これらの実施形態のいずれにおいても、第2の異なる紫外線光吸収性オリゴマーは、少なくとも1（例えば少なくとも2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、又は少なくとも20から最大30、35、40、45、50、100、200、500、1000、又は最大1500）の独立して選択された第2の二価単位、少なくとも1（例えば少なくとも2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、又は少なくとも20から最大30、35、40、45、50、100、200、又は最大500）の独立して選択された第1の二価単位、及び任意に少なくとも1（例えば少なくとも2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、又は少なくとも20から最大30、35、40、45、50、100、200、500又は最大1000）の独立して選択された第3の二価単位を含み得る。第1の二価単位、第2の二価単位、及び第3の二価単位は、紫外線光吸収性オリゴマーに関する上記の実施形態のいずれかで説明された通りであってもよい。2つの異なる紫外線光吸収性オリゴマーの混合物は、いくつかの場合において、相溶性を改善するのに有用であり得る。例えば、国際公開特許第2014/100580号（Olsonら）で示されるように、高い重量%の第4の二価単位を含むオリゴマーが、組成物から作製されたフィルムに色彩、曇り度、又は連続性においていくらかの不均一をもたらす場合、組成物中に大部分の第2の二価単位を有する第2のオリゴマーを含むことで、均一な色彩、曇り度、及び厚みを有するフィルムを予想外にもたらしすることができる。

10

20

30

40

50

【0078】

本開示による組成物は、典型的には、フルオロポリマーと、1つ又は複数のオリゴマーと、任意の非フッ素化ポリマーと、のブレンドを含む。「ブレンド」とは、本開示によるフルオロポリマー及びオリゴマーが別個の区別可能なドメインに配置されていないことを意味する。換言すれば、オリゴマーは、典型的には組成物全体に分散され、コアシェル型ポリマー粒子内にあるかのように単離されていない。更に、「ブレンド」とは、フルオロポリマー及び紫外線光吸収性オリゴマーが別個の構成成分であることを理解されたい。ブレンドの構成成分は、概して相互に共有結合していない。フルオロポリマーにグラフトした紫外線光吸収性モノマーは、本明細書に開示されるフルオロポリマーとオリゴマーとのブレンドを構成しない。多くの実施形態では、組成物の構成成分は驚くほど相溶性があり、構成成分が共にブレンドされると組成物は均質であるように見える。

【0079】

本明細書に開示される組成物中における本開示によるオリゴマーとフルオロポリマーとの有利な相溶性のために、本組成物は有機溶媒を必要とせずに調合することができる。例えば、オリゴマーとフルオロポリマーとは、従来の装置上で溶融加工、コンパウンド化、混合、又はミリングすることができる。好都合なことに、フルオロポリマー中の濃度が比較的高い紫外線光吸収性オリゴマーを含む、均一なマスターバッチ組成物を作製することができる。マスターバッチ組成物は（例えば一軸又は二軸スクリュウ押出機で）押出加工して、フィルムに成形することができる。押出成形後、組成物はペレット状又は粒状であってもよい。続いてマスターバッチ組成物を追加のフルオロポリマー又は非フッ素化ポリマー（例えばPMMA）と押出コンパウンドして、フィルムに成形することができる。

【0080】

耐紫外線性を改善するために、その他の安定剤を本開示による組成物に添加してもよい。これらの例としては、抗酸化剤及び従来のHALS（本明細書で説明するアクリルオリゴマーとは異なる）が挙げられる。代表的な抗酸化剤としては、BASF（Florham Park, N.J.）から入手可能な商品名「IRGAFOS 126」、「IRGANOX 1010」及び「ULTRANOX 626」で入手されるものが挙げられる。一部の好適な従来型HALSとしてはテトラメチルピペリジン基が挙げられ、ここで、ピペリジン上の窒素原子は、アルキル又はアシルによって置換されていなくても置換されていてもよい。好適なHALSとしては、デカン二酸、ビス（2,2,6,6-テトラメチル-1-（オクチルオキシ）-4-ピペリジニル）エステル、ビス（2,2,6,6-テ

トラメチル - 4 - ピペリジル) セバケート、8 - アセチル - 3 - ドデシル - 7, 7, 9, 9 - テトラメチル - 1, 3, 8 - トリアザスピロ (4, 5) - デカン - 2, 5 - ジオン、ビス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ヒドロキシピペリジンスクシネート)、N, N' - ビスホルミル - N, N' - ビス - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジニル) ヘキサメチレンジアミン、及びビス (N - メチル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セカケート (secacate) が挙げられる。好適な H A L S としては、例えば B A S F から商品名「C H I M A S S O R B」で入手可能であるものが挙げられる。これらの安定剤は、存在する場合、任意の有効量、典型的には組成物の総重量に基づいて最大 5, 2 から 1 重量%、典型的には少なくとも 0.1、0.2、又は 0.3 重量%で、本開示による組成物中に含めてもよい。また、いくつかの組成物中において、例えば耐食鋼製でない加工装置を腐食から保護する上で、カルサイトも有用な添加剤であり得る。

10

【0081】

本開示による組成物のいくつかの実施形態では、組成物を、多層フィルムの 1 つ又は複数の層に含めることができる。多層フィルムとは、典型的にはフィルムの厚さ方向に 2 つ以上の層を有する任意のフィルムである。例えば、多層フィルムは、少なくとも 2 つ又は 3 つの層から最大 10、15、又は 20 の層を有し得る。いくつかの実施形態では、組成物を、本開示による組成物の 1 つの層 (又は複数の層) 及び金属層を有し得るミラーフィルム中に含めてもよい。いくつかの実施形態では、組成物を、例えば米国特許出願公開第 2009/0283144 号 (Hebrink ら) 及び同第 2012/0011850 号 (Hebrink ら) に記載されるもののような多層光学フィルム (即ち、光学層の積層体を有するフィルム) 中に含めてもよい。多層光学フィルムは、例えば、少なくとも 100、250、500、又は更には少なくとも 1000 の光学層を有し得る。こうした多層光学フィルムは、紫外線光反射ミラー、可視光線反射ミラー、赤外光反射ミラー、又はこれらの任意の組み合わせ (例えば広帯域反射ミラー) として有用であり得る。これら実施形態のうちのいくつかでは、多層光学フィルムは、選択された光起電電池の吸収帯域幅に対応する波長範囲にわたる平均光の少なくとも主要部分を反射し、光起電電池の吸収帯域幅外にある光の主要部分は反射しない。他の実施形態では、多層光学フィルムを金属層と組み合わせて広帯域反射器を提供することができる。いくつかの実施形態では、本開示による組成物は、例えば再帰反射シートとして有用であり得る。

20

【0082】

本明細書に開示される組成物中の紫外線光吸収性オリゴマーとフルオロポリマーとの有利な相溶性を考慮して、本開示は組成物の製造方法及びフィルムの製造方法を提供する。組成物の製造方法は、紫外線光吸収性オリゴマー、及び任意に第 2 のオリゴマーをフルオロポリマーとブレンドして、組成物を作製する工程を含む。フィルムの製造方法は、少なくともフルオロポリマーと、紫外線光吸収性オリゴマーと、任意に第 2 のオリゴマーとのブレンドを含む、本開示による組成物を提供する工程と、組成物を押出加工してフィルムに成形する工程とを含む。本方法は、組成物を押出加工してフィルムに成形する工程の前に、組成物を追加のフルオロポリマー又は非フッ素化ポリマーとブレンドする工程を更に含んでもよい (例えば、組成物がマスターバッチ組成物である場合)。いくつかの実施形態では、紫外線光吸収性オリゴマーは第 3 の二価単位を含む。これらの実施形態では、第 2 のオリゴマーは存在していても存在していなくてもよい。いくつかの実施形態では、紫外線光吸収性オリゴマーは第 3 の二価単位を含まない。これらの実施形態では、第 2 のオリゴマーが存在する。

30

40

【0083】

組成物の、又は組成物若しくはフィルムの製造方法のいくつかの実施形態では、組成物は揮発性有機溶媒を本質的に含まない。揮発性有機溶媒は、典型的には、大気圧下で最大 150 の沸点を有するものである。これらの例としては、エステル、ケトン、及びトルエンが挙げられる。「揮発性有機溶媒を本質的に含まない」とは、揮発性有機溶媒が、組成物の総重量に基づいて最大 2.5 (いくつかの実施形態では最大 2、1、0.5、0.1、0.05、又は 0.01) 重量%の量で (例えば、上述の合成工程により、又は市販

50

のモノマー中に) 存在する場合があることを意味し得る。有利なことに、本明細書に開示される組成物及びそのフィルムは、有機溶媒を除去する高価な製造工程がなくとも製造することができる。

【0084】

本開示による組成物は、有用な量の範囲内で紫外線光吸収性オリゴマー、及び任意に第2のオリゴマーを含み得る。例えば、紫外線光吸収性オリゴマーは、組成物中に、組成物の総重量に基づいて最大約25重量%存在し得る。いくつかの実施形態では、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン基を含む第2のオリゴマーは、組成物中に、組成物の総重量に基づいて最大25、20、15、又は10重量%の量で存在する。2つ以上の異なる紫外線光吸収性オリゴマーが存在する場合、2つ以上が、組成物中に、組成物の総重量に基づいて最大で合計25重量%の量で存在する。紫外線光吸収性オリゴマー及び第2のオリゴマーの有用量は、組成物の総重量に基づいて1~25、2~20、3~15、又は4~10重量%の範囲内であり得る。下記の実施例に示す通り、この範囲内の紫外線光吸収性オリゴマーを有する組成物は紫外線の吸収に極めて効果的であり、紫外線保護力は、風化させた又は熱及び湿気に曝露した後も維持される。これは、組成物中のポリマー紫外線光吸収剤が30~60重量部で最も有用であると提案する、2001年1月23日公開の特開2001/19895号と照らし合わせると、予想外である。紫外線吸収性基及びテトラメチルピペリジニル基の有用量は、組成物の総重量に基づいて、0.5~15、0.5~10、1.5~7.5、又は2~5重量%の範囲内であり得る。

10

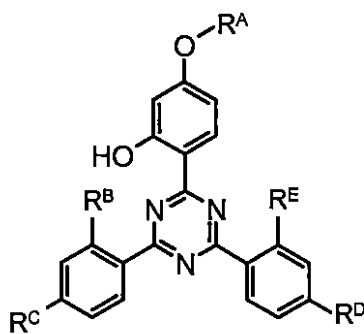
【0085】

例えば組成物の押出コンパウンド化を可能にする本明細書に開示される組成物における紫外線光吸収性オリゴマーとフルオロポリマーとの有利な相溶性は、UVA及びフルオロポリマーを含む多くの組成物中では見出されない。例えば、次式：

20

【0086】

【化14】



30

で表される化合物

(式中、 R^A が C_{1-20} のアルキル又はアリールであり、 R^B 、 R^C 、 R^D 、及び R^E が、水素、 C_{1-5} のアルキル、ヒドロキシル、又はアリールである)は、ポリマーブレンド中で有用なUVAであると言われているが(例えば2001年1月9日公開の特開2001/001478号を参照されたい)、下記の比較実施例2は、BASF(Florham Park, NJ)から商品名「TINUVIN 1600」で入手したトリアジンUV吸収剤をPVPDFと混合した場合、風化後に300~380nmの範囲の透過率上昇があったことで明らかのように、風化曝露後に紫外線保護を提供しなかったことを示している。また、BASFから商品名「TINUVIN 1600」で入手したトリアジンUA吸収剤をPVPDFと押出コンパウンド化した場合、得られたストランドは曇り度が非常に高く、かつペレット化が困難であった。

40

【0087】

更に、アクリロイル又はメタクリロイル官能性2-ヒドロキシベンゾフェノン又は2-

50

ヒドロキシフェニル - 2 H - ベンゾトリアゾールを高分子量 P M M A に組み込むことが提案されているが、非共有結合した U V A よりも耐候性に劣ることが観察された（米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 0 1 8 9 9 8 3 号（N u m r i c h ら）を参照されたい）。対照的に、本開示によるオリゴマーは、下記の実施例で説明される方法に従って、風化後に、可視光透過率を高く保持しており、かく紫外線透過率は低いままで維持したことによって実証される通り、優れた耐候性を有する。

【 0 0 8 8 】

本明細書に開示される紫外線光吸収性オリゴマーを紫外線に曝露した後の定着は、従来の紫外線光吸収剤を同じ条件に曝露した後の定着と比較して概して遥かに優れるが、紫外線光吸収性オリゴマーが 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニルペンダント基を有する第 3 の二価単位を更に含む場合、及び / 又は、組成物が第 2 及び第 3 の二価単位を含む第 2 のオリゴマーを含む場合は、紫外線光吸収性オリゴマーを紫外線に曝露した後の定着は、概して、更により著しく良好である。

10

【 0 0 8 9 】

いくつかの実施形態では、本開示による組成物は、可視光及び赤外光の両方に対して透過性である。本明細書で使用する時、用語「可視光及び赤外線に透過性」とは、垂直軸に沿って測定してスペクトルの可視及び赤外部分にわたって平均透過率が少なくとも約 7 5 %（いくつかの実施形態では、少なくとも約 8 0、8 5、又は 9 0、9 2、9 5、9 7 又は 9 8 %）であることを意味し得る。いくつかの実施形態では、組成物は、垂直軸に沿って測定して 4 0 0 ~ 1 4 0 0 n m の範囲にわたって少なくとも約 7 5 %（いくつかの実施形態では少なくとも約 8 0、8 5、9 0、9 2、9 5、9 7 又は 9 8 %）の平均透過率を有する。

20

【 0 0 9 0 】

本開示による組成物は、様々な屋外用途に有用であり得る。例えば、本開示による組成物は、例えば交通若しくはその他の標識、その他のグラフィックフィルム、落書き防止フィルム、自動車の外装、ルーフィング材若しくはその他の建築用フィルム、又は窓用フィルムの最上層などに有用であり得る。

【 0 0 9 1 】

本開示による組成物は、例えば、ソーラーデバイスを封入するのに有用である。いくつかの実施形態では、（例えば任意のフィルムの形態の実施形態における）組成物は、光起電電池上に、その上方に、又はその周囲に配設される。したがって、本開示は、本明細書に開示される組成物を含む光起電装置を提供し、ここで（例えばフィルムの形態の）組成物は、光起電装置用のトップシートとして用いられる。光起電装置としては、それぞれが太陽エネルギーを電気に変換する固有の吸収スペクトルを有する様々な材料で開発された光起電電池が挙げられる。それぞれの種類の半導体材料は特徴的なバンドギャップエネルギーを有するため、特定の光の波長において最も効率的に光を吸収するか、又はより正確には、電磁放射線を太陽光スペクトルの一部分にわたって吸収する。本開示による組成物は、典型的には、例えば光起電電池による可視光及び赤外光の吸収と干渉しないものである。いくつかの実施形態では、組成物は、光起電電池に有用である光の波長の範囲にわたって少なくとも約 7 5 %（いくつかの実施形態では少なくとも約 8 0、8 5、9 0、9 2、9 5、9 7 又は 9 8 %）の平均透過率を有する。太陽電池及びこれらの太陽光吸収帯端波長を作るために使用される材料の例としては、結晶性シリコン単接合（約 4 0 0 n m ~ 約 1 1 5 0 n m）、非晶質シリコン単接合（約 3 0 0 n m ~ 約 7 2 0 n m）、リボンシリコン（約 3 5 0 n m ~ 約 1 1 5 0 n m）、C I S（銅インジウムセレン化物）（約 4 0 0 n m ~ 約 1 3 0 0 n m）、C I G S（銅インジウムガリウム二セレン化物）（約 3 5 0 n m ~ 約 1 1 0 0 n m）、C d T e（約 4 0 0 n m ~ 約 8 9 5 n m）、G a A s マルチ接合（約 3 5 0 n m ~ 約 1 7 5 0 n m）が挙げられる。これらの半導体材料のより短い波長の左吸収帯端は、通常、3 0 0 n m ~ 4 0 0 n m である。有機光起電電池もまた有用であり得る。当業者であれば、独自の固有のより長い波長吸収帯端を有する、より効率的な太陽電池のための新しい材料が開発されていることを理解する。いくつかの実施形態では、本

30

40

50

開示による組成物を含む光起電装置は、C I G S 電池を含む。いくつかの実施形態では、アセンブリを適用した光起電装置は、可撓性フィルム基材を備える。

【0092】

本開示による組成物（例えばフィルムの形態）は、バリア積層体の基材として用いることもでき（例えば米国特許出願公開第2012/0227809号（Bhartiら）を参照されたい）、又は感圧性接着剤（PSA）などの光学的に透明な接着剤を用いてバリア積層体に取り付けることもできる（例えば米国特許出願公開第2012/0003451号（Weigelら）を参照されたい）。PSAの例としては、アクリレート、シリコン、ポリイソブチレン、尿素、及びそれらの組み合わせが挙げられる。一部の有用な市販のPSAとしては、Adhesive Research, Inc.（Glen Rock, PA）から商品名「ARclear 90453」及び「ARclear 90537」で入手可能なものなどの紫外線硬化性PSA、並びに3M Company（St. Paul, MN）から商品名「OPTICALLY CLEAR LAMINATING ADHESIVE 8171」、「OPTICALLY CLEAR LAMINATING ADHESIVE 8172」及び「OPTICALLY CLEAR LAMINATING ADHESIVE 8172P」で入手可能な、光学的に透明なアクリルPSAが挙げられる。いくつかの実施形態では、封入材を用いてトップシートとバリアフィルムとのアセンブリを光起電電池に結合する。他の封入材が有用であり得るが、いくつかの実施形態では、封入材はエチレン酢酸ビニルである。

10

20

【0093】

本開示のいくつかの実施形態

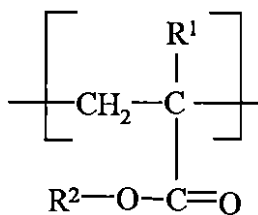
第1の実施形態において、本開示は、フルオロポリマーと紫外線吸収性オリゴマーとのブレンドを含む組成物を提供し、紫外線光吸収性オリゴマーは、

紫外線吸収性ペンダント基を含む第1の二価単位と、

次式：

【0094】

【化15】



30

で表される第2の二価単位と、を含み、

式中、

R¹ は、水素又はメチルであり、

R² は、1～4個の炭素原子を有するアルキルであり、

40

以下の制約：

紫外線光吸収性オリゴマーが、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルペンダント基を含む第3の二価単位を更に含むこと、

組成物が、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルペンダント基を含む第3の二価単位及び少なくとも1つの第2の二価単位を含む第2のオリゴマーを更に含むこと、のうちの少なくとも1一方に合致し、

2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルペンダント基の窒素が、水素、アルキル、オキシ、アルコキシ、又はアルカノンによって置換されているか；又は

組成物が、ヒンダードアミン光安定剤を更に含む。

【0095】

50

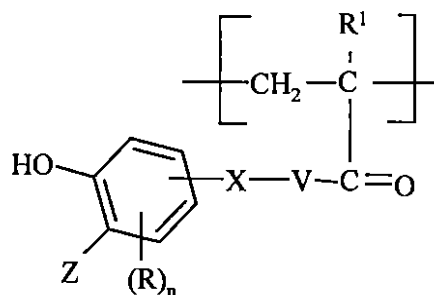
第 2 の実施形態において、本開示は第 1 の実施形態の組成物を提供し、紫外線吸収性ペンダント基は、トリアジン、ベンゾフェノン、又はベンゾトリアゾールを含む。

【 0 0 9 6 】

第 3 の実施形態において、本開示は第 1 又は第 2 の実施形態の組成物を提供し、第 1 の二価単位が、次式：

【 0 0 9 7 】

【 化 1 6 】



10

で表され、

式中、

20

R^1 は、独立して、水素又はメチルであり、

V は、 O 又は NH であり、

X は、結合、アルキレン、又はアルキレンオキシであり、アルキレン又はアルキレンオキシは、1 ~ 10 個の炭素原子を有し、任意に 1 つ又は複数の $-O-$ 基が介在し、かつ任意にヒドロキシル基によって置換され、

R は、1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキルであり、

n は、0 又は 1 であり、

Z は、ヒドロキシル、アルキル、ハロゲン、若しくはヒドロキシルによって任意に置換されたベンゾイル基、各フェニルが 1 つ又は複数のアルキル若しくはアルコキシ基によって任意に独立して置換された 4, 6 - ビスフェニル [1, 3, 5] トリアジン - 2 - イル基、又は 1 つ若しくは複数のハロゲンによって任意に置換された 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル基である。

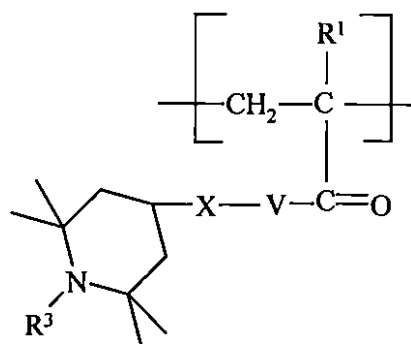
30

【 0 0 9 8 】

第 4 の実施形態において、本開示は第 1 ~ 第 3 の実施形態のいずれか 1 つに記載の組成物を提供し、第 3 の二価単位が、次式：

【 0 0 9 9 】

【 化 1 7 】



40

で表され、

50

式中、

R^1 は、独立して、水素又はメチルであり、

X は、結合、アルキレン、又はアルキレンオキシであり、アルキレン又はアルキレンオキシは、1～10個の炭素原子を有し、任意に1つ又は複数の-O-基が介在し、かつ任意にヒドロキシル基によって置換され、

V は、O又はNHであり、

R^3 は、水素、アルキル、オキシ、アルコキシ、又はアルカノンである。

【0100】

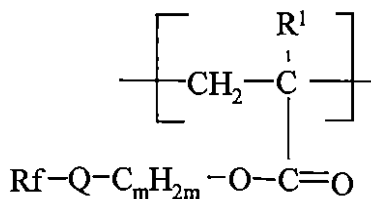
第5の実施形態において、本開示は、 X が結合である、第4の実施形態の組成物を提供する。

【0101】

第6の実施形態において、本開示は第1～第5の実施形態のいずれか1つに記載の組成物を提供し、紫外線光吸収性オリゴマー又は第2のオリゴマーのうちの少なくとも一方が、次式：

【0102】

【化18】



で表される第4の二価単位を更に含み、

式中、

Rf は、1～8個の炭素原子を有し、任意に1つの-O-基が介在する、フルオロアルキル基を表すか、又は Rf は、ポリフルオロポリエーテル基を表し、

R^1 は、独立して、水素又はメチルであり、

Q は、結合、 $-\text{SO}_2-\text{N}(\text{R}^5)-$ 、又は $-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R}^5)-$ であり、式中 R は、1～4個の炭素原子を有するアルキル又は水素であり、

m は、0～10の整数である。

【0103】

第7の実施形態において、本開示は、紫外線光吸収性オリゴマーが第3の二価単位を含む、第1～第6の実施形態のいずれか1つに記載の組成物を提供する。

【0104】

第8の実施形態において、本開示は、組成物が第2のオリゴマーを含む、第1～第7の実施形態のいずれか1つに記載の組成物を提供する。

【0105】

第9の実施形態において、本開示は、第2のオリゴマーが、組成物中に、組成物の総重量に基づいて最大10重量%の量で存在する、第8の実施形態に記載の組成物を提供する。これらの実施形態において、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニル基は、組成物中に、組成物の総重量に基づいて最大5重量%の量で存在してよい。

【0106】

第10の実施形態において、本開示は、第2のオリゴマーが最大150, 000グラム/モルの数平均分子量を有し、 R^1 及び R^2 がいずれもメチルである、第8又は第9の実施形態に記載の組成物を提供する。

【0107】

第11の実施形態において、本開示は、紫外線光吸収性オリゴマーが、組成物中に組成

10

20

30

40

50

物の総重量に基づいて1重量%～25重量%の範囲の量で存在する、第1～第10の実施形態のいずれか1つに記載の組成物を提供する。

【0108】

第12の実施形態において、本開示は、紫外線吸収性基が、組成物中に、組成物の総重量に基づいて0.5重量%～5重量%の範囲の量で存在する、第1～第10の実施形態のいずれか1つに記載の組成物を提供する。

【0109】

第13の実施形態において、本開示は、フルオロポリマーが、ブレンド中に、組成物の総重量に基づいて少なくとも70重量%の量で存在する、第1～第12の実施形態のうちのいずれか1つに記載の組成物を提供する。

10

【0110】

第14の実施形態において、本開示は、ブレンドがポリ(メチルメタクリレート)を更に含む、第1～第13の実施形態のいずれか1つに記載の組成物を提供する。

【0111】

第15の実施形態において、本開示は、ポリ(メチルメタクリレート)が、組成物中に、ポリフッ化ビニリデン及びポリ(メチルメタクリレート)の総重量に基づいて10重量%～25重量%の量で存在する、第1～第14の実施形態のいずれか1つに記載の組成物を提供する。

【0112】

第16の実施形態において、本開示は、ポリ(メチルメタクリレート)が、少なくとも100,000グラム/モルの数平均分子量を有する、第14又は第15の実施形態に記載の組成物を提供する。

20

【0113】

第17の実施形態において、本開示は、フルオロポリマーが、ブレンド中に、組成物の総重量に基づいて少なくとも90重量%の量で存在する、第1～第16の実施形態のいずれか1つに記載の組成物を提供する。

【0114】

第18の実施形態において、本開示は、第2の二価単位中において、 R^1 及び R^2 の両方がメチルである、第1～第17の実施形態のいずれか1つに記載の組成物を提供する。

【0115】

第19の実施形態において、本開示は、組成物が、ブレンド中に第2の異なる紫外線光吸収性オリゴマーを含み、第2の紫外線光吸収性オリゴマーが第2の紫外線吸収性ペンダント基を含む二価単位と、第2の二価単位と、任意に第3の二価単位と、を含み、第2の紫外線吸収性ペンダント基が、トリアジン、ベンゾフェノン、又はベンゾトリアゾールを含む、第1～第18の実施形態のいずれか1つに記載の組成物を提供する。これらの実施形態において、紫外線光吸収性オリゴマー及び第2の異なる紫外線光吸収性オリゴマーの中の第1の二価単位は、異なる紫外線吸収性基を含み得る。

30

【0116】

第20の実施形態において、本開示は、紫外線光吸収性オリゴマー及び第2の異なる紫外線光吸収性オリゴマーが、組成物中に、組成物の総重量に基づいて最大25重量%の量で存在する、第19の実施形態に記載の組成物を提供する。

40

【0117】

第21の実施形態において、本開示は、組成物がフィルムの形態である、第1の実施形態～第20の実施形態のいずれか1つに記載の組成物を提供する。

【0118】

第22の実施形態において、本開示は、組成物が押出フィルムである、第21の実施形態に記載の組成物を提供する。

【0119】

第23の実施形態において、本開示は、組成物が揮発性有機溶媒を本質的に含まない、第1～第22の実施形態のいずれか1つに記載の組成物を提供する。

50

【 0 1 2 0 】

第 2 4 の実施形態において、本開示は、紫外線光吸収性オリゴマーが 1 5 0 , 0 0 0 グラム / モル未満の数平均分子量を有し、 R^1 及び R^2 の両方がメチルである、第 1 ~ 第 2 3 の実施形態のいずれか 1 つに記載の組成物を提供する。

【 0 1 2 1 】

第 2 5 の実施形態において、本開示は、フルオロポリマーが、エチレン - テトラフルオロエチレンコポリマー、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン - ビニリデンフルオリドコポリマー、又はポリフッ化ビニリデンからなる群から選択される、第 1 ~ 第 2 4 の実施形態のいずれか 1 つに記載の組成物を提供する。

10

【 0 1 2 2 】

第 2 6 の実施形態において、本開示は、フィルムが多層フィルムである、第 1 ~ 第 2 5 の実施形態のいずれか 1 つに記載の組成物を提供する。

【 0 1 2 3 】

第 2 7 の実施形態において、本開示は、フィルムが多層光学フィルムである、第 2 6 の実施形態に記載の組成物を提供する。

【 0 1 2 4 】

第 2 8 の実施形態において、本開示は、紫外線吸収性ペンダント基がトリアジンを含む、第 1 ~ 第 2 7 の実施形態のいずれか 1 つに記載の組成物を提供する。

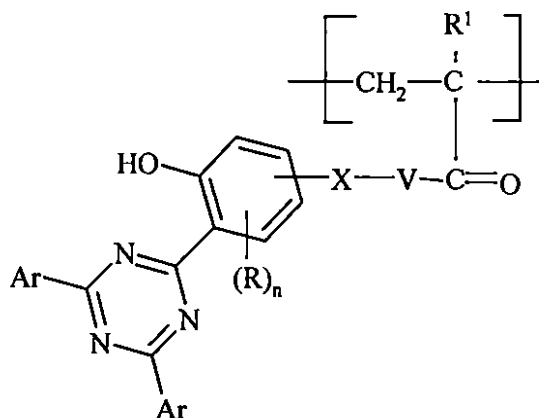
20

【 0 1 2 5 】

第 2 9 の実施形態において、本開示は第 2 8 の実施形態に記載の組成物を提供し、第 1 の二価単位が、次式：

【 0 1 2 6 】

【 化 1 9 】



30

で表され、

式中、

40

R^1 は、独立して、水素又はメチルであり、

V は、O 又は NH であり、

X は、1 ~ 10 個の炭素原子を有し、任意に 1 つ又は複数の - O - 基が介在し、かつ任意にヒドロキシル基によって置換される、アルキレン基又はアルキレンオキシ基であり、

R は、1 ~ 4 の炭素原子を有するアルキルであり、

n は、0 又は 1 であり、

Ar は、未置換の、又は 1 つ若しくは複数のアルキル、アリール、アルコキシ、ヒドロキシル、若しくはハロゲン置換基、又はこれらの置換基の組み合わせによって置換されたフェニル基である。

【 0 1 2 7 】

50

第30の実施形態において、本開示は、Arがフェニルである、第29の実施形態に記載の組成物を提供する。

【0128】

第31の実施形態において、本開示は、第1～第30の実施形態のいずれか1つに記載の組成物を含む光起電装置を提供する。

【0129】

第32の実施形態において、本開示は、第1～第30の実施形態のいずれか1つに記載の組成物を含むグラフィックフィルムを提供する。

【0130】

第33の実施形態において、本開示は、第1～第30の実施形態のいずれか1つに記載の組成物を含む建築用フィルムを提供する。

10

【0131】

第34の実施形態において、本開示は、第1～第30の実施形態のいずれか1つに記載の組成物を含む窓用フィルムを提供する。

【0132】

第35の実施形態において、本開示は、第1～第30の実施形態のいずれか1つの組成物を含む車両用ラップを提供する。

【0133】

第36の実施形態において、本開示は、第1～第30の実施形態のいずれか1つに記載の組成物の製造方法を提供し、この方法は、

20

フルオロポリマー、紫外線光吸収性オリゴマー、任意に第2のオリゴマーを混ぜ合わせて、ブレンドを形成する工程と、

ブレンドをフィルムに押出成形する工程と、を含む。

【0134】

本明細書に開示される組成物及び方法の実施形態は、次の実施例により更に例証されるが、これらの実施例に引用される特定の材料及び量、並びに他の条件及び詳細が、本発明を不当に制限すると解釈されてはならない。

【実施例】

【0135】

分子量の決定

30

下記のオリゴマーの実施例では、ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）を用いて直鎖ポリスチレンポリマー標準と比較することにより、分子量を測定した。GPC測定は、Waters製Alliance 2695システム（Waters Corporation（Milford, MA）から入手）上で、10,000、1000、500、及び100オングストロームの孔径を有する5マイクロメートルのスチレンジビニルベンゼンコポリマー粒子（商品名「PLGEL」でPolymer Laboratories（Shropshire, UK）から入手）の4本の300ミリメートル（mm）×7.8ミリメートル・リニアカラムを使用して実施した。Waters Corporation製屈折率検出器（モデル410）を40℃で使用した。エチルアセテート中のオリゴマー試料50ミリグラム（mg）を、テトラヒドロフラン10ミリリットル（mL）（250ppmのBHTで抑制）で希釈して、0.45マイクロメートル注射器フィルターを通して濾過した。体積100マイクロリットルの試料をカラムに注入したが、カラム温度は40℃であった。流速1mL/分を使用し、移動相はテトラヒドロフランであった。分子量の較正は、 3.8×10^5 グラム/モル～580グラム/モルの範囲のピーク平均分子量を持つ狭分散性ポリスチレン標準を使用して実施した。較正及び分子量分布の計算は、分子量較正曲線に三次多項式フィットを使用した好適なGPCソフトウェアを使用して実施した。報告された各結果は、2回の注入の平均である。

40

【0136】

ガラス遷移温度

下記のオリゴマーの実施例では、ガラス遷移温度は、TA Instruments（

50

New Castle, DE) から入手した Q2000 示差走査熱量計を用いた示差走査熱量測定 (DSC) によって測定した。ガラス遷移温度は、変調 DSC を用いて、 ± 1 / 分の振幅変調、及び 3 / 分のランプ速度で測定した。

【0137】

促進紫外線曝露

ASTM G155 サイクル 1 の高照射量バージョンに従って (わずかに高い温度で実施した)、フィルムを耐候性試験装置内で曝露した。キセノンアーク光源からの放射線は、太陽スペクトルの紫外線部分と正確に一致するように適切にフィルターに通した。これら加速風化条件への任意の曝露前に試料を試験し、続いて、評価のために合計約 373 MJ / m^2 の紫外線線量間隔で取り出した。実施例を曝露した線量間隔の数値を以下に明記する。

10

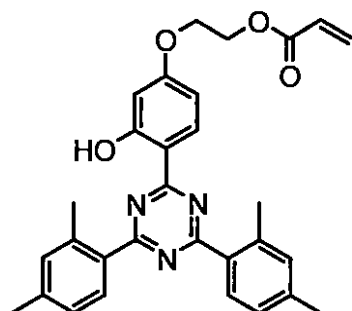
【0138】

調製例 1

2 - { 4 - [4 , 6 - ビス - (2 , 4 - ジメチル - フェニル) - [1 , 3 , 5] トリアジン - 2 - イル] - 3 - ヒドロキシ - フェノキシ } - エチルアクリレートエステル

【0139】

【化20】



20

【0140】

A 部

30

3 リットルの 3 口丸底フラスコに、温度プローブ、凝縮器、及び機械的攪拌機を取り付けた。フラスコに 500 g (1 . 26 モル) の 2 , 4 - ジ - (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 6 - (2 , 4 - ジヒドロキシフェニル) - トリアジン、124 g (1 . 4 モル) のエチレンカーボネート、18 g (0 . 085 モル) の臭化テトラエチルアンモニウム、及び 475 g のジメチルホルムアミドを投入した。バッチを 150 に加熱し、この温度を 5 時間維持した。バッチから CO_2 の発生が観察された。5 時間後、15 g の追加のエチレンカーボネート、及び 2 g の追加の臭化テトラエチルアンモニウムを添加した。バッチを 150 で 3 時間加熱し、続いて 15 g の追加のエチレンカーボネート、及び 2 g の追加の臭化テトラエチルアンモニウムを添加した。バッチを 150 で更に 3 時間加熱した後、薄層クロマトグラフィーではこれ以上の出発物質は観察されなかった。

40

【0141】

バッチを 80 に冷却させ、よく攪拌しながら 1360 g のイソプロパノール (IPA) を添加した。混合物を室温に冷却し、濾過により固形生成物をブフナー漏斗上に回収した。固形生成物をそれぞれ 1000 g の水及び IPA にとり、これをよく攪拌し、濾過によりブフナー漏斗上に回収した。生成物を風乾して、540 g (96 %) のオフホワイト色の固形生成物 (2 - [4 , 6 - ビス - (2 , 4 - ジメチルフェニル) - [1 , 3 , 5] トリアジン - 2 - イル] - 5 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェノール、融点 = 172 ~ 173) を得た。この生成物を更に精製せずに使用した。

【0142】

B 部

50

2 リットルの 3 口丸底フラスコに、温度プローブ、凝縮器を備えたディーンスタークトラップ、及び機械的攪拌機を取り付けた。フラスコに、A 部で調製した 170 g (0.385 モル) の 2 - [4 , 6 - ビス - (2 , 4 - ジメチルフェニル) - [1 , 3 , 5] トリアジン - 2 - イル] - 5 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェノールと、780 g のトルエンと、0.24 g の 4 - メトキシフェノール (MEHQ) 阻害剤と、0.38 g のフェノチアジン阻害剤と、8.5 g の p - トルエンスルホン酸と、30.5 g (0.42 モル) のアクリル酸と、を投入した。中程度の攪拌を加えながらバッチを還流 (約 115) で 6 時間加熱して、共沸した水をディーンスタークトラップ内に回収することができる。5 時間後、5 g の追加のアクリル酸を添加し、バッチを更に 3 時間加熱した。薄層クロマトグラフィーによる解析で、バッチに出発原料が全く残留していないことが示された。

10

【 0 1 4 3 】

バッチを 80 に冷却させ、水 300 g 中炭酸ナトリウム 25 g のプレミックスを添加した。反応混合物を氷浴で約 10 に冷却し、沈殿した生成物を、濾過によりブフナー漏斗上に回収した。固形分を水 800 g と IPA 200 g との混合物に戻し、この混合物をよく攪拌して濾過した。生成物を風乾して、182 g (96%) のオフホワイト色の固形生成物 (2 - { 4 - [4 , 6 - ビス - (2 , 4 - ジメチル - フェニル) - [1 , 3 , 5] トリアジン - 2 - イル] - 3 - ヒドロキシフェノキシ } エチルアクリレートエステル、融点 126 ~ 128) を得た。

【 0 1 4 4 】

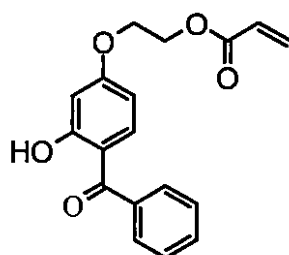
調製例 2

20

2 - (4 - ベンゾイル - 3 - ヒドロキシフェノキシ) エチルアクリレートエステル

【 0 1 4 5 】

【 化 2 1 】



30

【 0 1 4 6 】

A 部

5 リットルの 3 口丸底フラスコに、温度プローブ、凝縮器、及び機械的攪拌機を取り付けた。フラスコに、500 g (2.33 モル) の 2 , 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、216 g (2.45 モル) のエチレンカーボネート、及び 25 g (0.12 モル) の臭化テトラエチルアンモニウムを投入した。バッチを 140 に加熱し、この温度を 24 時間維持した。バッチから CO₂ の発生が観察された。薄層クロマトグラフィーによる解析で、バッチに出発原料が全く残留していないことが示された。

40

【 0 1 4 7 】

バッチを 80 度に冷却させ、よく攪拌しながら 1200 g のイソプロパノールを添加した。バッチ温度を約 60 で保持し、バッチ温度を約 60 で保持したまま 2500 g の水を添加した。バッチをゆっくりと攪拌しながら室温に冷却し、生成物を、濾過によりブフナー漏斗上に回収した。固形生成物を 1000 g の水及び 200 g の IPA に戻し、これをよく攪拌し、濾過によりブフナー漏斗上に回収した。生成物を風乾して、545 g (90%) のオフホワイト色の固形生成物 (2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシエチル) ベンゾフェノン、融点 = 88 ~ 89) を得た。この生成物を更に精製せずに使用した。

50

【0148】

B部

2リットルの3口丸底フラスコに、温度プローブ、凝縮器を備えたディーンスタークトラップ、及び機械的攪拌機を取り付けた。フラスコに、A部で調製した200g(0.77モル)の2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシエチル)ベンゾフェノンと、850gのトルエンと、0.48gのMEHQ阻害剤と、0.77gのフェノチアジン阻害剤と、17gのp-トルエンスルホン酸と、61.4g(0.85モル)のアクリル酸と、を投入した。中程度の攪拌を加えながらバッチを還流(約115℃)で6時間加熱して、共沸した水をディーンスタークトラップ内に回収した。5時間後、5gの追加のアクリル酸を添加し、バッチを更に3時間加熱した。薄層クロマトグラフィーによる解析で、バッチに出発原料が全く残留していないことが示された。

10

【0149】

バッチを80℃に冷却し、水300g中炭酸ナトリウム25gのブレミックスを添加した。バッチは分相されており、下部の水層を除去した。水300g中塩化ナトリウム25gの混合物で、有機層を洗浄した。ロータリーエバポレーターを使用して、溶媒を除去した。残留した茶色い油生成物を230gのIPAにとり、約60℃で加熱して溶液を作製した。混合物をゆっくりと攪拌し、-10℃に冷却して、オフホワイト色の固形生成物へと結晶化した。生成物を風乾して、217g(90%)のオフホワイト色の固形生成物(2-(4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェノキシ)エチルアクリレートエステル、融点=126~128℃)を得た。

20

【0150】

オリゴマーの調製例1

80重量%のメチルメタクリレートと20重量%の調製例1とのランダムコポリマーオリゴマーの調製例1を、米国特許第5,986,011号(Ellis)で説明される一般的な方法で調製した。重合の第1工程では、ステンレス鋼製反応器に、64gのメチルメタクリレート(Rohm and Haas(Philadelphia, PA)から入手)と、16gの調製例1と、4.0gのエチルアセレートと、0.08gの酸化防止剤(BASF(Florham Park, NJ)から商品名「IRGANOX 1010」で入手)と、2.4gの連鎖移動剤(イソオクチルチオグリコレート(IOTG))と、0.34gのMEHQと、0.024gの2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル)(E.I. du Pont de Nemours and Company(Wilmington, DE)から商品名「VAZO 52」で入手)と、の混合物を投入した。反応器を封止し、酸素及び窒素でパージし、続いて約100psig(0.69MPa)の窒素圧で保持した。第1工程で反応混合物を60℃に加熱し、続いて断熱状態でピーク温度113℃で重合させた。反応が完了したとき、混合物を50℃未満まで冷却した。

30

【0151】

次に、18.64gのエチルアセレート(0.80gの2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル)(E.I. du Pont de Nemours and Companyから商品名「VAZO 52」で入手))、0.20gの2,2'-アゾビス(2-メチルブタンニトリル)(E.I. du Pont de Nemours and Companyから商品名「VAZO 67」で入手)、0.20gの2,2'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)(E.I. du Pont de Nemours and Companyから商品名「VAZO 88」で入手)、0.20gの2,5-ジメチル-2,5ジ-(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン(Elf Atochem(Philadelphia, PA)から商品名「LUPERSOL 101」で入手)、及び0.16gの2,5-ジメチル-2,5ジ-(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3(Elf Atochemから商品名「LUPERSOL 130」で入手)、並びに1.13gのIOTGに溶解した様々な反応開始剤溶液を、第1工程の生成物に添加した。反応器を封止し、酸素及び窒素でパージし、続いて100psig(0.69

40

50

MPa)の窒素圧で保持した。反応混合物を60 に加熱し、続いて断熱状態で重合させた。反応が144 のピーク温度に達した後、混合物を145 で1時間保持し、これを熱いうちにアルミニウムトレイ上に流し込んだ。材料が冷却した後、得られた固形ポリマーをフレーク状になるまでハンマーで叩いた。GPC (THF、EMD Omnisolve、2c PL-Ge1-2 (300×7.5mm)、ポリスチレン標準)によって、オリゴマーの分子量は、 $M_w = 108,700$ 、 $M_n = 54,980$ 、多分散度は1.99であると測定された。

【0152】

オリゴマーの調製例2

80重量%のメチルメタクリレートと20重量%の2-[2-ヒドロキシ-5-[2-(メタクリロイルオキシ)-エチル]フェニル]-2H-ベンゾトリアゾールとのランダムコポリマー

2-[2-ヒドロキシ-5-[2-(メタクリロイルオキシ)-エチル]フェニル]-2H-ベンゾトリアゾールは、TCI America (Portland, OR)から入手した。オリゴマーの調製例2を、米国特許第5,986,011号(Ellis)で説明される一般的な方法で調製した。重合の第1工程では、ステンレス鋼製反応器に、64gのメチルメタクリレート(Rohm and Haas (Philadelphia, PA)から入手)と、16gの2-[2-ヒドロキシ-5-[2-(メタクリロイルオキシ)-エチル]フェニル]-2H-ベンゾトリアゾールと、0.08gの酸化防止剤(BASFから商品名「IRGANOX 1010」で入手)と、2.4gの連鎖移動剤(IOTG)と、0.34gのMEHQと、0.024gの2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル)(E.I. du Pont de Nemours and Companyから商品名「VAZO 52」で入手)と、の混合物を投入した。反応器を封止し、酸素及び窒素でパージし、続いて約100psig(0.69MPa)の窒素圧で保持した。第1工程で反応混合物を60 に加熱し、続いて断熱状態でピーク温度111 で重合させた。反応が完了した後、混合物を50 未満まで冷却した。反応が完了したとき、混合物を50 未満まで冷却した。

【0153】

次に、18.64gのエチルアセテート(0.80gのアゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル)(E.I. du Pont de Nemours and Companyから商品名「VAZO 52」で入手))、0.20gの2,2'-アゾビス(2-メチルブタンニトリル)(E.I. du Pont de Nemours and Companyから商品名「VAZO 67」で入手)、0.20gの2,2'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)(E.I. du Pont de Nemours and Companyから商品名「VAZO 88」で入手)、0.20gの2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン(Elf Atochemから商品名「LUPER SOL 101」で入手)、及び0.16gの2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン-3(Elf Atochemから商品名「LUPER SOL 130」で入手)、並びに1.13gのIOTGに溶解した様々な反応開始剤溶液を、第1工程の生成物に添加した。反応器を封止し、酸素及び窒素でパージし、続いて100psig(0.69MPa)の窒素圧で保持した。反応混合物を60 に加熱し、続いて断熱状態で重合させた。反応がピーク温度の150 に達した後、混合物を温めて170 で1時間保持し、これを熱いうちにアルミニウムトレイ上に流し込んだ。材料が冷却した後、得られた固形ポリマーをフレーク状になるまでハンマーで叩いた。GPC (THF、EMD Omnisolve、2c PL-Ge1-2 (300×7.5mm)、ポリスチレン標準)によって、オリゴマーの分子量は、 $M_w = 8,090$ 、 $M_n = 5,824$ 、多分散度は1.39であると測定された。

【0154】

オリゴマーの調製例3

70重量%のメチルメタクリレートと、20重量%の調製例1と、10重量%の2,2

、6,6-テトラメチル-4-ピペリジルメタクリレートと、のランダムコポリマー

熱電対、オーバーヘッドスターラー、及び還流凝縮器を取り付けた1リットルのフラスコ中、正の窒素流下で、10gの2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルメタクリレート(TCI Americaより入手)を、20gの調製例1、70gのメチルメタクリレート(Alfa Aesar (Ward Hill, MA)から入手)、2.8gの2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)(E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE)から商品名「VAZO 67」で入手)、及び400gのエチルアセテートと混合した。材料の添加が完了した後、フラスコを正の窒素圧下で保持した。材料を74℃で19時間加熱した。フラスコの内容物を外に流し出して、固形分を測定した。5.6gの溶液を乾燥させ、1.25gの固形分を得た(22%固形分)。樹脂溶液をアルミ製トレイに流し込み、これを室温で終夜、続いて110℃のオーブン内で4時間乾燥させて、107gを得た。クランチ状に樹脂を十分に粉砕して、100℃のオーブン内で2時間再び乾燥させ、100gの硬質な樹脂を得た。上記の方法に従い、DSCを用いて-100℃~150℃までスキャンして、2つのガラス遷移温度を89.62℃及び99.55℃で観察した。GPC(THF、EMD Omnisolve、2c PL-Gel-2(300×7.5mm)、ポリスチレン標準)によって、オリゴマーの分子量は、 $M_w = 3715$ 、 $M_n = 1834$ 、 $M_z = 4847$ 、多分散度は2.03であると測定された。

10

【0155】

オリゴマーの調製例4

20

80重量%のメチルメタクリレートと、20重量%の1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレートとのランダムコポリマー

熱電対、オーバーヘッドスターラー、及び還流凝縮器を取り付けた1リットルのフラスコ中、正の窒素流下で、20gの1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレート(TCI Americaより入手)を、80gのメチルメタクリレート(Alfa Aesarより入手)、2.8gの2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)(E. I. du Pont de Nemours and Companyから商品名「VAZO 67」で入手)、及び404gのエチルアセテートと混合した。材料の添加が完了した後、フラスコを正の窒素圧下で保持した。材料を74℃で19時間加熱した。フラスコの内容物を外に流し出して、固形分を測定した。5.6gの溶液を乾燥させ、1.25gの固形分を得た(22%固形分)。樹脂溶液をアルミ製トレイに流し込み、これを室温で2日間、続いて110℃のオーブン内で4時間乾燥させて、107gを得た。クランチ状に樹脂を十分に粉砕して、100℃のオーブン内で2時間再び乾燥させ、102gの硬質な樹脂を得た。上記の方法に従い、DSCを用いて-100℃~150℃までスキャンして、1つのガラス遷移温度を111.2℃で観察した。GPC(THF、EMD Omnisolve、2c PL-Gel-2(300×7.5mm)、ポリスチレン標準)によって、オリゴマーの分子量は、 $M_w = 4630$ 、 $M_n = 2626$ 、 $M_z = 5560$ 、多分散度は1.8であると測定された。

30

【0156】

オリゴマーの調製例5

40

80重量%のメチルメタクリレートと、20重量%の2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルメタクリレートとのランダムコポリマー

オリゴマーの調製例5を、米国特許第5,986,011号(Ellis)で説明される一般的な方法で調製した。重合の第1工程では、ステンレス鋼製反応器に、2328gのメチルメタクリレート(Rohm and Haas (Philadelphia, PA)から入手)と、600gの2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルメタクリレートと、3.0gの酸化防止剤(BASFから商品名「IRGANOX 1010」で入手)と、90.0gの連鎖移動剤(IOTG)と、0.60gのMEHQと、0.90gの2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル)(E. I. du Pont de Nemours and Companyから商品名「VAZO 52」で入

50

手)と、の混合物を投入した。反応器を封止し、酸素及び窒素でバージし、続いて約 5 psig (0.03 MPa) の窒素圧で保持した。第 1 工程で反応混合物を 60 に加熱し、続いて断熱状態でピーク温度 113 で重合させた。反応が完了したとき、混合物を 50 未満まで冷却した。

【0157】

次に、23.3 g のエチルアセテート (1.0 g のアゾビス (2, 4 - ジメチルペンタ
ンニトリル) (E. I. du Pont de Nemours and Company から商品名「VAZO 52」で入手)、0.25 g の 2, 2' - アゾビス (2 -
メチルブタンニトリル) (E. I. du Pont de Nemours and Company から商品名「VAZO 67」で入手)、0.25 g の 2, 2' - アゾビス (シクロヘキサンカルボニトリル) (E. I. du Pont de Nemours and Company から商品名「VAZO 88」で入手)、0.25 g の 2, 5 - ジ
メチル - 2, 5 ジ - (t - ブチルペルオキシ) ヘキサン (Elf Atochem から商品名「LUPER SOL 101」で入手)、及び 0.20 g の 2, 5 - ジメチル - 2,
5 - ジ - (t - ブチルペルオキシ) ヘキサン - 3 (Elf Atochem から商品名「LUPER SOL 130」で入手)、並びに 33.83 g の IOTG に溶解した様々な
反応開始剤溶液を、第 1 工程の生成物に添加した。反応器を封止し、酸素及び窒素でバ
ージし、続いて 5 psig (0.03 MPa) の窒素圧で保持した。反応混合物を 60 に
加熱し、続いて断熱状態で重合させた。反応がピーク温度の 144 に達した後、混合物
を 170 で 1 時間保持し、これを熱いうちにアルミニウムトレイ上に流し込んだ。材料
が冷却した後、得られた固形ポリマーをフレーク状になるまでハンマーで叩いた。GPC
(THF、EMD Omnisolve、2c PL - Gel - 2 (300 x 7.5 mm)、ポリスチレン標準) によって、オリゴマーの分子量は、 $M_w = 2,083$ 、 $M_n = 1,204$ 、多分散度は 1.73 であると測定された。

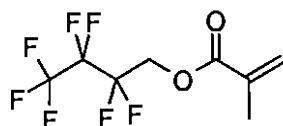
【0158】

調製例 3

ヘプタフルオロブチルメタクリレート

【0159】

【化 22】



【0160】

ヘプタフルオロブタノール (1890 g、9.45 モル)、30 g の 95% 硫酸、1.8 g のフェノチアジン、及び 1.5 g の MEHQ を、オーバーヘッドスターラー、熱電対、及び追加の漏斗を取り付けた 3 リットルフラスコ内に設置した。反応を 55 に加熱し、その時点で無水メタクリル酸の添加 (1527 g、9.91 モル) を開始した。バッチを 65 まで発熱させ、反応温度が 65 で維持されるように添加を調節した。この時点でコントローラの設定点を 65 に上げた。無水メタクリル酸の添加は、2.5 時間で完了した。続いて反応混合物を 65 で 3 時間加熱し、続いて室温に冷却させた。ガスクロマトグラフィー (GC) の解析結果は、材料が 0.4% の未反応ヘプタフルオロブタノール、0.9% のヘプタフルオロブチルアセテート、63.6% の所望のヘプタフルオロブチルメタクリレート、30.6% のメタクリル酸、及び 0.4% の未反応無水メタクリル酸であることを示した。

【0161】

水 1800 g を添加し、バッチを 30 分間攪拌した。pH は、2 未満と測定された。G

Cの解析結果は、材料が1.0%のヘプタフルオロブチルアセテート、70.9%の所望のヘプタフルオロブチルメタクリレート、22.9%のメタクリル酸、及び1.4%の未反応無水メタクリル酸であることを示した。黒色の水相が半透明のオリーブ色/茶色のフッ素化物相から分離して、3006gのフッ素化物相を得た。

【0162】

このフッ素化物相に水1800gを更に添加し、バッチを30分間攪拌した。pHは、2未満と測定された。GCの解析結果は、材料が1.1%のヘプタフルオロブチルアセテート、74.7%の所望のヘプタフルオロブチルメタクリレート、19%のメタクリル酸、及び1.4%の未反応無水メタクリル酸であることを示した。薄緑色の水相が半透明緑色のフッ素化物相から分離して、2840gのフッ素化物相を得た。

10

【0163】

バッチを分離させると、半透明アメジスト色のフッ素化物下相が分離され、これを保存した。続いてフッ素化物相を、水酸化カリウム285gと水1800gとの混合物と合わせて30分間攪拌した。ラズベリー色のフッ素化物下相が分離して、2537gの粗生成物を得た。GCの解析結果は、材料が1.3%のヘプタフルオロブチルアセテート、88.3%の所望のヘプタフルオロブチルメタクリレート、6.7%のメタクリル酸、及び1.4%の未反応無水メタクリル酸であることを示した。

【0164】

次の洗浄で、水1800gに溶解させた炭酸カリウム85gにバッチを添加して、事前に洗浄したFC生成物と合わせて30分間攪拌した。GCの結果は、材料が1.3%のヘプタフルオロブチルアセテート、及び94.4%の所望のヘプタフルオロブチルメタクリレートであることを示した。メタクリル酸及び未反応の無水メタクリル酸は検出されなかった。水層のpHは、10~11と測定された。生成物の重量は、2275gであった。この材料を、水1800gで30分間再び洗浄した。水層のpHは、7~8と測定された。水層を分離した後に、合計で2235gの生成物を単離した。

20

【0165】

蒸留ヘッド及び熱電対を取り付けた3リットルフラスコに、粗ヘプタフルオロブチルメタクリレートを添加した。更なる阻害剤(フェノチアジン3g及びMEHQ0.7g)を蒸留ポットに添加した。アクリレートを蒸留して、142mmHg(19kPa)及びヘッド温度80~86で蒸留する156のプリカットを得た(88%の所望のメタクリレート)。86、131mmHg(17kPa)で蒸留された所望の材料、合計で1934gのヘプタフルオロブチルメタクリレートを得た。

30

【0166】

実施例1、例示実施例1、比較実施例1

オリゴマーの調製例2及び5を、Werner Pfleiderer(現在のCoparion(Stuttgart, Germany))から入手した25mmの2軸押出機を用いて、PVDFホモポリマー(3M Company, St. Paul, Minnから商品名「DYNEON 6008」で入手)と合わせて押出コンバウンド化した。各押出では、温度は480°F(249)であり、合計押出速度を12ポンド/時間(5.4kg/時間)として幅10インチ(25cm)、厚さ0.002インチ(0.005cm)のフィルムを製造した。実施例1及び例示実施例1で用いたオリゴマーを下記の表1に示す。表1で言及されるフィルム中のUVAの最終重量%及びHALSの最終重量%は、オリゴマー中の活性UV吸収単位又はHALS単位の重量%を意味する。10重量%のオリゴマーを添加すると、フィルム中に2重量%の活性UV吸収性モノマー単位が得られ、5重量%のオリゴマーを添加すると、フィルム中に1重量%の活性HALSモノマー単位が得られた。

40

【0167】

比較実施例1では、BASFから商品名「TINUVIN 928」で入手した2重量%のベンゾトリアゾールUV吸収剤も、PVDF(3M Companyから商品名「DYNEON 6008」で入手)中に押出コンバウンド化した。Brabender G

50

m b H (D u i s b u r g , G e r m a n y) から入手した、ダイ及びキャストホイールを装備する 20 / 40 mm 同時回転型 2 軸押出機を用いてフィルムを押出成形して、幅が 6 インチ (15 c m) でかつ 2 つのポリエステル製ライナ間の厚さが 0 . 001 インチ (0 . 003 c m) のフィルムを製造した。ダイ及び押出機の温度は、480 ° F (249) であった。押出機に、P V D F 及び U V 吸収剤を分配するための 2 つの供給ホッパを取り付けて組み立てた。P V D F 及び U V 吸収剤の押出速度はそれぞれ、980 g / 時間及び 20 g / 時間であった。U V 吸収剤の濃度を下記の表 1 に示す。

【 0168 】

【表 1】

10

表 1.

フィルム 実施例	UVA	活性UVAの 重量%	活性HALSの 重量%	オリゴマーからの MMAの重量%	PVDFの 重量%
実施例 1	調製オリゴマー2 調製オリゴマー5	2	1	12	85
例示実施例 1	調製オリゴマー2	2	0	8	90
比較実施例 1	「TINUVIN 928」	2	0	適用不可	98

20

【 0169 】

L a m b d a S c i e n t i f i c から入手した「L A M B D A 950」分光光度計を用いて、実施例 1、例示実施例 1、及び比較実施例 1 の 3 つの異なる範囲における平均透過率を、上記の方法に従った促進紫外線曝露の前後に測定した。実施例 1 及び例示実施例 1 では 2 つの間隔を用い、比較実施例 1 では 1 つの間隔を用いた。結果を下記表 2 に示す。

【 0170 】

【表 2】

30

表 2

フィルム 実施例	平均 300 nm ~ 380 nm 透過率 (%)		平均 380 nm ~ 450 nm 透過率 (%)		平均 400 nm ~ 750 nm 透過率 (%)	
	初期	風化後	初期	風化後	初期	風化後
実施例 1	1. 4	1. 7	80. 4	81. 1	87. 5	87. 9
例示実施例 1	1. 3	2. 2	84. 9	79. 3	91. 5	90. 6
比較実施例 1	18. 4	91. 4	87. 0	92. 8	92. 9	93. 4

40

【 0171 】

実施例 2、例示実施例 2、比較実施例 2

B r a b e n d e r (D u i s b u r g , G e r m a n y) から入手したミキサーで、オリゴマーの調製例 1 及び 3 をそれぞれ P V D F (3 M C o m p a n y から商品名「D Y N E O N 6008」で入手) と合わせてコンパウンド化した。比較のため、トリアジン U V 吸収剤 (B A S F から商品名「TINUVIN 1600」で入手) を用いて比較実施例 2 を作製した。試料を 8 分間ブレンドし、続いて 450 ° F (232) のヒートプレスでプレスして、厚さ 0 . 004 ~ 0 . 005 インチ (0 . 010 ~ 0 . 013 c m) のディスクを作製した。実施例 2 及び例示実施例 2 で用いたオリゴマーを下記の表 3 に

50

示す。表 3 で言及されるフィルム中の U V A の最終重量 % 及び H A L S の最終重量 % は、オリゴマー中の活性 U V 吸収単位又は H A L S 単位の重量 % を意味する。例えば 1 0 重量 % のオリゴマーを添加すると、フィルム中に 2 重量 % の活性 U V 吸収性モノマー単位が得られた。

【 0 1 7 2 】

【 表 3 】

表 3

フィルム 実施例	UVA	活性UVAの 重量%	活性HALSの 重量%	オリゴマーからの MMAの重量%	PVDFの 重量%
実施例 2	調製オリゴマー 3	1	0. 5	6	92. 5
例示実施例 2	調製オリゴマー 1	2	0	8	90
実施例 3	調製オリゴマー 1 及び「UVINUL 4050」	2	1	8	89
比較実施例 2	「TINUVA 1600」	2	0	適用不可	98

10

20

【 0 1 7 3 】

L a m b d a S c i e n t i f i c から入手した「L A M B D A 950」分光光度計を用いて、上記に方法に従う促進紫外線曝露の前後の 2 つの区間で、実施例 2、例示実施例 2、及び比較実施例 2 の平均透過率を測定した。結果を下記表 4 に示す。

【 0 1 7 4 】

【 表 4 】

表 4

フィルム 実施例	平均 300nm～ 380nm 透過率 (%)		平均 380nm～ 450nm 透過率 (%)		平均 400nm～ 750nm 透過率 (%)	
	初期	2つの間隔	初期	2つの間隔	初期	2つの間隔
実施例 2	0. 6	1. 0	56. 7	57. 3	81. 7	83. 8
実施例 3	0. 3	0. 3	48. 5	48. 5	78. 8	80. 1
例示実施例 2	0. 2	6. 4	48. 2	59. 1	78. 7	83. 6
比較実施例 2	0. 1	24. 5	29. 4	48. 1	61. 5	57. 1

30

40

【 0 1 7 5 】

実施例 3

実施例 2 を、B A S F から商品名「UVINUL 4050FF」で入手した 1 % の N , N ' - ビスホルミル - N , N ' - ビス - (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジニル) ヘキサメチレンジアミンをヒンダードアミン光安定剤として用いた改変を加えて、例示実施例 2 の方法に従って調製した。実施例 3 の組成を表 3 に示し、風化前後の透過率を表 4 に示す。

【 0 1 7 6 】

当業者は、本開示の様々な修正及び変更を、本開示の範囲及び趣旨から逸脱することなく行うことができ、また、本発明は、本明細書で説明した例示的な実施形態に不当に限定されないことを理解すべきである。

50

【手続補正書】

【提出日】平成29年1月6日(2017.1.6)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 7 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 7 6】

当業者は、本開示の様々な修正及び変更を、本開示の範囲及び趣旨から逸脱することなく行うことができ、また、本発明は、本明細書で説明した例示的な実施形態に不当に限定されないことを理解すべきである。以下、本発明の実施形態の例を列記する。

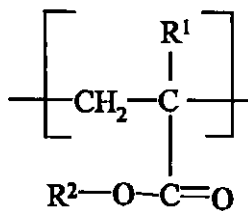
[1]

フルオロポリマーと紫外線光吸収性オリゴマーとのブレンドを含む組成物であって、前記紫外線光吸収性オリゴマーが、

紫外線吸収性ペンダント基を含む第 1 の二価単位と、

次式：

【化 2 3】



で表される第 2 の二価単位と、を含み、

式中、

R¹ は、水素又はメチルであり、

R² は、1～4 個の炭素原子を有するアルキルであり、

以下の制約：

前記紫外線光吸収性オリゴマーが、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルペンダント基を含む第 3 の二価単位を更に含むか；又は

前記組成物が、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルペンダント基を含む第 3 の二価単位及び少なくとも 1 つの前記第 2 の二価単位を含む第 2 のオリゴマーを更に含む、うちの少なくとも一方に合致し、

前記 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルペンダント基の窒素が、水素、アルキル、アルコキシ、又はアルカノンによって置換されている、組成物。

[2]

前記組成物が押出フィルムである、項目 1 に記載の組成物。

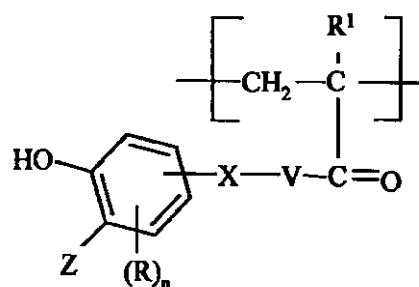
[3]

前記紫外線吸収性ペンダント基が、トリアジン、ベンゾフェノン、又はベンゾトリアゾールを含む、項目 1 又は 2 に記載の組成物。

[4]

前記第 1 の二価単位が、次式：

【化 2 4】



で表され、

式中、

R^1 は、独立して、水素又はメチルであり、

V は、O 又は NH であり、

X は、結合、アルキレン、又はアルキレンオキシであり、前記アルキレン又はアルキレンオキシは、1 ~ 10 個の炭素原子を有し、任意に 1 つ又は複数の - O - 基が介在し、かつ任意にヒドロキシル基によって置換され、

R は、1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキルであり、

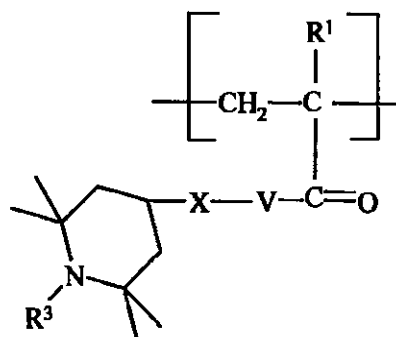
n は、0 又は 1 であり、

Z は、ヒドロキシル、アルキル、ハロゲン、若しくはヒドロキシルによって任意に置換されたベンゾイル基、各フェニルが 1 つ若しくは複数のアルキル若しくはアルコキシ基によって任意に独立して置換された 4, 6 - ビスフェニル [1, 3, 5] トリアジン - 2 - イル基、又は 1 つ若しくは複数のハロゲンによって任意に置換された 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル基である、項目 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の組成物。

[5]

前記第 3 の二価単位が、次式：

【化 2 5】



で表され、

式中、

R^1 は、独立して、水素又はメチルであり、

X は、結合、アルキレン、又はアルキレンオキシであり、前記アルキレン又はアルキレンオキシは、1 ~ 10 個の炭素原子を有し、任意に 1 つ又は複数の - O - 基が介在し、かつ任意にヒドロキシル基によって置換され、

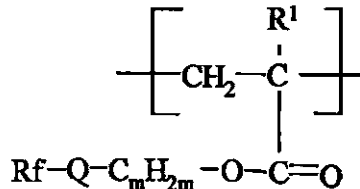
V は、O 又は NH であり、

R³ は、水素、アルキル、オキシ、アルコキシ、又はアルカノンである、項目 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の組成物。

[6]

前記紫外線光吸収性オリゴマー又は前記第 2 のオリゴマーのうち少なくとも一方が、次式：

【化 2 6】



で表される第 4 の二価単位を更に含み、
式中、

R f は、1 ~ 8 個の炭素原子を有し、任意に 1 つの - O - 基が介在する、フルオロアルキル基を表すか、又は R f は、ポリフルオロポリエーテル基を表し、

R¹ は、独立して、水素又はメチルであり、

Q は、結合、- S O₂ - N (R⁵) -、又は - C (O) - N (R⁵) - であり、式中、R は、1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル又は水素であり、

m は、0 ~ 10 の整数である、項目 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の組成物。

[7]

前記紫外線光吸収性オリゴマーが前記第 3 の二価単位を含む、項目 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物。

[8]

前記組成物が前記第 2 のオリゴマーを含む、項目 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物。

°

[9]

前記紫外線光吸収性オリゴマーが、前記組成物中に、前記組成物の総重量に基づいて 1 重量 % ~ 25 重量 % の範囲の量で存在する、項目 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の組成物。

[10]

前記第 2 の二価単位中において、R¹ 及び R² の両方がメチルである、項目 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の組成物。

[11]

前記フルオロポリマーが、前記ブレンド中に、前記ブレンドの総重量に基づいて少なくとも 70 重量 % の量で存在する、項目 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の組成物。

[12]

前記ブレンドが、ポリ (メチルメタクリレート) を更に含む、項目 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の組成物。

[13]

前記フルオロポリマーが、エチレン - テトラフルオロエチレンコポリマー、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン - ビニリデンフルオリドコポリマー、又はポリフッ化ビニリデンからなる群から選択される、項目 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の組成物。

[14]

項目 1 ～ 1 3 のいずれか一項に記載の組成物を含む物品であって、光起電装置、車両用ラップ、グラフィックフィルム、落書き防止フィルム、建築用フィルム、又は窓用フィルムである、物品。

【 1 5 】

項目 1 ～ 1 4 のいずれか一項に記載の組成物の製造方法であって、
前記フルオロポリマー、前記紫外線光吸収性オリゴマー、及び任意に前記第 2 のオリゴマーを混ぜ合わせて、前記ブレンドを形成する工程と、
前記ブレンドをフィルムに押出成形する工程と、を含む、製造方法。

【 手 続 補 正 2 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 特 許 請 求 の 範 囲

【 補 正 対 象 項 目 名 】 全 文

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 特 許 請 求 の 範 囲 】

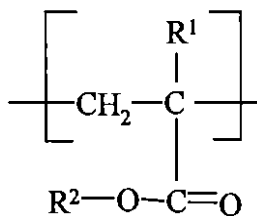
【 請 求 項 1 】

フルオロポリマーと紫外線光吸収性オリゴマーとのブレンドを含む組成物であって、前記紫外線光吸収性オリゴマーが、

紫外線吸収性ペンダント基を含む第 1 の二価単位と、

次式：

【 化 1 】



で表される第 2 の二価単位と、を含み、

式中、

R¹ は、水素又はメチルであり、

R² は、1 ～ 4 個の炭素原子を有するアルキルであり、

以下の制約：

前記紫外線光吸収性オリゴマーが、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルペンダント基を含む第 3 の二価単位を更に含むか；又は

前記組成物が、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルペンダント基を含む第 3 の二価単位及び少なくとも 1 つの前記第 2 の二価単位を含む第 2 のオリゴマーを更に含む、
のうちの少なくとも一方に合致し、

前記 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルペンダント基の窒素が、水素、アルキル、アルコキシ、又はアルカノンによって置換されている、組成物。

【 請 求 項 2 】

前記組成物が押出フィルムである、請求項 1 に記載の組成物。

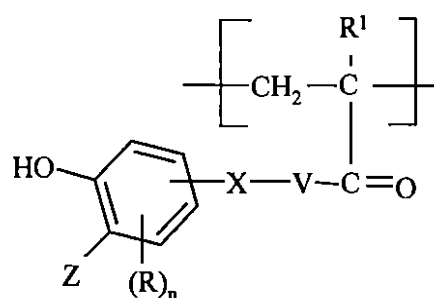
【 請 求 項 3 】

前記紫外線吸収性ペンダント基が、トリアジン、ベンゾフェノン、又はベンゾトリアゾールを含む、請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【 請 求 項 4 】

前記第 1 の二価単位が、次式：

【化 2】



で表され、

式中、

R^1 は、独立して、水素又はメチルであり、

V は、O 又は NH であり、

X は、結合、アルキレン、又はアルキレンオキシであり、前記アルキレン又はアルキレンオキシは、1～10個の炭素原子を有し、任意に1つ又は複数の-O-基が介在し、かつ任意にヒドロキシル基によって置換され、

R は、1～4個の炭素原子を有するアルキルであり、

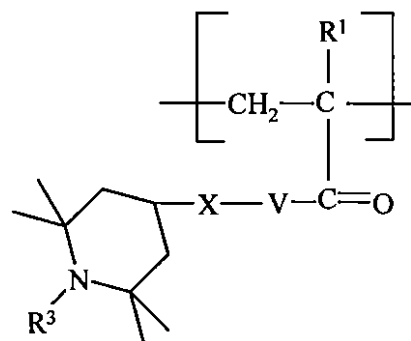
n は、0 又は 1 であり、

Z は、ヒドロキシル、アルキル、ハロゲン、若しくはヒドロキシルによって任意に置換されたベンゾイル基、各フェニルが1つ若しくは複数のアルキル若しくはアルコキシ基によって任意に独立して置換された4,6-ビスフェニル[1,3,5]トリアジン-2-イル基、又は1つ若しくは複数のハロゲンによって任意に置換された2H-ベンゾトリアゾール-2-イル基である、請求項1～3のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

前記第3の二価単位が、次式：

【化 3】



で表され、

式中、

R^1 は、独立して、水素又はメチルであり、

X は、結合、アルキレン、又はアルキレンオキシであり、前記アルキレン又はアルキレンオキシは、1～10個の炭素原子を有し、任意に1つ又は複数の-O-基が介在し、かつ任意にヒドロキシル基によって置換され、

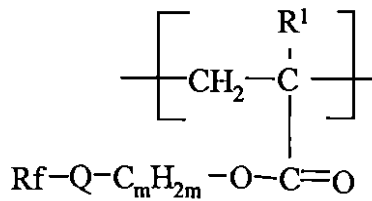
V は、O 又は NH であり、

R^3 は、水素、アルキル、オキシ、アルコキシ、又はアルカノンである、請求項1～4のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

前記紫外線光吸収性オリゴマー又は前記第 2 のオリゴマーのうち少なくとも一方が、次式：

【化 4】



で表される第 4 の二価単位を更に含み、
式中、

R f は、1 ～ 8 個の炭素原子を有し、任意に 1 つの - O - 基が介在する、フルオロアルキル基を表すか、又は R f は、ポリフルオロポリエーテル基を表し、

R¹ は、独立して、水素又はメチルであり、

Q は、結合、- S O₂ - N (R⁵) -、又は - C (O) - N (R⁵) - であり、式中、R は、1 ～ 4 個の炭素原子を有するアルキル又は水素であり、

m は、0 ～ 10 の整数である、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

前記ブレンドが、ポリ（メチルメタクリレート）を更に含む、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 8】

前記フルオロポリマーが、エチレン - テトラフルオロエチレンコポリマー、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン - ビニリデンフルオリドコポリマー、又はポリフッ化ビニリデンからなる群から選択される、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の組成物を含む物品であって、光起電装置、車両用ラップ、グラフィックフィルム、落書き防止フィルム、建築用フィルム、又は窓用フィルムである、物品。

【請求項 10】

請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の組成物の製造方法であって、

前記フルオロポリマー、前記紫外線光吸収性オリゴマー、及び任意に前記第 2 のオリゴマーを混ぜ合わせて、前記ブレンドを形成する工程と、

前記ブレンドをフィルムに押出成形する工程と、を含む、製造方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2015/037725
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09D 127/12 (2006.01) C09D 139/04 (2006.01) C08L 39/04 (2006.01) C08F 14/18 (2006.01) C08L 27/12 (2006.01) C08F 246/00 (2006.01) C08F 226/06 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)		
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)		
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)		
EPODOC, WPIAP, CAPLUS, ESPACENET, GOOGLE SCHOLAR, LENS; IPC and CPC marks (in applicable databases) C08L 39/04, C09D 139/04; Keywords (fluoropolymer, acrylic, heptafluorobutyl methacrylate, PTFE, UV, absorber, stabiliser, HALS, tetramethylpiperidiny, pentamethylpiperidiny, diphenyl triazine, dibenzyltriazine) and like terms		
Espacenet, Google Scholar: Applicant/Inventor name search		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Documents are listed in the continuation of Box C	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex		
* "A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 29 September 2015		Date of mailing of the international search report 29 September 2015
Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA Email address: pct@ipaustalia.gov.au		Authorised officer Alan Criddle AUSTRALIAN PATENT OFFICE (ISO 9001 Quality Certified Service) Telephone No. 0262832846

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No.
C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		PCT/US2015/037725
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/071847 A2 (SAINT-GOBAIN PERFORMANCE PLASTICS CORPORATION) 16 June 2011 Abstract; pp 23–25; Claims	1–15
A	US 5420204 A (VALET et al) 30 May 1995 Whole document	1–15
A	US 2012/0097220 A1 (MIYASHITA et al) 26 April 2012 Whole document	1–15
A	US 2004/0191550 A1 (MAEKAWA et al) 30 September 2004 Whole document	1–15
A	WO 2005/058377 A2 (BECTON, DICKINSON AND COMPANY) 30 June 2005 Whole document	1–15
A	US 5198498 A (VALET et al) 30 March 1993 Whole document	1–15
P,A	WO 2014/100551 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 26 June 2014 Abstract; p 14; Claims	1–15
P,A	WO 2014/100580 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 26 June 2014 Abstract; pp 17 & 18; Claims	1–15

Form PCT/ISA/210 (fifth sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No.			
Information on patent family members		PCT/US2015/037725			
This Annex lists known patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.					
Patent Document/s Cited in Search Report		Patent Family Member/s			
Publication Number	Publication Date	Publication Number	Publication Date		
WO 2011/071847 A2	16 June 2011	WO 2011071847 A2	16 Jun 2011		
		US 2011297228 A1	08 Dec 2011		
US 5420204 A	30 May 1995	US 5420204 A	30 May 1995		
		CA 2074668 A1	30 Jan 1993		
		EP 0526399 A2	03 Feb 1993		
		EP 0526399 B1	27 Sep 1995		
		JP H05247401 A	24 Sep 1993		
		JP 3551261 B2	04 Aug 2004		
		US 2012/0097220 A1	26 April 2012	US 2012097220 A1	26 Apr 2012
CN 102414838 A	11 Apr 2012				
CN 102414838 B	06 May 2015				
EP 2426730 A1	07 Mar 2012				
JP 2011044689 A	03 Mar 2011				
JP 5639798 B2	10 Dec 2014				
JP 2011146671 A	28 Jul 2011				
JP 5735225 B2	17 Jun 2015				
JP 2010278428 A	09 Dec 2010				
JP 2011044690 A	03 Mar 2011				
KR 20120003004 A	09 Jan 2012				
TW 201043460 A	16 Dec 2010				
WO 2010126088 A1	04 Nov 2010				
US 2004/0191550 A1	30 September 2004			US 2004191550 A1	30 Sep 2004
				CN 1535815 A	13 Oct 2004
		DE 102004014741 A1	21 Oct 2004		
		JP 2004306601 A	04 Nov 2004		
		KR 20040084786 A	06 Oct 2004		
WO 2005/058377 A2	30 June 2005	WO 2005058377 A2	30 Jun 2005		
		AU 2004299087 A1	30 Jun 2005		
		AU 2004299087 B2	21 Apr 2011		
		BR PI0417565 A	27 Mar 2007		
		CA 2548715 A1	30 Jun 2005		
		CN 101123998 A	13 Feb 2008		
		EG 25098 A	17 Aug 2011		
		EP 1694368 A2	30 Aug 2006		

Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001.

Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001.

Form PCT/ISA/210 (Family Annex)(July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2015/037725	
Information on patent family members			
This Annex lists known patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.			
Patent Document/s Cited in Search Report		Patent Family Member/s	
Publication Number	Publication Date	Publication Number	Publication Date
US 5198498 A	30 March 1993	EP 1694368 B1	08 Feb 2012
		EP 2305317 A1	06 Apr 2011
		EP 2308516 A1	13 Apr 2011
		JP 2007528825 A	18 Oct 2007
		KR 20060126998 A	11 Dec 2006
		MX PA06006722 A	04 Sep 2006
		NO 20063174 A	07 Jul 2006
		SG 155225 A1	30 Sep 2009
		US 2005129569 A1	16 Jun 2005
		US 2009012466 A1	08 Jan 2009
		ZA 200605782 A	28 Nov 2007
WO 2014/100551 A1	26 June 2014	US 5198498 A	30 Mar 1993
		CA 2035600 A1	07 Aug 1991
		EP 0441746 A2	14 Aug 1991
		EP 0441746 B1	21 Jun 1995
		JP H05170995 A	09 Jul 1993
		JP 3443671 B2	08 Sep 2003
		US 5356995 A	18 Oct 1994
WO 2014/100580 A1	26 June 2014	WO 2014100551 A1	26 Jun 2014
		CN 104884486 A	02 Sep 2015
		KR 20150096730 A	25 Aug 2015
		SG 11201504914S A	30 Jul 2015
		TW 201433580 A	01 Sep 2014
		WO 2014100580 A1	26 Jun 2014
		KR 20150096731 A	25 Aug 2015
		SG 11201504889V A	30 Jul 2015
		TW 201439239 A	16 Oct 2014
End of Annex			
Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001.			

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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, 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

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(74)代理人 100173107

弁理士 胡田 尚則

(74)代理人 100191444

弁理士 明石 尚久

(72)発明者 デイビッド ビー・オルソン

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

(72)発明者 パトリシア エム・セイブ

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

(72)発明者 ダイアン ノース

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

F ターム(参考) 4J002 BB101 BD141 BD151 BD161 BG062 BG063 BG072

4J100 AL03P AL08Q BA02Q BA03Q BA12Q BC43Q BC73Q BC75Q CA03 DA01

DA04 FA02 FA03 FA04 FA18 FA34 GC32 JA28 JA32 JA43

JA67

【要約の続き】

押出フィルムであり得る。こうした押出フィルムの製造方法もまた開示される。

【選択図】なし