

(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2008-524403

(P2008-524403A)

(43) 公表日 平成20年7月10日(2008.7.10)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
C08J 7/04 (2006.01) C08J 7/04 CEWH 4 F006

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

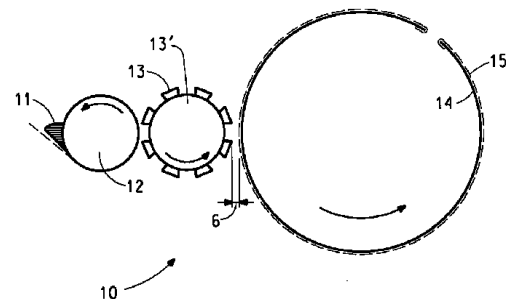
(21) 出願番号 特願2007-547035 (P2007-547035) (86) (22) 出願日 平成17年12月19日 (2005.12.19) (85) 翻訳文提出日 平成19年6月19日 (2007.6.19) (86) 国際出願番号 PCT/US2005/046261 (87) 国際公開番号 W02006/069102 (87) 国際公開日 平成18年6月29日 (2006.6.29) (31) 優先権主張番号 60/637, 820 (32) 優先日 平成16年12月21日 (2004.12.21) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم ントン、マーケット・ストリート 100 7 (74) 代理人 100077481 弁理士 谷 義一 (74) 代理人 100088915 弁理士 阿部 和夫
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターン化フルオロポリマーフィルムを基材上に形成するための方法

(57) 【要約】

フルオロポリマー溶液をパターン化隆起凸版印刷プレートで隆起凸版印刷する工程と、溶剤を前記溶液から乾燥させてパターン化フルオロポリマーフィルムを形成する工程とによってパターン化フルオロポリマーフィルムを基材上に形成するための方法が開示される。このようなフルオロポリマーフィルムは、光ディスプレイにおいて使用された基材上の反射防止または疎水性層として有用である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) フルオロポリマー溶液を基材上にパターン化隆起凸版印刷プレートで隆起凸版印刷し、それによってパターン化フルオロポリマー溶液層を前記基材上に形成する工程であって、前記フルオロポリマー溶液がフルオロポリマーと溶剤とを含む、工程と、

(b) 前記溶剤を前記パターン化フルオロポリマー溶液層から乾燥させ、それによってパターン化フルオロポリマーフィルムを前記基材上に形成する工程とを含むことを特徴とする、パターン化フルオロポリマーフィルムを基材上に形成するための方法。

【請求項 2】

工程 (a) および (b) の前に接着促進剤を前記基材上にパターン化隆起凸版印刷プレートで隆起凸版印刷し、それによってパターン化定接着促進剤層を前記基材上に形成する工程をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

ハードコート層を前記パターン化フルオロポリマーフィルム上に隆起凸版印刷する工程をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記隆起凸版印刷がフレキソ印刷であることを特徴とする請求項 1、2 または 3 に記載の方法。

【請求項 5】

工程 (a) および (b) が繰り返され、それによって前記フィルムの厚さを増加させることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 6】

前記フルオロポリマーが非晶質であり、前記フィルムが透明であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記基材がアセチル化セルロース、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリスチレン、ポリアミド、ポリ塩化ビニルおよびガラスからなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記基材がトリアセチルセルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレートおよびガラスからなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 9】

前記基材が電気湿潤ディスプレイ部材であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記フルオロポリマーが、a) クロロトリフルオロエチレン、b) フッ化ビニリデン、c) ヘキサフルオロプロピレン、d) トリフルオロエチレン、e) 式 $\text{CF}_2 = \text{CFOR}_f$ のペルフルオロ(アルキルビニルエーテル) [式中、 R_f は 1 ~ 5 個の炭素原子を有するノルマルペルフルオロアルキル基である]、f) 式 $\text{CF}_2 = \text{CFOQZ}$ のフルオロビニルエーテル [式中、Q は 0 ~ 5 個のエーテル酸素原子を含有する過フッ素化アルキレン基であり、Q 中の C および O 原子の合計は 2 ~ 10 であり、Z は $-\text{COOR}$ 、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COF}$ または $-\text{OCH}_3$ であり、R は $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル基である]、g) フッ化ビニル、h) 式 $\text{R}_f\text{CH} = \text{CH}_2$ の(ペルフルオロアルキル)エチレン [式中、 R_f は $\text{C}_1 - \text{C}_8$ ノルマルペルフルオロアルキル基である]、i) ペルフルオロ - 2 - メチレン - 4 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン、j) ペルフルオロ - 2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジオキソールおよび k) テトラフルオロエチレンからなる群から選択される少なくとも 1 つのモノマーを含む非晶質コポリマーであることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 11】

前記フルオロポリマーがテトラフルオロエチレンとペルフルオロ - 2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジオキソールとの非晶質コポリマーであることを特徴とする請求項 1 に記載の方

50

法。

【請求項 1 2】

前記フィルムの厚さが約 1 , 0 0 0 n m 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記フィルムの厚さが約 2 0 n m ~ 約 2 0 0 n m であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記フィルムが、約 8 0 n m ~ 約 1 2 0 n m の厚さを有する反射防止フィルムであることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 1 5】

前記パターン化フルオロポリマーフィルムの厚さの変動が約 ± 5 n m であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 6】

(a) 非晶質フルオロポリマーの溶液を光学的に透明な基材上にフレキシソ印刷して前記基材上に湿潤画像を形成する工程と、

(b) 溶剤を前記湿潤画像から乾燥させてフルオロポリマーフィルムを形成し、前記フルオロポリマーフィルムの厚さが、入射光の反射防止性を提供するように入射光の波長の約 1 / 4 であるように制御され、かつ均一である、工程とを含むことを特徴とする、反射防止フィルムを基材上に形成するための方法。

20

【請求項 1 7】

(a) 接着促進剤層を光学的に透明な基材上にフレキシソ印刷する工程と、

(b) 非晶質フルオロポリマーの溶液を前記接着促進剤層上にフレキシソ印刷して湿潤画像を前記接着促進剤層上に形成する工程と、

(c) 溶剤を前記湿潤画像から乾燥させて非晶質フルオロポリマーフィルムを形成する工程と、

(d) ハードコート層を前記非晶質フルオロポリマーフィルム上にフレキシソ印刷し、得られた反射防止フィルムの厚さが、入射光の反射防止性を提供するように入射光の波長の約 1 / 4 であるように制御され、かつ均一である、工程とを含むことを特徴とする、反射防止フィルムを基材上に形成するための方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、フルオロポリマー溶液を基材上に隆起凸版印刷する工程と、溶剤を溶液から乾燥させてパターン化フルオロポリマーフィルムを基材上に形成する工程とによってパターン化フルオロポリマーフィルムを形成する技術分野に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

ディスプレイは、コンピュータおよびテレビ技術などの様々な技術分野において広範囲に用いられている。液晶ディスプレイ (L C D) およびプラズマディスプレイ (P D P) などのディスプレイは、反射防止コーティングなどの薄いフルオロポリマーフィルムを利用する。

40

【0 0 0 3】

米国特許公報 (特許文献 1) には、グレア防止層と低反射層とを有する偏光フィルムが開示されている。低反射層は、スピンコータ、ロールコータまたはプリンタによってグレア防止層上に設けられる。

【0 0 0 4】

米国特許公報 (特許文献 2) には、フッ素樹脂低屈折率層を有するフィルムが開示されている。前記層は、浸漬、エアナイフ、カーテン、ローラー、ワイヤーバー、グラビアおよび押出コーティングなどの方法によってコーティング溶液を適用することによって形

50

成されると開示されている。

【 0 0 0 5 】

米国特許公報（特許文献 3）には、逆グラビアコーティングによって形成された外側フルオロポリマー層を有する反射防止フィルムが開示されている。

【 0 0 0 6 】

（特許文献 4）は、電極を作製するために膜基材上に触媒インクをフレキソ印刷することを目的とする。本発明は触媒のコートされた膜を形成するのに有用であるが、それはフィルム、特に、反射防止性質を有するフィルムの形成を目的としていない。

【 0 0 0 7 】

反射防止コーティングとしての非晶質フルオロポリマーの使用は米国特許公報（特許文献 5）および米国特許公報（特許文献 6）に開示されているように公知である。しかしながら、このような非晶質フルオロポリマーは高価なので、印刷画像をフィルム上に製造するために必要な量だけ使用することが望ましい。

【 0 0 0 8 】

反射防止コーティング材料の無駄を最小にする、基材上に反射防止フルオロポリマーフィルムをコートする方法が必要とされている。

【 0 0 0 9 】

【特許文献 1】米国特許出願公開第 2 0 0 2 / 3 4 0 0 8 号明細書

【特許文献 2】米国特許出願公開第 2 0 0 1 / 3 5 9 2 9 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 6 2 4 5 4 2 8 号明細書

【特許文献 4】国際公開第 0 3 / 3 6 7 4 8 号パンフレット

【特許文献 5】米国特許第 4 9 7 5 5 0 5 号明細書

【特許文献 6】米国特許第 5 1 3 9 8 7 9 号明細書

【特許文献 7】米国特許第 4 , 3 2 3 , 6 3 6 号明細書

【特許文献 8】米国特許第 4 , 3 2 3 , 6 3 7 号明細書

【特許文献 9】米国特許第 5 , 1 0 4 , 9 2 9 号明細書

【特許文献 1 0】' 0 5 0 号明細書

【非特許文献 1】Kirk - Othmer ' s Encyclopedia of Chemical Technology、第 4 版、1 9 9 6 年、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ（John Wiley and Sons）、ニューヨーク州、ニューヨーク、2 0 巻、6 2 ~ 1 2 8 ページ、特に 1 0 1 ~ 1 0 5 ページ

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

本発明は、フルオロポリマーを溶液から印刷して、フルオロポリマーフィルムを基材上に印刷画像の形状に印刷する印刷画像を形成するための方法を提供することによって、先行技術に伴う問題を克服する。この方法は、浪費されるフルオロポリマーの量を最小にする。

【 0 0 1 1 】

従って、本発明によって、（a）フルオロポリマー溶液を基材上にパターン化隆起凸版印刷プレートで隆起凸版印刷し、それによってパターン化フルオロポリマー溶液層を前記基材上に形成する工程と、（b）溶剤を前記パターン化フルオロポリマー溶液層から乾燥し、それによってパターン化フルオロポリマーフィルムを前記基材上に形成する工程とを含む、パターン化フルオロポリマーフィルムを基材上に形成するための方法が提供される。

【 0 0 1 2 】

非晶質フルオロポリマー反射防止コーティングは、表面磨耗に対する十分な耐性および/または基材への接着力を欠くことがある。このような場合、これらの欠点は、段階的に本方法を用いることによって解決することができる。基材へのフルオロポリマーの接着力が不十分である場合、基材とフルオロポリマーとの両方に対して許容範囲の接着力を有す

10

20

30

40

50

る薄い（例えば、約 10 nm）接着促進剤層を最初に光学的に透明な基材上に印刷して接着促進剤画像を前記基材上に形成することができる。次に、（接着促進剤層上の）非晶質フルオロポリマー層（例えば、約 100 nm）を溶液から印刷して湿潤画像を形成し、その後乾燥させることができる。同様に、フルオロポリマー層の表面耐摩耗性が不十分である場合、許容範囲の表面耐摩耗性ならびにフルオロポリマー層への接着力を有するハードコート層の薄い（例えば、約 10 nm）層をフルオロポリマー層の表面に印刷することができる。望ましい場合、液体媒体をブレンドし、勾配方法で印刷してもよい。例えば、得られたフィルム中の 1 つの材料から他の材料への屈折率の勾配変化をもたらすように、接着促進剤、フルオロポリマー、およびハードコート液体媒体の各々が他方の量を含ってもよい。

10

【0013】

従って、さらに本発明によって、（a）接着促進剤層を光学的に透明な基材上にフレキシソ印刷する工程と、（b）非晶質フルオロポリマーの溶液を前記接着促進剤層上にフレキシソ印刷して湿潤画像を前記接着促進剤層上に形成する工程と、（c）溶剤を前記湿潤画像から乾燥させて非晶質フルオロポリマーフィルムを形成する工程と、（d）ハードコート層を前記非晶質フルオロポリマーフィルム上にフレキシソ印刷し、得られた反射防止・フィルムの厚さが、前記入射光の反射防止性（anti-reflectivity）を提供するように入射光の波長の約 1/4 であるように制御され、かつ均一である工程とを含む、反射防止フィルムを基材上に形成するための方法が提供される。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明は、パターン化フルオロポリマーフィルムをディスプレイ基材上に形成するための方法に関する。前記方法は、フルオロポリマー溶液を基材上にパターン化隆起凸版印刷プレートで隆起凸版印刷し、それによってパターン化フルオロポリマー溶液層を前記基材上に形成する工程を含む。次に、溶剤をパターン化フルオロポリマー溶液層から乾燥させ、それによってパターン化フルオロポリマーフィルムを基材上に形成する。

【0015】

本発明の基材は、ディスプレイ表面、光学レンズ、ウインドウ、光学偏光子、光学フィルター、光沢印画および写真、透明なポリマーフィルムなどの光学物品である。基材は、透明またはグレア防止のいずれであってもよい。これらの光学物品は、アセチル化セルロース（例えば、トリアセチルセルロース（TAC）、セルロースジアセテート）、ポリエステル（例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET））、ポリカーボネート、ポリアクリレート（例えば、ポリメチルメタクリレート）、ポリビニルアルコール、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ガラスなどの材料から作製される。好ましい基材は、トリアセチルセルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレートおよびガラスから作製される。

30

【0016】

本明細書中で用いられるとき隆起凸版印刷（Raised relief printing）は、基材上に印刷される形状またはパターンを画定する隆起領域を有する様々なタイプの予備形成されたプレートのいずれかを使用する方法を指す。本発明によって使用するとき、プレートの隆起領域は、フルオロポリマー溶液によって接触されてコートされ、次に隆起領域は基材と接触される。乾燥した後、隆起領域によって画定された形状またはパターンは、それによって基材に転写されてフルオロポリマーフィルムを形成する。望ましい場合、凸版印刷を使用して多層の堆積であるフィルムを形成するのが有利である。

40

【0017】

本発明の好ましい形によって、フレキシソ印刷は、使用された隆起凸版印刷方法である。フレキシソ印刷は、エラストマー印刷プレートを使用するパッケージング用途のために広範囲に用いられる印刷技術であり、（非特許文献 1）に記載されている。このようなプレートには、シートフォトリソプレート、液体フォトリソから作製されたシートおよびゴム印刷プレートなどがある。特に有用であるのは、フォトリソ印刷プレートを用

50

いるフレキシソ印刷技術である。最も好ましい凸版印刷技術は、デラウェア州、ウィルミントンの本願特許出願人によって商標サイレル (C y r e l) (登録商標) によって販売されたフォトポリマーフレキシソ印刷プレートなどの充実シートフォトポリマープレートを使用する。

【 0 0 1 8 】

フレキシソ印刷方法は、コスト、変更、速度、薄い延伸性基材を印刷する容易さおよび印刷することができるフィルムの多様さにおいて少なからぬ利点を提供する。印刷された領域は、実質的にどんな形状または設計であってもよく、規則的であってもまたは不規則であってもよく、プレートに転写されうる。可能な形状には、円形、楕円形、多角形および丸い隅を有する多角形などがある。また、形状はパターンであってもよく、望ましい場合には複雑であってもよい。

10

【 0 0 1 9 】

基材上の同じ領域に同じまたは異なったコーティングを多数適用することは、フレキシソ印刷を用いて容易に達成される。フレキシソ印刷の既存の使用において、厳密な見当合わせにおいてインクの多数の色を適用することは一般的であり、これらの技術は、上に重なった多層を有する反射防止フルオロポリマーフィルムの印刷に適切である。適用毎に適用されるコーティングの組成および量を変えてもよい。各パスにおいて適用されたコーティングの量は、コートされた領域、すなわち、長さおよび / または幅にわたって変えられてもよい。このような変化は単調または連続的である必要はない。フレキシソ印刷の精度は、高価なフルオロポリマーのために特に重要である、フルオロポリマー溶液のコーティングの使用において非常に経済的であるさらなる利点を有する。

20

【 0 0 2 0 】

充実シートフォトポリマーフレキシソ印刷プレートを用いる本発明による好ましいフレキシソ印刷方法において、商標サイレル (登録商標) として販売されているような市販のプレートが前記方法において使用するために適している。サイレル (登録商標) プレートは、5 ~ 8 ミルのポリ (エチレンテレフタレート) (P E T) に均一に堆積 / 結合されて次に P E T カバーシートでキャップされたフォトポリマーの厚いスラブである。フォトポリマー自体は、約 6 5 % のアクリルポリマー、3 0 % のアクリルモノマー、5 % の染料、開始剤、および抑制剤の混和性混合物である。米国特許公報 (特許文献 7) および米国特許公報 (特許文献 8) には、このタイプのフォトポリマープレートが開示されている。

30

【 0 0 2 1 】

プレート上に隆起領域を形成するための画像を有するネガは、いずれの適した方法によって設計されてもよく、電子的にネガを形成するのが特に有用であることが見出されている。ネガを通して紫外線露光したとき、モノマーの重合は選択領域において起こる。P E T カバーシートを除去した後、露光されていない、非重合材料は、様々な方法によって除去されてもよい。露光されていない領域は、スプレー現像剤の処置によって簡単に洗い流されてもよい。あるいは、非重合モノマーを加熱によって液化し、次いで吸収性拭き取り材料で除去してもよい。写真解像度にされた圧縮可能なフォトポリマーレリーフ表面はこのように形成される。このレリーフ表面は、フルオロポリマー溶液をバルクアプリケーションからプリントアプリケーションにまたは基材表面自体に転写するのに役立つ。パターン化フルオロポリマー溶液層の形成は、エラストマープレートの機械圧縮と結びつけられた簡単な湿潤によって行われる。

40

【 0 0 2 2 】

ゴム印刷プレートが使用されるとき、パターンは、所望のパターンに前記ゴムプレートを成形することまたはレーザー融蝕して所望の形状またはパターンを生じさせるなど、公知の技術によって生成されてもよい。

【 0 0 2 3 】

本発明の方法は、隆起凸版印刷方法において使用するのに適合しているフルオロポリマーと溶剤とを含むフルオロポリマー溶液を必要とする。フルオロポリマーは好ましくは非晶質であり、その結果、フルオロポリマーは溶剤中に測定可能な濃度において可溶性であ

50

り、得られたフルオロポリマーフィルムは透明である。本発明のフルオロポリマーには、好ましくは、a) クロロトリフルオロエチレン、b) フッ化ビニリデン、c) ヘキサフルオロプロピレン、d) トリフルオロエチレン、e) 式 $\text{CF}_2 = \text{CFOR}_f$ のペルフルオロ(アルキルビニルエーテル) [式中、 R_f は 1 ~ 5 個の炭素原子を有するノルマルペルフルオロアルキル基である]、f) 式 $\text{CF}_2 = \text{CFOQZ}$ のフルオロビニルエーテル [式中、Q は、0 ~ 5 個のエーテル酸素原子を含有する過フッ素化アルキレン基であり、Q 中の C および O 原子の合計が 2 ~ 10 であり、Z が -COOR、-SO₂F、-CN、-COF および -OCH₃ から選択された基であり、R が C₁ - C₄ アルキル基である]、g) フッ化ビニル、h) 式 $R_f\text{CH} = \text{CH}_2$ の(ペルフルオロアルキル)エチレン [式中、 R_f が C₁ - C₈ ノルマルペルフルオロアルキル基である]、i) ペルフルオロ - 2 - メチレン - 4 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン (PMD)、j) ペルフルオロ - 2, 2 - ジ - 低級アルキル - 1, 3 - ジオキソール、例えば、ペルフルオロ - 2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジオキソール (PDD)、および k) テトラフルオロエチレン、から選択される少なくとも 1 つのモノマーの非晶質のコポリマーが挙げられる。テトラフルオロエチレンと前述の a) ~ j) から選択される少なくとも 1 つのコモノマー 30 ~ 99 モル % とから生じる反復単位を含む非晶質フルオロポリマーが好ましい。市販されている非晶質フルオロポリマーの例には、本願特許出願人製のテフロン (Teflon) (登録商標) AF および日本、東京の旭硝子株式会社製のサイトップ (Cytop) (商標) などがある。コポリマーの非晶質特性は、それらを光学的に透明なフィルムに製造可能にする。

【0024】

この方法は、パターン化フルオロポリマーフィルムを基材上に形成する工程の前にパターン化隆起凸版印刷プレートで接着促進剤を基材上に隆起凸版印刷する工程をさらに含んでもよい。接着促進剤は、有機樹脂と基材との間の接着力を改良するための公知のシラン系化合物である。これらのシラン接着促進剤は、2 つのタイプの置換基を有し、一方は、ケイ素原子に直接に結合した有機官能基であり、他方は、C₁ - C₄ - アルコキシまたは C₂ - C₄ アセトキシなどの酸素を介して結合した有機置換基である。好ましくは、有機官能性シランは 3 個の C₁ - C₄ アルコキシ基を有し、最も好ましくは、それらはエトキシまたはメトキシである。有機官能基は典型的に求電子性である。市販されているシラン接着促進剤は、アクリルオキシオルガノ - 、アミノオルガノ - 、ウレイドオルガノ - またはグリシドキシオルガノ - 官能基を有する。アクリルオキシオルガノトリ (C₁ - C₄) アルコキシシランおよびアミノオルガノトリ (C₁ - C₄) アルコキシシランが好ましく、それらの例には、アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ガンマ - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - ベータ - (アミノエチル) - ガンマ - アミノプロピルトリエトキシシランおよび N - ベータ - (アミノエチル) - N - ベータ - (アミノエチル) - ガンマ - アミノプロピルトリメトキシシランなどがある。

【0025】

この方法は、パターン化フルオロポリマーフィルム上に通常のハードコートを隆起凸版印刷する工程をさらに含んでもよい。典型的にハードコート組成物は、硬化した時に磨耗力に耐性であるアクリレートまたはフルオロアクリレートポリマーから形成される。このように、次いで形成されたハードコート層は、フルオロポリマーフィルムの磨耗を防ぐのを助ける。通常のハードコートフィルムは、高耐引掻き性樹脂、概して熱硬化性樹脂または紫外線硬化樹脂などの電離放射線硬化樹脂で表面をコートすることによって製造された。さらに、通常のハードコートフィルムにおいて、無機充填剤を重合性官能基を有するフィルム形成有機成分に添加して硬度を増強する試みがなされている。多種多様なハードコート材料がここにおいてハードコート層に用いられてもよい。ハードコート層は好ましくは、セラマーとも称される、バインダー母材中に分散されたナノメートルサイズの無機酸化物粒子を含有する。ハードコート層は、硬化性液体セラマー組成物を基材上にコートする工程と、前記組成物を *in situ* 硬化して硬化フィルムを形成する工程とによって形成されてもよい。

【0026】

10

20

30

40

50

様々な無機酸化物粒子をハードコート層中で用いてもよい。粒子は好ましくは実質的に球形の形状であり、サイズにおいて比較的均一である。粒子は、実質的に単一分散サイズ分布または2つ以上の実質的に単一分散分布をブレンドすることによって得られた多峰分布を有することができる。凝結は無機酸化物粒子の沈殿またはハードコートのゲル化をもたらすことがあるので、好ましくは無機酸化物粒子は実質的に凝結されず、されないままである（実質的に不連続である）。好ましくは無機酸化物粒子はサイズにおいてコロイドであり、すなわち、それらは好ましくは、約0.001～約0.2マイクロメートル、より好ましくは約0.05マイクロメートル未満、最も好ましくは約0.03マイクロメートル未満の平均粒子直径を有する。これらのサイズ範囲は、バインダー樹脂への無機酸化物粒子の分散を容易にし、望ましい表面性質および光学的透明度を有するセラマーを提供する。好ましい無機酸化物粒子には、コロイドシリカ、コロイドチタニア、コロイドアルミナ、コロイドジルコニア、コロイドバナジア、コロイドクロミア、コロイド酸化鉄、コロイド酸化アンチモン、コロイド酸化スズ、およびそれらの混合物などがある。シリカが特定に好ましい無機粒子である。ハードコート層は好ましくは、バインダーポリマー100重量部当たり無機酸化物粒子を約10～約50重量部、より好ましくは約25～約40重量部で含有する。より好ましくはハードコートは、約15%～約40%のアクリレート官能化コロイドシリカ、最も好ましくは約15%～約35%のアクリレート官能化コロイドシリカを含有するセラマー組成物から誘導される。様々なバインダーポリマーをハードコート層において使用することができる。好ましくはバインダーは、ハードコート組成物が基材上にコートされると光硬化されうるフリーラジカル重合性前駆物質から誘導される。米国特許公報（特許文献9）（ビルカディ（Bilkadi）の'929号）に記載されたアクリル酸のプロトン基置換エステルまたはアミド、またはビルカディらの（特許文献10）に記載されたエチレン性不飽和モノマーなどのバインダー前駆物質が特に好ましい。

10

20

30

40

50

【0027】

好ましくはハードコート層中の無機粒子、バインダーおよびいずれかの他の成分は、硬化ハードコートが基材の屈折率に近い屈折率を有するように選択される。これは、モアレパターンまたは他の可視干渉縞の可能性を低減するのを助けることがある。

【0028】

ハードコート層を様々な薬剤と架橋させてハードコートの内部凝集強さまたは耐久性を増加させることができる。好ましい架橋剤は、比較的多数の有効な官能基を有し、ペンタエリトリートルリアクリレートおよびペンタエリトリートルテトラアクリレートなどのトリおよびテトラ-アクリレートが挙げられる。使用されるとき、架橋剤は好ましくは、バインダー100重量部当たり約60重量部未満、より好ましくは約30～約50重量部である。

【0029】

当業者は、ハードコート層が表面処理剤、界面活性剤、帯電防止剤（例えば、導電性ポリマー）、均染剤、開始剤（例えば、光開始剤）、光増感剤、紫外線吸収剤、安定剤、酸化防止剤、充填剤、潤滑剤、顔料、染料、可塑剤、沈澱防止剤などのような、他の任意の補助剤を含有できることは理解するであろう。

【0030】

コートした後、溶剤は、もしあるとしたら、熱、真空、および/または等々で蒸発分離される。次にコートされたセラマー組成物は、熱エネルギー、可視光線、紫外線または電子線放射線などのエネルギーの適した形で照射することによって硬化される。周囲条件での紫外線による照射は、この硬化技術の比較的低コストおよび速度のために、今のところ好ましい。

【0031】

フルオロポリマー溶液のための溶剤は、前記方法と両立できるように選択された溶剤である。溶剤が十分に低い沸点を有し、使用された作業条件下でフィルムの急速な乾燥が可能であることが有利であるが、しかしながら、フルオロポリマー溶液は、基材に転写する

前に凸版印刷プレート上で乾燥するように非常に迅速に乾燥することができないことを条件とする。

【0032】

多種多様なフッ素化溶剤またはそれらの混合物はフルオロポリマー溶液のための適した溶剤として役立つことがある。適した溶剤は、溶剤中のフルオロポリマーの約5重量%以上の溶液を形成することができる溶剤である。フッ素化溶剤には、クロロフルオロカーボン（例えば、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン（ CFC-113 ））、ハイドロフルオロカーボン（例えば、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-デカフルオロペンタン（例えば、 HFC-43-10mee ））、ペルフルオロアルカン（例えば、ペルフルオロオクタン）、ペルフルオロ芳香族化合物（例えば、ヘキサフルオロベンゼン、オクタフルオロナフタレン）、およびフッ素化エーテル（例えば、環状ペルフルオロエーテル、3Mから入手可能なフルオリナート（*Fluorinert*）（商標） FC-75 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$ および $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ ）などがある。

10

【0033】

フルオロポリマー溶液中の溶剤の量は、使用された溶剤、フルオロポリマー、隆起凸版印刷装置のタイプ（例えば、使用されたアニロックスロールの体積およびラインスクリーン、およびもしあれば、転写ロールの数）、所望のフルオロポリマーフィルムの厚さ、プロセスおよびコーティングラインスピード等によって変化する。使用された液体の量は、組成物の粘度に高度に依存している。適切な隆起凸版印刷パラメーターを確かめることは、本技術分野の当業者の技術の範囲内である。

20

【0034】

コーティング組成物の取扱性質、例えば乾燥性能は、乾燥速度を速めるかまたは遅くする相溶性補助溶剤を含有することによって改良することができる。例えば、炭化水素、アルコールならびにフルオロエーテルおよびフルオロアルコールがこのような補助溶剤として使用されてもよい。

【0035】

本発明によって、得られた乾燥フィルムの厚さは均一であり、入射光の反射防止性を提供するように入射光の波長の約四分の一であるように制御される。本発明の方法によるフルオロポリマー溶液コーティング技術の利用によって、非常に厚い、例えば、1 μm 以上から非常に薄い、例えば、約20 nm ~ 200 nmまでの範囲の本質的にどんな厚さであってもよい多種多様な印刷されたフルオロポリマーフィルムを製造することができる。フィルムの厚さは約1,000 nm以下である。フィルムが反射防止フィルムである場合、フィルムは好ましくは、約80 nm ~ 約120 nmの厚さを有する。

30

【0036】

フレキシソ印刷は、フルオロポリマーフィルムの厚さの変動を約 ± 5 nm以下に制御することができる。厚さのこの全範囲を割れ、接着力の喪失、または他の不均質性の形跡なしに製造することができる。厚い層、または複雑な多層構造は、所望の最終厚さを得るために同じ領域上に堆積された多層を提供するためにフレキシソ印刷技術を使用して非常に正確なパターン見当合わせを利用して達成可能である。他方、ごく少数の層または単一層を用いて非常に薄いフィルムを製造することができる。典型的に、各印刷および乾燥サイクルによって厚さ20 nm ~ 120 nmのフルオロポリマーフィルムが製造される。

40

【0037】

上述の多層構造は、コーティングが組成において変化することを可能にし、強化された接着力を可能にする。

【0038】

また、適用領域の中心からの距離の関数として適用された量を制御することによってならびに1パス当たりの適用されたコーティングの変化によって、フルオロポリマーフィルムのコートされた領域の長さおよび幅にわたって組成物を変化させてもよい。コーティング組成物またはプレート画像特性を変化させることによって、光学活性の勾配を緩やかに

50

することができる。

【0039】

反射防止フルオロポリマーフィルムを含有する基材の不連続片を作製するために本発明の方法を実施することができるが、本発明は有利には、単一または多数のコーティングを有するロール素材基材およびカラープリント工業において用いられる乾燥設備と同様な乾燥設備を用いて連続方法で隆起凸版印刷を実施することによって行われる。

【0040】

図1は、本発明によってパターン化フルオロポリマーフィルムを基材上に形成するためのフレキシ印刷校正装置の使用を示す。図1に示されるように、コーティング設備10において、フルオロポリマー溶液11はアニロックスロール12によって拾い上げられる。アニロックスロールは、均一フルオロポリマー溶液フィルムをリザーバから引き出す精密彫刻気泡表面ロールを含む印刷工業の標準化用具である。フルオロポリマー溶液の厚さは、選択された特定のアニロックセル幾何学形状によって制御される。このフルオロポリマー溶液フィルムの一部は、ドラム13'上に配置された、サイレル(登録商標)フレキシ印刷プレートなどのプレートインプレッション6を有する凸版印刷プレート13に転写される。回転ドラム14上に配置された、トリアセチルセルローズ(TAC)フィルムなどの基材15がフルオロポリマー溶液11を凸版印刷プレート13から拾い上げ、レリーフ画像を基材上に形成する。乾燥されたレリーフ画像は、基材上の反射防止フィルムとして役立つ。これを所望の数のパスで繰り返してフルオロポリマーフィルムの所望の厚さを製造することができる。

10

20

【0041】

図2は、連続方法で多数のフィルムを形成するために3つの不連続な印刷設備を利用してロール素材を使用する連続方法を示す。図2に示されるように、コートされる基材は、ロール17から巻出され、図1に示されたコーティング設備10および乾燥設備16を通り過ぎる。コートおよび乾燥された基材上にコーティング設備10から、コーティング設備10a~10nおよび乾燥設備16aおよび16nに示されるように付加的なコーティングおよび乾燥を行うことができる。形成されるフィルムの所望の厚さに応じて任意の数のコーティング設備が10aと10nとの間に存在してもよく、または基材の表面上に多層を含む反射防止フィルムを形成するために異なったコーティング組成物が各コーティング設備において適用されてもよい。コーティング設備10aおよび10nそれぞれにおいて、組成物11aおよび11nがアニロックスロール12aおよび12nによって拾い上げられ、ドラム13a'および13n'上に配置された、凸版印刷プレート13aおよび13nに転写される。次に、コーティング設備10nからのコートおよび乾燥された基材が、示されるようにアイドラロール19を通り過ぎてロール18上に巻き取られる。3つの設備においてのコーティング組成物は、同じかまたは異なってもよい(例えば、接着促進剤、フルオロポリマー溶液、ハードコート)。

30

40

【0042】

前記方法の直接製品は、その上にパターン化フルオロポリマーフィルムが形成された一定の長さの基材である。前記製品は、取扱および/または後続の加工作業を容易にするロールの形で保管されてもよい。

【0043】

本発明によって、形成されるフルオロポリマーフィルム画像は、互いに離隔された画像の連続からなってもよい。この場合、印刷を連続的に実施して画像の連続を製造する。画像は、印刷の方向に離隔される。

【実施例】

【0044】

(実施例1)

2001piのアニロックスロールと画像化および硬化されて5cm×5cmの印刷表面を生じるサイレル(登録商標)PLB45(米国、デラウェア州、ウィルミントンの本願特許出願人)印刷プレートとを備えたGMS・ブルーフィング・プレス(GMS Pr

50

o o f i n g P r e s s) (英国、マンチェスターのグローバル・メディア・ソリューション社 (G l o b a l M e d i a S o l u t i o n s L t d . , M a n c h e s t e r , E n g l a n d)) を用いて、テフロン (登録商標) A F 1 6 0 1 (米国、デラウェア州、ウィルミントンの本願特許出願人、テトラフルオロエチレンとペルフルオロ - 2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - ジオキソールとの非晶質コポリマー) の多層をフルオリナート (登録商標) F C - 4 0 フルオロ溶剤 (米国、ミネソタ州、セントポールの 3 M) 中の 6 . 0 、 3 . 0 および 1 . 5 重量 % のテフロン (登録商標) A F 1 6 0 1 の溶液から高透明度 2 0 0 D マイラー (M y l a r) (登録商標) (米国、デラウェア州、ウィルミントンの本願特許出願人) 上にブルーファア (p r o o f e r) のドラム回転について約 2 4 0 フィート / 分で堆積した。湿潤層を印刷プレートの鮮明な正確なパターンで転写し、均一に乾燥した。ダブルインプレッションプリント / ドライ、プリント / ドライ方法のための測定されたテフロン (登録商標) A F 1 6 0 1 フルオロポリマーフィルムの厚さは、上の 6 . 0 、 3 . 0 および 1 . 5 重量 % のテフロン (登録商標) A F 1 6 0 1 溶液それぞれについて 1 0 0 0 n m 、 5 0 0 n m および 2 0 0 n m であった。厚さはフィルメトリクス (F i l m e t r i c s) F - 2 0 反射率スペクトル分析器 (米国、カリフォルニア州、サンディエゴのフィルメトリクス社 (F i l m e t r i c s I n c . , S a n D i e g o , C A , U S A)) によって測定された。製造されたフィルムは視覚的に均一かつ連続的であった。

10

【 0 0 4 5 】

(実施例 2)

20

より微細な 4 4 0 l p i のアニロックスロールと同じサイレル (登録商標) P L B 4 5 プレートとを有する実施例 1 の G M S プレスおよび様々なフルオロ溶剤 (F C - 4 0 、ペルフルオロオクチルエチレン (P F O E) 、ペルフルオロオクタン (P F O)) 中の 3 . 0 ~ 4 . 0 重量 % のテフロン (登録商標) A F 1 6 0 1 溶液を用いて、2 0 0 D マイラー上に 7 0 n m ~ 1 2 0 n m の厚さの範囲のシングルインプレッション厚さのフルオロポリマーフィルムを形成した。厚さはフィルメトリクス (F i l m e t r i c s) F - 2 0 反射率スペクトル分析器によって測定された。製造されたフィルムは視覚的に均一かつ連続的であった。

【 0 0 4 6 】

(実施例 3)

30

マーク・アンディ (M a r k - A n d y) 印刷プレス (1 2 インチの幅、米国、ミズーリ州、セントルイスのマーク・アンディ社 (M a r k - A n d y , I n c . , S t . L o u i s , M O , U S A)) は、4 4 0 l p i のアニロックスおよび 3 . 5 インチ x 7 インチの画像化および硬化されたサイレル (登録商標) P L B 4 5 プレートを備えた。P F O / P F O E の 8 5 / 1 5 重量比の溶剤混合物中 1 . 2 5 重量 % のテフロン (登録商標) S F 5 0 (米国、デラウェア州、ウィルミントンの本願特許出願人、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの非晶質等モルコポリマー) 溶液を 5 0 0 A マイラー (米国、デラウェア州、ウィルミントンの本願特許出願人) 基材上に 2 8 、 1 2 0 および 1 5 0 フィート / 分のラインスピードで連続的に堆積し、S E M 断面から推定した時におよそ 2 0 n m ~ 3 0 n m の厚さの極薄 S F 5 0 フルオロポリマーフィルムを製造した。

40

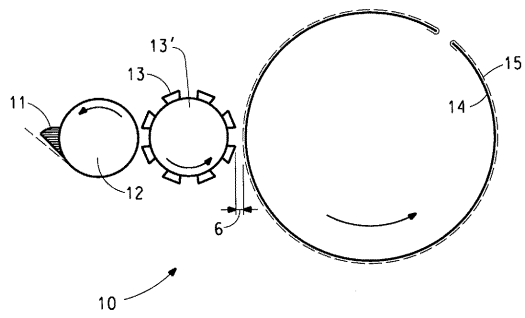
【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 4 7 】

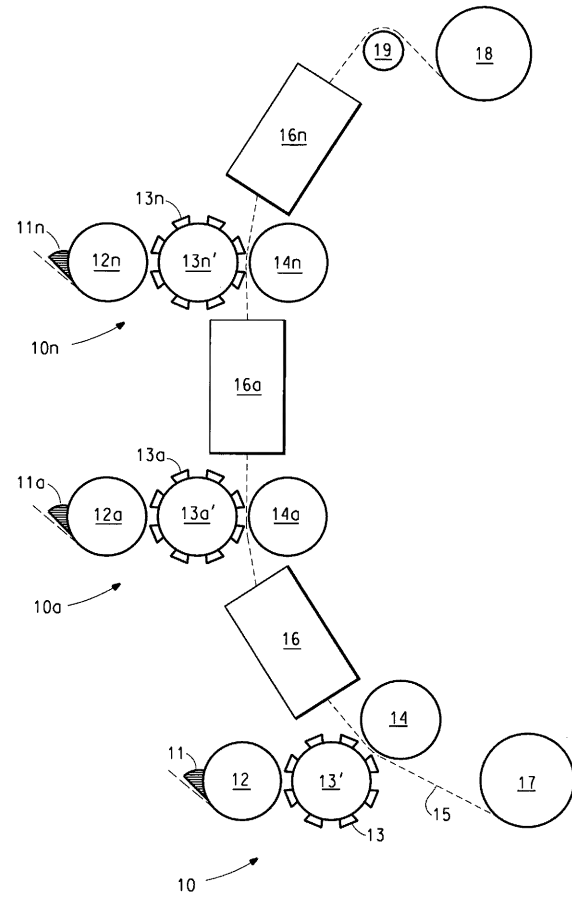
【 図 1 】フルオロポリマーフィルムを形成するためのフレキシ印刷校正装置の使用を示す斜視図である。

【 図 2 】本発明による連続方法を示す略図である。

【 図 1 】



【 図 2 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2005/046261
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. G02B1/11 B41M1/04 B41M1/02 B41M3/00		
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) G02B B41M		
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 practical, 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
X	WO 03/036748 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY; O'BRIEN, WILLIAM, GEORGE) 1 May 2003 (2003-05-01) cited in the application page 7, line 34 - page 8, line 6 page 8, line 26 page 8, line 37 - page 9, line 2 page 11, line 23 - line 34 page 19, line 22 - line 26	1,4-8, 10,12-15
X	US 6 040 356 A (KANKI ET AL) 21 March 2000 (2000-03-21) claims column 4, lines 12-24 column 5, lines 10-13	1-5,10
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 document 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		Date of mailing of the international search report
29 May 2006		07/06/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-9016		Authorized officer Martins Lopes, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2005/046261

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	US 6 245 428 B1 (PORT ANTHONY BRIAN ET AL) 12 June 2001 (2001-06-12) cited in the application claims -----	1-17
A	US 2001/035929 A1 (NAKAMURA KAZUHIRO ET AL) 1 November 2001 (2001-11-01) cited in the application claims paragraphs [0100] - [0104] -----	1-17
A	US 5 612 281 A (KOBAYASHI ET AL) 18 March 1997 (1997-03-18) column 10, line 50 - column 11, line 22; claims -----	1-17
A	US 2002/034008 A1 (OHISHI KAZUYA ET AL) 21 March 2002 (2002-03-21) claims paragraph [0039] paragraphs [0043] - [0045] -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2005/046261

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03036748	A	01-05-2003	CA 2462566 A1 CN 1639900 A EP 1438762 A2 JP 2005507150 T TW 577185 B	01-05-2003 13-07-2005 21-07-2004 10-03-2005 21-02-2004
US 6040356	A	21-03-2000	NONE	
US 6245428	B1	12-06-2001	AU 4554199 A CA 2334603 A1 DE 69927974 D1 EP 1093592 A1 ES 2251199 T3 JP 2002517791 T TW 544400 B WO 9964899 A1 US 2001033934 A1	30-12-1999 16-12-1999 01-12-2005 25-04-2001 16-04-2006 18-06-2002 01-08-2003 16-12-1999 25-10-2001
US 2001035929	A1	01-11-2001	NONE	
US 5612281	A	18-03-1997	JP 7276789 A	24-10-1995
US 2002034008	A1	21-03-2002	TW 518424 B	21-01-2003

フロントページの続き

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

(72)発明者 ウィリアム ジョージ オブライエン

アメリカ合衆国 19711 デラウェア州 ニューアーク オービット サークル 3

Fターム(参考) 4F006 AA02 AA15 AA17 AA19 AA22 AA35 AA36 AA38 AB19 BA14

CA05