

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5118017号  
(P5118017)

(45) 発行日 平成25年1月16日(2013.1.16)

(24) 登録日 平成24年10月26日(2012.10.26)

(51) Int.Cl.	F 1
<b>G09F 9/00</b>	(2006.01) G09F 9/00 303A
<b>B32B 27/18</b>	(2006.01) B32B 27/18 Z
<b>B32B 27/30</b>	(2006.01) B32B 27/30 A
<b>C09D 4/02</b>	(2006.01) C09D 4/02
<b>C08F 290/06</b>	(2006.01) C08F 290/06

請求項の数 7 (全 51 頁)

(21) 出願番号	特願2008-503117 (P2008-503117)
(86) (22) 出願日	平成18年3月22日 (2006.3.22)
(65) 公表番号	特表2008-538195 (P2008-538195A)
(43) 公表日	平成20年10月16日 (2008.10.16)
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/010344
(87) 国際公開番号	W02006/102383
(87) 国際公開日	平成18年9月28日 (2006.9.28)
審査請求日	平成21年3月17日 (2009.3.17)
(31) 優先権主張番号	11/087,413
(32) 優先日	平成17年3月23日 (2005.3.23)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	505005049 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133 -3427, セント ポール, ポスト オ フィス ボックス 33427, スリーエ ム センター
(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人	100111903 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリル基を有するパーフルオロポリエーテルウレタン添加剤およびハードコート

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

i ) 少なくとも 1 種の非フッ素化架橋剤と、  
 ii ) 少なくとも 1 種のパーフルオロポリエーテルウレタンであって、  
 パーフルオロポリエーテル部位およびマルチ - (メタ) アクリル末端基を有すると共に  
 、式  $R_i - (NHC(O)XQR_f)_m - (NHC(O)OQ(A)_p)_n$   
 (式中、  
 $R_i$  がマルチ - イソシアネートの残基であり、  
 $X$  が O、S または N R (ここで、R が H または 1 ~ 4 個の炭素を有するアルキル基である  
 ) であり、  
 $R_f$  が、式  $F(R_{fc}O)_x C_d F_{2d} -$  の基 (式中、各  $R_{fc}$  が独立に、1 ~ 6 個の炭素原子を  
 有するフッ素化アルキレン基であり、各  $x$  が 2 以上の整数であり、および  $d$  が 1 ~ 6 の整  
 数である) を含む一価のパーフルオロポリエーテル部位であり、  
 各  $Q$  が、独立に、少なくとも 2 の価数を有する結合基であり、  
 $A$  が、(メタ) アクリル官能基 -  $X C(O)C(R_2) = CH_2$  (式中、 $R_2$  が 1 ~ 4 個の  
 炭素原子のアルキル基または H または F ) であり、  
 $m$  が少なくとも 1 であり、 $n$  が少なくとも 1 であり、 $p$  が 2 ~ 6 であり、 $m + n$  が 2 ~ 1  
 0 であり、ここで、添字  $m$  および  $n$  を有する基の各々は  $R_i$  単位に結合されている)  
 を有するパーフルオロポリエーテルウレタンと、  
 を含む混合物の反応生成物を含む表面層を有する光学基材と、

前記基材と前記表面層との間に配置された無機酸化物粒子を含むハードコート層と、  
を含む光学ディスプレイ。

【請求項 2】

i ) ポリ(メタ)アクリル架橋剤と無機酸化物粒子とを含む、炭化水素ベースのハードコート組成物と、

i i ) 少なくとも 1 種のパーフルオロポリエーテルウレタンであって、  
パーフルオロポリエーテル部位およびマルチ - (メタ)アクリル末端基を有すると共に  
、式  $R_i - (NHC(O)XQR_f)_m - (NHC(O)OQ(A)_p)_n$   
(式中、

$R_i$  がマルチ - イソシアネートの残基であり、

$X$  が  $O$ 、 $S$  または  $NR$  (ここで、 $R$  が  $H$  または 1 ~ 4 個の炭素を有するアルキル基である  
) であり、

$R_f$  が、式  $F(R_{fc}O)_x C_d F_{2d} -$  の基 (式中、各  $R_{fc}$  が独立に、1 ~ 6 個の炭素原子を  
有するフッ素化アルキレン基であり、各  $x$  が 2 以上の整数であり、および  $d$  が 1 ~ 6 の整  
数である) を含む一価のパーフルオロポリエーテル部位であり、

各  $Q$  が、独立に、少なくとも 2 の価数を有する結合基であり、

$A$  が、(メタ)アクリル官能基 -  $X C(O)C(R_2) = CH_2$  (式中、 $R_2$  が 1 ~ 4 個の  
炭素原子のアルキル基または  $H$  または  $F$ ) であり、

$m$  が少なくとも 1 であり、 $n$  が少なくとも 1 であり、 $p$  が 2 ~ 6 であり、 $m + n$  が 2 ~ 1  
0 であり、ここで、添字  $m$  および  $n$  を有する基の各々は  $R_i$  単位に結合されている)  
を有するパーフルオロポリエーテルウレタンと、

を含む混合物の反応生成物を含む表面層を有する光学基材を含む、光学ディスプレイ。

【請求項 3】

混合物が、i i i ) 少なくとも 1 つのラジカル反応性基に非ウレタン連結基で連結され  
た、フルオロポリエーテル、フルオロアルキル、およびフルオロアルキレンから選択され  
る少なくとも 1 つの部位を有する少なくとも 1 種のフッ素化化合物をさらに含む、請求項  
2 に記載の光学ディスプレイ。

【請求項 4】

パーフルオロポリエーテル部位およびマルチ - (メタ)アクリル末端基を有すると共に  
、式  $R_i - (NHC(O)XQR_f)_m - (NHC(O)OQ(A)_p)_n$   
(式中、

$R_i$  がマルチ - イソシアネートの残基であり、

$X$  が  $O$ 、 $S$  または  $NR$  (ここで、 $R$  が  $H$  または 1 ~ 4 個の炭素を有するアルキル基である  
) であり、

$R_f$  が、式  $F(R_{fc}O)_x C_d F_{2d} -$  の基 (式中、各  $R_{fc}$  が独立に、1 ~ 6 個の炭素原子を  
有するフッ素化アルキレン基であり、各  $x$  が 2 以上の整数であり、および  $d$  が 1 ~ 6 の整  
数である) を含む一価のパーフルオロポリエーテル部位であり、

各  $Q$  が、独立に、少なくとも 2 の価数を有する結合基であり、

$A$  が、(メタ)アクリル官能基 -  $X C(O)C(R_2) = CH_2$  (式中、 $R_2$  が 1 ~ 4 個の  
炭素原子のアルキル基または  $H$  または  $F$ ) であり、

$m$  が少なくとも 1 であり、 $n$  が少なくとも 1 であり、 $p$  が 2 ~ 6 であり、 $m + n$  が 2 ~ 1  
0 であり、ここで、添字  $m$  および  $n$  を有する基の各々は  $R_i$  単位に結合されている)

を有するパーフルオロポリエーテルウレタンを含む、フルオロカーボン - およびウレタン  
- (メタ)アクリル - 含有コーティング組成物。

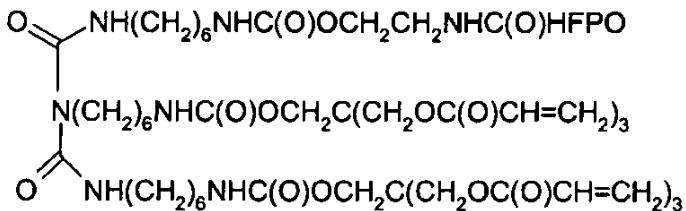
【請求項 5】

$X$  が  $O$  であるとき、 $Q$  はメチレンではない、請求項 4 に記載のコーティング組成物。

【請求項 6】

前記フルオロカーボン - およびウレタン - (メタ)アクリル - 含有コーティング組成物  
が、

## 【化1】



10

を含み、式中、HFPOは末端基  $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}(\text{CF}_3)$  - であり、ここで  $a$  は平均で 2 ~ 15 である、請求項 4 に記載のコーティング組成物。

## 【請求項7】

前記ハードコートが、平均粒径が 0.001 ~ 0.2 マイクロメートルの導電性金属酸化物ナノ粒子をさらに含む、請求項 1 又は 2 に記載の光学ディスプレイ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【背景技術】

## 【0001】

光学ハードコートが、光学ディスプレイ表面を引っ掻きおよびマーキングから保護するために、その上に適用される。望ましい製品は、引っ掻き傷および擦り傷に対する耐久性、およびインクおよび染みに対する耐性を含む光学ハードコートに特色を有する。

20

## 【0002】

表面保護のために今まで用いられている材料としては、フッ素化ポリマー、またはフルオロポリマーが挙げられる。フルオロポリマーは、高い化学的不活性（溶剤、酸、および塩基耐性）、ほこりおよび染み耐性（低表面エネルギーによる）、低い吸水、および耐候性および耐太陽光性条件の点において、従来の炭化水素ベースの材料を超える利点を提供する。

## 【0003】

硬度および基材への界面接着を向上する、炭化水素 - ベースのハードコート配合物に架橋されるフルオロポリマーもまた研究されている。例えば、ラジカル硬化性パーフルオロポリエーテルは、ミネソタ州セントポール (St. Paul, Minnesota) の 3M イノベイティブプロパティーズ社 (3M Innovative Properties Company) に譲渡された、カン (Kang) への米国特許第 6,238,798 号明細書に記載のものなどの、複数のコロイド状無機酸化物粒子およびラジカル硬化性バインダー前駆体を含むセラマーハードコート組成物に添加されると、ペンおよび油性マジックからのインクに対する良好な撥性を提供することが公知である。

30

## 【0004】

産業は、特に向上した特性を有する、他のフルオロポリマーベースのハードコートに利点を見出すであろう。

40

## 【発明の開示】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

一態様においては、本発明は、光学ディスプレイおよび他の用途のための表面層組成物における添加剤としての使用に好適なフルオロカーボン - およびウレタン - (メタ) アクリル - 含有組成物に関する。

## 【0006】

一実施形態においては、組成物は、一価のパーフルオロポリエーテル部位およびマルチ - (メタ) アクリル末端基を有するパーフルオロポリエーテルウレタンを含み、以下の発明を実施するための最良の形態に、式 (1) として記載されている。

50

## 【0007】

他の実施形態において、組成物は、以下の発明を実施するための最良の形態に、式(3A)およびより好ましくは式(3B)として記載の、一価のパーフルオロポリエーテル部位を有するパーフルオロポリエーテル-置換ウレタンアクリレートを含む。

## 【0008】

第3の実施形態において、組成物は、以下の発明を実施するための最良の形態にさらに記載の、式(4)の一価のパーフルオロポリエーテル部位およびマルチ-(メタ)アクリル基を有する1種以上のパーフルオロポリエーテルウレタンを含む。

## 【0009】

第4の実施形態において、組成物は、発明を実施するための最良の形態に、下記式(5)の一価のパーフルオロポリエーテル部位およびマルチ-(メタ)アクリル基を有する1種以上のパーフルオロポリエーテルウレタンを含む。 10

## 【0010】

第5の実施形態において、組成物は、発明を実施するための最良の形態に、下記式(6)のマルチ-(メタ)アクリル基を有する1種以上のパーフルオロポリエーテルウレタンを含む。

## 【0011】

他の実施形態において、重合性組成物、ハードコート組成物、保護フィルムおよび光学ディスプレイは、式1~6のパーフルオロポリエーテルウレタン、炭化水素ハードコート組成物、および任意に、複数の表面改質無機ナノ粒子を有すると記載されている。 20

## 【0012】

他の実施形態において、光学ディスプレイおよび保護フィルムなどの物品は、i)少なくとも1種の非フッ素化架橋剤と、ii)パーフルオロポリエーテル部位および少なくとも1つのラジカル反応性基を有する少なくとも1種のパーフルオロポリエーテルウレタンと、基材と表面層との間に配置された無機酸化物粒子を含むハードコート層とを含む混合物の反応生成物を含む表面層を有する光学基材を含むと記載されている。

## 【0013】

パーフルオロポリエーテルウレタン添加剤は、ラジカル反応性パーフルオロポリエーテル、フルオロアルキル、または例えばパーフルオロブチル-置換アクリレート成分などのフルオロアルキレン基-含有成分、ならびにフルオロアルキル-またはフルオロアルキレン-置換チオールまたはポリチオール成分などの他のフッ素化成分の親和性を向上させることができる。 30

## 【0014】

他の実施形態において、重合性コーティング組成物、ハードコート表面層、光学ディスプレイ、および保護フィルムが記載されており、ここで、重合性組成物は、i)炭化水素ベースのハードコート組成物(例えば非フッ素化架橋剤)と、ii)パーフルオロポリエーテル部位および少なくとも1つのラジカル反応性基を有する少なくとも1種のパーフルオロポリエーテルウレタンと、iii)および少なくとも1つのラジカル反応性基に非ウレタン連結基で連結された、フルオロポリエーテル、フルオロアルキル、およびフルオロアルキレンから選択される少なくとも1つの部位を有する少なくとも1種のフッ素化化合物とを含む。 40

## 【0015】

いくつかの態様において、ii)は、少なくとも2つの(メタ)アクリル基を有する末端基などの少なくとも2つの(メタ)アクリル基を含み、(メタ)アクリレート基を有するものが好ましく、およびアクリレート基を有するものがより好ましい。iii)およびiv)の両方は、パーフルオロポリエーテル部位F(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>a</sub>CF(CF<sub>3</sub>)-を含み得、式中、aは、4~15の範囲である。

## 【0016】

フッ素化化合物v)は、モノ-またはマルチ-(メタ)アクリレート官能性(例えばパーフルオロポリエーテル)化合物であり得る。重合性組成物は、0.5~5wt%の 50

範囲の合計重量パーセントフッ素を有し得る。i ) の量は、少なくとも約 7 5 w t % の混合物を含み得る。さらに、i i ) および i i i ) は、1 : 1 ~ 3 : 1 の比で存在し得る。一態様においては、i i i ) は、i i ) のものより高いフッ素原子対非フッ素原子の比を有する。他の態様においては、i i i ) は、i i ) より低い分子量を有する。

【 0 0 1 7 】

さらに、粒状艶消剤が、アンチグレア特性を光学ハードコート層に付与するために組み込まれ得る。粒状艶消剤また、ハードコート層と、その下の基材層との界面によって生じる反射率の低下および不均一な色合いを防止することができる。好ましい実施形態において、( 例えはハードコート ) 表面層は、高められた撥染および撥インク性特性、十分な平滑性、および向上した耐久性のいずれか一つまたはこれらの組み合わせを提供する。

10

【 0 0 1 8 】

本発明の他の目的および利点は、以下の発明を実施するための最良の形態、および添付の特許請求の範囲を考察すると共に、付属の図面を参照することで明らかになるであろう。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 9 】

以下に定義された用語について、これらの定義は、特許請求の範囲または明細書中の他の箇所において異なる定義が与えられていない限りにおいて適用されるものとする。

【 0 0 2 0 】

用語「( メタ ) アクリル 」は、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、 - フルオロアクリレート、チオアクリレートおよびチオ - メタクリレートを含む官能基を指す。好ましい( メタ ) アクリル基はアクリレートである。

20

【 0 0 2 1 】

用語「一価のパーフルオロポリエーテル部位」は、パーフルオロアルキル基によって末端化された一端を有するパーフルオロポリエーテル鎖を指す。

【 0 0 2 2 】

用語「セラマー」は、ナノメートル寸法の、バインダーマトリックス中に分散された無機酸化物粒子、例えはシリカを有する組成物である。句「セラマー組成物」は、放射線エネルギーで少なくとも部分的に硬化されておらず、それ故、流動性、コート可能な液体である、本発明によるセラマー配合物を示すことを意味する。句「セラマー複合体」または「コーティング層」は、放射線エネルギーで少なくとも部分的に硬化されており、従って実質的に非流動性の固体である、本発明によるセラマー配合物を示すことを意味する。さらに、句「ラジカル重合性」は、モノマー、オリゴマー、ポリマー等の、好適なフリーラジカル源との露出で架橋性反応に関与する能力を指す。

30

【 0 0 2 3 】

用語「ポリマー」は、ポリマー、コポリマー( 例えは 2 つ以上の異なるモノマーを用いるポリマー ) 、オリゴマーおよびこれらの組み合わせ、ならびに混和性のブレンドに形成されることができるポリマー、オリゴマー、またはコポリマーを含むものとして理解されるであろう。

【 0 0 2 4 】

特に記載のない限り、「 H F P O - 」は、メチルエステル F ( C F ( C F <sub>3</sub> ) C F <sub>2</sub> O )<sub>a</sub> C F ( C F <sub>3</sub> ) C ( O ) O C H <sub>3</sub> の末端基 F ( C F ( C F <sub>3</sub> ) C F <sub>2</sub> O )<sub>a</sub> C F ( C F <sub>3</sub> ) - を指し、式中、「 a 」は平均で 2 ~ 1 5 である。いくつかの実施形態において、 a は、平均 3 および 1 0 の間であり、または a は、平均 5 および 8 の間である。このような種は、一般に、オリゴマーの、 a についての値の範囲での分散体または混合物として存在し、従って、 a の平均値は非整数であり得る。一実施形態において、 a は平均 6 . 2 である。このメチルエステルは、 1 , 2 1 1 g / m o l の平均分子量を有し、および米国特許第 3 , 2 5 0 , 8 0 8 号明細書( ムーア( M o o r e ) ら ) に報告された方法に基づいて、分留による精製で調製されることができる。終点による数値範囲の引用は、範囲内に包含されるすべての数値を含む( 例えは範囲 1 ~ 1 0 は、 1 、 1 . 5 、 3 . 3 3 、および 1 0 を含

40

50

む)。

【0025】

本明細書および添付の特許請求の範囲中に用いられるところ、単数形「a」、「an」、および「the」は、内容がそうでないと明らかに示す場合を除き、複数の対象を含む。従って、例えば、「a化合物」を含有する組成物に対する言及は、2つ以上の化合物の混合物を含む。本明細書および添付の特許請求の範囲中に用いられるところ、用語「or」は、一般に、内容が明らかにそうでないと指示している場合を除き、「および/または」を含むその意味において用いられている。

【0026】

他に示されていない限りにおいて、構成成分の量、接触角などの特性の計測値等を表すすべての数は、本明細書および添付の特許請求の範囲中に用いられるところ、すべての場合に用語「約」で変化されると理解される。従って、反対に示されていない限り、前述の明細書および添付の特許請求の範囲において規定された数値パラメータは、本発明の教示を利用して当業者が得ようとする所望の特性に応じて変更することができる近似値である。少なくとも、および特許請求の範囲の範囲に対する均等論の適用を制限する試みとしてはなく、各数値パラメータは、報告された有効桁の数を考慮すると共に、通常の四捨五入技術を適用することによって少なくとも解釈されるべきである。本発明の広い範囲中に規定された数値範囲およびパラメータは近似値であるにもかかわらず、特定の実施例中に規定された数値は、可能な限り正確に報告されている。いずれの数値も、しかしながら、本質的に、それらの対応するテスト計測値において見出される標準偏差からもたらされる必要な一定の誤差を包含する。

【0027】

用語「光学ディスプレイ」、または「ディスプレイパネル」は、特に限定されないが、液晶ディスプレイ（「LCD」）、プラズマディスプレイ、フロントおよびリアプロジェクションディスプレイ、陰極線管（「CRT」）などのマルチキャラクターマルチラインディスプレイ、および看板、ならびに発光ダイオード（「LED」）、信号灯、およびスイッチなどのシングルキャラクターまたはバイナリーディスプレイを含むいずれかの従来の光学ディスプレイを指すことができる。このようなディスプレイパネルの露出された表面は、「レンズ」として称され得る。本発明は、インクペン、マーカーおよび他のマーキングデバイス、ふきん、紙商品等によって触れられたりまたは接触されることに感受性である視認表面を有するディスプレイに特に有用である。

【0028】

本発明の保護コーティングは、多様なポータブルおよびノンポータブル情報ディスプレイ物品に用いることができる。これらの物品としては、PDA、携帯電話（PDA / 携帯電話の組み合わせを含む）、LCDテレビ（直下式およびエッジライト式）、タッチスクリーン、腕時計、車ナビゲーションシステム、全地球測位システム、測深器、計算機、電子書籍、CDおよびDVDプレーヤ、プロジェクションテレビスクリーン、コンピュータモニタ、ノートブックコンピュータディスプレイ、機器ゲージ、機器パネルカバー、グラフィックディスプレイなどの看板等が挙げられる。表示面は、いずれの従来のサイズおよび形状を有することができ、および平面または非平面であることができるが、フラットパネルディスプレイが好ましい。コーティング組成物またはコートされたフィルムは、例えばカメラレンズ、メガネレンズ、双眼鏡レンズ、鏡、再帰反射シーティング、自動車窓、建物窓、列車窓、ポート窓、航空機窓、車両ヘッドライトおよびテールライト、ディスプレイケース、道路舗装マーカー（例えば隆起）および舗装マーキングテープ、オーバーヘッドプロジェクタ、ステレオキャビネットドア、ステレオカバー、時計カバー、ならびに光学および光磁気記録ディスク等などの多様な他の物品にも利用されることができる。

【0029】

低表面エネルギー（例えば耐汚れ性、耐染み性、撥油性および/または撥水性）および耐久性（例えば耐摩耗性）の組み合わせが、光学的透明度を維持しながらこれらのディスプレイ用のコーティング層に所望される。ハードコート層は、グレア損失を低減させる一

10

20

30

40

50

方で、耐久性および光学的透明度を向上させるよう機能する。

【0030】

表面エネルギーは、実施例に記載の試験法によって測定される接触角および撥インク性などの種々の方法によって特徴付けられることができる。この出願において、「撥染性の(stain repellent)」は、少なくとも70度の水との静的接触角を発揮する表面処理を指す。より好ましくは、接触角は、少なくとも80度、およびもっとも好ましくは少なくとも90度である。あるいは、またはこれに追加して、ヘキサデカンとの前進接触角が、少なくとも50度およびより好ましくは少なくとも60度である。低表面エネルギーは、抗・汚れおよび撥染特性をもたらすと共に、洗浄が容易である露出表面を与える。

10

【0031】

低表面エネルギーの他の指標は、露出表面に適用されたときに、ペンまたはマーカーからのインクが玉のようになる程度に関する。表面層および物品は、ペンおよびマーカーからのインクが、玉のようになって個別の液滴となり、ジョージア州ローズウェルのキンバリークラークコーポレーション(Kimberly Clark Corporation, Roswell, GA)から、商品名「サーパスフェイシャルティッシュ(SUR PASS FACIAL TISSUE)」で入手可能であるティッシュなどのティッシュまたはペーパータオルで露出表面を拭うことにより容易に除去することができるとき、「撥インク性」を示す。耐久性は、本出願の試験法に記載のとおり300 rpmで15分間で行われる変性揺動サンドテスト(方法ASTM F 735-94)からの結果の観点から定義することができる。好ましくは、耐久コーティングは、65 mm(75%損失)以下の撥インク性損失値、より好ましくは40 mm(45%損失)以下、もっとも好ましくは0 mm(損失なし)の撥インク性(IR)をこのテストにおいて示す。

20

【0032】

光学ハードコートとしての使用に適切なコーティングは、可視欠陥を実質的に含んでいてはならない。観察され得る可視欠陥としては、限定されないがポックマーク、フィッシュアイ、モトル、塊りまたは相当の波うち、または光学およびコーティング分野における当業者に公知である他の可視的な指標が挙げられる。従って、実験に記載された「粗」表面は、これらの特徴の1つ以上を有し、および組成物の1つ以上の成分であるコーティング材料が、互いに不適合であることを表し得る。逆に、本発明の目的について「平滑」として以下に特徴付けられた相当に平滑なコーティングは、種々の成分が(反応した最終状態において)、成分が互いに適合性であるかまたは適合であるよう変性された、コーティングを形成するコーティング組成物を有すると推定され、およびさらに、あるとしても微小な「粗」表面の特徴を有する。

30

【0033】

さらに、表面層は、好ましくは、2%未満の初期ヘーズおよび/または少なくとも90%の初期透過率を示す。

【0034】

ここで図1を参照すると、物品(ここではコンピュータモニタ10)の斜視図が、筐体14内に組み込まれた光学ディスプレイ12を有するものとして図示されている。光学ディスプレイ12は、これを通して使用者がテキスト、グラフィック、または他の表示された情報を視認することができる光学的増強特性を有する実質的に透明な材料である。光学ディスプレイ12は、光学基材16に適用されたハードコート層18を含む。ハードコート層の厚さは、典型的には少なくとも0.5ミクロン、好ましくは少なくとも1ミクロン、およびより好ましくは少なくとも2ミクロンである。ハードコート層の厚さは、一般に25ミクロン以下である。好ましくは、厚さは3ミクロン~5ミクロンの範囲である。

40

【0035】

他の実施形態において(図示せず)、本願明細書に記載のハードコート層(少なくとも1種のフルオロカーボン-およびウレタン-(メタ)アクリル-含有添加剤および少なくとも1種の非フッ素化架橋剤を含むもの)は、ハードコート表面層下の追加のハードコ-

50

ト層を有する表面層として提供され得る。この実施形態において、表面層は、約10～200ナノメートルの範囲の厚さを有することが好ましい。

【0036】

種々の永久および着脱可能グレード接着性組成物は基材16の逆側（ハードコート16の逆側）にコートされ得、従って、物品はディスプレイ表面に容易に装着されることができ。好適な接着性組成物としては、テキサス州ウェストホール（Westhollow, Texas）のクラトンポリマーズ（Kraton Polymers）から、商品名「クラトン（Kraton）G-1657」で市販されているものなどの（例えば水素化）ブロックコポリマー、ならびに他の（例えば類似の）熱可塑性ゴムが挙げられる。他の例証的な接着剤としては、アクリルベース、ウレタンベース、シリコーンベース、およびエポキシベースの接着剤が挙げられる。好ましい接着剤は、接着剤が経時的にまたは風雨に露出されても黄変して、光学ディスプレイの視認品質を劣化させないよう、十分な光学的品質および光安定性のものである。接着剤は、転写式コーティング、ナイフコーティング、スピンドルコーティング、ダイコーティング等などの多様な公知のコーティング技術を用いて適用されることができる。例証的な接着剤が、米国特許出願公開第2003/0012936号明細書に記載されている。このような接着剤の数々が、ミネソタ州セントポールの3Mカンパニー（3M Company, St. Paul, MN）から、商品名8141、8142、および8161で市販されている。

【0037】

基材層16は、通例種々の光学装置において用いられる、ガラス、またはポリエチレンテレフタレート（PET）、ビスフェノールAポリカーボネート、セルローストリアセテート、ポリ（メチルメタクリレート）、および二軸延伸ポリプロピレンなどの高分子材料などの広く多様な非高分子材料のいずれかからなり得る。基材はまた、ポリアミド、ポリイミド、フェノール樹脂、ポリスチレン、スチレン・アクリロニトリルコポリマー、エポキシド等を含み、またはから構成され得る。典型的には、基材は、意図される使用のための所望の光学的および機械的特性に部分的に基づいて選択されるであろう。このような機械特性は、典型的には、柔軟性、寸法安定性および耐衝撃性を含むであろう。基材厚さはまた、典型的には、意図される使用によることとなる。ほとんどの用途について、約0.5mm未満の基材厚さが好ましく、およびより好ましくは約0.02～約0.2mmである。自己支持性高分子フィルムが好ましい。高分子材料は、押出し成形および任意選択の押出しフィルムの一軸または二軸配向によるものなどの従来のフィルム形成技術を用いて、フィルムに形成されることができる。基材は、基材およびハードコート層の間の接着性を向上するために、例えば、化学処理、空気または窒素コロナなどのコロナ処理、プラズマ、火炎、または化学線といった処理をされることができる。所望の場合には、任意選択の結合層またはプライマーを基材および/またはハードコート層に塗布して、層間接着を増強することができる。

【0038】

ディスプレイパネルの場合には、基材は光透過性であり、これは、ディスプレイが視認されることができるよう、光が基材16を透過することができることを意味する。透明（例えば光沢）およびマット光透過性基材16の両方が、ディスプレイパネル10に使用される。マット基材16は、典型的には、典型的な光沢フィルムより低い透過率および高いヘーズ値を有する。マットフィルムは、典型的には、光を拡散するシリカなどのミクロンサイズの分散された無機充填材によりこの特性を示す。例証的なマットフィルムは、ジョージア州セダータウンのU.S.A.キモトテック（U.S.A. Kimoto Tech, Cedar town, GA）から、商品名「N4D2A」で市販されている。透明基材、ハードコートがコートされた透明基材、ならびに透明基材を含むディスプレイ物品の場合には、ヘーズ値は、好ましくは5%未満、より好ましくは2%未満およびさらにより好ましくは1%未満である。あるいは、またはこれに追加して、透過率は、好ましくは約90%を超える。

【0039】

10

20

30

40

50

種々の光透過性光学フィルムが公知であり、特に限定されないが、多層光学フィルム、再帰反射シーティングおよび輝度向上フィルムなどの微小構造化フィルム、（例えば反射または吸収）偏光フィルム、拡散フィルム、ならびに（例えば二軸）位相差フィルムおよび米国特許出願公開第2004/0184150号明細書に記載の補償フィルムが挙げられる。

【0040】

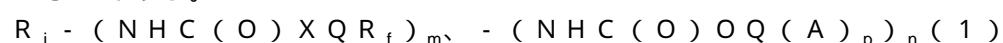
米国特許出願公開第2003/0217806号明細書に記載のとおり、多層光学フィルムは、所望の透過率および/または反射特性を、異なる屈折率のミクロレイヤーは配置により少なくとも部分的に提供する。ミクロレイヤーは、いくらかの光が隣接するミクロレイヤー間の界面で反射されるよう、異なる屈折率特徴を有する。ミクロレイヤーは、フィルム体に所望の反射または透過特性を付与するために、複数の界面で反射された光が相乘的または相殺的干渉を受けるよう、十分に薄い。紫外、可視、または近赤外波長で光を反射するよう設計された光学フィルムについて、各ミクロレイヤーは、一般に、約1μm未満の光学的厚さ（すなわち、物理的厚さに屈折率を乗算したもの）を有する。しかしながら、フィルムの外表面の表皮層、またはミクロレイヤーの束を分離する、フィルム内に配設された保護境界層などのより厚い層もまた含まれることができる。多層光学フィルム体はまた、1つ以上の厚い接着剤層を、2つ以上の多層光学フィルムのシートを積層体中において接着するために含むことができる。

【0041】

好適な多層光学フィルムおよび関連する構造のさらなる詳細は、米国特許第5,882,774号明細書（ジョンザ（Jonza）ら）、および国際公開第95/17303号パンフレット（オウダーカーク（Ouderkirk）ら）および国際公開第99/39224号パンフレット（オウダーカーク（Ouderkirk）ら）に見出すことができる。高分子多層光学フィルムおよびフィルム体は、それらの光学的、機械的、および/または化学的特性について選択された追加の層およびコーティングを含むことができる。米国特許第6,368,699号明細書（ギルバート（Gilbert）ら）を参照のこと。高分子フィルムおよびフィルム体はまた、金属または金属酸化物コーティングまたは層などの無機層を含むことができる。光学基材16への適用および硬化前のハードコート層18の組成物は、従来の炭化水素ベース、およびより好ましくはアクリレートベースのハードコート組成物と、フルオロカーボン-およびウレタン-アクリレート-含有添加剤との混合物から形成される。好ましいフルオロカーボン-およびウレタン-アクリレート-含有添加剤組成物が、以下の式（1）、（3A）、（4）、（5）および（6）に記載されている。各々の好ましい実施形態についてのハードコート組成物の形成方法が、以下の実験セクションに記載されている。

【0042】

本発明の好ましい一つの実施形態において、フルオロカーボン-およびウレタン-アクリレート-含有添加剤は、一価のパーフルオロポリエーテル部位、および従来の炭化水素ベースの（より好ましくはアクリレートベースの）ハードコート材料と組み合わされたマルチ-アクリレート末端基を有するパーフルオロポリエーテルウレタンである。一価のパーフルオロポリエーテル部位およびマルチ-アクリレート末端基を有するパーフルオロポリエーテルウレタンは、ハードコート組成物の合計固形分の約0.01%および10%の間で、およびより好ましくは約0.1%および1%の間で添加される。添加剤は式（1）のものである。



【0043】

式中、 $R_i$ はマルチ-イソシアネートの残基であり； $X$ はO、SまたはNR（ここで、RはHまたは1~4個の炭素原子の低級アルキルである）であり； $R_f$ は、式 $F(R_{fc}O)_{x}C_dF_{2d}$ -（式中、各 $R_{fc}$ は独立に、1~6個の炭素原子を有するフッ素化アルキレン基を表し、各 $x$ は独立に、2以上の整数を表し、およびdは1~6の整数である）を含む基を含んでなる一価のパーフルオロポリエーテル部位であり；Qは、独立に、価数が少な

10

20

30

40

50

くとも2の結合基であり；Aは(メタ)アクリル官能基- $X C(O)C(R_2) = CH_2$ (式中、 $R_2$ は1~4個の炭素原子の低級アルキルまたはHまたはFである)であり；mは少なくとも1であり；nは少なくとも1であり；pは2~6であり、m+nは2~10であり、およびここで、添字mおよびnによって参照される各単位は $R_i$ 単位に結合している。

#### 【0044】

Qは、直鎖または分岐鎖または環含有結合基であることができる。Qとしては、共有結合、アルキレン、アリーレン、アラルキレン、アルカリレンを挙げることができる。Qは、任意により、O、N、およびS、およびこれらの組み合わせを含むことができる。Qはまた、任意に、カルボニルまたはスルホニル、およびこれらの組み合わせなどのヘテロ原子含有官能基を含むことができる。

10

#### 【0045】

それらの合成方法により、これらの材料は、必然的に混合物である。イソシアネート基のモル分率が任意で1.0の値が与えられるとき、式(1)の材料の形成に用いられるmおよびn単位の合計モル分率は1.0以上である。m:nのモル分率は、0.95:0.05~0.05:0.95の範囲である。好ましくは、m:nのモル分率は、0.50:0.50~0.05:0.95である。より好ましくは、m:nのモル分率は、0.25:0.75~0.05:0.95であり、およびもっとも好ましくは、m:nのモル分率は、0.25:0.75~0.10:0.95である。m:nのモル分率が合計で1を超える(0.15:0.90などの)場合、m単位が先ずイソシアネートに反応し、およびn単位のわずかな過剰分(0.05モル分率)が用いられる。

20

#### 【0046】

例として、0.15モル分率のm単位および0.85モル分率のn単位が導入された配合物において、形成された生成物のいくつかの画分がm単位を含有しない、生成物の分布が形成される。しかしながら、この生成物分布中に、式(1)の材料は存在するであろう。

#### 【0047】

数多くのジイソシアネート(二官能性イソシアネート)、変性ジイソシアネート材料、および多官能性イソシアネートが、本発明において、マルチ-イソシアネートの残基として $R_i$ として用いられ得、およびそれでもなお、本発明の思想内に包含される。もっとも好ましくは、ヘキサメチレンジイソシアネート(「HDI」)に基づく多官能性材料が用いられる。市販されているHDIの誘導体の一つは、ペンシルバニア州ピッツバーグ(Pittsburgh, Pennsylvania)のベイヤー・ポリマーズ(Bayer Polymers LLC)から入手可能であるデスマジュール(Desmodur)(登録商標)N100である。

30

#### 【0048】

さらに、トルエンジイソシアネート(「TDI」)またはイソホロンジイソシアネート(「IPDI」)などの他のジイソシアネートもまた、本発明において $R_i$ として用いられ得る。用いられ得る脂肪族および芳香族イソシアネート材料の非限定的な例としては、例えば、すべてペンシルバニア州ピッツバーグ(Pittsburgh, Pennsylvania)のベイヤー・ポリマーズ(Bayer Polymers LLC)から得られる、デスマジュール(Desmodur)(登録商標)3300、デスマジュール(Desmodur)(登録商標)TPLS2294、およびデスマジュール(Desmodur)(登録商標)N3600が挙げられる。

40

#### 【0049】

式(1)の添加剤の形成に用いられる材料は、式 $H O Q(A)_p$ で記載され得、これらは、例えば、ミズーリ州ベルサイユ(Versailles, Missouri)のエコーレジンズ社(Echo Resins Inc.)から入手可能である1,3-グリセロールジメタクリレート、およびSR444Cとしてペンシルバニア州エクストン(Exton, Pennsylvania)のサルトマー(Sartomer)から入手可能で

50

あるペンタエリスリトールトリアクリレートによって例示される。

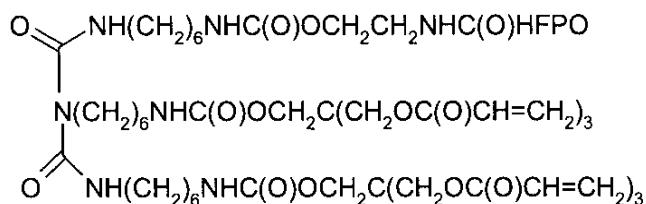
【0050】

典型的には、この好ましい実施形態の添加剤組成物は、先ず、ポリイソシアネートをパーカーフルオロポリエーテル - 含有アルコール、チオール、またはアミンと反応させ、続いて、ヒドロキシル官能性マルチアクリレートと、通常は非ヒドロキシ系溶剤中に、および有機錫化合物などの触媒の存在下に反応させることにより形成される。あるいは、この好ましい実施形態の添加剤は、ポリイソシアネートをヒドロキシル官能性マルチアクリレートと反応させ、続いてパーカーフルオロポリエーテル - 含有アルコール、チオール、またはアミンと、通常は非ヒドロキシ系溶剤中に、および有機錫化合物などの触媒の存在下に反応させることにより形成される。さらに、添加剤は、3つの成分のすべてを同時に、通常は非ヒドロキシ系溶剤中に、および有機錫化合物などの触媒の存在下に反応させることによって形成することができる。  
10

【0051】

式(1)のマルチ - アクリレート末端基を有するパーカーフルオロポリエーテルウレタンの一つの代表的な構造(2)を以下に示す。

【化1】



20

(2)

【0052】

これは、HD-Iのビウレットと、HFPOオリゴマーアミドール( $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C(O)NHC}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )の一当量と、さらにペンタエリスリトールトリアクリレートの二当量との反応生成物である(式中、「a」は平均で2~15である)。いくつかの実施形態において、aは、平均で3および10の間、またはaは、平均で5および8の間である。  
30

【0053】

他の実施形態において、添加剤組成物は、式(3A)のものである。



【0054】

式中、 $\text{R}_f$ 、 $\text{Q}$ および $\text{X}$ は、式(1)を参照した既述のものと同一であり、および $f$ は1~5である。

【0055】

式(3A)の記載を満たす1つの好ましいパーカーフルオロポリエーテル - 置換ウレタン(メタ)アクリレートが、式(3B)により具体的に記載されている。  
40

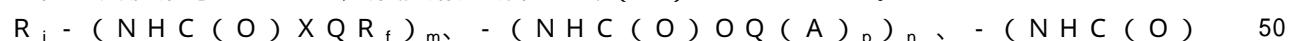


【0056】

用いられることができる2つの好ましいHFPO - 置換ウレタンアクリレートとしては、 $\text{HFPO-C(O)NHC}_2\text{H}_4\text{OC(O)NHC}_2\text{H}_4\text{OC(O)C(CH}_3)_2\text{=CH}_2$ および $\text{HFPO-C(O)NHC(C}_2\text{H}_5)\text{CCH}_2\text{OC(O)NHC}_2\text{H}_4\text{OC(O)C(CH}_3)_2\text{=CH}_2$ が挙げられる。

【0057】

他の実施形態において、添加剤組成物は式(4)のものである。



$X Q G$  )<sub>o</sub>、 - (  $NCO$  )<sub>q</sub> ( 4 )

【 0 0 5 8 】

式中、  $R_i$  がマルチ - イソシアネートの残基であり、  $X$ 、  $R_f$  および  $Q$  は式 ( 1 ) を参照した既述のものと同一である。  $A$  が、 ( メタ ) アクリル官能基 -  $X C(O)C(R_2)$  =  $CH_2$  ( 式中、  $R_2$  が 1 ~ 4 個の炭素原子の低級アルキルまたは  $H$  または  $F$  である ) であり ;  $G$  は、 アルキル、 アリール、 アルカリールおよびアラルキルからなる群から選択される。  $G$  は、 任意に、  $O$ 、  $N$ 、 および  $S$  などのヘテロ原子、 およびこれらの組み合わせを含有する。  $G$  はまた、 任意に、 カルボニル、 スルホニル、 およびこれらの組み合わせなどのヘテロ原子含有官能基を有する。 さらに、  $G$  は、 ヘテロ原子およびヘテロ原子含有官能基の組み合わせを有し得る。  $G$  は、 任意に、 ペンダントまたは末端反応性基を含有する。 反応性基としては、 ( メタ ) アクリル基、 ビニル基、 アリル基および -  $Si(OR_3)_3$  基 ( 式中、  $R_3$  は 1 ~ 4 個の炭素原子の低級アルキルである ) が挙げられ得る。  $G$  はまた、 任意に、 フルオロアルキルまたはパーフルオロアルキル基を有する。 式 ( 4 ) において、  $m$  は少なくとも 1 であり ;  $n$  は少なくとも 1 であり ;  $o$  は少なくとも 1 であり ;  $p$  は 2 ~ 6 であり ; および  $q$  は 0 以上である。

【 0 0 5 9 】

$(m + n + o + q) = N_{NCO}$  は、 元々  $R_i$  に付加されていたイソシアネート基の数であり、 および量  $(m + n + o) / N_{NCO}$  は、 0.67 以上であり、 ここで、 添字  $m$ 、  $n$ 、  $o$ 、 および  $q$  によって参照される各単位は、  $R_i$  単位に結合されている。 好ましくは、  $R_{fc}$  は -  $CF(CF_3)CF_2$  - である。

【 0 0 6 0 】

式 ( 4 ) の材料の形成に用いられるモノアルコール、 モノチオールまたはモノアミン  $H$   $X Q G$  としては、  $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$ 、  $H_2NCH_2CH_2CH_2$  (  $SiOCH_3$  )<sub>3</sub>、  $HSC_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 および  $HEA$  ( ヒドロキシエチルアクリレート ) などの材料が挙げられ得る。

【 0 0 6 1 】

他の実施形態において、 添加剤組成物は、 式 ( 5 ) のものである。

$(R_i)_c - (NHC(O)XQR_f)_m$ 、 -  $(NHC(O)OQ(A)_p)_n$ 、 -  $(NHC(O)XQG)_o$ 、  $(R_f(Q)(XC(O)NH)_y)_z$  - 、 -  $(NHC(O)XQD(QX$   
 $C(O)NH)_u)_s$  - 、  $D_1(QXC(O)NH)_y$   $zz$  - 、 -  $(NHC(O)OQ(A)_t$   
 $Q_1Q(A)_tOC(O)NH)_v$  - 、 -  $(NCO)_w$  ( 5 )

【 0 0 6 2 】

式中、  $R_i$  は、 マルチ - イソシアネートの残基であり ;  $c$  は 1 ~ 50 であり ;  $X$ 、  $R_f$ 、 および  $Q$  は式 ( 1 ) を参照した既述のものと同一である。  $A$  および  $G$  は、 式 4 を参照した既述のものと同一である。  $D$  は、 アルキレン、 アリーレン、 アルカリレン、 フルオロアルキレン、 パーフルオロアルキレンまたはアラルキレンであり、 および任意により  $O$ 、  $N$ 、 および  $S$  などのヘテロ原子を含有する。  $D_1$  は、 アルキル、 アリール、 アルカリール、 フルオロアルキル、 パーフルオロアルキルまたはアラルキルであり、 任意により  $O$ 、  $N$ 、 および  $S$  などのヘテロ原子を含有する。  $Q_1$  は、  $Q$  と同様の方法で定義される結合基である。 式 5 において、  $m$  または  $z$  は少なくとも 1 であり ;  $n$  または  $v$  は少なくとも 1 であり ;  $y$  は独立に 2 以上であり ;  $o$ 、  $s$ 、  $v$ 、  $w$ 、  $z$  および  $zz$  は 0 以上である。  $s$ 、  $v$ 、  $z$  および  $zz$  の和は少なくとも 1 である。 従って、 少なくとも 1 つのこれらの基が存在する。

【 0 0 6 3 】

$(m + n + o + [ (u + 1)s] + 2v + w + yz + y(zz)) = cN_{NCO}$  は、  $R_i$  に元々付加されていたイソシアネート基の数である。 量  $(m + n + o + [ (u + 1)s] + 2v + yz + y(zz)) / (cN_{NCO})$  は、 少なくとも 0.75 以上である。 式 5 において、  $p$  は 2 ~ 6 であり ;  $t$  は 1 ~ 6 であり ; および  $u$  は独立に 1 ~ 3 であり ; ここで、 添字  $m$ 、  $n$ 、  $o$ 、  $s$ 、  $v$ 、  $w$ 、  $z$  および  $zz$  によって参照される各単位は、  $R_i$  単位に結合されている。 好ましくは  $R_{fc}$  は -  $CF(CF_3)CF_2$  - である。

【 0 0 6 4 】

10

20

30

40

50

この実施形態において、従来の炭化水素ベースのハードコート材料に添加される場合、高度に架橋されたウレタンポリマーゲルを回避するために、反応性成分の割合および量の選択に注意をしなければならない。例えば、三官能性イソシアネートが多官能性アルコールと共に用いられる場合、多官能性アルコールの量は、架橋ネットワークの形成を回避するために制限されるべきである。 $(R_i)_c$ 基のより大きい数のcについては、配合物は、主にジオールおよびジイソシアネートに基づいていることが好ましい。

#### 【0065】

式(5)の添加剤の形成に用いられる材料としては、 $H_2C_2N(C_2H_2O_2)_2$ によって例示される式 $R_f(Q)(XH)_y$ のものが挙げられる。

10

#### 【0066】

式(5)の添加剤の形成に用いられる材料としては、 $HO(C_2H_2)_{10}OH$ などの炭化水素ポリオールおよび $HOCH_2(CF_2)_4CH_2OH$ などのフルオロケミカルジオールによって例示される式 $HXQDQXH$ のものが挙げられる。

#### 【0067】

式(5)の添加剤の形成に用いられる材料としては、フルオロケミカルジオール $C_4F_9SO_2N(C_2H_2O_2)_2$ によって例示される式 $D(QXH)_y$ のものが挙げられ得る。

#### 【0068】

式(5)の添加剤の形成に用いられる材料としてはまた、ウェンドリング(Wendling)らへの米国特許第4,262,072号明細書の実施例1に記載のとおり調製されるヒドラトイソシアネート(HHA)、および $C_2H_2=C(C_3)C(O)OCH_2CH(OH)CH_2O(C_2H_2)_4OCH_2CH(OH)CH_2OC(O)C(C_3)=C_2H_2$ によって例示される式 $HOQ(A)_tQ_1Q(A)_tOH$ のものが挙げられ得る。

20

#### 【0069】

さらに他の実施形態において、添加剤組成物は式(6)のものである。

$(R_i)_c - (NHC(O)XQR_f)_m - (NHC(O)OQ(A)_p)_n - (NHC(O)XQG)_o - (NHC(O)XQR_{f2}(QXC(O)NH)_u)_r - (NHC(O)XQD(QXC(O)NH)_s)_t - D_1(QXC(O)NH)_y$ のものが挙げられる。式(6)は、 $(NCO)_w$ である。

30

#### 【0070】

式中、 $R_i$ はマルチ-イソシアネートの残基であり；cは1～50であり；X、 $R_f$ 、Q、 $Q_1$ 、A、G、D、および $D_1$ は、式(5)を参照した既述のものと同一である。 $R_{f2}$ は多価フルオロポリエーテル部位であり、 $R_{f2}$ は、式 $Y((R_{fc1}O)_x C_{d1}F_{2d1})_b$ （式中、各 $R_{fc1}$ は、独立に、1～6個の炭素原子を有するフッ素化アルキレン基を表し：各Xは独立に2以上の整数を表し、およびd1は0～6の整数である）を含む基を含んでなる。Yは、価数bを有する多価有機基または共有結合を表し、およびbは2以上の整数を表す。式(5)において、rは少なくとも1であり；nまたはvは少なくとも1であり；yは独立に2以上である。さらに、m、o、s、v、wおよびzzは0以上である。

#### 【0071】

$(m+n+o + [(u+1)r] + [(u+1)s] + 2v + w + y(zz)) = c$   
 $N_{NCO}$ は、 $R_i$ に元々付加されていたイソシアネート基の数である。量 $(m+n+o + [(u+1)r] + [(u+1)s] + 2v + y(zz)) / (cN_{NCO})$ は、少なくとも0.75以上である。

40

#### 【0072】

式(5)において、pは2～6であり；tは1～6であり；uは独立に1～3であり；ここで、添字m、n、o、r、s、v、w、およびzzによって参照される各単位は、 $R_i$ 単位に結合されている。 $R_{fc1}$ は、好ましくは、独立に、 $-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2-$ 、および $(-CH_2C(R)(CH_2OCH_2C_{d1}F_{2d1+1})CH_2-$ から選択され、ここで、aaは2以上であり、およびdおよびRは上に定義されている。

50

## 【0073】

式(9)の添加剤の形成に用いられる材料としてはまた、(H(OCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>)<sub>aa</sub>OH)(MW約1342)を有すると共に、オハイオ州アクロン(Akron, Ohio)のオムノバソリューションズ社(Omnova Solutions Inc.)から入手可能であるフォックス(Fox)-ジオールによって例示される式HXR<sub>f2</sub>QXHのものが挙げられ得る。

## 【0074】

本願明細書に記載の式(すなわち式1~6)の各々について、XがOであるとき、Qは典型的にはメチレンではなく、それ故、2つ以上の炭素原子を含有する。いくつかの実施形態において、XはSまたはNRである。いくつかの実施形態において、Qは、少なくとも2個の炭素原子を有するアルキレンである。他の実施形態において、Qは、アリーレン、アラルキレン、およびアルカリーレンから選択される直鎖、分岐鎖、または環-含有結合基である。さらに他の実施形態において、Qは、直鎖、分岐鎖、またはO、N、およびSなどのヘテロ原子を含有する環-含有結合基および/またはカルボニルおよびスルホニルなどのヘテロ原子含有官能基である。他の実施形態において、Qは、O、N、Sから選択されるヘテロ原子および/またはカルボニルおよびスルホニルなどのヘテロ原子含有官能基を、任意に含有する分岐または環含有アルキレン基である。いくつかの実施形態において、Qはアミドなどの窒素含有基を含有する。

## 【0075】

本願明細書に記載のフルオロカーボン-およびウレタン-(メタ)アクリル添加剤は、ハードコート組成物中の単独のパーフルオロポリエーテル含有添加剤として用いられることができる。しかしながら、あるいは、本願明細書に記載の添加剤は、フルオロポリエーテル、フルオロアルキル、および少なくとも1つのラジカル反応性基に非ウレタン連結基で連結されたフルオロアルキレンから選択される少なくとも1つの部位を有する種々の他のフッ素化化合物との組み合わせで用いられ得る。これらの実施形態において、フルオロカーボン-およびウレタン-(メタ)アクリル組成物が、フルオロカーボンウレタン添加剤対非-ウレタンフッ素化材料の重量比が1:1、好ましくは2:1およびもっとも好ましくは3:1であるよう、硬化性混合物に添加されることができる。これらの好ましい比の範囲においては、0.5~25重量%F、好ましくは0.5~10重量%Fおよびもっとも好ましくは0.5~5重量%Fを含む、硬化性混合物の合計重量パーセントフッ素(F)を有することが可能である。

## 【0076】

ウレタンのパーフルオロポリエーテル部位は、前述の通り、HFP0部位であることが好ましい。さらに、第2の(非-ウレタン)化合物のフッ素化部位はまた、HFP0部位であることが好ましい。

## 【0077】

いくつかの実施形態において、非ウレタン連結基は、アルキレン、アリーレン、またはこれらの組み合わせから選択される二価基であって、任意に、カルボニル、エステル、アミド、チオエステルまたはスルホンアミド、およびこれらの組み合わせから選択される二価基を含有する。他の実施形態において、連結基は、カルボニル、エステル、アミド、チオエステルまたはスルホンアミド、およびこれらの組み合わせから選択される二価基を含有する硫黄含有ヘテロアルキレン基である。他の実施形態において、連結基は、カルボニル、エステル、チオエステル、スルホンアミド、およびこれらの組み合わせから選択される二価基を含有する酸素含有ヘテロアルキレン基である。さらに他の実施形態において、連結基は、カルボニル、アミド、チオエステル、またはスルホンアミド、およびこれらの組み合わせから選択される二価基を含有する窒素含有ヘテロアルキレン基である。

## 【0078】

多様な(パー)フルオロポリエーテル(メタ)アクリル化合物が、(例えばハードコート)コーティング組成物中において、フルオロカーボン-およびウレタン-(メタ)アクリル組成物と組み合わせて用いられ得る。パーフルオロポリエーテル(メタ)アクリル化

10

20

30

40

50

合物は、以下の式(7)によってことができる。

$$(R_f) - [ (W) - (R_A) ]_w \quad (\text{式7})$$

【0079】

式中、 $R_f$ は(パー)フルオロポリエーテル基であり； $W$ は連結基であり；および $R_A$ は、(メタ)アクリル、-SH、アリル、またはビニルなどのラジカル反応性であり、および好ましくは、(メタ)アクリル基または $-COCF=CH_2$ であり；および $w$ は1または2である。

【0080】

パー-フルオロポリエーテル基 $R_f$ は、直鎖、分岐、環状、またはこれらの組み合わせであることができ、および飽和または不飽和であることができる。パー-フルオロポリエーテルは、少なくとも2つの連鎖結合された酸素ヘテロ原子を有する。例証的なパー-フルオロポリエーテルとしては、限定されないが、 $- (C_p F_{2p}) -$ 、 $- (C_p F_{2p}O) -$ 、 $- (CF(Z)) -$ 、 $- (CF(Z)O) -$ 、 $- (CF(Z)C_p F_{2p}O) -$ 、 $- (C_p F_{2p}CF(Z)O) -$ 、 $- (CF_2CF(Z)O) -$ の基、またはこれらの組み合わせから選択される過フッ素化反復単位を有するものが挙げられる。これらの反復単位において、 $p$ は典型的には1～10の整数である。いくつかの実施形態において、 $p$ は、1～8、1～6、1～4、または1～3の整数である。基 $Z$ は、パー-フルオロアルキル基、パー-フルオロエーテル基、パー-フルオロポリエーテル、またはパー-フルオロアルコキシ基(そのすべては直鎖、分岐、または環状であることができる)である。 $Z$ 基は、典型的には、12個以下の炭素原子、10個以下の炭素原子、または9個以下の炭素原子、4個以下の炭素原子、3個以下の炭素原子、2個以下の炭素原子、または1個以下の炭素原子を有する。いくつかの実施形態において、 $Z$ 基は、4個以下、3個以下、2個以下、1個以下の酸素原子を有し、または酸素原子を有さない。これらのパー-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鎖に沿ってランダムに分布されていることができる。

【0081】

$R_f$ は一価または二価であることができる。 $R_f$ が一価であるいくつかの化合物において、末端基は、 $(C_p F_{2p+1}) -$ 、 $(C_p F_{2p+1}O) -$ 、 $(X' C_p F_{2p}O) -$ 、または $(X' C_p F_{2p+1}) -$ (式中、 $X'$ は水素、塩素、または臭素であり、および $p$ は1～10の整数)であることができる。一価 $R_f$ 基のいくつかの実施形態において、末端基は過フッ素化であり、および $p$ は1～10、1～8、1～6、1～4、または1～3の整数である。例証的な一価 $R_f$ 基としては、 $CF_3O(C_2F_4O)_nCF_2 -$ 、 $C_3F_7O(CF_2CF_2CF_2O)_nCF_2CF_2 -$ 、および $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3) -$ (式中、 $n$ は、0～50、1～50、3～30、3～15、または3～10の平均値を有する)が挙げられる。

【0082】

二価 $R_f$ 基についての好適な構造としては、限定されないが、 $-CF_2O(CF_2O)_q(C_2F_4O)_nCF_2 -$ 、 $-(CF_2)_3O(C_4F_8O)_n(CF_2)_3 -$ 、 $-CF_2O(C_2F_4O)_nCF_2 -$ 、 $-CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2O)_nCF_2CF_2 -$ 、および $-CF(CF_3)(OCF_2CF(CF_3))_sOCF_tF_2O(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3) -$ (式中、 $q$ は、0～50、1～50、3～30、3～15、または3～10の平均値を有し； $n$ は、0～50、3～30、3～15、または3～10の平均値を有し； $s$ は、0～50、1～50、3～30、3～15、または3～10の平均値を有し；和( $n+s$ )は、0～50または4～40の平均値を有し；和( $q+n$ )は0を超える；および $t$ は2～6の整数である)が挙げられる。

【0083】

合成されるとき、式(7)に基づく化合物は、典型的には、 $R_f$ 基の混合物を含む。平均構造は、混合物成分にわたって平均化された構造である。これらの平均構造における $q$ 、 $n$ 、および $s$ の値は、化合物が少なくとも約400の数平均分子量を有する限り、異なることができる。式(7)の化合物は、度々、400～5000、800～4000、または1000～3000の分子量(数平均)を有する。

10

20

30

40

50

## 【0084】

パーフルオロポリエーテルセグメントおよび(メタ)アクリルまたは $-COCF=CH_2$ 末端基の間の連結基Wとしては、アルキレン、アリーレン、ヘテロアルキレン、またはこれらの組み合わせから選択される二価基、およびカルボニル、エステル、アミド、スルホンアミド、またはこれらの組み合わせから選択される任意選択の二価基が挙げられる。Wは、未置換であること、またはアルキル、アリール、ハロ、またはこれらの組み合わせで置換されていることができる。W基は、典型的には30個以下の炭素原子を有する。いくつかの化合物において、W基は、20個以下の炭素原子、10個以下の炭素原子、6個以下の炭素原子、または4個以下の炭素原子を有する。例えば、Wは、アルキレン、アリール基で置換されたアルキレン、またはアリーレンと組み合わされたアルキレンまたはアルキルエーテルまたはアルキルチオエーテル連結基であることができる。10

## 【0085】

(例えば式7の)パーフルオロポリエーテルアクリレート化合物は、米国特許第3,553,179号明細書および米国特許第3,544,537号明細書ならびに2004年4月22日に公開された米国特許出願公開第2004/0077775号明細書、「フッ素化ポリマーを含むフルオロケミカル組成物および纖維状基材のこれでの処理」に記載のものなどの公知の技術によって合成されることができる。

## 【0086】

好適な(非-ウレタン)パーフルオロポリエーテルフルオロカーボン(メタ)アクリル化合物としては、例えば $HFPO-C(O)NHCH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$ 、 $HFP(O)-C(O)NH-(CH_2)_6OC(O)CH=CH_2$ および米国特許出願公開第2005/0250921A1号明細書および米国特許出願公開第2005/0249940号明細書に記載のものなどの種々の他の(パー)フルオロポリエーテルアクリル化合物が挙げられる。20

## 【0087】

(非-ウレタン)フルオロポリエーテルポリ(メタ)アクリル化合物はまた、式 $(HFPO-nQ_3(X)_m$  (式中、nは1~3であり;  $Q_3$ は、少なくとも2の原子価を有する、直鎖、分岐鎖または環-含有結合基であり、共有結合、アルキレン、アリーレン、アラルキレン、アルカリーレンからなる群から選択され; ヘテロ原子O、N、およびS、任意に、カルボニルまたはスルホニルなどのヘテロ原子含有官能基、およびこれらの組み合わせを含有し; およびXは、(メタ)アクリル、-SH、アリル、またはビニルなどのラジカル反応性基であり、好ましくは(メタ)アクリル官能基 $-AC(O)C(R)=CH_2$  (式中、AはO、SまたはNR<sub>1</sub>であり、R<sub>1</sub>はHまたは1~4個の炭素原子の低級アルキルまたはHまたはFであり、R<sub>1</sub>はHまたは1~4個の炭素原子の低級アルキルである)であり、およびmは2~10である)を有し得る。30

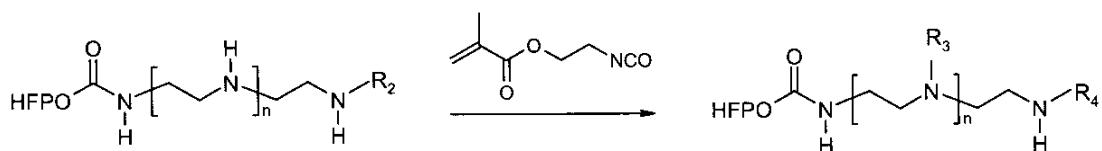
## 【0088】

一化合物は、 $B-O(CH_2CH(OB)CH_2O)_nCH_2CH(OB)CH_2O-B$  (式中、nは0~20の範囲であり、Bは、独立にH、-C(O)CH=CH<sub>2</sub>、または-C(O)-HFP(O)であり、ここで、少なくとも1つのBは-C(O)-HFP(O)であり、および少なくとも2つのBは-C(O)CH=CH<sub>2</sub>である)である。40

## 【0089】

(非-ウレタン)フルオロポリエーテルポリ(メタ)アクリル化合物は、以下の反応生成物であり得る。

【化2】

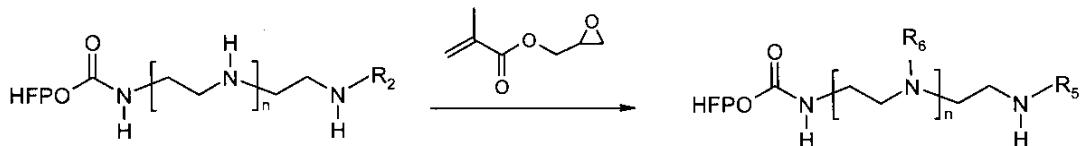


A )

または

【化3】

10



B )

【0090】

20

式中、

R<sub>2</sub>は、水素、アルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリール、フルオロアルキル、アクリル、HFPO-C(O)-であり、

R<sub>3</sub>は、独立にHまたはCH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)C(O)-OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NHC(O)-であり、

R<sub>4</sub>は、アルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリール、フルオロアルキル、アクリル、HFPO-C(O)-、またはCH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)C(O)-OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NHC(O)-であり、

R<sub>5</sub>は、アルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリール、フルオロアルキル、アクリル、HFPO-C(O)-、またはCH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)C(O)-OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-であり、

R<sub>6</sub>は、独立にHまたはCH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)C(O)-OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-であり、

および、nは平均約2~3の範囲である。

【0091】

(例えは非-ウレタン)フルオロポリエーテルポリ(メタ)アクリル化合物としては、以下の化合物のいずれか1つまたはそれらの組み合わせが挙げられ得る:

HFPO-C(O)NHC(CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>;

HFPO-C(O)N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>;

HFPO-C(O)NHC<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(C(O)CH=CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>;

HFPO-C(O)NHC(CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H;

HFPO-C(O)NHC(CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>;

HFPO-C(O)NHC(CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>;

HFPO-C(O)NHC<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(OOC(O)CH=CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>;

HFPO-C(O)OCH<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>;

HFPO-C(O)NH(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(C(O)CH=CH<sub>2</sub>))<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NC(O)-HFPO;

CH<sub>2</sub>=CHC(O)OCH<sub>2</sub>CH(OOC(O)HFPO)CH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH

30

40

50

$\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{OC(O)HFPO})\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ ; および  
 $\text{HFPO}-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC(O)CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OC(O)CH}=\text{CH}_2$   
。

【0092】

他の実施形態において、非-ウレタンフルオロポリエーテルポリ(メタ)アクリル化合物は、反応性(パー)フルオロポリエーテルの、ポリ(メタ)アクリレートへのマイケル-タイプ付加により調製可能な、 $\text{HFPO}-\text{C(O)N(H)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N(H)CH}_3$ のトリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)付加物などの化合物であり得る。このような(パー)フルオロポリエーテルアクリレート化合物は、米国特許出願公開第2005/0250921A1号明細書にさらに記載されている。

10

【0093】

他の非-ウレタンフルオロポリエーテルポリ(メタ)アクリル化合物としては、米国特許第3,810,874号明細書および米国特許第4,321,404号明細書に記載のものが挙げられる。代表的な化合物は、構造  $\text{CH}_2=\text{CHC(O)OCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{mm}(\text{CF}_2\text{O})_{nn}\text{CH}_2\text{OC(O)CH}=\text{CH}_2$

(式中、mmおよびnnは、それぞれ、ランダムに分布されたパーフルオロエチレンオキシおよびパーフルオロメチレンオキシ主鎖反復単位の数を指し、mmおよびnnは、独立に、例えば1~50の値を有し、およびmm/nnの比は0.2~1~5/1である)によって与えられる。

【0094】

さらに、他の非-ウレタンフルオロポリエーテル化合物としては、 $\text{HFPO}-\text{C(O)NHC(H}_2\text{CH}_2\text{OOC(O)CH}_2\text{SH}$ などのチオール、および $\text{HFPO}-\text{C(O)NHC(H}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、および $\text{HFPO}-\text{C(O)NHC(H}_2\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CH}_2$ などのビニル化合物が挙げられる。

20

【0095】

一つの相乗的組み合わせにおいて、パーフルオロポリエーテル部位およびマルチ-(メタ)アクリル末端基を有するパーフルオロポリエーテルウレタンが、(メタ)アクリル基に連結されたパーフルオロポリエーテル部位を有する(非-ウレタン)単官能性パーフルオロポリエーテル化合物との組み合わせで用いられる。典型的には、パーフルオロポリエーテル部位は、化合物の末端基である。同様に、(メタ)アクリル基もまた、典型的には、末端基である。他の実施形態において、第2の(非-ウレタン)パーフルオロポリエーテル化合物は、典型的には、パーフルオロポリエーテルウレタンマルチ-(メタ)アクリル化合物より高い重量パーセントフッ素を有する。単官能性パーフルオロポリエーテル化合物は高接触角に対する主な寄与因子であり、その一方で、パーフルオロポリエーテルウレタンマルチ-(メタ)アクリル化合物は、単官能性パーフルオロポリエーテル化合物を相溶化させると推量される。この相互作用が、高濃度の単官能性パーフルオロポリエーテル化合物を相分離させずに組み込ませる。さらに他の実施形態において、パーフルオロポリエーテル部位およびマルチ-(メタ)アクリル末端基を有するパーフルオロポリエーテルウレタンは、少なくとも2つの(メタ)アクリル基に連結されたパーフルオロポリエーテル部位を有する(非-ウレタン)マルチ-官能性パーフルオロポリエーテル化合物との組み合わせで用いられる。あるいは、パーフルオロポリエーテルウレタンモノアクリレートは、(非-ウレタン)モノ-またはマルチ-(メタ)アクリルパーフルオロポリエーテル化合物との組み合わせで用いられることができる。

30

【0096】

任意により種々の他の(パー)フルオロポリエーテル(メタ)アクリル化合物と組合された、フルオロカーボン-およびウレタン(メタ)アクリル添加剤(例えば式(1)、(3A)、(4)、(5)または(6)のものなどの)はまた、1つ以上の他の(非-ウレタン)フッ素化化合物と組み合わされて、混合物の親和性が向上され得る。

40

【0097】

ラジカル反応性フルオロアルキルまたはフルオロアルキレン基-含有相容化剤のクラス

50

としては、以下の対応する化学式の化合物が挙げられる。 $R_{ff}Q_3(X_1)_{n1}$  および  $(X_1)_{n1}Q_3R_{ff2}Q_3(X_1)_{n1}$

(式中、 $R_{ff}$  はフルオロアルキルであり、 $R_{ff2}$  はフルオロアルキレンであり、 $Q_3$  は原子価が少なくとも 2 の結合基であって、共有結合、アルキレン、アリーレン、アラルキレン、アルカアリーレン基、任意に、O、N、およびSなどのヘテロ原子を含有する直鎖または分岐鎖または環-含有結合基および任意に、カルボニルまたはスルホニル、およびこれらの組み合わせなどのヘテロ原子含有官能基からなる群から選択され； $X_1$  は（メタ）アクリル、-SH、アリル、またはビニル基から選択されるラジカル反応性基であり、および $n1$  は独立に 1 ~ 3 である。典型的な $Q_3$  基としては：-SO<sub>2</sub>N(R)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-；-SO<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-；-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-；-CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-；および-C(O)NRCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-（式中、R は H または 1 ~ 4 個の炭素原子の低級アルキルであり、および m は 1 ~ 6 である）が挙げられる。好ましくは、フルオロアルキルまたはフルオロアルキレン基は、パーフルオロアルキルまたはパーフルオロアルキレン基である。ハードコート層 18 の組成物における使用についてこれらの判断基準を満たすフルオロアルキル-またはアルキレン-置換相容化剤の一つの好ましいクラスは、パーフルオロブチル置換アクリレート相容化剤である。これらの判断基準を満たし、および本発明において有用である、例証的な、非限定的なパーフルオロブチル置換アクリレート相容化剤としては、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、または C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub> の 1 つ以上が挙げられる。上述のラジカル反応性フルオロアルキルまたはフルオロアルキレン基-含有相容化剤は、ハードコート組成物の合計固形分の約 0.5% および 20% の間で、およびより好ましくは約 1% および 10% の間で添加されることが好ましい。  
10 20

#### 【0098】

ハードコート層 18 の組成物において用いられ得る、好ましいフルオロアルキル-置換相容化剤の一つの非限定的な例は、ニューハンプシャーウィンハム (Windham, New Hampshire) のランカスター・シンセシス (Lancaster Syntesis) から入手可能である (1H、1H、2H、2H) - パーフルオロデシルアクリレートである。ハードコート層の組成物においてまた用いられ得る、パーフルオロアルキル部位を有する数多くの他の（メタ）アクリル化合物が、ハルムロー (Hulme-Lowe) らへの米国特許第 4,968,116 号明細書、およびバビラッド (Babirad) らへの米国特許第 5,239,026 号明細書（パーフルオロシクロヘキシルメチルメタクリレートを含む）に記載されている。これらの判断基準を満たし、および用いられ得る、他のフルオロケミカル（メタ）アクリレートとしては、例えば、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロヘキサンジオールジアクリレートおよび -ヒドロ 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 (H-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>-CH<sub>2</sub>O-C(O)-CH=CH<sub>2</sub>) が挙げられる。単独でまたは混合物として用いられ得る他のフルオロケミカル（メタ）アクリレートが、カン (Kang) らへの米国特許第 6,238,798 号明細書に記載されている。  
30 40

#### 【0099】

用いられ得る他の相容化剤は、フルオロアルキル-またはフルオロアルキレン-置換チオールまたはポリチオールである。相容化剤のこのタイプの非限定的な例としては、以下の、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)CH<sub>2</sub>SH、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH、および C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)CH(OOC(O)CH<sub>2</sub>SH)CH<sub>2</sub>OC(O)CH<sub>2</sub>SH の 1 つ以上が挙げられる。

#### 【0100】

いくつかの実施形態において、1wt%と少量の非-ウレタンフッ素化化合物が、トリメチロールプロパントリアクリレートなどの炭化水素多官能性アクリレートから相分離するであろう。このような相分離は、光学的に不均一なコーティングをもたらすことができ  
50

るため、本発明のハードコートにおいて望ましくない。これらの実施形態において、フルオロカーボンウレタン添加剤対非 - ウレタンパーフルオロポリエーテル、フルオロアルキル、またはフルオロアルキレン(メタ)アクリル化合物の重量比が1:1、好ましくは2:1およびもっとも好ましくは3:1であるように、フルオロカーボン-およびウレタン-(メタ)アクリル組成物は、硬化性混合物に添加されることができる。これらの好ましい比の中では、硬化性混合物の合計重量パーセントフッ素は、0.5~25wt%フッ素、好ましくは0.5~10wt%フッ素、およびもっとも好ましくは0.5~5-重量%フッ素を、混合物からの非 - ウレタンフッ素化(メタ)アクリル化合物の相分離なしで含み得る。非 - ウレタン含有パーフルオロポリエーテルは、300g/molを超えて3000g/mol以下の分子量を有することができ、モノ(メタ)アクリル官能基、またはマルチ-(メタ)アクリル官能基を含有する。(メタ)アクリル官能基は、分子中に、1つのまたは両方の終端に、または分岐点として位置されることができる。10

#### 【0101】

ハードコートは、光学基材上に設けられた単層として提供され得る。この構造において、すべての(パー)フッ素化化合物の合計(例えばパーフルオロポリエーテルウレタン単独で、または他のフッ素化化合物と組み合わせて)は、ハードコート組成物の合計固形分の、0.01%~10%、およびより好ましくは0.1%~1%の範囲である。(例えば無機粒子-含有)ハードコート層が光学基材およびハードコート表面層の間に設けられる実施形態について、パーフルオロポリエーテルウレタンのコーティング組成物中の量は、0.01~50wt%固形分、およびより好ましくは1~25wt%固形分の範囲であり、その一方で、種々の他の(パー)フルオロポリエーテルアクリル化合物が、1~20%、および好ましくは1~10%の重量パーセントで存在し得る。好ましくは、フルオロカーボン-およびウレタン-(メタ)アクリル-含有添加剤対他の非 - ウレタンフッ素化化合物の比は、少なくとも1~1およびより好ましくは約3~1である。20

#### 【0102】

上述の好ましい実施形態のいずれかにおいて層18の一部分として用いられる従来のハードコート材料は、光学分野における当業者に周知である炭化水素ベースの材料である。もっとも好ましくは、炭化水素ベースの材料は、アクリレートベースのハードコート材料である。本発明において用いるための一つの好ましいハードコート材料は、P E T A(ペンタエリスリトールトリノテトラアクリレート)ベースのものである。ペンタエリスリトールトリアクリレート(「P E T 3 A」)の1つの市販されている形態はS R 4 4 4 Cであり、およびペンタエリスリトールテトラアクリレート(「P E T 4 A」)の1つの市販されている形態はS R 2 9 5であり、各々、ペンシルバニア州エクストン(Exton, Pennsylvania)のサルトマーカンパニー(Sartomer Company)から入手可能である。30

#### 【0103】

しかしながら、他の架橋剤が本発明において用いられ得る。有用な架橋剤としては、例えば、(a)1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールモノアクリレートモノメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、アルコキシ化脂肪族ジアクリレート、アルコキシ化シクロヘキサンジメタノールジアクリレート、アルコキシ化ヘキサンジオールジアクリレート、アルコキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート、カブロラクトン変性ネオペンチルグリコールヒドロキシピバレートジアクリレート、カブロラクトン変性ネオペンチルグリコールヒドロキシピバレートジアクリレート、シクロヘキサンジメタノールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、エトキシル化(10)ビスフェノールAジアクリレート、エトキシル化(3)ビスフェノールAジアクリレート、エトキシル化(30)ビスフェノールAジアクリレート、エトキシル化(4)ビスフェノールAジアクリレート、ヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール(200)ジアクリレート、ポリエ4050

チレングリコール(400)ジアクリレート、ポリエチレングリコール(600)ジアクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレートなどのジ(メタ)アクリル含有化合物；(b)グリセロールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化トリアクリレート(例えば、エトキシ化(3)トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化(6)トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化(9)トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化(20)トリメチロールプロパントリアクリレート)、プロポキシ化トリアクリレート(例えば、プロポキシ化(3)グリセリルトリアクリレート、プロポキシ化(5.5)グリセリルトリアクリレート、プロポキシ化(3)トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化(6)トリメチロールプロパントリアクリレート)、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレートなどのトリ(メタ)アクリル含有化合物；(c)ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、エトキシ化(4)ペンタエリスリトールテトラアクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどの多官能基(メタ)アクリル含有化合物；(d)例えば、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレートなどのオリゴマー系(メタ)アクリル含有化合物；既述のもののポリアクリルアミド類似体；およびこれらの組み合わせからなる群から選択されるポリ(メタ)アクリルモノマーが挙げられる。このような化合物は、例えば、ペンシルバニア州エクストン(Exton, Pennsylvania)のサルトマーカンパニー(Sartomer Company)；ジョージア州スミルナ(Smyrna, Georgia)のUCBケミカルズコーポレーション(UCB Chemicals Corporation)；およびウィスコンシン州ミルウォーキー(Milwaukee, Wisconsin)のアルドリッヂケミカルカンパニー(Aldrich Chemical Company)などのサプライヤーから広く入手可能である。追加の有用な(メタ)アクリレート材料としては、例えば、米国特許第4,262,072号明細書(ウェンドリング(Wendling)ら)に記載のヒドラトイイン部位-含有ポリ(メタ)アクリレートが挙げられる。

## 【0104】

30

非フッ素化(メタ)アクリレート架橋剤は一般にフッ素化化合物より廉価であるため、架橋剤の濃度を最大化することが特に、典型的には、好ましい。従って、本願明細書に記載のコーティング組成物は、典型的には、少なくとも20wt%架橋剤を含む。架橋剤の総量は、コーティング組成物の、少なくとも50wt%を含み得、および例えば少なくとも60wt%、少なくとも70wt%、少なくとも80wt%、少なくとも90wt%およびさらには約95wt%もあり得る。

## 【0105】

40

硬化を促進するために、本発明による重合性組成物は、少なくとも1種のラジカル熱開始剤および/または光開始剤をさらに含み得る。典型的には、このような開始剤および/または光開始剤が存在する場合、これは、重合性組成物の総重量に基づいて、重合性組成物の約10重量パーセント未満、より典型的には約5パーセント未満を含む。ラジカル硬化技術は、技術分野において周知であり、および例えば、熱硬化法ならびに電子ビームまたは紫外線などの放射線硬化法が含まれる。フリーラジカル熱および光重合技術に関するさらなる詳細は、例えば、米国特許第4,654,233号明細書(グラント(Grant)ら)；米国特許第4,855,184号明細書(クルン(Klun)ら)；および米国特許第6,224,949号明細書(ライト(Wright)ら)に見出され得る。

## 【0106】

有用なラジカル熱開始剤としては、例えば、アゾ、過酸化物、過硫酸塩、およびレドックス開始剤、およびこれらの組み合わせが挙げられる。

## 【0107】

50

有用なラジカル光開始剤としては、例えば、アクリレートポリマーのUV硬化で有用であるとして公知であるものが挙げられる。このような開始剤としては、ベンゾフェノンおよびその誘導体；ベンゾイン、-メチルベンゾイン、-フェニルベンゾイン、-アリルベンゾイン、-ベンジルベンゾイン；ベンジルジメチルケタール（商品名「イルガキュア（IRGACURE）651」）で、ニューヨーク州タリータウン（Tarrytown, New York）のチバスペシャリティケミカルズコーポレーション（Ciba Specialty Chemicals Corporation）から市販されている）、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインN-ブチルエーテルなどのベンゾインエーテル；2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン（商品名「ダロキュア（DAROCUR）1173」）で、チバスペシャリティケミカルズコーポレーション（Ciba Specialty Chemicals Corporation）から市販されている）および1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（商品名「イルガキュア（IRGACURE）184」）で、またチバスペシャリティケミカルズコーポレーション（Ciba Specialty Chemicals Corporation）から市販されている）などのアセトフェノンおよびその誘導体；2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-(4-モルホリニル)-1-プロパノン（商品名「イルガキュア（IRGACURE）907」）で、またチバスペシャリティケミカルズコーポレーション（Ciba Specialty Chemicals Corporation）から市販されている）；2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン（商品名「イルガキュア（IRGACURE）369」）で、チバスペシャリティケミカルズコーポレーション（Ciba Specialty Chemicals Corporation）から市販されている）；ベンゾフェノンおよびその誘導体およびアントラキノンおよびその誘導体などの芳香族ケトン；ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩などのオニウム塩；例えば、商品名「CGI784DC」で、またチバスペシャリティケミカルズコーポレーション（Ciba Specialty Chemicals Corporation）から市販されているものなどのチタン錯体；ハロメチルニトロベンゼン；およびチバスペシャリティケミカルズコーポレーション（Ciba Specialty Chemicals Corporation）から、商品名「イルガキュア（IRGACURE）1700」、「イルガキュア（IRGACURE）1800」、「イルガキュア（IRGACURE）1850」、「イルガキュア（IRGACURE）819」、「イルガキュア（IRGACURE）2005」、「イルガキュア（IRGACURE）2010」、「イルガキュア（IRGACURE）2020」および「ダロキュア（DAROCUR）4265」で入手可能であるものなどのモノ-およびビス-アシルホスフィンが挙げられる。2つ以上の光開始剤の組み合わせが用いられる。さらに、2-イソプロピルチオキサントンなどの、ミシシッピ州バスカグーラのファーストケミカルコーポレーション（First Chemical Corporation, Pascagoula, MS）市販されている増感剤が、「イルガキュア（IRGACURE）369」などの光開始剤と併せて用いられる。

## 【0108】

これらの実施形態のいずれかの組成物が、光学基材層または透光性基材に適用され、および光硬化されて、洗浄が容易で、撥染および撥インク性の透光性表面層が形成される。添加剤中におけるフルオロカーボン成分に追加したウレタン官能基の存在は、フルオロケミカル成分を炭化水素ベースの架橋剤と相溶化させるために組成物に導入されるコモノマーの必要性を排除することができる。

## 【0109】

表面層またはその下のハードコート層としての使用のための重合性コーティング組成物は、機械的強度を得られるコーティングに追加する表面改質無機粒子を含有することが好ましい。

## 【0110】

10

20

30

30

40

50

多様な無機酸化物粒子がハードコート中に用いられることがある。粒子は、典型的には形状が実質的に球状であり、およびサイズが比較的均一である。粒子は、実質的に単分散粒度分布または2つ以上の実質的に単分散分布物をブレンドすることにより得られる多重モード分布を有することができる。凝集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できるため、無機酸化物粒子は、典型的には凝集されていない（実質的に離散的）。無機酸化物粒子は、典型的には、約0.001～約0.2マイクロメートル、約0.05マイクロメートル未満、および約0.03マイクロメートル未満の平均粒径を有するサイズのコロイド状である。これらのサイズ範囲は、無機酸化物粒子のバインダー樹脂への分散を促進し、および所望の表面特性および光学的透明度を有するセラマーを提供する。無機酸化物粒子の平均粒径は、透過型電子顕微鏡を用いて、所与の直径の無機酸化物粒子の数をカウントすることにより計測することができる。無機酸化物粒子は、シリカなどの単一の酸化物から基本的に構成され、または構成されていることができる、またはシリカおよび酸化アルミニウムなどの酸化物の組み合わせ、または他のタイプの酸化物がその上に堆積された1つのタイプの酸化物の核（または金属酸化物以外の材料の核）を含むことができる。シリカは、通常の無機粒子である。無機酸化物粒子は、度々、無機酸化物粒子の液体媒体中のコロイド状分散体を含有するゾルの形態で提供される。ゾルは、多様な技術を用いて、および例えば、米国特許第5,648,407号明細書（ゴーツ（Goetz）ら）；米国特許第5,677,050号明細書（ビルカディ（Bilkadi）ら）および米国特許第6,299,799号明細書（クライグ（Craig）ら）に記載の、ヒドロゾル（水が液体媒体として役立っている）、有機ゾル（有機液体が同様に役立っている）、および混合ゾル（液体媒体が水および有機液体の両方を含有している）を含む多様な形態に調製することができる。水性ゾル（例えばアモルファスシリカの）が用いられることができる。ゾルは、一般に、ゾルの総重量に基づいて、少なくとも2wt%、少なくとも10wt%、少なくとも15wt%、少なくとも25wt%、および度々少なくとも35wt%のコロイド状無機酸化物粒子を含有する。コロイド状無機酸化物粒子の量は、典型的には、50wt%（例えば45wt%）以下である。無機粒子の表面は、ビカルディ（Bilkadi）らに記載のとおり、「アクリレート官能基化」されていることができ、ゾルはまた、バインダーのpHに適合されることができ、および対イオンまたは水溶性化合物（例えば、アルミニ酸ナトリウム）を含有することができ、すべてがカン（Kang）ら'798に記載されている。

## 【0111】

このような粒子の一例は、A-174（ナトロケム（Natroc hem, Inc.）から入手可能である）などのメタクリルシランカップリング剤、N,Nジメチルアクリルアミドなどの他の分散助剤および種々の他の添加剤（安定化剤、開始剤等）と反応されたコロイダルシリカである。

## 【0112】

粒状艶消剤は、アンチグレア特性を表面層に付与するために、重合性組成物に組み込まれることができる。粒状艶消剤もまた、関連するハードコート層との干渉により生じる反射率の低減および不均一な色合いを防止する。粒状艶消剤は、好ましくは透明であるべきであり、約90%を超える透過率値を示す。あるいは、またはこれに追加して、ヘーズ値は、好ましくは約5%未満、およびより好ましくは約2%未満、およびもっとも好ましくは約1%未満である。

## 【0113】

艶消剤をハードコート層中に組み込む例証的な系であるが、異なるハードコート組成物を有するものが、例えば、米国特許第6,693,746号明細書に記載されている。さらに、例証的なマットフィルムが、ジョージア州セダータウン（Cedartown, GA）のU.S.A.キモトテック（U.S.A. Kimoto Tech）から、商品名「N4D2A」で市販されている。

## 【0114】

添加される粒状艶消剤の量は、組成物の合計固形分の約0.5および10%の間であり

10

20

30

40

50

、層18の厚さにより、好ましい量はおよそ2%である。アンチグレア層18は、好ましくは0.5~10ミクロン、より好ましくは0.8~7ミクロンの厚さを有し、これは、一般に、光沢ハードコートと同一の厚さ範囲である。

#### 【0115】

粒状艶消剤の平均粒径は、特に、層の厚さに依存する所定の最低および最大値を有する。しかしながら、一般に言えば、1.0ミクロン未満の平均粒径は、包含を正当化するに十分な程度のアンチグレアを提供せず、一方で、10.0ミクロンを超える平均粒径は、透過イメージの先鋭さを劣化させる。平均粒径は、従って、コールター方法により計測された数平均値で、好ましくは約1.0および10.0ミクロンの間、およびより好ましくは1.7および3.5ミクロンの間である。

10

#### 【0116】

粒状艶消剤としては、無機粒子または樹脂粒子が用いられ、例えば、アモルファスシリカ粒子、TiO<sub>2</sub>粒子、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子、架橋ポリ(メチルメタクリレート)から形成されるものなどの架橋アクリルポリマー粒子、架橋ポリスチレン粒子、メラミン樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂粒子、および架橋ポリシロキサン粒子が挙げられる。アンチグレア層および/またはハードコート層用コーティング混合物における、製造プロセス中の粒子の分散安定性および沈降安定性を考慮すると、樹脂粒子は、バインダー材料に対して高い親和性と共に、小さい比重を有するため、樹脂粒子がより好ましく、および特に架橋ポリスチレン粒子が好ましく用いられる。

#### 【0117】

20

粒状艶消剤の形状について、球状およびアモルファス粒子を用いることができる。しかしながら、一貫したアンチグレア特性を得るために、球状粒子が望ましい。2つ以上の種類の粒状材料がまた、組み合わされて用いられ得る。

#### 【0118】

他のタイプの無機粒子が、本発明のハードコート中に組み込まれることができる。特に好ましいのは、アンチモニー酸化錫、フッ素化酸化錫、酸化バナジウム、酸化亜鉛、アンチモニー酸化亜鉛、およびインジウム酸化錫などの導電性金属酸化物ナノ粒子である。これらはまた、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランなどの材料で表面処理されていることができる。これらの粒子は、帯電防止特性を有する構造を提供することができる。フィルムの操作中および洗浄中の、静電荷、および埃および他の望ましくない飛散物の付着によりもたらされる汚染を防止するために望ましい。好ましくは、このような金属酸化物粒子は、フッ素化ハードコートが炭化水素ベースのハードコートに適用された、本発明の二層構造のトップ(薄)層に組み込まれる。コーティング中に、十分な帯電防止特性(典型的には25重量%以上)を与るためにこのような粒子が必要とされ得るレベルでは、これら濃く着色された粒子は、構造に望ましくない色を付与することができる。しかしながら、二層フッ素化ハードコート構造の薄トップ層においては、フィルムの光学および透過率特性に対するこれらの影響は最低限とされる。この実施形態において有用である導電性金属酸化物ナノ粒子の例としては、日産ケミカル(Nissan Chemical)から、商品名セルナックス(Celanax)CXZ-210IPおよびCXZ-210IP-F2で入手可能であるアンチモニー複酸化物が挙げられる。これらの粒子が本発明のコーティング中に適切なレベルで含まれるとき、得られるフッ素化ハードコートは、約0.5sec未満の静電荷減衰時間を示すことができる。このテストにおいて、サンプルは2つの電気接点の間に置かれ、および+/-5kVに荷電される。次いで、サンプルが粉碎され、および電荷が、その初期値の10%に減衰するために必要な時間が計測され、および静電荷減衰時間として記録される。対照的に、導電性ナノ粒子を含有しないフィルム構造は、>30secの静電荷減衰時間を示す。

30

#### 【0119】

好ましい実施形態のいずれかの薄コーティング層18は、浸漬コーティング、前および逆回転ロールコーティング、線巻ロッドコーティング、およびダイコーティングを含む多様な技術を用いて光学基材16に適用されることができる。ダイコータとしては、ナイフ

40

50

コーダ、スロットコーダ、スライドコーダ、流体ベアリングコーダ、スライドカーテンコーダ、ドロップダイカーテンコーダ、およびとりわけ押し出し成形コーダが挙げられる。ダイコーダの多くのタイプが、エドワードコーベン (Edward Cohen) およびエドガーグットフ (Edgar Gutoff)、「モダンコーティングおよび乾燥テクノロジー (Modern Coating and Drying Technology)」、VCH出版社 (VCH Publishers)、ニューヨーク (NY) 1992年、ISBN 3-527-28246-7、およびグットフ (Gutoff) およびコーベン (Cohen)、「コーティングおよび乾燥欠陥:トラブルシューティング操作問題 (Coating and Drying Defects: Troubleshooting Operating Problems)」、 Wiley Interscience)、ニューヨーク (NY) ISBN 0-471-59810-0 によるものなどの文献に記載されている。  
10

#### 【0120】

ダイコーダは、一般に、第1のダイブロックおよび第2のダイブロックを利用して、マニホールドキャビティおよびダイスロットを形成する装置を指す。コーティング流体は、加圧下で、マニホールドキャビティを通って流れて、およびコーティングスロットから流出して、コーティング材料のリボンを形成する。コーティングは、単層として、または2つ以上の重畳層として適用されることができる。基材は連続ウェブの形態であることが通常は簡便であるが、基材はまた一連の独立したシートであり得る。

#### 【実施例】

#### 【0121】

上述の、本発明の好ましい実施形態の各々に基づくハードコート配合物の効果を証明するため、所与の組成物を有するサンプルハードコートを配合し、およびPET基材に適用して、すべての所望の成分を有さないハードコート配合物と比較した。コーティングを視覚的に検査し、および撥印性、耐久性および表面粗度についてテストした。実験手法および作表した結果を以下に示した。  
20

#### 【0122】

I. 実験手法 :

A : 構成成分

特に記載のない限り、例において用いられるところ、「H F P O - 」は、メチルエステルF (CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>a</sub>CF(CF<sub>3</sub>)C(O)OCH<sub>3</sub>の末端基F(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>a</sub>CF(CF<sub>3</sub>) - を指し(式中、aは平均で約6.22であり、1,211g/molの平均分子量を有する)、米国特許第3,250,808号明細書(ムーア(Moore)ら)に報告されている方法に従って、分留による精製で調製されることができる。  
30

#### 【0123】

ポリイソシアネートデスマジュール (Desmodur) (登録商標) (Des) N 100、デスマジュール (Desmodur) (登録商標) 3300、デスマジュール (Desmodur) (登録商標) TPLS 2294、デスマジュール (Desmodur) (登録商標) N 3600、およびイソホロンジイソシアネート (IPDI) を、ペンシルバニア州ピッツバーグ (Pittsburgh, Pennsylvania) のベイヤー・ポリマーズ (Bayer Polymers LLC) から入手した。  
40

#### 【0124】

PAPI (ポリ[(フェニルイソシアネート) - コ - ホルムアルデヒド]) (MW約375)は、ウィスコンシン州ミルウォーキー (Milwaukee, Wisconsin) のシグマアルドリッヂ (Sigma Aldrich) から入手可能である。

#### 【0125】

C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OHは、ウィスコンシン州ミルウォーキー (Milwaukee, Wisconsin) のシグマアルドリッヂ (Sigma Aldrich) から入手可能である。  
50

## 【0126】

4-メトキシフェノール( M E H Q )は、ウィスコンシン州ミルウォーキー( M i l w a u k e e , W i s c o n s i n )のシグマアルドリッチ( S i g m a A l d r i c h )から入手可能である。

## 【0127】

$\text{HO}(\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$ は、ウィスコンシン州ミルウォーキー( M i l w a u k e e , W i s c o n s i n )のシグマアルドリッチ( S i g m a A l d r i c h )から入手可能である。

## 【0128】

フォックス( F O X ) - ジオール(  $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CCH}_3(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3)\text{CH}_2)$  )  
 $\times\text{OH}$  ) ( MW約 1342 )は、オハイオ州アクロン( A k r o n , O h i o )のオムノ  
 バソリューションズ社( O m n o v a S o l u t i o n s I n c . )から入手可能である。

## 【0129】

ペンタエリスリトールテトラアクリレート( 「 P E T 4 A 」 )を、商品名「 S R 2 9 5 」  
 で、ペンシルバニア州エクストン( E x t o n , P e n n s y l v a n i a )のサルト  
 マーカンパニー( S a r t o m e r C o m p a n y )から入手した。

## 【0130】

ペンタエリスリトールトリアクリレート( 「 P E T 3 A 」 )を、商品名「 S R 4 4 4 C 」  
 で、ペンシルバニア州エクストン( E x t o n , P e n n s y l v a n i a )のサルト  
 マーカンパニー( S a r t o m e r C o m p a n y )から入手した。

## 【0131】

トリメチロールプロパントリアクリレート( 「 T M P T A 」 )を、商品名「 S R 3 5 1 」  
 、ペンシルバニア州エクストン( E x t o n , P e n n s y l v a n i a )のサルトマ  
 ーカンパニー( S a r t o m e r C o m p a n y )から入手した。

## 【0132】

ヒドラトイソヘキサアクリレート( H H A )を、米国特許第 4 , 2 6 2 , 0 7 2 号明細  
 書の実施例 1 に記載のとおり調製した。

## 【0133】

F B S E E (  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$  )、フルオロケミカルジオールは、米国特  
 许第 3 , 7 3 4 , 9 6 2 号明細書( 1 9 7 3 年 )の第 5 列、第 3 1 行および図 9 中に記載  
 のとおり調製されることができる。

## 【0134】

M e F B S E (  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  )を、基本的に、米国特許第 6  
 , 6 6 4 , 3 5 4 号明細書( サブ( S a v u )ら )、実施例 2 、パート A に記載の手法に  
 従うことにより調製した。

## 【0135】

F B S E A (  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$  )は、サブ( S a v u )  
 らへの国際公開第 0 1 / 3 0 8 7 3 号パンフレットの実施例 2 A および 2 B の  
 手法により形成される。

## 【0136】

H F P O - A E A ( H F P O - C ( O ) N H C H \_ 2 C H \_ 2 O C ( O ) C H = C H \_ 2 ) を、  
 ファイル番号米国特許出願公開第 2 0 0 5 / 0 2 4 9 9 4 2 号明細書( 「 单官能性パーフ  
 ルオロポリエーテルアクリレート( F C - 1 )の調製( P r e p a r a t i o n o f  
 M o n o f u n c t i o n a l P e r f l u o r o p o l y e t h e r A c r y l a  
 t e ( F C - 1 ) 」 )に記載のとおり調製した。以下において、 3 1 a としてその使用  
 を記した。

## 【0137】

フォムプリンズドール( F o m b l i n Z d o l ) (  $\text{HOCH}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_n(\text{OCF}_2)_m\text{CH}_2\text{OH}$  )は、伊国( I t a l y )のソルベイソレキシ社( S o l v a 50

y Solexis, Inc.) から入手可能である。

【0138】

LTMジアクリレート,  $\text{CH}_2=\text{CHC(O)OCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{mm}(\text{CF}_2\text{O})_{nn}\text{CH}_2\text{OCH(O)CH=CH}_2$ を、米国特許第3,810,874号明細書の実施例XVの手法に従ってフォムプリンズドール(Fomblin Z dol)から調製した。

【0139】

ヒドロキシエチルアクリレート(HEA)は、ウィスコンシン州ミルウォーキー(Milwaukee, Wisconsin)のシグマアルドリッヂ(Sigma Aldrich)から入手可能である。

10

【0140】

$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(OCH}_3)_3$ は、ウィスコンシン州ミルウォーキー(Milwaukee, Wisconsin)のシグマアルドリッヂ(Sigma Aldrich)から入手可能である。

【0141】

$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(OCH}_3)_3$ は、ウィスコンシン州ミルウォーキー(Milwaukee, Wisconsin)のシグマアルドリッヂ(Sigma Aldrich)から入手可能である。

【0142】

2-イソシアナト-エチルメタクリレート(「IEM」) ( $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCO}$ )は、ウィスコンシン州ミルウォーキー(Milwaukee, Wisconsin)のシグマアルドリッヂ(Sigma Aldrich)から入手可能である。

20

【0143】

CN4000は、ペンシルバニア州エクストン(Exton, PA)のサルトマーカンパニー(Sartomer Company)から入手可能である。55%wtフッ素およびおよそ2000g/molの分子量を有する、二官能性パーフルオロポリエーテルオリゴマーである。

【0144】

アミン、トリエチルアミン、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール、および1,1-ビス-(ヒドロキシエチル)-1,3アミノプロパンを、ウィスコンシン州ミルウォーキー(Milwaukee, Wisconsin)のシグマアルドリッヂ(Sigma-Aldrich)から入手した。

30

【0145】

塩化アクリロイルを、ウィスコンシン州ミルウォーキー(Milwaukee, Wisconsin)のシグマアルドリッヂ(Sigma-Aldrich)から入手した。

【0146】

用いたUV光開始剤、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトンを、ニューヨーク州タリータウンのチバスペシャリティプロダクツ(Ciba Specialty Products, Tarrytown, New York)から、商品名「イルガキュア(Irgacure)184」で販売されているものを入手した。

40

【0147】

用いた光開始剤2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノブロパン-1-オンを、ニューヨーク州タリータウンのチバスペシャリティプロダクツ(Ciba Specialty Products, Tarrytown, New York)から、商品名「イルガキュア(Irgacure)907」で販売されているものを入手した。

【0148】

メチルパーフルオロブチルエーテル(HFE7100)を、ミネソタ州セントポールの3Mカンパニー(3M Company, St. Paul, Minnesota)から入

50

手した。

【0149】

ジブチル錫ジラウレート (DBTDL) を、ウィスコンシン州ミルウォーキー (Milwaukee, Wisconsin) のシグマアルドリッヂ (Sigma Aldrich) から入手した。

【0150】

B. 実験材料の調製

特に記載のない限り、「MW」は、分子量を指し、および「EW」は、換算重量を指す。さらに、「」は「摂氏度」と同義に用いられ得、および「mol」は、特定の材料のモルを指し、および「eq」は、特定の材料の当量を指す。さらに、「Me」はメチル基を構成し、および「CH<sub>3</sub>」と同義的に用いられ得る。

【0151】

調製物番号1番. HFPO-C(O)OCH<sub>3</sub>の調製

例において用いられるところ、「HFPO-」は、末端基F(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>a</sub>CF(CF<sub>3</sub>)- (式中、aは、約4.41、6.2、6.85、および8.07の平均値を有する)を指す。材料F(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>a</sub>CF(CF<sub>3</sub>)COOCH<sub>3</sub>(HFPO-C(O)OCH<sub>3</sub>)は、米国特許第3,250,808号明細書(ムーア(Moore)ら)に報告された方法に従って、分留による精製で調製されることができる。

【0152】

調製物番号2番. HFPOジオールHFPO-C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>(HFPO<sub>2</sub>O、MW約1341)の調製

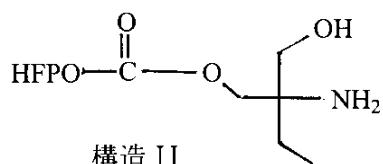
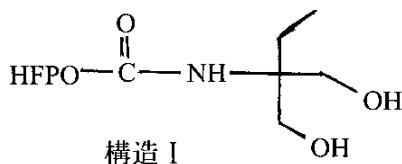
攪拌棒および還流凝縮器を備えた500mL三つ首フラスコに、100g(MW約1210.6、0.0826mol)HFPO-C(O)OCH<sub>3</sub>、および13.40g(MW=162.2、0.0826mol)H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>を充填した。混合物を、摂氏130度で6時間そのまま反応させた。フーリエ変換赤外分光法(FTIR)分析から、エステルシグナル(-CO<sub>2</sub>-)が消滅するに伴ってアミド-C(O)NH-が形成された。所望の生成物、HFPO-C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>を、アスピレータ真空下で摂氏55度での濃縮後、粘性の黄色の液体として得た。

【0153】

調製物番号3番. HFPO-C(O)N(H)C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>出発材料の調製

攪拌棒および還流凝縮器を備えた500mL三つ首フラスコに、11.91g(0.1mol)H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>および60gテトラヒドロフラン(「THF」)を充填した。次いで、滴下漏斗を介して、121.1g(0.1mol)HFPO-C(O)OCH<sub>3</sub>を、約80分間にわたって、約摂氏85度の浴温度で滴下した。反応は最初は曇っていたが、反応約1時間で清透になった。添加が完了した後、加熱浴の電源を落とし、および反応を3日間冷却させた。材料を、アスピレータ真空下で摂氏55度で濃縮して、130.03gの淡色のシロップを得た。NMR分析は、生成物は、以下の通り構造IおよびIIの87:13混合物であることを示した。

【化4】



【0154】

10

20

30

40

50

調製物番号 4 a 番 . H F P O - C ( O ) N H C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> O H の調製

異なる分子量 ( 9 3 8 . 5 、 1 3 4 4 、 および 1 5 4 7 . 2 ) の H F P O - C ( O ) N ( H ) C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> O H を、 a = 6 . 2 の F ( C F ( C F<sub>3</sub> ) C F<sub>2</sub> O )<sub>a</sub> C F ( C F<sub>3</sub> ) C ( O ) C H<sub>3</sub> を、 F ( C F ( C F<sub>3</sub> ) C F<sub>2</sub> O )<sub>a</sub> C F ( C F<sub>3</sub> ) C ( O ) O C H<sub>3</sub> ( 式中、 それ ぞれ、 a = 4 . 4 1 、 6 . 8 5 、 および 8 . 0 7 である ) で置き換えた以外は、 米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 0 7 7 7 7 5 号明細書に記載のものと同様の手法によって形成した。

【 0 1 5 5 】

調製物番号 4 b 番、 H F P O C ( O ) - N H - C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> - O - C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> - O - C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> - O H 出発材料 ( すなわち、 H F P O - E O 3 - O H ) の合成

H F P O - C ( O ) O C H<sub>3</sub> ( M<sub>w</sub> = 1 3 4 0 g / m o l e . 1 0 0 . 0 g ) を、 5 0 0 m L 丸底フラスコ中に置いた。 フラスコを、 窒素でバージし、 および水浴中に置いて、 5 0 以下 の 温度に維持した。 この フラスコに、 9 . 5 g ( 0 . 0 9 1 m o l ) の 2 - アミノエトキシエトキシエタノール ( テキサス州オースティン ( Austin , TX ) の ハンツマンケミカルズ ( Huntsman Chemicals ) から X T A - 2 5 0 として入手した ) を 添加した。 反応混合物は 初期には 2 つの相で観察されたが、 攪拌すると、 明るい 黄色に 徐々に 变色し、 および 約 3 0 m i n 以内に 均質化した。 反応混合物を、 4 8 h r s 攪拌させた。 この 時間の後、 反応混合物の 赤外スペクトルは、 1 7 8 0 c m<sup>-1</sup> での メチルエステルバンドの 完全な 損失 および 1 7 1 8 c m<sup>-1</sup> での 強い アミドカルボニルの 広がりの 存在を 示した。 メチル t - プチルエーテル ( 2 0 0 m l ) を、 反応混合物に 添加し、 および 有機相を 水 / H C 1 ( 約 1 5 % ) で 2 回 抽出 し、 未反応アミン および メタノールを 除去 した。 M T B E 層を 組み合わせ、 および M g S O<sub>4</sub> で 乾燥 させた。 M T B E を 減圧下で 除去 し、 清透で、 粘性の 液体を得た。 0 . 1 m m H g で 室温での 1 6 h r s のさらなる 乾燥は、 1 0 1 . 3 g ( 9 0 % 収率 ) をもたらした。 <sup>1</sup>H N M R および I R 分光法は、 上に 特定した 化合物 H F P O - E O 3 - O H の 形成を 確認 した。

【 0 1 5 6 】

調製物番号 4 c 番、 H F P O C ( O ) - N H - C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> - O - C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> - O - C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> O - C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> O - O H 出発材料 ( すなわち H F P O - E O 4 - O H ) の合成

H F P O - E O 4 - O H の 調製 に、 出発アミノ - E O 4 - アルコール、 アミノエトキシエトキシエタノールを アミノ E O 3 の 代わりに 用いた こと 以外は、 E O 3 - O H 付加物と 同一の 合成プロセスを 用いた。 E O - 4 アルコールを、 テキサス州オースティン ( Austin , TX ) の ハンツマンケミカルズ ( Huntsman Chemicals ) から、 X T A - 3 5 0 として入手した。

【 0 1 5 7 】

調製物番号 4 d 番、 H F P O C ( O ) - N H - ( C H<sub>2</sub> )<sub>6</sub> - O H 出発材料 ( すなわち H F P O - A H - O H ) の合成

H F P O - A H - O H の 調製 に、 出発アミノアルコールは、 ウィスコンシン州ミルウォーキーの アルドリッヂケミカル ( Aldrich Chemical Co . , Milwaukee , WI ) から入手可能である 6 - アミノ - ヘキサノール であった こと 以外は、 E O 3 - O H 付加物と 同一の 合成プロセスを 用いた。

【 0 1 5 8 】

C . 基本手順 - パーフルオロポリエーテルウレタンマルチアクリレートの合成

調製物番号 5 番 . D e s N 1 0 0 / 0 . 6 6 P E T 3 A / 0 . 3 3 H F P O の 調製

磁気攪拌棒を 備える 5 0 0 m L 丸底フラスコを、 2 5 . 0 g ( 0 . 1 3 1 e q 、 1 9 1 E W ) D e s N 1 0 0 、 4 3 . 1 3 g ( 0 . 0 8 7 e q 、 4 9 4 . 3 E W ) の サルトマ - ( Sartomer ) S R 4 4 4 C 、 2 5 . 3 m g の M E H Q 、 および 1 2 6 . 7 7 g メチルエチルケトン ( M E K ) を 充填 した。 反応を かき混ぜて すべての 反応剤を 溶解させ、 フラスコを 油浴中に 摂氏 6 0 度で 置き、 および 乾燥空気下で コンデンサを 取り付けた。 2 滴の ジブチル錫ジラウレートを 反応に 添加した。 1 時間後、 5 8 . 6 4 g ( 0 . 0 4 3 6 e q 、 1 3 4 4 E W ) F ( C F ( C F<sub>3</sub> ) C F<sub>2</sub> O )<sub>6 . 8 5</sub> C F ( C F<sub>3</sub> ) C ( O ) N H C

10

20

30

40

50

$H_2C=CH_2OH$ を、付加漏斗で約75分間にわたって反応に添加した。反応を、FTIRによって監視し、および2273cm<sup>-1</sup>でわずかなイソシアネート吸収が、反応の約5時間後に見られたが、反応の7.5時間後ではイソシアネート吸収はなかった。材料を、50%固形分溶液として、MEK中に用いた。以下の表1に示した、それぞれ調製物番号5.1番から5.19番としてリストしたHFPOLマルチアクリレートウレタン調製は、すべて、この基本手順に従って、表に記した材料の適切なモル分率を用いてなされた。

【0159】

【表1】

表1 パーフルオロポリエーテルウレタンマルチアクリレート

調製物番号	用いたイソシアネート (すべての場合で、100モル パーセントNCOでセットした)	モルパーセント PET3A	モルパーセント HFPOL-C(0)NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH (MW 1344)
5.1	Des N100	95	5
5.2	Des N100	85	15
5.3	Des N100	75	25
5.4	Des N100	66.6	33.3
5.5	Des N100	50	50
5.6	Des N100	33.3	66.6
5.7	Des N100	5	95
5.8	Des N3300	85	15
5.9	Des N3300	75	25
5.10	Des N3300	66.6	33.3
5.11	Des N3300	50	50
5.12	IPDI	75	25
5.13	Des TPLS2294	85	15
5.14	Des N3600	85	15
			モルパーセント HFPOL-C(0)NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NHCH <sub>3</sub> (調製物番号22を参照のこと)
5.15	Des N100	85	15
			モルパーセント HFPOL-C(0)NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH (MW 938.5)
5.16	Des N100	85	15
5.17	Des N100	75	25
			モルパーセント HFPOL-C(0)NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH (MW 1547.2)
5.18	Des N100	85	15
5.19	Des N100	75	25

【0160】

調製物番号6番。Des N100/0.90PET3A/0.15HFPOLの調製  
磁気攪拌棒を備える500mL丸底2首フラスコを、25.00g(0.131eq、  
191EW)Des N100、26.39g(0.0196eq、1344EW)F(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>6.85</sub>CF(CF<sub>3</sub>)C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、および109.  
62gMEK充填し、およびかき混ぜて均質な溶液を形成した。フラスコを摂氏80  
度の浴に置き、2滴のジブチル錫ジラウレート触媒で充填し、およびコンデンサを取り付

10

20

30

40

50

けた。反応は最初は曇っていたが、2分間以内に清透になった。約1.75時間に、フラスコを浴からはずし、および2.42gのM E Kを失われた溶剤を補償するために添加した。2.0gサンプルをフラスコから取り出して、(1-(2.0/161.01)または0.9876重量画分の反応を残し、および57.51g(58.23gの98.76%)(0.116mol、494.3換算重量)P E T 3 Aを反応に添加し、これを、摂氏63度の浴に置いた。約5.25時間で、F T I Rは、2273cm<sup>-1</sup>でのイソシアネート吸収を示さず、および0.56g M E Kを材料を、50%固形分にする際に失われた溶剤を補償するために添加した。生成物は、15.6%Fの算出重量%Fを有する)

## 【0161】

調製物番号7番. D e s N 1 0 0 / 0 . 9 0 H E A / 0 . 1 0 H F P O の調製 10

上の表1に示した調製5.1についてのものと類似の手法によって、28.34g(0.1484eq)D e s N 1 0 0 、19.94g(0.148eq)F(C F(C F<sub>3</sub>)C F<sub>2</sub>O)<sub>6.85</sub>C F(C F<sub>3</sub>)C(O)N H C H<sub>2</sub>C H<sub>2</sub>O Hを、63.8g M E K中に、2滴のD B T D L、0.03g B H Tと共に1時間反応させ、続いて、15.51g(0.1336eq)H E Aを添加して、一晩の反応後、所望の材料を提供した。

## 【0162】

調製物番号8番. D e s N 1 0 0 / H F P O - C (O) N H C H<sub>2</sub>C H<sub>2</sub>O H / M e F B S E / P E T 3 A (比30/10/10/10で)の調製：

120mLボトルを、5.73g D e s N 1 0 0 (EW約191、約30ミリ当量N C O)、3.57g M e F B S E (MW=357、10ミリ当量O H)、13.44g H F P O - C (O) N H C H<sub>2</sub>C H<sub>2</sub>O H (MW約1344、10ミリ当量O H)、4.94g P E T 3 A (EW約494.3、約10ミリ当量O H)、5滴のジブチル錫ジラウレート触媒および42g M E K (約40%固体)で、窒素下に充填した。ボトルをシールした後、磁気攪拌棒を有する油浴中に、溶液を摂氏70度で20時間反応させた。反応後に清透な溶液を得た。これは、未反応-N C OシグナルをF T I R分析において示さなかった。

## 【0163】

調製物番号9番. D e s N 1 0 0 / H F P O - C (O) N H C H<sub>2</sub>C H<sub>2</sub>O H / M e F B S E / P E T 3 A (比40/10/10/20で)の調製：

120mLボトルを、7.64g D e s N 1 0 0 (EW約191、約40ミリ当量N C O)、3.57g M e F B S E (MW=357、10ミリ当量O H)、13.44g H F P O - C (O) N H C H<sub>2</sub>C H<sub>2</sub>O H (MW約1344、10ミリ当量O H)、9.89g P E T 3 A (EW約494.3、約20ミリ当量O H)、5滴のジブチル錫ジラウレート触媒および52g M E K (約40%固体)で、窒素下に充填した。ボトルをシールした後、磁気攪拌棒を有する油浴中に、溶液を摂氏70度で20時間反応させた。反応後に、未反応-N C OシグナルをF T I R分析において示さない清透な溶液を得た。

## 【0164】

調製物番号10番. D e s 1 0 0 / C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O H / P E T 3 A (比20/10/10で)の調製

120mLボトルを、3.82g D e s N 1 0 0 (EW約191、約20ミリ当量N C O)、3.64g C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O H (MW=363、10ミリ当量O H)、4.94g P E T 3 A (EW約494.3、約10ミリ当量O H)、3滴のジブチル錫ジラウレート触媒および19g M E K (約40%固体)で、窒素下に充填した。ボトルをシールした後、磁気攪拌棒を有する油浴中に、溶液を摂氏70度で20時間反応させた。反応後に、未反応-N C OシグナルをF T I R分析において示さない清透な溶液を得た。

## 【0165】

調製物番号11番. D e s 1 0 0 / H O (C H<sub>2</sub>)<sub>10</sub>O H / H F P O - C (O) N H C H<sub>2</sub>C H<sub>2</sub>O H / P E T 3 A (比60/20/15/25で)の調製

120mLボトルを、11.46g D e s N 1 0 0 (EW約191、約60ミリ当量N C O)、1.74g H O (C H<sub>2</sub>)<sub>10</sub>O H (MW=174、20ミリ当量O H)、

20.16 g H F P O - C (O) N H C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> O H (MW約1344、15ミリ当量O H)、12.36 g P E T 3 A (EW約494.3、約25ミリ当量O H)、5滴のジブチル錫ジラウレート触媒および106 g M E K (約30%固体)で、窒素下に充填した。ボトルをシールした後、磁気攪拌棒を有する油浴中に、溶液を摂氏70度で20時間反応させた。反応後に、未反応-N C OシグナルをF T I R分析において示さない清透な溶液を得た。

【0166】

調製物番号12番。Des N 100 / F B S E E / H F P O - C (O) N H C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> O H / P E T 3 A (比30/10/7.5/12.5で)の調製

120mLボトルを、5.73 g Des N 100 (EW約191、約30ミリ当量N C O)、1.94 g F B S E E (MW=387、10ミリ当量O H)、10.08 g H F P O - C (O) N H C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> O H (MW約1344、7.5ミリ当量O H)、6.18 g P E T 3 A (EW約494.3、約12.5ミリ当量O H)、5滴のジブチル錫ジラウレート触媒および56 g M E K (約30%固体)で、窒素下に充填した。ボトルをシールした後、磁気攪拌棒を有する油浴中に、溶液を摂氏70度で20時間反応させた。反応後に、未反応-N C OシグナルをF T I R分析において示さない清透な溶液を得た。

【0167】

調製物番号13番。Des N 3300 / H F P O D O / P E T 3 A (比30/10/20で)の調製

240mLボトルを、5.79 g Des N 3300 (EW約193、約30ミリ当量N C O)、6.71 g H F P O D O (MW約1341、10ミリ当量O H)、9.89 g P E T 3 A (EW約494.3、約20ミリ当量O H)、5滴のジブチル錫ジラウレート触媒および52 g M E K (約30%固体)で、窒素下に充填した。ボトルをシールした後、磁気攪拌棒を有する油浴中に、溶液を摂氏70度で10時間反応させた。室温での静置で少量の沈殿物が形成した。F T I R分析は、未反応-N C Oシグナルを示さなかった。

【0168】

調製物番号14番。Des N 3300 / H F P O D O / H F P O - C (O) N H C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> O H / P E T 3 A (比30/10/5/15で)の調製

240mLボトルを、5.79 g Des N 3300 (EW約193、約30ミリ当量N C O)、6.71 g H F P O D O (MW約1341、10ミリ当量O H)、6.72 g H F P O - C (O) N H C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> O H (MW約1344、5ミリ当量O H)、7.42 g P E T 3 A (EW約494.3、約15ミリ当量O H)、5滴のジブチル錫ジラウレート触媒、27 g M E K および10 g C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>O C H<sub>3</sub> (約20%固体)で、窒素下に充填した。ボトルをシールした後、磁気攪拌棒を有する油浴中に、溶液を摂氏70度で10時間反応させた。室温での静置で2つの液体相への分離が生じた。さらなるC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>O C H<sub>3</sub>の添加は、清透で均質な溶液を、約17%固形分で生成した。F T I R分析は、未反応-N C Oシグナルを示さなかった。

【0169】

調製物番号15番。Des N 3300 / H F P O D O / M e F B S E / P E T 3 A (比30/10/5/15で)の調製

120mLボトルを、5.79 g Des N 3300 (EW約191、約30ミリ当量N C O)、6.71 g H F P O D O (MW約1341、10ミリ当量O H)、1.79 g M e F B S E (MW=357、5ミリ当量O H)、7.42 g P E T 3 A (EW約494.3、約15ミリ当量O H)、5滴のジブチル錫ジラウレート触媒および51 g M E K (約30%固体)で、窒素下に充填した。ボトルをシールした後、磁気攪拌棒を有する油浴中に、溶液を摂氏70度で10時間反応させた。清透な溶液を、反応後に摂氏70度で得たが、室温での静置で少量の沈殿物が形成した。F T I R分析は、未反応-N C Oシグナルを示さなかった。

10

20

30

40

50

## 【0170】

調製物番号16番. Des N3300 / フォックス(Fox) - ジオール / HFPO - C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH / PET3A(比30/10/5/15で)の調製

240mLボトルを、5.79g Des N3300 (EW約191、約30ミリ当量NCO)、6.71g フォックス(Fox) - ジオール (MW約1341、10ミリ当量OH)、6.72g HFPO - C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (MW約1344、5ミリ当量OH)、7.40g PET3A (EW約494.3、約15ミリ当量OH)、5滴のジブチル錫ジラウレート触媒、56g MEK および50g C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>3</sub> (約19%固体)で、窒素下に充填した。ボトルをシールした後、磁気攪拌棒を有する油浴中に、溶液を摂氏70度で10時間反応させた。反応後に清透な溶液を得た。FTIR分析は、未反応-NCOシグナルを示さなかった。 10

## 【0171】

調製物番号17番. Des N3300 / フォムプリンズドール(Fombolin Zdol) / PET3A(比30/10/20で)の調製

240mLボトルを、5.79g Des N3300 (EW約191、約30ミリ当量NCO)、10.0g フォムプリンズドール(Fombolin Zdol) (MW約2000、10ミリ当量OH)、9.89g PET3A (EW約494.3、約20ミリ当量OH)、5滴のジブチル錫ジラウレート触媒、63g MEK および40g C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>3</sub> (約18%固体)で、窒素下に充填した。ボトルをシールした後、磁気攪拌棒を有する油浴中に、溶液を摂氏70度で10時間反応させた。反応後に清透な溶液を得た。FTIR分析は、未反応-NCOシグナルを示さなかった。 20

## 【0172】

調製物番号18番. Des N3300 / HHA / HFPO - C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH / PET3A(比30/10/10/10で)の調製

240mLボトルを、5.79g Des N3300 (EW約191、約30ミリ当量NCO)、6.14g HHA (MW約1228、10ミリ当量OH)、12.29g HFPO - C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (MW約1229、10ミリ当量OH)、4.93g PET3A (EW約494.3、約10ミリ当量OH)、5滴のジブチル錫ジラウレート触媒、85g MEK および25g C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>3</sub> (約20%固体)で窒素下に充填した。ボトルをシールした後、磁気攪拌棒を有する油浴中に、溶液を摂氏70度で10時間反応させた。反応後に清透な溶液を得た。FTIR分析は、未反応-NCOシグナルを示さなかった。 30

## 【0173】

調製物番号19番. PAPI / HFPO - C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH / PET3A(比28/8/20で)の調製

120mLボトルを、3.75g PAPI (EW約134、約28ミリ当量NCO)、10.75g HFPO - C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (MW約1344、8ミリ当量OH)、9.88g PET3A (EW約494.3、約20ミリ当量OH)、5滴のジブチル錫ジラウレート触媒および37g MEK (約40%固体)で、窒素下に充填した。ボトルをシールした後、磁気攪拌棒を有する油浴中に、溶液を摂氏70度で5時間反応させた。反応後に清透な溶液を得た。FTIR分析は、未反応-NCOを示さなかった。 40

## 【0174】

D. 一般的なトリアルコキシシラン官能基を含有するパーフルオロポリエーテルウレタンマルチアクリレートの調製。

調製物番号20番. Des N100 / 0.75PET3A / 0.15HFPO / 0.15 H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>の調製

攪拌棒を備える500mL丸底フラスコを、25.00g (0.1309eq) Des N100、103.43g MEK、2滴のDBTDL、26.39g (0.0196eq) HFPO - C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、1344換算重量、および0.05g BHTで充填し、および摂氏60度の油浴中に置いた。1時間後、3.52g (0.015eq) 50

96 eq)  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を添加し、続いて、10分間以内に、48.52g (0.0982 eq、494.3換算重量) SR444Cを添加した。反応混合物は、5.75時間の合計反応時間後に、FTIRにより残存イソシアネートを示さなかった。

## 【0175】

トリアルコキシラン官能基を含有する他のパーフルオロポリエーテルウレタンマルチアクリレートの調製を、適切な量の材料で置き換えて、同様の手法によってを行い、および調製物番号20.1番から20.4番として表2中にまとめた。

## 【0176】

【表2】

10

表2

調製物番号	用いたイソシアネート(すべての場合で、100モルパーセントNCOでセットした)	モルパーセントPET3A	モルパーセント $\text{HFPO-C(O)NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	モルパーセント $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
20.1	Des N100	75	15	15
20.2	Des N100	60	15	30
20.3	Des N100	45	15	45
20.4	Des N100	30	15	60

20

## 【0177】

調製物番号21番。Des N3300/HFPO-C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH/HSC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/PET3A(比30/8/2/20で)の調製

240mLボトルを、5.79g Des N3300 (EW約193、約30ミリ当量NCO)、9.83g HFPO-C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (MW約1229、8ミリ当量OH)、0.39g HSC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Si(OMe)<sub>3</sub> (MW=196、2ミリ当量SH)、5滴のジブチル錫ジラウレート触媒、40g MEKおよび20g C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>3</sub>で、窒素下に充填した。ボトルをシールした後、磁気攪拌棒を有する油浴中に、溶液を摂氏70度で2時間反応させた。次いで、4.46g PET3A (EW約494.3、約20ミリ当量OH)を、室温で窒素下に添加した。溶液を、摂氏70度でさらに6時間反応させた。反応後に、未反応-NCOシグナルをFTIR分析において示さない清透な溶液を得た。

30

## 【0178】

調製物番号22番。HFPO-C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>3</sub>出発材料の調製

1-リットル丸底フラスコを、291.24g (0.2405mol) のHFPO-C(O)OCH<sub>3</sub>および21.2g (0.2405mol) N-メチル-1,3-プロパンジアミンで、共に室温で充填し、曇った溶液を得た。フラスコをかき混ぜ、および混合物の温度を摂氏45度に昇温させ、水-白色液体を得るために、一晩摂氏55度で加熱した。生成物を、次いで、ロータリーエバポレータに摂氏75度で置き、および28インチHgで真空引きしてメタノールを除去して、301.88gの、粘性のわずかに黄色の液体を得、公称分子量は1267.15g/molに等しい。

40

## 【0179】

調製物番号23番。HFPO-C(O)NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>OOC(=O)NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCC(=O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の調製

240mLボトルを、6.49g HFPO-C(O)NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>OOC(=O)C(=CH<sub>2</sub>))<sub>2</sub> (1298.5MW、5mmol) (「調製物番号3番」)、1.55g IEM (OCNC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCC(=O)C(=CH<sub>2</sub>))<sub>2</sub> (MW=155、10mmol)、3滴のジブチル錫ジラウレート触媒、50mg BHT、32g酢酸エチルおよび10g C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>3</sub>で充填した。ボトルをシールした後、磁気攪拌棒を有する油浴中に、溶液を摂氏

50

70度で8時間反応させた。反応後に清透な溶液を得、これは、FTIR分析によって未反応-NCOを示さず、生成物HFPO-C(O)NHC(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>O-C(=O)NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>の溶液を提供した。

【0180】

調製物番号24番.HFPO-C(O)NHC<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(=O)NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>)(HFPO-DEM)の調製

120mLボトルを、71.20g(MW約1229、57.9mmol)HFPO-C(O)NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH、9.0gのCH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NCO(MW=155、58mmol)、52gEtOAc、3滴のDBTDLおよび1.5mgのフェノチアジンで、窒素下に充填した。ボトルをシールした後、溶液を摂氏70度の油浴中で磁気攪拌しながら6時間加熱した。フーリエ変換赤外分光法(FTIR)分析は、残留するイソシアネートが無いことを示した。

10

【0181】

調製物番号25番.HFPO-C(O)N(H)CH<sub>2</sub>CH(OOC(O)CH=CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>の調製

表記の材料を、米国特許出願公開第2005/0249940号明細書に記載のとおり、FC-4として調製し、およびこれは58.5%の算出wt%フッ素を有していた。

【0182】

調製物番号26番.CH<sub>3</sub>(O)CCF(CF<sub>3</sub>)(OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)<sub>b</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>c</sub>CF(CF<sub>3</sub>)COOCH<sub>3</sub>(H<sub>3</sub>CO(O)C-HFPO-C(O)OCH<sub>3</sub>)H<sub>3</sub>CO(O)C-HFPO-C(O)OCH<sub>3</sub>の調製、ここで、b+cは平均で約4.5であり、FC(O)CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>.C(O)Fを開始剤として用い、フッ化HFPOオリゴマービス-酸を提供する米国特許第3,250,807号明細書(フリット(Fritz)ら)に報告された方法に従って、続いて、米国特許第6,923,921号明細書(フリン(Flynn)ら)に記載のメタノリシスおよび分留による低沸点材料の除去による精製によって、調製ができる。

20

【0183】

調製物番号27番.HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(H)(O)C-HFPO-C(O)N(H)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OHの調製

磁気攪拌棒を備える200mL丸底フラスコを、3.81g(0.0624mol)エタノールアミンで充填し、および摂氏75度に乾燥空気化で加熱した。30.0g(0.240mol、1250MW)H<sub>3</sub>CO(O)C-HFPO-C(O)OCH<sub>3</sub>の充填物を、圧力均衡漏斗を介して、40分にわたって添加し、および反応を約18h加熱させた。フーリエ変換赤外分光法(FTIR)分析から、エステルシグナル(-CO<sub>2</sub>-)が消滅するに伴ってアミド-C(O)NH-が形成された。次いで、50.7gのメチルt-ブチルエーテルを反応に添加して溶液を提供し、これを、20mLの2N水性HClで、および次いで20mLの水で3回順に洗浄し、溶液を、次いで、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過し、およびアスピレータ圧力で、摂氏75度の水浴中にロータリーエバボレータで濃縮して、濃いシロップとして生成物を提供した。

30

【0184】

調製物番号28番.H<sub>2</sub>C=CHC(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(H)(O)C-HFPO-C(O)N(H)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>の調製

攪拌棒を備える500mL丸底を、40.00g(0.0306mol、1308.6MW)HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(H)(O)C-HFPO-C(O)N(H)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、6.64g(0.0734mol)トリエチルアミン、および54.36gMTBEで充填し、および摂氏40度で加熱した。6.64g(0.0734mol)の塩化アクリロイルの充填物を圧力均衡漏斗に介して、約30minにわたって添加し、および反応を、約18h加熱させた。反応を、40g1N HClで洗浄し、60gの塩水および60gのMTBEの添加で、続いて、50gの5%水性炭酸ナトリウムおよび50gの塩水での洗浄により、最終的に、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過し、およびアスピレータ

40

50

圧力で、摂氏75度の水浴中にロータリーエバポレータで濃縮して、濃いシロップとして生成物を提供した。これは、58.1%の算出wt%フッ素を有している。

【0185】

調製物番号29番。 $(\text{HOCH}_2)_2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}(\text{H})(\text{O})\text{C}-\text{HFPO}-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{CCH}_2\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{OH})_2$ の調製

27の調製に類似の方策において、65.00g(0.520mol)H<sub>3</sub>CO(O)C-HFPO-C(O)OCCH<sub>3</sub>を、16.11g(0.1352mol)2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオールと反応させて、所望の生成物の後に、濃いわずかに黄色のシロップとして提供した。

【0186】

調製物番号30番。 $(\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{OOCCH}_2)_2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}(\text{H})(\text{O})\text{C}-\text{HFPOC}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{CCH}_2\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ の調製

調製物番号28番に類似の方策において、10.00g(0.0067mol, 1488.3MW)を、16.31gMTBEおよび3.39g(0.0336mol)トリエチルアミン中に溶解し、および2.92g(0.0323mol)塩化アクリロイルと摂氏40度で反応させて、ワークアップおよびクロマトグラフィック精製(SF40-150スーパーフラッシュ( Superflash )(登録商標)カラムを用いるアナロジクス(Analogix)(登録商標)IF280フラッシュクロマトグラフィワークステーション(ウィスコンシン州バーリントンのアナロジクス(Analogix, Inc., Burlington, WI))で33/67酢酸エチル/ヘキサン(体積/体積)を用いて)後に所望の生成物を提供した。これは、50.1%の算出wt%フッ素を有している。

【0187】

調製31a. HFPO-AEA(HFPO-C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>)を、米国特許出願公開第2005/0249942号明細書に記載のとおり調製した(单官能性パーフルオロポリエーテルアクリレート(FC-1)の調製の項目)。これは、62.5%の算出重量%Fを有している。

【0188】

調製31b、HFPO-E03-Aの合成; HFPO-アミドール、4b(HFPO-E03-OH)を4aの代わりに用いた以外は、31a HFPO-AEAに類似の方策で調製した。59.1%の算出重量%Fを有している。

【0189】

調製31c、HFPO-E04-Aの合成; HFPO-アミドール、4c(HFPO-E04-OH)を4aの代わりに用いたこと以外は、HFPO-AEA 31aに類似の方策で調製した。57.4%の算出重量%Fを有している。

【0190】

調製31d、HFPO-AH-Aの合成; HFPO-アミドール、4d(HFPO-AH-OH)を4aの代わりに用いたこと以外は、HFPO-AEA 31aに類似の方策で調製した。60.4%の算出重量%Fを有している。

【0191】

E. 試験法

スチールウールテスト: 硬化フィルムの耐摩耗性を、(ゴムガスケットの手段により)触針に固定したチーズクロスまたはスチールウールを、フィルムの表面を横切って摇動させることができる機械的デバイスの使用によって、クロス-ウェブからコーティング方向にテストした。触針は、10cmの広い走査幅にわたって、3.5ワイプ/秒の速度で摇動させ、ここで、「ワイプ」は、10cmの単一の移動量として定義される。触針は、1.25インチ(3.2cm)の直径を有する平坦な、円柱状の幾何学的形状を有した。デバイスは、フィルムの表面の法線方向に触針によって及ぼされる力を含む増加させるために、重りが置かれるプラットホームを備えていた。チーズクロスは、ペンシルバニア州ハツフィールドのEMSアクイジション社(EMS Acquisition Corp

10

20

30

40

50

., Hatfield, Pennsylvania) のサブディビジョンであるサマーズオプティカル EMS パッケージング (Summers Optical, EMS Packaging) から、商品名「ミルスペック (Mil Spec) CCC-c-440 製品 # S12905」で入手した。チーズクロスを 12 層に折った。スチールウールは、ワシントン州ベーリングガムのホーマックスプロダクツ (Homax Products, Bellingham, Washington) のディビジョンであるローデスアメリカン (Rhodes-American) から、商品名「#0000-スーパーファイン (Super-Fine)」で入手し、および入手したままで用いた。単一のサンプルを各例についてテストし、重量をグラムで触針に適用して、およびテスト中に用いたワイプ数を報告した。

10

【0192】

テーバーテスト：テーバーテストを、ASTM D1044-99 に準拠して、CS-10 ホイールを用いて行った。

【0193】

接触角：コーティングを、水およびヘキサデカン接触角の計測に供する前に、手動の攪拌により、IPA 中で 1 分すすいだ。受け取ったままの試薬 - グレードヘキサデカン (アルドリッチ (Aldrich)) およびミリポアコーポレーション (Millipore Corporation) (マサチューセッツ州ビルリカ (Billerica, MA)) から入手したろ過システムを通してろ過した脱イオン水を用いて、AST プロダクツ (AST Products) (マサチューセッツ州ビルリカ (Billerica, MA)) 製の製品番号 VCA-2500XE として入手可能であるビデオ接触角分析器で計測を行った。報告した値は、少なくとも 3 つの液滴で、液滴の右側および左側で計測した計測値の平均である。液滴の体積は、静的計測については 5  $\mu$ L、および前進および後退計測については 1 ~ 3  $\mu$ L であった。ヘキサデカンについては、静的および前進値はほとんど同一でることが見出されたため、前進および後退接触角のみが報告されている。

20

【0194】

表面平滑性 (ディウェッティング)：以下のいくつかの表について、適用された乾燥フィルムの平滑性に関して、目視検査を行った。目視検査による平滑性の計測は主観的測定であるが、本発明の目的について、平滑フィルムは、実質的に連続的であり、かつ、コーティング表面の広く多様な可能な角度での視認観察によって観察された反射光中に可視的な欠陥がない表面層であると考えられている。典型的には、視認観察は、垂線から約 60 度の角度でのコーティング表面からの光源の反射を見ることにより達成される。観察され得る可視欠陥としては、限定されないが、ポックマーク、フィッシュアイ、モトル、塊りまたは相当の波うち、または光学およびコーティング分野における当業者に公知である他の視認的指標が挙げられる。従って、以下に記載の「粗」表面は、1 つ以上のこれらの特徴を有し、および組成物の 1 つ以上の成分が互いに相溶性ではないコーティング材料を示している可能性がある。逆に、実質的に平滑であるコーティングは、本発明の目的について、以下に「平滑」として特徴付けられ、種々の成分が、反応させた最終状態において、成分が相溶性であるまたは互いに相溶性であるよう変性されたコーティングを形成するコーティング組成物を有すると推定され、およびさらに「粗」表面の特徴を、あるとしてもほとんど有さない。

30

【0195】

表面はまた、ディウェッティングについて、「良好」、「きわめてわずか」 (v. s l)、「わずか」 (s l)、「平均的」、または「乏しい」としてクラス分けされ得る。「良好」な表面とは、ディウェッティングをほとんど有さない実質的に平滑な表面を意味する。「きわめてわずか」、「わずか」、または「平均的」の分類は、表面が、増加した部分の欠陥を有するが、未だ、実質的に平滑性として許容可能であることを意味している。「乏しい」表面は、相当量の欠陥を有し、相当量のディウェッティングを有する粗表面を表している。

40

【0196】

50

撥インク性の耐久性を、変性搖動サンド法 (A S T M F 7 3 5 - 9 4) を用いて査定した。オービタルシェーカー (V W R D S - 5 0 0 E、V W R (コネチカット州ブリストル (B r i s t o l , C T) 製) を用いた。直径 8 9 mm のディスクをサンプルから切り取り、1 6 オンスジャー蓋に置き (ジャー W 2 1 6 9 2 2、ニュージャージー州ミルビルのホイートン (W h e a t o n , M i l l v i l l e , N e w J e r s e y) 製) 、および 5 0 グラムの 2 0 ~ 3 0 メッシュオッタワサンド (O t t a w a s a n d) (V W R (コネチカット州ブリストル (B r i s t o l , C T) ) でカバーした。ジャーにキャップをし、および振盪機におき、3 0 0 r p m で 1 5 分間セットした。振盪後、シャーピー (S h a r p i e) 油性マジックを用いてディスク表面の直径にわたって線を描いた。数珠状にならなかったインクラインの部分を計測した。8 9 mm の計測値が 1 0 0 % 撥インク性損失に等しく；0 mm の計測値が、完全な耐久性または 0 % 撥インク性 (I R) 損失となる。 10

#### 【 0 1 9 7 】

##### F . 実験

例において用いたセラマーハードコート (「H C - 1」) は、ビルカディ (B i l k a d i) らへの米国特許第 5 , 6 7 7 , 0 5 0 号明細書の 1 0 段、2 5 ~ 3 9 行および実施例 1 に記載のとおり形成した

#### 【 0 1 9 8 】

##### 実験 1 :

一般に、以下の表 3 ~ 5 に記載の溶液を 3 0 % 固形分で、1 : 1 イソプロパノール : 酢酸エチルの溶剤ブレンド中に調製すると共に、および 9 番ワイヤ巻回ロッドを用いて、5 - m i l メリネックス (M e l i n e x) 6 1 8 フィルム上に約 4 ミクロンの乾燥厚さでコートした。コーティングを摂氏 8 0 度のオーブンで 1 分乾燥させ、および次いで紫外光 (「U V」) 硬化デバイスと組み合わされたコンベヤベルトに置き、およびヒュージョン (F u s i o n) 5 0 0 ワット H バルブを用いて、2 0 f t / m i n . で窒素下で U V 硬化した。表に報告された値は、乾燥コーティングの各成分のパーセント固形分を指す。コーティングを、次いで、表面平滑性 (ディウェッティング) について視覚的に検査した。コーティングをまた、撥インク性の耐久性についてもテストした。結果が表 3 および 4 に示されている。 20

#### 【 0 1 9 9 】

30

【表3】

表3

コーティング中の パーセントHC-1	調製物番号	コーティング中の 調製物割合	ディウェット	機インク性
99.9	5.5	0.1	良好	65
99.8	5.5	0.2	v. sl	53
99.7	5.5	0.3	平均的	49
99.86	5.4	0.14	sl	51
99.72	5.4	0.28	sl	44
99.58	5.4	0.42	sl	40
99.7	5.3	0.3	良好	35
99.4	5.3	0.6	v. sl	34
99.1	5.3	0.9	sl	31
99.9	5.11	0.1	良好	65
99.8	5.11	0.2	v. sl	49
99.7	5.11	0.3	sl	50
99.86	5.10	0.14	良好	60
99.72	5.10	0.28	良好	37
99.58	5.10	0.42	v. sl	38
99.7	5.9	0.3	良好	42
99.4	5.9	0.6	良好	43
99.1	5.9	0.9	v. sl	47

【0200】

他のコーティング操作からのサンドテスト前の選択されたコーティングを接触角について分析し、および結果が表4に示されている。

【0201】

【表4】

10

20

30

表4

調製物番号	HC-1中のWt%	水静的/前進/後退 接触角(度)	ヘキサデカン 前進/後退接触角(度)
5.3	0.3	108/119/91	71/65
5.3	0.6	109/120/90	72/67
5.5	1.2	108/120/90	73/67
5.9	1.2	109/121/89	74/67
4.11	1.2	108/118/85	74/64

40

【0202】

他の例の組を、表1における例と同一の手法に従って操作した。結果が表5に示されている。

【0203】

【表5】

表5

コーティング中の パーセント HC-1	調製物番号	コーティング中の 調製物割合	平滑性	撥インク性
99.8	5.3	0.2	良好	32
99.7	5.3	0.3	良好	22
99.6	5.3	0.4	v. sl	23
99.76	5.2	0.24	良好	46
99.52	5.2	0.48	良好	26
99.33	5.2	0.67	良好	42
99.8	5.10	0.2	良好	25
99.7	5.10	0.3	良好	42
99.6	5.10	0.4	v. sl	42
99.64	5.9	0.36	良好	26
99.43	5.9	0.57	良好	12
99.22	5.9	0.78	良好	33
99.76	5.8	0.24	良好	47
99.52	5.8	0.48	良好	18
99.33	5.8	0.67	v. sl	33

10

20

【0204】

表6は、サンドテストを300 rpmで25分間行った、HC-1ハードコート中に添加剤の2つのレベルで操作された例の他の組の結果を示す。例は、上述の表1における例と同一の手法に従って操作した。

【0205】

【表6】

表6

コーティング中の パーセント HC-1	調製物番号	コーティング中の 調製物割合	平滑性	撥インク性
99.8	9	0.2	sl	20
99.0	9	1.0	sl	10
99.8	8	0.2	良好	29
99.0	8	1.0	乏しい	25
99.8	10	0.2	良好	38
99.0	10	1.0	良好	30
99.8	11	0.2	良好	40
99.0	11	1.0	平均的	20
99.8	12	0.2	良好	36
99.0	12	1.0	乏しい	22
99.8	19	0.2	良好	20
99.0	19	1.0	sl	49
99.8	5.2	0.2	良好	5

30

40

【0206】

表7は、サンドテストを300 rpmで25分間、別の組では300 rpmで35分間行った、HC-1ハードコート中に添加剤の2つのレベルで操作された例の他の組の結果

50

を示す。例は、上述の表 1 における例と同一の手法に従って操作した。

【0207】

【表7】

表7

コーティング中の %HC-1	調製物 番号	コーティング中の 調製物割合	平滑性	機インク性 25 min 300 rpmで	機インク性 35 min 300 rpmで
99.5	5.2	0.5	良好	0	10
99.5	5.2	0.5	良好		
99.8	5.1	0.2	良好	35	
99.0	5.1	1.0	良好	0	
99.0	5.1	1.0	良好		
99.8	5.6	0.2	sl	0	
99.0	5.6	1.0	乏しい	0	
99.8	5.7	0.2	乏しい	62	
99.0	5.7	1.0	乏しい	26	
99.8	5.12	0.2	良好	0	
99.0	5.12	1.0	平均的	0	20
99.8	5.12	0.2	良好		
99.8	5.13	0.2	良好	0	
99.0	5.13	1.0	良好	0	
99.0	5.13	1.0	良好		
99.8	5.14	0.2	良好	0	
99.0	5.14	1.0	良好		
99.0	5.14	1.0	良好		
99.8	5.15	0.2	良好	5	
99.0	5.15	1.0	良好	0	
99.0	5.15	1.0	slight		30
99.8	5.3	0.2	良好	0	
99.2	5.3	1.0	sl	0	
99.5	5.3	0.5	良好		
99.8	5.16	0.2	良好	10	
99.0	5.16	1.0	良好	0	
99.0	5.16	1.0	良好		
99.8	5.17	0.2	良好	0	
99.0	5.17	1.0	v. sl	0	
99.5	5.17	0.5	良好		
99.8	5.18	0.2	良好	0	40
99.0	5.18	1.0	sl	0	
99.8	5.18	0.2	良好		
99.8	5.19	0.2	良好	0	
99.0	5.19	1.0	sl	0	
99.8	5.19	0.2	sl		
99.8	8	0.2	良好		
98.5	10	1.5	良好		
					30

【0208】

本発明におけるパーカルオロポリエーテルジオールの使用を示す例の組を、表 1 における例と同一の手法に従って操作した。これらの結果が表 8 に示されている。

【0209】

【表8】

表8

コーティング中の %HC-1	調製物 番号	コーティング中の 調製物割合	平滑性	撥インク性 35分 300rpmで	撥インク性 55分 300rpmで
98.8	13	0.2	良好	37	
99.0	13	1.0	v. sl	27	
99.5	14	0.5	v. sl	0	26
99.8	15	0.2	良好	34	
99.0	15	1.0	v. sl	31	
99.8	16	0.2	良好	0	28
99.0	16	1.0	良好	0	26
99.8	17	0.2	良好	26	
99.0	17	1.0	v. sl	34	

10

【0210】

本発明におけるマルチアクリレートジオールの使用、およびチオール官能性トリアルコキシシランを示す他の組を、表1における例と同一の手法に従って操作した。これらの結果が表9に示されている。

20

【0211】

【表9】

表9

コーティング中の %HC-1	調製物番号	コーティング中の 調製物割合	平滑性	撥インク性 40分 300rpmで
99.3	18	0.7	良好	32
99.3	21	0.7	良好	40
99.3	4.2	0.7	良好	0

30

【0212】

ヒドロキシエチルアクリレートを用いて形成され、およびイソシアナトエチルメタクリレートでパーフルオロポリエーテルジオール官能基化された、トリアルコキシシラン官能性パーフルオロポリエーテルウレタンマルチアクリレート、パーフルオロポリエーテルウレタンアクリレートを示す例組を、表1における例と同一の手法に従って操作した。これらの結果が表10に示されている。

【0213】

40

## 【表10】

表10

コーティング中の パーセントHC-1	調製物番号	コーティング中の 調製物割合	平滑性	撥インク性 20分 300 rpmで
99.6	20.1	0.4	良好	0
99.6	20.2	0.4	良好	0
99.6	20.3	0.4	良好	0
99.6	20.4	0.4	良好	0
99.6	7	0.4	良好	0
99.6	23	0.4	良好	0

10

## 【0214】

2% 添加したイルガキュア (Irgacure) 907 を伴う 99.4% PET4A / 0.6% Des N 100 / 0.85 PET3A / 0.15 HFPO (調製 5.2) の 30% 固形分 (1:1 イソプロパノール: 酢酸エチルの溶剤ブレンド中に) サンプルを調製した。溶液を、上と同一の手法によってコートし、および硬化した。平滑コーティングは、300 rpm で 20 分のサンドテスト後 0 の撥インク性を与えた。

20

## 【0215】

相容化剤と組み合わせたイソシアナートエチルメタクリレートでのパーフルオロポリエーテルアルコール官能基化を用いる例の他の組を、表 1 における例と同一の手法に従って操作した。結果が表 11 に示されている。

## 【0216】

## 【表11】

表11

コーティング中の パーセントHC-1	調製物 番号	コーティング中の 調製物割合	コーティング中の FBSEA割合	平滑性	撥インク性 15 min. 300 rpmで
99.7	24	0.03	0	ディウェット /粗い	操作せず
97.67	24	0.03	2.3	良好	25
94.97	24	0.03	5	良好	0
90.97	24	0.03	9	良好	33
85.97	24	0.03	14	良好	33

30

## 【0217】

HC-1 を、 5-mil メリネックス (Melinex) 618 フィルムに、定量、精密ダイコーティングプロセスで適用する他の実験を操作した。HC-1 および Des N 100 / 0.85 PET3A / 0.15 HFPO (調製 5.2) を有するハードコート配合物を、イソプロパノール中に 30 wt % 固形分に希釈し、および 5-mil PET パッキング上にコートして、5 ミクロンの乾燥厚さを達成した。流量計を用いて監視しおよび加圧コンテナからの材料の流量をセットした。液体を強制的にチューブ、フィルタ、流量計および次いでダイを通して押し出す、シールされたコンテナの内部空気圧を変化させることにより流量を調整した。乾燥しおよび硬化したフィルムをテイクアップロールに巻いた。

40

## 【0218】

50

コーティングを、摂氏100度の10-フィートオープン中で乾燥させ、および100、75、50、および25%電力での300-ワットヒュージョンシステムズ(Fusion Systems)Hバルブで硬化した。以下の表12に示されるコーティングを一連のテストで評価した。サンドテストを300 rpmで15分間行った。スチールウールテストを、コーティングへの損傷を確認するために100、250、500、750、および1000サイクルで行った。結果は表12にまとめられている。接触角もまた、選択したサンプルについて、テスト前および後で行い、およびこれらの結果が表13に示されている。

【0219】

【表12】

10

表12

コーティング中のWt. % HC-1	(調製物番号5.2)コーティング中の重量%	UV線量%電力	機インク性	スチールウール(引っ掻き無しでのサイクル)	テーバーテスト500サイクル後のヘーズ	テーバーテスト500サイクル後の、%での初期値からのヘーズの変化
99.27	0.73	100	0	1000	10.83	10.51
99.27	0.73	75	0	1000	8.38	8.04
99.27	0.73	50	0	1000	11.05	10.62
99.27	0.73	25	0	1000	8.35	8.04

20

【0220】

表12から選択したコーティングを、水およびヘキサデカンとの接触角についてテストし、およびコーティングの硬化に用いたUV線量%電力によって特定した。結果が表13にまとめられている。

【0221】

【表13】

30

表13

UV線量%電力	接触角テストに用いた液体	初期	サンドテスト後	1000サイクル後-スチールウール
		前進/ 静的/ 後退 接触角	前進/ 静的/ 後退 接触角	前進/ 静的/ 後退 接触角
100	水	110/123/98	94/111/68	107/119/89
100	ヘキサデカン	--/72/64	--/61/49	--/69/62
25	水	107/120/84	91/105/53	103/118/72
25	ヘキサデカン	--/71/62	--/56/40	--/63/55

40

【0222】

ハードコート基材S1の調製

活性化5 mil 透明ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムを、デラウェア州ウィルミントンのi.i.デュポンドゥヌムールアンドカンパニー(i.i.DuPont de Nemours and Company, Wilmington, DE)から、商品名「メリネックス(Melinex)618」で入手した。米国特許第6,29

50



## 【表14】

表14

TMPTA (%)	HFPO-ウレタン 調製物-6 (%)	HFPO-AEA (31a)	ダロキュア (Darocure) 1173	% 撥印性損失	静的水接触角 (度での範囲)
95	3.75	1.25	4	0	100-101
90	7.5	2.5	4	0	
85	11.25	3.75	4	0	110-111
80	15	5	4	0	
90	10		4	0	93-94
80	20		4	0	103-104

10

## 【0228】

炭化水素多官能性アクリレートを有するHFPO-モノアクリレートおよび炭化水素多官能性アクリレートとパーフルオロポリエーテルウレタンマルチアクリレートとの混合物の親和性評価

表15に示される混合物のMEK溶液を、30%固形分で調製した。所望の成分を示した比で完全に混合した後、およそ3mLの各溶液をガラス顕微鏡スライド上に載せ、および溶剤を16hrsにわたって蒸発させた。次いで、混合物の親和性を不相溶性または相溶性のいずれかとして記した。乾燥した、未硬化の100%固形分混合物が、ヘーズを示すか、または「油-水タイプ」相分離挙動などの清透相分離のいずれかを示した場合に、「不相溶性」を記した。相溶性混合物は、清透または透明で、混合物中に第2の相が視認で検出されないと観察した。混合物を、1.25%固形分にMEKでさらに希釈し、および溶液の固体含有量に基づいて4%ダロキュア(Darocure)1173光開始剤を、混合物に添加した。これらの溶液の各およそ40nmコーティングを、基材S1上に、#2.5メイヤーロッド(Meyer Rod)を用いることにより調製した。コーティングを室温で乾燥させ、および10fpmで、2パスで、ヒュージョンシステムズ(Fusion Systems)UVプロセッサーモデルLC-S-BQを用いることにより硬化した。UVシステムは、ヒュージョンシステムズ(Fusion Systems)500wライトハンマー(Light-Hammer)モデルLH6-PSを備えておりおよびHバルブをUV光源として用いていた。硬化チャンバは、およそ20psiの正圧窒素流で連続的にフラッシュした。接触角を、本出願の他の箇所に記載のとおり計測した。

20

## 【0229】

30

【表 15】

表15：HFP0-ウレタン、非-ウレタンHFP0-モノアクリレートおよび炭化水素多官能性アクリレートの親和性研究において用いた配合物。

サンプル	wt% TMPTA	wt% HFP0 ウレタン アクリレート	HFP0 アクリレート	アクリレートの タイプ	wt% F	静的水 接触角	100% 固形分での 親和性
					40 nm		
15-1	97	0	3	31a	1.85	104	不相溶性
15-2	97	0	3	31b	1.74	96	不相溶性
15-3	97	0	3	31c	1.72	101	不相溶性
15-4	97	0	3	31d	1.81	102	不相溶性
15-5	90	0	10	31a	6.17	103	不相溶性
15-6	90	0	10	31b	5.8	102	不相溶性
15-7	90	0	10	31c	5.73	99	不相溶性
15-8	90	0	10	31d	6.02	101	不相溶性
15-9	87	10	3	31a	3.41	101	相溶性
15-10	87	10	3	31b	3.3	100	相溶性
15-11	87	10	3	31c	3.28	98	相溶性
15-12	87	10	3	31d	3.37	102	相溶性
15-13	85	10	5	31a	4.65	106	相溶性
15-14	85	10	5	31b	4.46	101	相溶性
15-15	85	10	5	31c	4.42	101	相溶性
15-16	85	10	5	31d	4.57	104	相溶性
15-17	97	3	0	なし	0.47	65	相溶性
15-18	90	10	0	なし	1.56	94	相溶性
15-19	80	20	0	なし	3.12	104	相溶性

10

20

30

## 【0230】

パーフルオロポリエーテルウレタンマルチアクリレートの、パーフルオロポリエーテル(PFPE)マルチアクリレート、炭化水素多官能性アクリレートおよび非ウレタンPFPEマルチアクリレートとの親和性研究

表16に示される混合物のMEK溶液を、30%固体分で調製した。所望の成分を完全に混合した後、およそ3mLの各溶液をガラス顕微鏡スライド上に載せ、および溶剤を蒸発させた。16hrs後、混合物の親和性を、表15について記載した判断基準に従って記した。

## 【0231】

## 【表16】

表16:

サンプル	SR351	HFPO-ウレタン #6	PFPE マルチアクリレート 3重量%で	コーティング中の 計算wt% F	親和性
16-1	87	10	HFPO 調製物 25	3.32	相溶性
16-2	87	10	HFPO 調製物 28	3.31	相溶性
16-3	87	10	HFPO 調製物 29	3.06	相溶性
16-4	87	10	LTM ジアクリレート	3.36	相溶性
16-5	87	10	CN 4000	3.21	相溶性
16-6	97	0	HFPO 調製物 25	1.76	不相溶性
16-7	97	0	HFPO 調製物 28	1.75	不相溶性
16-8	97	0	HFPO 調製物 29	1.50	不相溶性
16-9	97	0	LTM ジアクリレート	1.80	不相溶性
16-10	97	0	CN 4000	1.65	不相溶性

各配合物は、4重量%ダロキュア (Darocure) 1173光開始剤をも含有していた

10

20

## 【0232】

表16に記載の配合物を、表15に記載のものと同一の方法を用いて、S-1に、およそ40nmコーティング重量でコートした。接触角計測値および耐久性を既述のとおり測定した。結果が表17に示されている。

## 【0233】

## 【表17】

表17:表16の配合物のテスト結果

サンプル	PFPEの種別	耐久性	静的水接触角
		サンドテスト 300 rpm/15 min/50g サンド	耐久性テスト前
16-1	HFPO 調製物25	あり	108.3
16-2	HFPO 調製物28	あり	105.4
16-3	HFPO 調製物29	あり	105.6
16-4	LTM ジアクリレート	あり	105.7
16-5	CN 4000	あり	106.2
16-6	HFPO 調製物25	あり-部分的	83.6
16-7	HFPO 調製物28	なし	97.4
16-8	HFPO 調製物29	なし	77
16-9	LTM ジアクリレート	なし	70.6
16-10	CN 4000	なし	98.2

30

40

## 【0234】

多官能性PFPEアクリレート(調製25、28、29)、LTMジアクリレート、およびCN4000を含むコーティング配合物を、一定重量パーセントフッ素で、TMP TAと混合することにより調製した。これらの組成物を、表15のコーティング配合物#9と比較して、HFPO-Uアクリレートの、PFPE多官能性アクリレートまたはHFPO-モノアクリレートのいずれかに対する相容化剤としての実用性を例示した。組成物は

50

表18に示されており、および表面接触角および耐久性は表19に示されている。

【0235】

【表18】

表18：類似するwt%フッ素で配合された、HFP0-ウレタンを有さないパーカルオロポリマー-ポリエーテル多官能性アクリレート用配合物

サンプル	wt% TMPTA	PFPE	PFPEのタイプ	ダロキュア (Darocure)	wt% F	コーティングの質
18-1	93.5	6.5	HFP0 調製物25	4	3.80	乏しい-ディウェット /線傷
18-2	94	6	HFP0 調製物28	4	3.47	良好
18-3	93.2	6.8	HFP0 調製物29	4	3.40	良好
18-4	94.2	5.8	LTM ジアクリレート	4	3.47	乏しい-ディウェット /線傷
18-5	93.7	6.3	CN 4000	4	3.47	良好
16-9					3.41	良好

10

【0236】

【表19】

表19：表18の配合物の40nmコーティング（表15に記載のとおりコートした）

1.25%固体分、約40nm厚 サンプル	水	コーティングの質	機械的性質 サンドテスト 300 rpm/15 min/50gサンド後のIR損失
18-1	108.9	良好	80%
18-2	101.6	良好	80%
18-3	95.8	良好	100%
18-4	98.6	良好	35%
18-5	100.1	良好	41%
16-9	108.7	良好	0%

20

30

【0237】

好ましい実施形態の観点で本発明を記載したが、当然ながら、本発明は、特に前記の教示を考慮すれば、当業者によって改良がなされ得るため、これに制限されることは理解されるであろう。

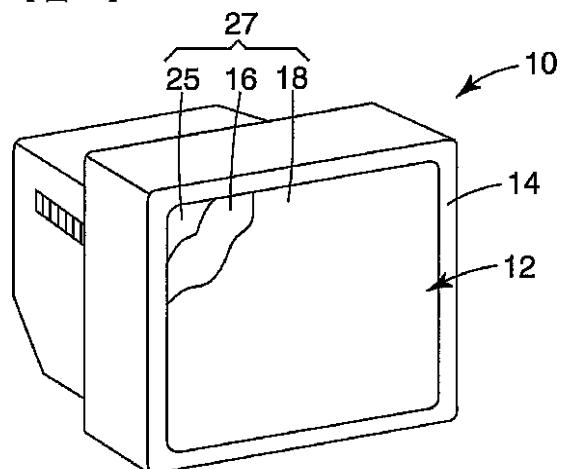
【図面の簡単な説明】

40

【0238】

【図1】図1は、本発明の好ましい実施形態に基づいて形成されたハードコート光学ディスプレイを有する物品を図示する。

【図1】

*Fig. 1*

---

フロントページの続き

- (72)発明者 クルン, トーマス ピー .  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 33427, スリーエム センター
- (72)発明者 ジン, ナイヨン  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 33427, スリーエム センター
- (72)発明者 ポコルニー, リチャード ジェイ .  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 33427, スリーエム センター
- (72)発明者 キウ, ツアイ - ミン  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 33427, スリーエム センター
- (72)発明者 ペレリット, マーク ジェイ .  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 33427, スリーエム センター
- (72)発明者 コッジョ, ウィリアム ディー .  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 33427, スリーエム センター
- (72)発明者 ウォーカー, クリストファー ピー ., ジュニア  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 33427, スリーエム センター

審査官 山本 昌広

- (56)参考文献 国際公開第03/002628 (WO, A1)  
国際公開第03/099904 (WO, A2)  
国際公開第2004/044062 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G09F 9/00-9/46  
B32B 1/00-43/00  
C09D 1/00-201/10  
C08F 290/00-290/14  
C08J 7/00-7/18