

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6632378号
(P6632378)

(45) 発行日 令和2年1月22日(2020.1.22)

(24) 登録日 令和1年12月20日(2019.12.20)

(51) Int.Cl.	F 1
C08L 27/12 (2006.01)	C08L 27/12
C08L 33/06 (2006.01)	C08L 33/06
C08L 33/12 (2006.01)	C08L 33/12
C08J 5/18 (2006.01)	C08J 5/18
H01L 31/049 (2014.01)	H01L 31/04

請求項の数 8 (全 44 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-549776 (P2015-549776)
(86) (22) 出願日	平成25年12月20日(2013.12.20)
(65) 公表番号	特表2016-509617 (P2016-509617A)
(43) 公表日	平成28年3月31日(2016.3.31)
(86) 國際出願番号	PCT/US2013/076914
(87) 國際公開番号	W02014/100580
(87) 國際公開日	平成26年6月26日(2014.6.26)
審査請求日	平成28年12月16日(2016.12.16)
(31) 優先権主張番号	61/740,135
(32) 優先日	平成24年12月20日(2012.12.20)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国(US)

前置審査

(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	100110803 弁理士 赤澤 太朗
(74) 代理人	100135909 弁理士 野村 和歌子
(74) 代理人	100133042 弁理士 佃 誠玄
(74) 代理人	100171701 弁理士 浅村 敏一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】紫外線吸収基を有するオリゴマーを含むフルオロポリマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

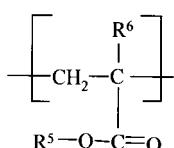
【請求項 1】

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

ペンダント紫外線吸収基を含む第1の二価単位であって、前記紫外線吸収基が、トリアジンを含む、第1の二価単位と、

式：

【化1】



10

によって表される第2の二価単位を含み、

式中、

R^6 が、水素又はメチルであり、

R^5 が、1~4個の炭素原子を有するアルキルであり、

前記紫外線光吸収オリゴマーが、前記組成物の総重量に基づいて、0.5重量パーセン

20

ト～20重量パーセントの範囲の量で前記組成物中に存在し、
前記組成物が、押出フィルムである、組成物。

【請求項2】

R⁵およびR⁶が両方ともメチルである、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

前記ブレンドが、ポリ(メチルメタクリレート)を更に含む、請求項1又は2に記載の組成物。

【請求項4】

前記組成物が、前記ブレンド中に第2の異なる紫外線光吸收オリゴマーを含み、前記第2の紫外線光吸收オリゴマーが、第2のペンダント紫外線吸収基を含む二価単位と、前記第2の二価単位と、を含み、前記第2のペンダント紫外線吸収基が、トリアジン、ベンゾフェノン、又はベンゾトリアゾールを含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の組成物。
10

【請求項5】

前記フルオロポリマーが、エチレン-テトラフルオロエチレンコポリマー、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデンコポリマー、又はポリフッ化ビニリデンからなる群から選択される、請求項1～4のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項6】

請求項1～5のいずれか一項に記載の組成物を含む、光起電デバイス。
20

【請求項7】

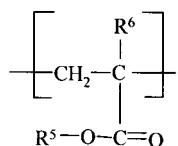
請求項1～5のいずれか一項に記載の組成物を作製する方法であって、

フルオロポリマー及び紫外線光吸收オリゴマーを含む組成物をブレンドする工程であって、前記紫外線光吸收オリゴマーが、

ペンダント紫外線吸収基を含む第1の二価単位であって、前記紫外線吸収基が、トリアジンを含む、第1の二価単位と、

式：

【化2】



によって表される第2の二価単位を含み、

式中、

R⁶が、水素又はメチルであり、

R⁵が、1～4個の炭素原子を有するアルキルである、工程と、

前記組成物を押し出してフィルムにする工程と、を含む、方法。
40

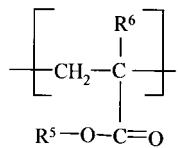
【請求項8】

ポリフッ化ビニリデンと、ポリ(メチルメタクリレート)と、紫外線光吸收オリゴマーとのブレンドを含む組成物であって、前記紫外線光吸收オリゴマーが、

ペンダント紫外線吸収基を含む第1の二価単位であって、前記紫外線吸収基が、トリアジンを含む、第1の二価単位と、

式：

【化3】



によって表される少なくとも1種の第2の二価単位と、を含み、

式中、

R^6 が、水素又はメチルであり、

R^5 が、1~4個の炭素原子を有するアルキルであり、

前記ポリ(メチルメタクリレート)が、前記ポリフッ化ビニリデンとポリ(メチルメタクリレート)の総重量に基づいて、10重量パーセント~25重量パーセントの量で前記組成物中に存在する、組成物。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

本出願は、2012年12月20日に出願された米国特許仮出願第61/740,135号に対する優先権を主張するものであり、その開示は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【0002】

フルオロポリマーは、洗浄性、耐候性、耐化学性を含む多様な有用な特性を有することを知られている。かかる有益な特性は、例えば、建築用被覆のためのサイネージ、フィルム、又はコーティング、及び光起電モジュールのための保護被覆等を含む種々の野外用途のためにフルオロポリマーを有用にする。

例えば、トップコート若しくはトップシート又は下層の基材若しくは接着剤をUV分解から保護するために、紫外線(UV)放射に曝露される材料中に紫外線吸収剤(UVA)を組み込むことが所望され得る。いくつかのUVAは、いくつかの組成物中に分散され得るが、時折、それらは、表面への揮発又は移行が原因で失われ得る。ある特定の組成物へのUVAの共有結合性の組み込みが、提案されている。例えば、米国特許出願公開第2011/0297228号(Liら)を参照されたい。

一般的なUVAは、フルオロポリマーと不適合性であり得ることが報告されている。例えば、米国特許第6,251,521号(Eianら)を参照されたい。この不適合性は、物理的特性又は光学特性の低下(例えば、透明性の損失又は曇りの増加)、並びに移行、にじみ、又はブルーミングによるUVAの損失の増加又は加速をもたらし得る。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0003】

本開示は、フルオロポリマーと、ペンダント紫外線吸収基を有する第1の二価単位と、フルオロイネート化(fluorinated)される第2の二価単位又はフッ素化された第3の二価単位のうちの少なくとも1つと、を有するオリゴマーを含む組成物を提供する。オリゴマーは、一般的に、フルオロポリマーとかなり適合性があり、よって、オリゴマー及びフルオロポリマーは、一緒に容易にブレンドされる。フルオロポリマー及びオリゴマーを含む組成物は、紫外線からの保護を提供し、可視光及び赤外光への良好な透明度を有する。これらの特性は、典型的に、加速されたUV曝露並びに高温及び多湿の条件への曝露の後でさえも十分に維持される。

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

10

20

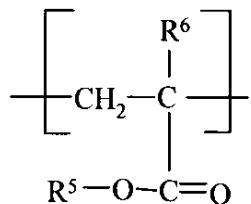
30

40

50

【0004】

【化1】



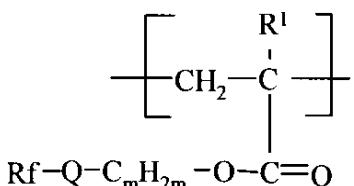
10

によって表される第2の二価単位、

又は、式：

【0005】

【化2】



20

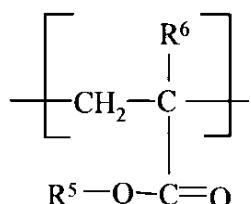
によって表される第3の二価単位のうちの少なくとも1つと、を含む。

これらの式では、Rfは、1つの-O-基によって任意に中断された1~8個の炭素原子を有するフルオロアルキル基を表すか、又はRfは、ポリフルオロポリエーテル基を表す。R¹は、水素又はメチルである。Qは、結合、-SO₂-N(R)-、又は-C(O)-N(R)-であり、Rは、1~4個の炭素原子又は水素を有するアルキルであり、mは、0~11の整数である。R⁶は、水素又はメチルであり、R⁵は、1~4個の炭素原子を有するアルキルである。紫外線光吸収基は、トリアジンを含む。紫外線光吸収オリゴマーは、組成物の総重量に基づいて、0.5重量パーセント~5重量パーセントの範囲の量で組成物中に存在する。

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

【0006】

【化3】



30

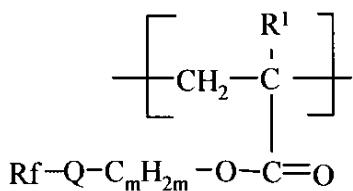
によって表される第2の二価単位、

又は、式：

【0007】

40

【化4】



によって表される第3の二価単位のうちの少なくとも1つと、を含む。

10

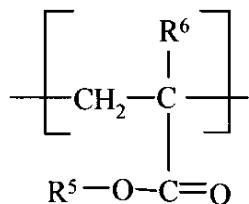
これらの式では、R^fは、1つの-O-基によって任意に中断された1~6個の炭素原子を有するフルオロアルキル基を表すか、又はR^fは、ポリフルオロポリエーテル基を表す。R¹は、水素又はメチルである。Qは、結合、-SO₂-N(R)-、又は-C(O)-N(R)-であり、Rは、1~4個の炭素原子又は水素を有するアルキルであり、mは、0~11の整数である。R⁶は、水素又はメチルであり、R⁵は、1~4個の炭素原子を有するアルキルである。組成物は、押出フィルムである。

他の態様では、本開示は、フィルムを作製する方法を提供する。方法は、フルオロポリマー及び紫外線光吸収オリゴマーを含む組成物をブレンドする工程、及び組成物を押し出してフィルムにする工程を含む。紫外線光吸収オリゴマーは、ペンダント紫外線吸収基を有する第1の二価単位と、式：

20

【0008】

【化5】



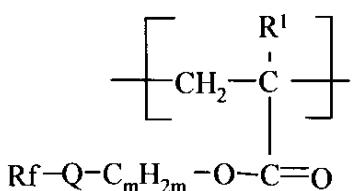
30

によって表される第2の二価単位、

又は、式：

【0009】

【化6】



40

によって表される第3の二価単位のうちの少なくとも1つと、を含む。

これらの式では、R^fは、1つの-O-基によって任意に中断された1~8個の炭素原子を有するフルオロアルキル基を表すか、又はR^fは、ポリフルオロエーテル基を表す。R¹は、水素又はメチルである。Qは、結合、-SO₂-N(R)-、又は-C(O)-N(R)-であり、Rは、1~4個の炭素原子又は水素を有するアルキルであり、mは、0~11の整数である。R⁶は、水素又はメチルであり、R⁵は、1~4個の炭素原子を有するアルキルである。

50

押出フィルム又はそれを作製する方法のいくつかの実施形態では、紫外線光吸収オリゴマーは、組成物の総重量に基づいて、0.5重量パーセント～5重量パーセントの範囲の量で組成物中に存在する。

上に説明されるように、フルオロポリマー及びオリゴマーを含む組成物は、典型的に、紫外線からの保護を提供し、可視光及び赤外光への良好な透明度を有する。したがって、本開示は、本開示の実施形態のうちのいずれかにおいて本開示に従う組成物を含む光起電デバイスを提供する。

本出願では、

「a」、「an」、及び「the」等の用語は、1つの実体のみを指すことを意図するものではなく、具体例を例示のために用いることができる一般部類を含む。用語「a」、「an」、及び「the」は、用語「少なくとも1つ」と同じ意味で使用される。10

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

用語「紫外線吸収基」又は紫外線光吸収基は、共有結合された紫外線吸収剤(UVA)を指す。UVAは、可逆性分子内プロトン移動によって熱として紫外線から吸収された光エネルギーを分散させることができることが当業者に知られている。UVAは、本明細書に開示されるオリゴマー又は第2のオリゴマーの実施形態のうちのいずれかのオリゴマーが、180ナノメートル(nm)～400nmの波長範囲において少なくとも70%、80%、又は90%の入射光を吸収するように、選択される。20

「アルキル基」及び接頭辞「アルキ(alik-)」は、直鎖基及び分枝鎖基の両方並びに環状基を含む。特に指定しない限り、本明細書におけるアルキル基は、最大20個の炭素原子を有する。環状基は、単環式又は多環式であることができ、一部の実施形態では、3～10個の環炭素原子を有する。

例えば、アルキル(フッ素化されている場合もされていない場合もある)、アルキレン、又はアリールアルキレンに関する語句「少なくとも1つの-O-基によって中断された」は、-O-基の両側にアルキル、アルキレン、又はアリールアルキレンの一部を有することを指す。例えば、-CH₂CH₂-O-CH₂-CH₂-は、-O-によって中断されたアルキレン基である。30

用語「フルオロアルキル基」は、全てのC-H結合が、C-F結合によって置き換えられている、直鎖、分枝状、及び/又は環状アルキル基、並びにフッ素原子の代わりに、水素原子又は塩素原子が存在している基を含む。いくつかの実施形態では、2個の炭素原子ごとに、水素又は塩素のいずれかの最大1個の原子が存在している。

用語「ポリマー」は、低相対分子量の分子から実際に又は概念的に誘導される、複数の繰り返し単位を本質的に含む構造を有する分子を指す。用語「ポリマー」は、オリゴマーを包含する。

すべての数値範囲は、特に明記しない限り、その端点及び端点間の非整数値を含む。

【発明を実施するための形態】

【0010】

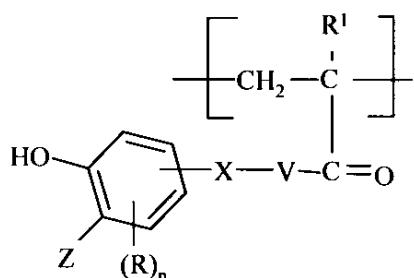
本開示に従う組成物において有用な紫外線光吸収オリゴマーは、直鎖又は分枝状である。典型的に、それらは、直鎖オリゴマーである。それらは、ランダムコポリマー又はプロックコポリマーであり得る。それらは、共有結合的に架橋されず、よって、サーモプラスチックであると考えられてもよい。したがって、それらは、溶媒中に溶解することができず分子量が無限に近づく共有結合的に架橋されたポリマーと対照的に、溶媒中に溶解され得、測定可能な分子量を有し得る。サーモプラスチックはまた、典型的に、押し出し加工等によって溶融加工可能である。本開示に従う組成物において有用なオリゴマーは、最大50,000グラム/molの数平均分子量を有する。これらの実施形態のうちのいくつかでは、オリゴマーは、最大40,000、30,000、20,000、又は20,000グラム/mol未満(例えば、最大19,500、19,000、又は18,500グラム4050

/モル)の数平均分子量を有する。いくつかの実施形態では、オリゴマーの数平均分子量は、少なくとも1000グラム/モル、5,000グラム/モル超、又は7,500グラム/モル超であり得る。有用な紫外線光吸収オリゴマーは、典型的に、分子量及び組成物の分布を有する。重量及び数平均分子量は、例えば、ゲル透過クロマトグラフィー(即ち、サイズ排除クロマトグラフィー)によって、当業者に既知の技術を用いて測定できる。本開示の実施形態のうちのいずれかで本開示に従う組成物において有用な紫外線光吸収オリゴマーは、ペンダント紫外線吸収(UVA)基を有する第1の二価単位を含む。組成物が押出フィルムであるいくつかの実施形態、又はこの組成物を作製する方法において、UVAのいずれの分類も、UVA基を提供するために有用であり得る。有用な分類の例としては、ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール、トリアジン、シンナメート、シアノアクリレート、ジシアノエチレン、サリチレート、オキサンリド、及びパラアミノベンゾエートが挙げられる。これらの実施形態のうちのいくつかでは、ペンダント紫外線吸収基は、トリアジン、ベンゾフェノン、又はベンゾトリアゾールを含む。本開示に従う組成物のいくつかの実施形態では、ペンダント紫外線吸収基は、トリアジンである。いくつかの実施形態では、ペンダント紫外線吸収基は、長波UV領域(例えば、315nm~400nm)に強化されたスペクトル範囲を有し、それが、ポリマーの黄変を起こす可能性がある高波長UV光をブロックできる。第1の二価単位は、紫外線光吸収オリゴマーの繰り返し単位になると考えられ得る。

押出フィルム又はこのフィルムを作成する方法の実施形態のうちのいくつかでは、第1の二価単位は、式-[-CH₂-C(H)UVA -] -、-[-CH₂-C(H)C(O)-O-X-UVA -] -、-[-CH₂-C(H)C(O)-NH-X-UVA -] -、-[-CH₂-C(CH₃)C(O)-O-X-UVA -] -、又は-[-CH₂-C(CH₃)C(O)-NH-X-UVA -] -によって表され得、式中、Xは、1~10個(いくつかの実施形態では、2~6個又は2~4個)の炭素原子を有し、1つ以上の-O-基によって任意に中断され、ヒドロキシル基によって任意に置換される、アルキレン又はアルキレンオキシ基であり、UVAは、UVA基の上の実施形態のうちのいずれかを含む。アルキレンオキシ基では、酸素は、UVA基に添加される。オリゴマーは、これらの繰り返し単位の(例えば、最大30、35、40、45、50、100、又は最大200のうちの少なくとも2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、又は少なくとも20)を含み得る。繰り返し単位は、置換されたビニル、置換されたアクリレート、又は置換されたメタクリレート基から派生し得る。これらの実施形態のうちのいくつかでは、第1の二価単位は、式:

【0011】

【化7】



によって表され、

式中、R¹は、水素又はメチルであり、Vは、O又はNHであり、Xは、1~10個(いくつかの実施形態では、2~6個又は2~4個)の炭素原子を有するアルキレン又はアルキレンオキシ基であり、1つ以上の-O-基によって任意に中断され、ヒドロキシル基に

10

20

30

40

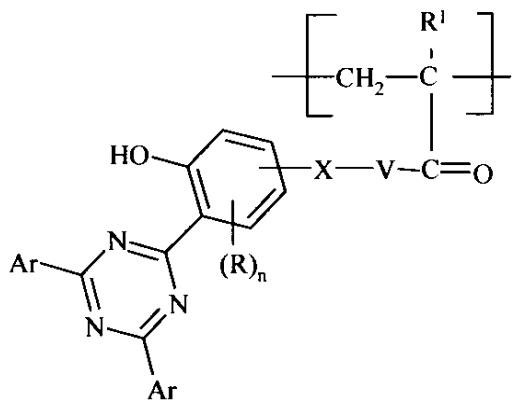
50

よって任意に置換され、Rは、（例えば、1～4個の炭素原子を有する）アルキルであり、nは、0又は1であり、Zは、ベンゾイル基、4,6-ビスフェニル[1,3,5]トリアジン-2-イル基、又はa 2H-ベンゾトリアゾール-2-イル基であり、ベンゾイル基、4,6-ビスフェニル[1,3,5]トリアジン-2-イル基、及び2Hベンゾトリアゾ2-リル基は、1つ以上のアルキル、アリール、アルコキシ、ヒドロキシリ、又はハロゲン置換基、又はこれらの置換基の組み合わせによって任意に置換される。いくつかの実施形態では、アルキル及び/又はアルコキシ置換基は、独立して、1～4個又は1～2個の炭素原子を有する。いくつかの実施形態では、各ハロゲン置換基は、独立して、クロロ、ブロモ、又はヨード基である。いくつかの実施形態では、各ハロゲン置換基は、クロロ基である。用語「アリール」は、本明細書で使用するとき、炭素環式芳香環、又は例えば、1、2又は3個の環を有し、かつ所望により、環内に少なくとも1個のヘテロ原子（例えば、O、S、又はN）を含有する場合のある環構造を含む。アリール基の例としては、フェニル、ナフチル、ビフェニル、フルオレニル、並びに、フリル、チエニル、ピリジル、キノリニル、イソキノリニル、インドリル、イソインドリル、トリアゾリル、ピロリル、テトラゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、オキサゾリル、及びチアゾリルが挙げられる。アルキレンオキシ基では、酸素は、置換されたベンゼン環に添加される。いくつかの実施形態では、各Vは、Oであり、Xは、酸素が置換されたベンゼン環に添加される、エチレン、プロピレン、ブチレンエチレンオキシ、プロピレンオキシ、又はブチレンオキシである。一部の実施形態では、nは0である。いくつかの実施形態では、Rは、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、s-ブチル、又はt-ブチルであり、nは、1である。いくつかの実施形態では、Zは、非置換のベンゾイル基である。いくつかの実施形態では、Zは、4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)[1,3,5]トリアジン-2-イル；4,6-ビス(2,4-ジエチルフェニル)[1,3,5]トリアジン-2-イル；4,6-ビス(2,4-ジメトキシフェニル)[1,3,5]トリアジン-2-イル；又は4,6-ビス(2,4-ジエトキシフェニル)[1,3,5]トリアジン-2-イルである。いくつかの実施形態では、Zは、2H-ベンゾトリアゾール-2-イル又は5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イルである。
10

紫外線光吸収基がトリアジンである本明細書に開示される組成物及び方法の実施形態では、第1の二価単位は、式：
20

【0012】

【化8】



によって表され得、

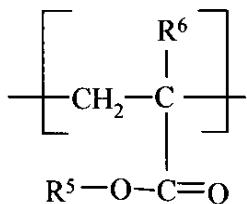
式中、R、R¹、X、及びVは、その実施形態のうちのいずれかの上に説明されたものの通りであり、各Arは、1つ以上のアルキル、アリール、アルコキシ、ヒドロキシリ又はハロゲン置換基、又はこれらの置換基の組み合わせによって置換されたフェニル基である
40

。いくつかの実施形態では、アルキル及び／又はアルコキシ置換基は、独立して、1～4個又は1～2個の炭素原子を有する。いくつかの実施形態では、各ハロゲン置換基は、独立して、クロロ、ブロモ、又はヨード基である。いくつかの実施形態では、各ハロゲン置換基は、クロロ基である。アリール置換基は、上に定義される通りである。いくつかの実施形態では、Arは、2,4-ジメチルフェニル；2,4-ジエチルフェニル；2,4-ジメトキシフェニル；又は2,4-ジエトキシフェニルである。

いくつかの実施形態では、本開示に従う及び／又は本開示の方法に従って調製された組成物において有用な紫外線光吸収オリゴマーは、少なくとも1つ（例えば、上は30、35、40、45、50、100、又は最大200のうちの少なくとも2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、又は少なくとも20）の、独立して、式：

【0013】

【化9】



10

20

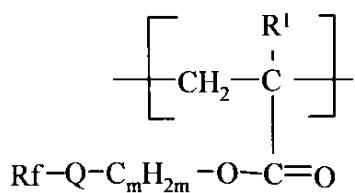
によって表される第2の二価単位を含み、

式中、各R⁶は、独立して、水素又はメチルであり（いくつかの実施形態では、水素、いくつかの実施形態では、メチル）、各R⁵は、独立して、1～4個の炭素原子（いくつかの実施形態では、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソ-ブチル、又はtert-ブチル）を有するアルキルである。いくつかの実施形態では、各R⁵は、独立してメチル又はエチルである。いくつかの実施形態では、各R⁵は、メチルである。いくつかの実施形態では、R⁵もR⁶もいずれもが、メチルである。

いくつかの実施形態では、本開示に従う及び／又は上に説明される実施形態のうちのいずれかの本開示の方法に従って作製された組成物において有用な紫外線光吸収オリゴマーは、（例えば、最大30、35、40、45、50、100、又は最大200のうちの少なくとも1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、又は少なくとも20）の、独立して、式：

【0014】

【化10】



30

40

によって表される第3の二価単位を含む。

この式を有する二価単位については、各R¹は、独立して、水素又はメチル（いくつかの実施形態では、水素、いくつかの実施形態では、メチル）である。Qは、結合、-SO₂N(R)-、又は-C(O)-N(R)-であり、Rは、1～4個の炭素原子（例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、又はイソブチル）を有するアルキル又は水素である。いくつかの実施形態では、Qは結合である。いくつかの実施形態では、Qは、-SO₂N(R)-である。これらの実施形態のうちのいくつかでは、R

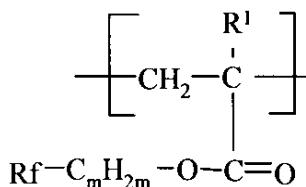
50

は、メチル又はエチルである。mは、1～11（即ち、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、又は11）の整数である。いくつかの実施形態では、mは1であり、これらの実施形態の他のものでは、mは2である。いくつかの実施形態では、Qは、-SO₂N(R)-であり、mは、2～11、2～6、又は2～4の整数である。いくつかの実施形態では、Qは、結合であり、mは1～6、1～4、又は1～2の整数である。Qが結合である実施形態では、第3の二価単位がまた、式：

【0015】

【化11】

10



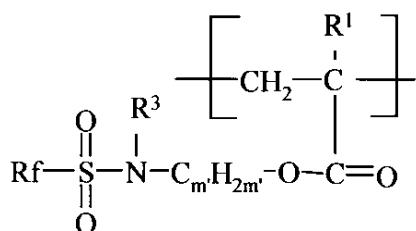
によって表され得ることを理解されたい。

いくつかの実施形態では、第1の二価単位に関連して上に説明される実施形態のうちのいずれかを含む、本明細書に開示されるオリゴマーは、（例えば、上は30、35、40、45、50、100、又は最大200のうちの少なくとも2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、又は少なくとも20）の、独立して、式：

【0016】

【化12】

20



30

によって表される第3の二価単位を含む。

この式の二価単位については、m'は、2～11（即ち、2、3、4、5、6、7、8、9、10、又は11）の整数である。いくつかの実施形態では、m'は、2～6又は2～4の整数である。R³は、1～4個の炭素原子（例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、又はイソブチル）を有するアルキル又は水素である。いくつかの実施形態では、R³は、メチル又はエチルである。R¹は、独立して、水素又はメチル（いくつかの実施形態では、水素、いくつかの実施形態では、メチル）である。

第3の二価単位の実施形態のうちのいずれかについては、各Rfは、独立して、1～6個（いくつかの実施形態では、2～6個又は2～4個）の炭素原子を有するフッ素化アルキル基（例えば、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、1,1,2,2-テトラフルオロエチル、2-クロロテトラフルオロエチル、ペルフルオロ-n-プロピル、ペルフルオロイソプロピル、ペルフルオロ-n-ブチル、1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロピル、ペルフルオロイソブチル、ペルフルオロ-s-ブチル、又はペルフルオロ-tert-ブチル、ペルフルオロ-n-ペンチル、ペルフルオロイソペンチル、又はペルフルオロヘキシル）を表す。いくつかの実施形態では、Rfは、ペルフルオロブチル（例えば、ペルフルオロ-n-ブチル、ペルフルオロイソブチル、又はペルフルオロ-s-ブチル）である。いくつかの実施形態では、Rfは、ペルフルオロプロピル（例えば、

40

50

ペルフルオロ - n - プロピル又はペルフルオロイソプロピル)である。オリゴマーは、(例えば、平均で最大 6 個又は 4 個の炭素原子を持つ)異なる R_f フルオロアルキル基を有するフッ素化モノマーの混合物を含み得る。

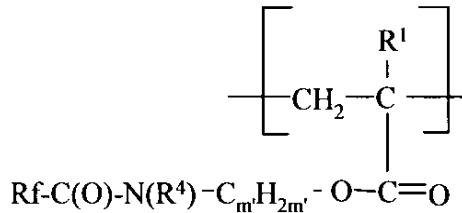
いくつかの実施形態では、第 1 の二価単位に関連して上に説明される実施形態のうちのいずれかを含む、本明細書に開示されるオリゴマーにおいて、R_f は、ポリフルオロエーテル基である。用語「ポリフルオロエーテル」は、少なくとも 3 個(いくつかの実施形態では、少なくとも 4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、又は更に 20)の炭素原子及び少なくとも 1 個(いくつかの実施形態では、少なくとも 2、3、4、5、6、7、又は更に 8)のエーテル結合を有する化合物又は基を指し、炭素原子上の水素原子は、フッ素原子と置換される。いくつかの実施形態では、R_f は、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

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

【0017】

【化 13】

20



によって表される第 3 の二価単位を含み、

この式の二価単位については、m' は、2 ~ 11(即ち、2、3、4、5、6、7、8、9、10、又は 11)の整数である。いくつかの実施形態では、m' は、2 ~ 6 又は 2 ~ 4 の整数である。R⁴ は、1 ~ 4 個の炭素原子(例えば、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - プチル、又はイソブチル)を有するアルキル又は水素である。いくつかの実施形態では、R⁴ は、メチル又はエチルである。いくつかの実施形態では、R⁴ は、水素である。R¹ は、独立して、水素又はメチル(いくつかの実施形態では、水素、いくつかの実施形態では、メチル)である。30

ポリフルオロエーテル基 R_f は、直鎖、分岐状、環状、又はこれらの組み合わせであり得、飽和又は不飽和であり得る。ポリフルオロエーテル基は、典型的に、水素又は塩素のいずれかの最大 1 つの原子が 2 つの炭素原子ごとに存在するフッ素原子の代わりに、水素又は塩素原子が存在するものを含む。オリゴマーは、異なる R_f ポリフルオロエーテル基を有するフッ素化モノマーの混合物を含み得る。いくつかの実施形態では、ポリフルオロエーテル基は、ペルフルオロポリエーテル基である(即ち、炭素原子上の水素原子の全てが、フッ素原子で置換される)。例示的なペルフルオロポリエーテルは、- (C_dF_{2d}) -、- (C_dF_{2d}O) -、- (CF(L')) -、- (CF(L')O) -、- (CF(L')C_dF_{2d}O) -、- (C_dF_{2d}CF(L')O) -、又は - (CF₂CF(L')O) - のうちの少なくとも 1 つによって表されるペルフルオロポリエーテルの繰り返し単位を含む。これらの繰り返し単位では、d は、典型的に、1 ~ 10 の整数である。いくつかの実施形態では、d は、1 ~ 8、1 ~ 6、1 ~ 4、又は 1 ~ 3 の整数である。L' 基は、少なくとも 1 つのエーテル結合によって任意に中断されたペルフルオロアルキル基、又はペルフルオロアルコキシ基であり得、その各々は、直鎖、分岐状、環状、又はこれらの組40

50

み合わせであり得る。L'基は、典型的に、最大12個（いくつかの実施形態では、最大10、8、6、4、3、2、又は1）の炭素原子を有する。いくつかの実施形態では、L'基は、最大4個（いくつかの実施形態では、最大3、2、又は1）の酸素原子を有し得るが、いくつかの実施形態では、L'は、酸素原子を有しない。これらのペルフルオロボリエーテル構造では、異なる繰り返し単位をブロック又はランダム配列で組み合わせて、Rf基を形成することができる。

いくつかの実施形態では、Rfは、式 $R_f^a - O - (R_f^b - O -)_z - (R_f^c) -$ によって表され得、式中、 R_f^a は、1～10個（いくつかの実施形態では、1～6個、1～4個、2～4個、又は3個）の炭素原子を有するペルフルオロアルキルであり、各 R_f^b は、独立して、1～4個（即ち、1、2、3、又は4個）の炭素原子を有するペルフルオロアルキレンであり、 R_f^c は、1～6個（いくつかの実施形態では、1～4個又は2～4個）の炭素原子を有するペルフルオロアルキレンであり、z'は、2～50（いくつかの実施形態では、2～25、2～20、3～20、3～15、5～15、6～10、又は6～8）の範囲に存在する。代表的な R_f^a 基は、 $CF_3 -$ 、 $CF_3CF_2 -$ 、 $CF_3CF_2CF_2 -$ 、 $CF_3CF(CF_3) -$ 、 $CF_3CF(CF_3)CF_2 -$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2 -$ 、 $CF_3CF_2CF(CF_3) -$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF(CF_3)CF_2 -$ 、及び $CF_3CF(CF_3)CF_2CF_2 -$ を含む。いくつかの実施形態では、 R_f^a は、 $CF_3CF_2CF_2 -$ である。代表的な R_f^b 基は、 $-CF_2 -$ 、 $-CF(CF_3) -$ 、 $-CF_2CF_2 -$ 、 $-CF(CF_3)CF_2 -$ 、 $-CF_2CF_2CF_2 -$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CF_2 -$ 、及び $-CF_2C(CF_3) -$ を含む。代表的な R_f^c 基は、 $-CF_2 -$ 、 $-CF(CF_3) -$ 、 $-CF_2CF_2 -$ 、 $-CF_2CF_2CF_2 -$ 、及び $-CF(CF_3)CF_2 -$ を含む。いくつかの実施形態では、 R_f^c は、 $-CF(CF_3) -$ である。

いくつかの実施形態では、 $(R_f^b - O -)_z -$ は、 $- [CF_2O]_i [CF_2CF_2O]_j -$ 、 $- [CF_2O]_i [CF(CF_3)CF_2O]_j -$ 、 $- [CF_2O]_i [CF_2CF_2CO]_j -$ 、 $- [CF_2O]_i [CF_2CF_2O]_j -$ 、 $- [CF_2O]_i [CF_2CF_2CF_2O]_j -$ 、 $- [CF_2O]_i [CF_2CF_2CF(CF_3)O]_j -$ 、及び $[CF_2O]_i [CF(CF_3)CF_2O]_j -$ によって表され、式中、i+jは、少なくとも3（いくつかの実施形態では、少なくとも4、5、又は6）の整数である。

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

いくつかの実施形態では、Rfは、少なくとも750（いくつかの実施形態では、少なくとも850又は更に1000）グラム／モルの重量平均分子量を有するポリフルオロボリエーテル基である。いくつかの実施形態では、Rfは、最大6000（いくつかの実施形態では、5000又は更に4000）グラム／モルの重量平均分子量を有する。いくつかの実施形態では、Rfは、750グラム／モル～5000グラム／モルの範囲の重量平均分子量を有する。重量平均分子量は、例えば、ゲル透過クロマトグラフィー（即ち、サイ

ズ排除クロマトグラフィー)によって、当該技術分野において既知の技術を用いて測定できる。

本開示に従ってオリゴマーは、例えば、典型的には反応開始剤の存在下で、成分の混合物を重合させることにより調製できる。用語「重合」とは、成分のそれぞれによって、少なくとも 1 つの特定可能な構造要素を含むポリマー又はオリゴマーを形成することを意味する。典型的に、オリゴマーを調製することは、以下に説明される、紫外線光吸収基を有する少なくとも 1 つの第 1 のモノマーと第 2 又は第 3 のモノマーのうちの少なくとも 1 つを含む成分を組み合わせることを含む。

キシ)] - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 - ビス(2 , 4 - ジメチルフェニル) - 6 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - アクリロイルオキシエトキシ)] - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 - ビス(2 , 4 - ジエトキシフェニル) - 6 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - アクリロイルオキシエトキシ)] - 1 , 3 , 5 - トリアジン、前述のアクリレートのメタクリレート、及び前述のメタクリレートのアクリレートが挙げられる。これらの第1のモノマーの組み合わせは、オリゴマーを調製するように使用され得る。いくつかの実施形態では、第1のモノマーは、トリアジン、ベンゾフェノン、又はベンゾトリアゾール基を含む。これらの実施形態では、第1のモノマーは、上に列挙されたトリアジン、ベンゾフェノン、又はベンゾトリアゾール基を含むモノマーのうちのいずれかであり得る。本開示に従う組成物のいくつかの実施形態では、第1のモノマーは、トリアジン基を含む。これらの実施形態では、第1のモノマーは、上に列挙されたトリアジン基を含むモノマーのうちのいずれかであり得る。
 10 これらの第1のモノマーのうちの多くは、様々な化学薬品供給業者から購入できる。他のものは、従来のエステル化方法を用いて、(メタ)アクリル酸又はそれらの均等物で、利用可能なヒドロキシル基(例えば、フェノールのヒドロキシル基オルト以外のトリアジン、ベンゾイル、又はベンゾトリアゾール基まで)を有するUVAを処理することによって調製され得る。用語(メタ)アクリルは、アクリル及びメタクリルの両方を指す。利用可能なフェノール基(例えば、フェノールのヒドロキシル基オルト以外のトリアジン、ベンゾイル、又はベンゾトリアゾール基まで)を有するUVAの場合では、フェノール基は、エチレンカーボネート又はエチレンオキシドで処理されてヒドロキシエチル基を形成し得、それは、次いで従来のエステル化方法を用いて、(メタ)アクリル酸又はそれらの均等物で、処理され得る。
 20

本明細書に開示されるオリゴマーを調製するために有用な成分は、第2のモノマーを含み得る。これらの実施形態のうちのいくつかでは、オリゴマーは、成分中の第2のモノマーが重合されるため、式 $R^5 - O - C(O) - C(R^6) = CH_2$ (例えば、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート)によって表される少なくとも1つの化合物を含むことによって調製される。 R^5 及び R^6 は、これらの実施形態のうちのいずれかにおいて上に定義される通りである。

本明細書に開示されるオリゴマーを調製するために有用な成分は、第3のモノマーを含み得、典型的に、フッ素化されたフリーラジカル重合性モノマーは、独立して、式 $Rf - Q - (C_mH_{2m}) - O - C(O) - C(R^1) = CH_2$ 、 $Rf - SO_2 - N(R^3) - (C_mH_{2m}) - O - C(O) - C(R^1) = CH_2$ 、又は $Rf - CO - N(R^4) - (C_mH_{2m}) - O - C(O) - C(R^1) = CH_2$ によって表され、式中、 Rf 、 R^3 、 R^4 、 R^1 、 m 、及び m' は、上に定義される通りである。
 30

式 $Rf - Q - (C_mH_{2m}) - O - C(O) - C(R^1) = CH_2$ のいくつかの成分は、例えば、市販の供給源(例えば、Daikin Chemical Sales, Osaka, Japanの3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6 - ノーナフルオロヘキシル(nonanofluorohexy1)アクリレート; Indofine Chemical Co., Hillsborough, NJの3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6 - ノーナフルオロヘキシル2 - メチルアクリレート; ABCR, Karlsruhe, Germanyの1H, 1H, 2H, 2H - ペルフルオロオクチルアクリレート; Sigma-Aldrich, St. Louis, MOの2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロペンチルアクリレート及びメタクリレート及び3, 3, 4, 4, 5, 6, 6 - オクタフルオロ - 5 - (トリフルオロメチル)ヘキシルメタクリレート)から入手可能である。他のものは、既知の方法により作製できる(例えば、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロブチル2 - メタクリレートの調製については、2006年4月5日公開の欧州特許第1311637 B1号参照)。Qが $-SO_2N(R)$ である化合物は、例えば、米国特許第2, 803, 615号(Albrechtら)及び同第6, 664, 354号(Savula)に説明される方法に従って作製され得、
 40
 50

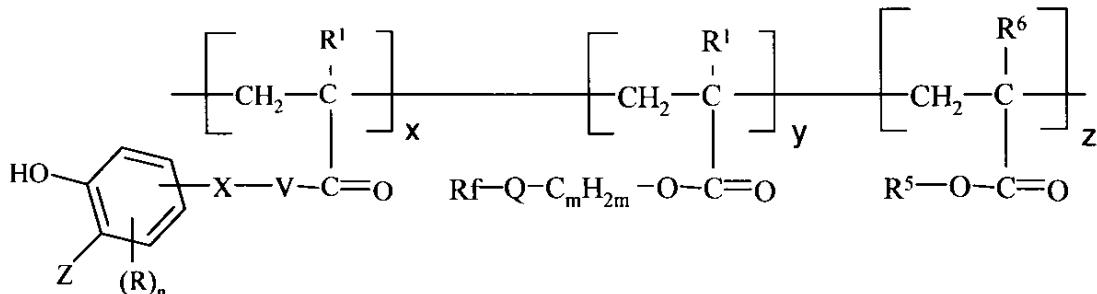
フリーラジカル重合性モノマー及びそれらの調製の方法に関連するその開示が、参照によつて組み込まれる。式

Rf - (CO) NHCH₂CH₂O(CO)C(R¹) = CH₂ のペルフルオロポリエーテルモノマーは、まず、Rf - C(O) - OCH₃ を例えれば、エタノールアミンと反応させてアルコール末端化 Rf - (CO) NHCH₂CH₂OH を調製する工程によって調製され得、次いでそれは、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル無水物、又は塩化(メタ)アクリロイルと反応させられて式 Rf - (CO) NHCH₂CH₂O(CO)C(R¹) = CH₂ の化合物を調製するが、式中、R¹ は、それぞれ、メチル又は水素である。他のアミノアルコール(例えば、式 NRHXOH のアミノアルコール)は、この反応順序で使用され得る。更なる実施例では、式 Rf - C(O) - OCH₃ のエステル又は式 Rf - C(O) - OH のカルボン酸を、従来の方法(例えば、水素化物、例えれば、水素化ホウ素ナトリウム、還元)を用いて、式 Rf - CH₂OH のアルコールに還元することができる。式 Rf - CH₂OH のアルコールを、次いで、塩化メタクリロイルと反応させて、例えば、式 Rf - CH₂O(CO)C(R¹) = CH₂ のペルフルオロポリエーテルモノマーを提供することができる。好適な反応及び試薬の例は、例えれば、欧洲特許第 870778 (A1) 号(1998年10月14日公開)及び米国特許第 3,553,179 号(Bartlett et al.)に更に開示されている。

いくつかの実施形態では、本開示に従う組成物及び方法において有用なオリゴマーは、以下の式によって表される:

【0018】

【化14】



いくつかの実施形態では、本開示に従う組成物及び方法において有用なオリゴマーは、以下の式によって表される:

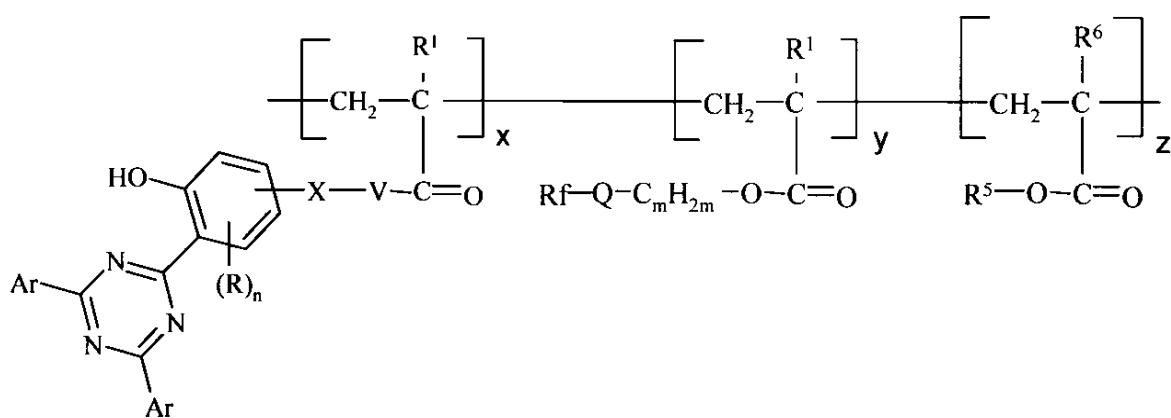
【0019】

10

20

30

【化15】



10

これらの式では、Ar、Z、R、n、X、V、R¹、Rf、Q、m、R⁵、及びR⁶は、それらの実施形態のうちのいずれかにおいて上に定義される通りであり、y及びzは、但し y + z が少なくとも 5 であるという条件で、0 ~ 200 の範囲に存在し、xは、1 ~ 200 の範囲に存在する。しかしながら、二価単位の順序の表現が、便宜上のみであり、オリゴマーがブロックコポリマーであると指定することではないことを理解されたい。第 20

1の二価単位と第2又は第3の二価単位のうちの少なくとも1つとを有するランダムコポリマーも、表現に含まれる。

本開示に従う組成物において有用なオリゴマーを作製するための重合反応は、添加されたフリーラジカル反応開始剤の存在下で実施され得る。当該技術分野において広く知られかつ使用されているもの等のフリーラジカル反応開始剤を使用して、成分の重合を開始させてよい。好適なフリーラジカル反応開始剤の例としては、アゾ化合物（例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、又はアゾ-2-シアノ吉草酸）、ヒドロペルオキシド（例えば、クメン、tert-ブチル又はtert-アミルヒドロペルオキシド）、ジアルキルペルオキシド（例えば、ジ-tert-ブチル又はジクミルペルオキシド）、ペルオキシエステル（例えば、tert-ブチルペルベンゾエート又はジ-tert-ブチルペルオキシフタレート）、及びジアシルペルオキシド（例えば、ベンゾイルペルオキシド又はラウロイルペルオキシド）が挙げられる。

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

いくつかの実施形態では、重合反応は溶媒中で行われる。成分は、任意の好適な濃度（例えば、反応混合物の総重量を基準として、約5重量% ~ 約80重量%）にて反応溶媒中に存在してよい。好適な溶媒の例示的な例としては、脂肪族及び脂環式炭化水素（例えば、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン）、芳香族溶剤（例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン）、エーテル（例えば、ジエチルエーテル、グリム、ジグリム、及びジイソプロピ

30

40

50

ルエーテル)、エステル(例えば、エチルアセテート及びブチルアセテート)、アルコール(例えば、エタノール及びイソプロピルアルコール)、ケトン(例えば、アセトン、メチルエチルケトン、及びメチルイソブチルケトン)、ハロゲン化溶媒(例えば、メチルクロロホルム、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、トリクロロエチレン、トリフルオロトルエン、及び、例えば、3M Company (St. Paul, MN) から商標名「HFE-7100」及び「HFE-7200」として入手可能なヒドロフルオロエーテル)、及びこれらの混合物が挙げられる。

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

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

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

本明細書に開示されるオリゴマーの第1の二価単位、第2の二価単位、及び第3の二価単位の重量比率は、それらの実施形態のうちのいずれにおいても、様々であってもよい。例えば、第1の二価単位は、オリゴマーの総重量に基づいて、5～50(いくつかの実施形態では、10～40又は10～30)パーセントの範囲でオリゴマーに存在してもよい。第2の二価単位は、オリゴマーの総重量に基づいて、5～95パーセントの範囲で存在してもよい。いくつかの実施形態では、第2の二価単位は、オリゴマーの総重量に基づいて、最大90、80、75、又は70重量パーセントの量でオリゴマーに存在する。第3の二価単位は、オリゴマーの総重量に基づいて、5～90、20～90、50～90、又は50～80重量パーセントの範囲で存在してもよい。若しくは、第3の二価単位が、オリゴマーに存在しない場合がある。いくつかの実施形態では、オリゴマーは、少なくとも1つ(例えば、最大30、35、40、45、50、100、又は最大200のうちの少なくとも2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、又は少なくとも20)の第2の二価単位と、少なくとも1つ(例えば、最大30、35、40、45、50、100、又は最大200のうちの少なくとも2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、又は少なくとも20)の第1の二価単位と、を含む。第3の二価単位が、少なくとも50、60、75、又は80パーセントの量で存在するとき、以下に説明されるような本開示に従う組成物において第3の二価単位のより低い重量百分率を有する第2のオリゴマーとの組み合わせで使用することが有用であり得る。

本開示に従う組成物は、前述の実施形態のうちのいずれかに従うフルオロポリマー及びオリゴマーを含む。フルオロポリマーは、典型的に、完全フッ素化又は部分的フッ素化モノマー(例えば、テトラフルオロエチレン、ビニルフルオリド、ビニジリエンフルオリド、ヘキサフルオロプロピレン、ペニタフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、及び任意の有用な比率でのこれらの組み合わせ)のうちの1つ以上の種類を重合することによって獲得されるフッ素化サーモプラスチックである。本開示

10

20

30

40

50

を実践するために有用なフルオロポリマーは、典型的に、少なくともある度数の結晶化度を有する。いくつかの実施形態では、本開示を実践するために有用なフルオロポリマーは、30,000グラム／モル～200,000グラム／モルの範囲で重量平均分子量を有する。いくつかの実施形態では、重量平均分子量は、最大100,000、150,000、160,000、170,000、180,000、又は最大190,000グラム／モルのうちの少なくとも40,000又は50,000グラム／モルである。有用なフルオロポリマーとしては、エチレン-テトラフルオロエチレンコポリマー(ETFE)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー(FEP)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデンコポリマー(THV)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、これらのブレンド、並びにこれらと他のフルオロポリマーのブレンドが挙げられる。別の有用なフルオロポリマーは、様々な有用な割合(例えば、90:10等の50:50～95:5 PVDF:HFPの範囲)でのPDVF及びヘキサフルオロプロピレン(HFP)ブレンドである。いくつかの実施形態では、本開示に従う組成物は、組成物の総重量に基づいて、少なくとも50、60、70、80、85、90、95、又は96重量パーセントの量でフルオロポリマーを含む。いくつかの実施形態では、本開示に従う組成物は、組成物の総重量に基づいて、95重量パーセント超の量でフルオロポリマーを含む。いくつかの実施形態では、本開示に従う組成物は、組成物の総重量に基づいて、最大99.5、99、又は98重量パーセントの量でフルオロポリマーを含む。

上に説明されるフルオロポリマー及びオリゴマーを含む組成物は、フッ素化されていない材料も含み得る。例えば、組成物は、ポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)ポリマー又はメチルメタクリレートのコポリマー、及びC₂-C₈アルキルアクリレート又はメタクリレートを含み得る。PMMAポリマー又はコポリマーは、少なくとも50,000グラム／モル、75,000グラム／モル、100,000グラム／モル、120,000グラム／モル、125,000グラム／モル、150,000グラム／モル、165,000グラム／モル、又は180,000グラム／モルの重量平均分子量を有し得る。PMMAポリマー又はコポリマーは、500,000グラム／モル以下、いくつかの実施形態では、400,000グラム／モル以下、いくつかの実施形態では、250,000グラム／モル以下の重量平均分子量を有し得る。いくつかの実施形態では、ポリビニリデンフルオリドとポリ(メチルメタクリレート)とのブレンドは、有用であり得る。

いくつかの実施形態では、本明細書に開示されるオリゴマーは、PVDFとPMMAとのブレンドを含むフィルムにおいて有用であり得る。これらの実施形態では、典型的に、PVDF及びPMMAの総重量に基づいて、10重量%～25重量%、いくつかの実施形態では、15重量%～25重量%又は10重量%～20重量%の範囲でのブレンドで存在することがPMMAにとって有用である。(例えば、PVDF及びPMMAの総重量に基づいて、50重量%超の)より多い量のPMMAを含むフィルムは、典型的に、10重量%～25重量%のPMMAでブレンドされたPVDFを含むフィルムよりも、不十分な光耐性、より高い引火性、及び不十分な可撓性を有する。以下に、実施例15～17に示されるように、本明細書に開示されるオリゴマーが、PMMAが10重量%～25重量%の範囲でフィルムブレンドに存在するPVDFとPMMAとのフィルムブレンドにおいて使用されるとき、紫外線光への曝露の後、本明細書に開示される紫外線光吸収オリゴマーの保持率は、驚くことに、オリゴマーを含むがPMMAを含まないPVDFフィルムより優れた。したがって、本開示は、ポリビニリデンフルオリドとポリ(メチルメタクリレート)と紫外線光吸収オリゴマーとのブレンドを含む組成物を提供する。紫外線光吸収オリゴマーは、その実施形態のうちのいずれかにおいて上に説明されるペンドント紫外線吸収基を有する第1の二価単位と、少なくとも1つの第2の二価単位とを含む。ポリ(メチルメタクリレート)は、ポリビニリデンフルオリドとポリ(メチルメタクリレート)との総重量に基づいて、10重量%～25重量%の範囲でのブレンドにおいて存在する。ブレンドにおけるポリ(メチルメタクリレート)の百分率は、ポリビニリデンフルオリド及びポリ(メチルメタクリレート)にのみ相対的であり、オリゴマーの存在を反映しない。また、本

明細書に開示される紫外線光吸収オリゴマーが、メチルメタクリレートから派生する第2の二価単位をふくむ場合であっても、オリゴマーは、ポリ(メチルメタクリレート)の百分率に寄与しない。

本開示に従う組成物において異なる紫外線光吸収オリゴマーの混合物を有することは、有用であり得る。いくつかの実施形態では、押出フィルムの形態での組成物は、ブレンドにおいて少なくとも2つの異なる紫外線光吸収オリゴマーを含み、各紫外線光吸収オリゴマーは、独立して、第1の二価単位と、第2の二価単位又は第3の二価単位のうちの少なくとも1つと、を含む。いくつかの実施形態では、トリアジン基を有する紫外線光吸収オリゴマーを含む組成物は、ブレンドにおいて第2の異なる紫外線光吸収オリゴマーを含み、第2の紫外線光吸収オリゴマーは、第2のペンダント紫外線吸収基を含む二価単位と、第2の二価単位又は第3の二価単位のうちの少なくとも1つと、を含み、第2のペンダント紫外線光吸収基は、トリアジン、ベンゾフェノン、又はベンゾトリアゾールを含む。これらの実施形態のうちのいずれかでは、第2の紫外線光吸収オリゴマーは、少なくとも1つ(例えば、最大30、35、40、45、50、100、又は最大200のうちの少なくとも2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、又は少なくとも20)の第2又は第3の二価単位と、少なくとも1つ(例えば、最大30、35、40、45、50、100、又は最大200のうちの少なくとも2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、又は少なくとも20)の第1の二価単位と、を含み得る。第1、第2、及び第3の二価単位は、紫外線光吸収オリゴマーのために上に説明された実施形態のうちのいずれかに説明される通りであり得る。2つの異なる紫外線光吸収オリゴマーの混合物は、例えば、いくつかの場合に適合性を向上させるのに有用であり得る。以下に、実施例に説明されるように、第3の二価単位の高重量百分率を含むオリゴマーが、組成物から作製されたフィルムの色、ヘイズ、又は連続性にいくつかの非均一性をもたらした場合、組成物の第2の二価単位の大部分を有する第2のオリゴマーを含む工程は、驚くべきことに、均一の色、ヘイズ、及びキャリパーを有するフィルムを提供できる。10

本開示に従う組成物は、典型的に、フルオロポリマー、オリゴマー若しくはオリゴマー(複数可)、及び任意のフッ素化されていないポリマーとのブレンドを含む。「ブレンドする」ことによって、本開示に従うフルオロポリマー及びオリゴマーは、別個の識別可能なドメインに位置しない。言い換えれば、オリゴマーは、典型的に、組成物全体にわたって分散され、コアシェルポリマー粒子中であるかのように分離されない。多くの実施形態では、組成物の成分は、驚くことに適合性があり、組成物は、成分が一緒にブレンドされると、均質に現れる。20

本開示に従うオリゴマー及び本明細書に開示される組成物のフルオロポリマーの有利な適合性は、組成物が有機溶媒なしに化合されることを可能にする。例えば、オリゴマー及びフルオロポリマーは、従来設備で、溶融処理、化合、混合、又は粉碎され得る。便宜的に、フルオロポリマーに比較的高濃度で紫外線光吸収オリゴマーを含む均一のマスターバッチ組成物を作製できる。マスターバッチ組成物は、(例えば、単スクリュー又は2スクリュー押出機で)押し出され得、フィルムに形成され得る。押出後、組成物は、ペレット化され得るか又は粒化され得る。マスターバッチ組成物は、次いで、追加のフルオロポリマー又はフッ素化されていないポリマー(例えば、PMMA)と化合された押出品になり得、フィルムに形成され得る。30

他の安定剤は、UV光への耐性を向上させるように本開示に従う組成物に添加されてもよい。これらの例としては、ヒンダードアミン光安定剤(HALS)及び抗酸化剤が挙げられる。HALSは、典型的に、光分解に起因し得るフリーラジカルを捕捉することができる化合物である。いくつかの好適なHALSは、ピペリジン上の窒素原子が、置換されていない場合があるか、又はアルキル又はアシルによって置換され得る、テトラメチルピペリジン基を含む。好適なHALSは、デカン二酸、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-1-(オクチルオキシ)-4-ピペリジニル)エステル、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバシン酸、8-アセチル-3-ドデシル-7,7,9,9-テトラメチル-1,3,8-トリアザスピロ(4,5)-デカン-2,5-ジオン、ビ40

50

ス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジンコハク酸)、及びビス(N-メチル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セカケート(secate)を含む。好適なHALSは、例えば、「CHIMASSORB」という商標名の下、BASFから入手可能なものを含む。例示的な抗酸化剤は、BASFからまた入手可能な「IRGAFOS 126」、「IRGANOX 1010」、及び「ULTRANOX 626」という商標名の下、購入できるものを含む。存在する場合、これらの安定剤は、典型的に、組成物の総重量に基づいて、最大5、2、~1重量パーセント、及び典型的に、少なくとも0.1、0.2、又は0.3重量パーセントの任意の効果的な量で本開示に従う組成物中に含まれ得る。方解石はまた、例えば、耐食鋼で製造されていない処理設備を腐食から保護するために、いくつかの組成物において有用な添加剤であり得る。
10 本開示に従う組成物のいくつかの実施形態では、組成物は、多層フィルムの1つ以上の層に含まれ得る。多層フィルムは、典型的に、フィルムの厚さ方向において、2つ以上の層を有する任意のフィルムである。例えば、多層フィルムは、最大10、15、又は20層のうちの少なくとも2つ又は3つの層を有し得る。いくつかの実施形態では、組成物は、本開示に従う組成物の層(又は複数の層)及び金属層を有し得る、ミラーフィルムに含まれ得る。いくつかの実施形態では、組成物は、例えば、米国特許出願公開第2009/0283144号(Hebrinkら)、及び同第2012/0011850号(Hebrinkら)に説明されるもの等の多層光学フィルム(つまり、光学層スタックを有する)に含まれ得る。多層光学フィルムは、例えば、少なくとも100、250、500、又は更に少なくとも1000光学層を有し得る。かかる多層光学フィルムは、紫外線光反射ミラー、可視光反射ミラー、赤外光反射ミラー、又はこれらの任意の組み合わせ(例えば、広帯域反射ミラー)として有用であり得る。これらの実施形態のうちのいくつかでは、多層光学フィルムは、選択された光起電電池の吸収帯域幅に対応する波長の範囲にわたる平均光の少なくとも主要部分を反射し、光起電電池の吸収帯域幅の外側の光の主要部分は反射しない。他の実施形態では、多層光学フィルムは、金属層と組み合わせて広帯域反射器を提供することができる。いくつかの実施形態では、本開示に従う組成物は、例えば、逆反射シートとして有用であり得る。

本明細書に開示される組成物における紫外線光吸収オリゴマー及びフルオロポリマーの有利な適合性の点では、本開示は、組成物を作製する方法及びフィルムを作製する方法を提供する。組成物を作製する方法は、紫外線光吸収オリゴマーをフルオロポリマーと一緒にブレンドして組成物を作製する工程を含む。フィルムを作製する方法は、少なくともフルオロポリマーと紫外線光吸収オリゴマーとのブレンドを含む、本開示に従う組成物を提供する工程、及び組成物を押し出してフィルムにする工程を含む。方法はまた、組成物を押し出してフィルムにする工程の前に、(例えば、組成物がマスター・バッチ組成物である場合)組成物を追加のフルオロポリマー又はフッ素化されていないポリマーとブレンドする工程を含み得る。
30

組成物又はフィルムを作製する組成物又は方法のいくつかの実施形態では、組成物は、揮発性有機溶媒を本質的に含まない。揮発性有機溶媒は、典型的に、気圧で最大150の沸点を有するものである。これらのものの例として、エステル、ケトン、及びトルエンが挙げられる。「揮発性有機溶媒を本質的に含まない」とは、揮発性有機溶媒が、組成物の総重量に基づいて、最大2.5(いくつかの実施形態では、最大2、1、0.5、0.1、0.05、又は0.01)重量パーセントの量で存在し得る(例えば、前の合成工程から又は市販のモノマーにおいて)ことを意味し得る。有利に、本明細書に開示される組成物及びそれらのフィルムは、有機溶媒を除去する高価な製造工程なく作製され得る。
40

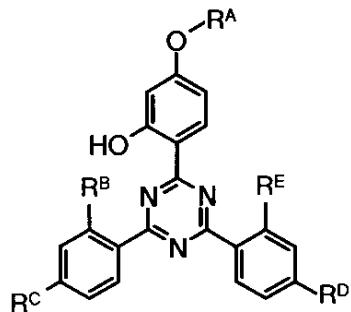
本開示に従う組成物は、有用な量の範囲で紫外線光吸収オリゴマーを含み得る。例えば、オリゴマーは、組成物の総重量に基づいて、最大約20重量パーセントで組成物中に存在し得る。いくつかの実施形態では、オリゴマー及び第2の異なるオリゴマーは、組成物の総重量に基づいて、組み合わされた最大20重量パーセントの量で組成物中に存在する。マスター・バッチについては、オリゴマー又は第2の異なるオリゴマーと組み合わされたオリゴマーの有用な量は、組成物の総重量に基づいて、2~20、3~15、又は4~10
50

重量パーセントの範囲に存在し得る。最終フィルム物品については、例えば、紫外線光吸収オリゴマー又は紫外線光吸収オリゴマーと第2のポリマーとの組み合わせの有用な量は、組成物の総重量に基づいて、0.5～10、0.5～5、又は1～5重量パーセントの範囲に存在し得る。以下に、実施例に示されるように、この範囲の紫外線光吸収オリゴマーを有する組成物は、紫外線光を吸収する時点でかなり効率的であり、紫外線光保護は、風化作用又は熱及び湿度への曝露の後でさえも維持される。これは、ポリマー紫外線光吸収剤が百分率中30～60の部分で組成物において最も有用であると提案する日本特許第2001/19895号、2001年1月23日に公開)の視点からは予想外のことである。

組成物が化合された押出品になることを可能にする、本明細書に開示される組成物における紫外線光吸収オリゴマー及びフルオロポリマーの有利な適合性は、例えば、UVA及びフルオロポリマーを含む多くの組成物に見出されない。例えば、化合物が、式

【0020】

【化16】



10

20

によって表されるが、

式中、R^Aは、C₁～₂₀アルキル又はアリールであり、R^B、R^C、R^D、及びR^Eは、水素であり、C₁～₅アルキル、ヒドロキシル、又はアリールは、ポリマーブレンドにおいて有用なUVAになることが記され(例えば、2001年1月9日公開の日本特許第2001/001478号を参照)、以下の、比較実施例1及び2は、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-((ヘキシル)オキシフェノール及び2-[4-[2-(ヒドロキシ-3-(2'-エチル)ヘキシル)オキシ]-2-ヒドロキシフェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジンがPVDFと混合されたとき、本明細書に開示されたオリゴマーよりも、より多くのヘイズ、より少ない透明性、及びより少ない可視性及び赤外光透過率を提供したことを示す。また、「TINUVIN 1600」という商標名の下、BASF, Floryham Park, NJから購入されたトリアジンUV吸収剤がPVDFと化合された押出品であるとき、もたらされるストランドは、極めて濁っており、ペレット化するのが困難であった。

30

40

更には、アクリロイル又はメタクリロイル官能2-ヒドロキシベンゾフェノン、又は2-ヒドロキシフェニル-2H-ベンゾトリアゾールを高分子量PMMA中に組み込むことが提案されたが、非共有結合的に添加されたUVA(米国特許出願公開第2010/0189983号(Numrichら)を参照、に比べて、低い風化作用耐性が、観察された。対照的に、本開示に従うオリゴマーは、下の実施例に説明される方法に従う風化作用の後に、可視光の透過率のパーセントの高い保持及び紫外線光の低透過率によって実証されるように、風化作用への優れた耐性を有する。

いくつかの実施形態では、本開示に従う組成物は、可視光及び赤外光の両方に対して透過性である。本明細書で使用するとき、用語「可視光及び赤外線に対して透過性」は、垂直軸に沿って測定した際にスペクトルの可視光及び赤外線部分の範囲の平均透過率が少なく

50

とも 75%（一部の実施形態では少なくとも約 80、85、又は 90、92、95、97、又は 98%）であることを意味することができる。いくつかの実施形態では、組成物は、400 nm ~ 1400 nm の範囲にわたって少なくとも約 75%（一部の実施形態では少なくとも約 80、85、90、92、95、97、又は 98%）の平均透過率を有する。

本開示に従う組成物は、種々の野外用途のために有用であり得る。例えば、本開示に従う組成物は、例えば、交通又は他の標識、自動車用外部材、屋根葺き材料の上層、又は建築フィルム、又は窓フィルムにとって有用であり得る。

本開示に従う組成物は、例えば、太陽デバイス素子を封入するのに有用である。いくつかの実施形態では、（例えば、フィルムの形態のいずれかの実施形態における）組成物は、光起電セル上又はその周りに配置される。したがって、本開示は、（例えば、フィルムの形態で）組成物が光起電デバイスのために表面シートとして使用される本明細書に開示される組成物を含む光起電デバイスを提供する。光起電デバイスは、太陽エネルギーを電気に変換する、それぞれ固有の吸収スペクトルを有する多様な材料で開発された光起電セルを含む。それぞれの種類の半導体材料は、特徴的な帯ギャップエネルギーを有し、ある光の波長において、最も効率的に光を吸収するか、又はより正確には、電磁放射線を太陽光スペクトルの一部分にわたって吸収する。本開示に従う組成物は、典型的に、例えば、光起電セルによって可視光及び赤外光の吸収を妨害しない。いくつかの実施形態では、組成物は、光起電セルに有用である光の波長の範囲の平均透過率が少なくとも約 75%（いくつかの実施形態では少なくとも約 80、85、90、92、95、97、又は 98%）である。太陽電池の製造に使用される材料及びそれらの太陽光吸収帯端波長の例としては、結晶性シリコン単接合（約 400 nm ~ 約 1150 nm）、非晶質シリコン単接合（約 300 nm ~ 約 720 nm）、リボンシリコン（約 350 nm ~ 約 1150 nm）、CIS（銅インジウムセレン化物）（約 400 nm ~ 約 1300 nm）、CIGS（銅インジウムガリウムニセレン化物）（約 350 nm ~ 約 1100 nm）、CdTe（約 400 nm ~ 約 895 nm）、GaAs マルチ接合（約 350 nm ~ 約 1750 nm）が挙げられる。これらの半導体材料の短い波長の左吸収帯端は、通常、300 nm ~ 400 nm である。有機光起電セルもまた、有用であり得る。当業者であれば、独自の固有の長波長吸収帯端を有する、より効率的な太陽電池のための新しい材料が開発されていることを理解する。いくつかの実施形態では、本開示に従う組成物を含む光起電デバイスは、CIGS セルを含む。いくつかの実施形態では、アセンブリが適用される光起電デバイスは、可撓性フィルム基材を含む。

（例えば、フィルムの形態の）本開示に従う組成物は、バリアスタック（例えば、米国特許出願公開第 2012 / 0227809 号（Bharti）を参照、そのための基材として使用され得るか、又は感圧性接着剤（PSA）（例えば、米国特許出願公開第 2012 / 0003451 号（Weigela）を参照、等の光学的に透明な接着剤を用いてバリアスタックに取り付けられ得る。PSA の例としては、アクリレート、シリコーン、ポリイソブチレン、尿素、及びそれらの組み合わせが挙げられる。一部の有用な市販の PSA としては、Adhesive Research, Inc. (Glen Rock, PA) から商標名「ARclear 90453」及び「ARclear 90537」で入手可能なものなどの紫外線硬化性 PSA、並びに、例えば、3M Company (St. Paul, MN) から商標名「OPTICALLY CLEAR LAMINATING ADHESIVE 8171」、「OPTICALLY CLEAR LAMINATING ADHESIVE 8172」及び「OPTICALLY CLEAR LAMINATING ADHESIVE 8172P」で入手可能な、アクリルの光学的に透明な PSA が挙げられる。いくつかの実施形態では、表面シート及びバリアフィルムアセンブリは、封入材を使って光起電セルに添加される。他の封入材が有用であり得るが、いくつかの実施形態では、封入材はエチレン酢酸ビニルである。

【0021】

第 1 の実施形態では、本開示は、フルオロポリマーと紫外線光吸収オリゴマーとのブレン

10

20

30

40

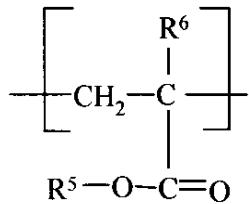
50

ドを含む組成物を提供し、紫外線光吸収オリゴマーは、
ペンダント紫外線吸収基を含む第1の二価単位であって、紫外線吸収基が、トリアジンを
含む、第1の二価単位と、

式：

【0022】

【化17】



10

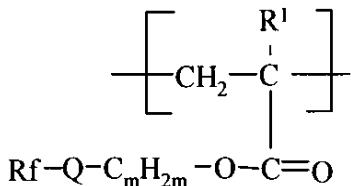
によって表される第2の二価単位、又は

式：

【0023】

【化18】

20



によって表される第3の二価単位のうちの少なくとも1つと、を含み、

式中、

Rfは、1つの-O-基によって任意に中断された1~6個の炭素原子を有するフルオロアルキル基を表すか、又はRfは、ポリフルオロポリエーテル基を表し、

R¹は、水素又はメチルであり、

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

mは、0~10の整数であり、

R⁶は、水素又はメチルであり、

R⁵は、1~4個の炭素原子を有するアルキルであり、

紫外線光吸収オリゴマーは、組成物の総重量に基づいて、0.5重量パーセント~5重量パーセントの範囲の量で組成物中に存在する。

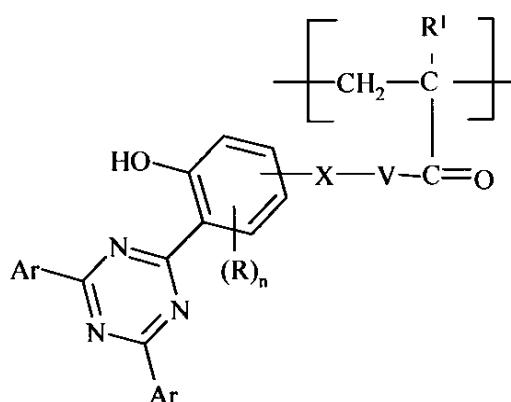
第2の実施形態では、本開示は、第1の実施形態の組成物を提供し、フルオロポリマーは、ブレンドの総重量に基づいて、少なくとも90重量パーセントの量でブレンド中に存在する。

第3の実施形態では、本開示は、第1又は第2の実施形態の組成物を提供し、第1の二価単位は、式：

【0024】

40

【化19】



10

によって表され、

式中、

R¹は、水素又はメチルであり、

Vは、O又はNHであり、

Xは、1～10個の炭素原子を有するアルキレン又はアルキレンオキシ基であり、1つ以上の-O-基によって任意に中断され、ヒドロキシリル基によって任意に置換され、

Rは、1～4個の炭素原子を有するアルキルであり、

nは、0又は1であり、

Arは、1つ以上のアルキル、アリール、アルコキシ、ヒドロキシリル又はハロゲン置換基、又はこれらの置換基の組み合わせによって置換されたフェニル基である。

第4の実施形態では、本開示は、第1～第3の実施形態のうちのいずれか1つの組成物を提供し、ブレンドは、ポリ(メチルメタクリレート)を更に含む。

第5の実施形態では、本開示は、第1～第4の実施形態のうちのいずれか1つの組成物を提供し、Rfは、最大4個の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基を表す。

第6の実施形態では、本開示は、第1～第5の実施形態のうちのいずれか1つの組成物を提供し、紫外線光吸收オリゴマーは、第2の二価単位を含む。

第7の実施形態では、本開示は、第1～第6の実施形態のうちのいずれか1つの組成物を提供し、R⁵もR⁶もいずれもが、メチルである。

第8の実施形態では、本開示は、第1～第7の実施形態のうちのいずれか1つの組成物を提供し、組成物は、ブレンドにおいて第2の異なる紫外線光吸收オリゴマーを含み、第2の紫外線光吸收オリゴマーは、第2のペンダント紫外線吸収基を含む二価単位と、第2の二価単位又は第3の二価単位のうちの少なくとも1つと、を含み、第2のペンダント紫外線吸収基は、トリアジン、ベンゾフェノン、又はベンゾトリアゾールを含む。

第9の実施形態では、本開示は、第8の実施形態組成物を提供し、紫外線光吸收オリゴマー及び第2の異なる紫外線光吸收オリゴマーは、組成物の総重量に基づいて、最大10重量パーセントの組み合わされた量で組成物中に存在する。

第10の実施形態では、本開示は、第1～第9の実施形態のうちのいずれか1つの組成物を提供し、紫外線光吸收オリゴマーは、20,000グラム/モル未満の数平均分子量を有し、第1の二価単位及び第2の二価単位を含み、R⁵もR⁶もいずれもが、メチルである。

第11の実施形態では、本開示は、第1～第10の実施形態のうちのいずれか1つの組成物を提供し、組成物は、フィルムの形態で存在する。

第12の実施形態では、本開示は、フルオロポリマーと紫外線光吸收オリゴマーとのブレンドを含む組成物を提供し、紫外線光吸收オリゴマーは、

ペンダント紫外線吸収基を含む第1の二価単位と、

20

30

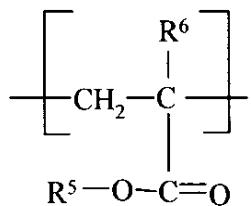
40

50

式：

【0025】

【化20】



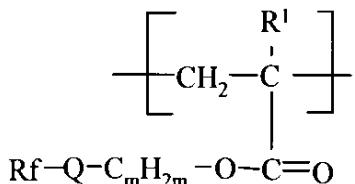
10

によって表される第2の二価単位、又は

式：

【0026】

【化21】



20

によって表される第3の二価単位のうちの少なくとも1つと、を含み、

式中、

Rfは、1つの-O-基によって任意に中断された1~6個の炭素原子を有するフルオロアルキル基を表すか、又はRfは、ポリフルオロポリエーテル基を表し、

R¹は、水素又はメチルであり、

30

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

mは、0~10の整数であり、

R⁶は、水素又はメチルであり、

R⁵は、1~4個の炭素原子を有するアルキルであり、

組成物は、押出フィルムである。

第13の実施形態では、本開示は、第12の実施形態組成物を提供し、フルオロポリマーは、組成物の総重量に基づいて、少なくとも90重量パーセントの量でブレンド中に存在する。

第14の実施形態では、本開示は、第12又は第13の実施形態の組成物を提供し、ブレンドは、ポリ(メチルメタクリレート)を更に含む。

40

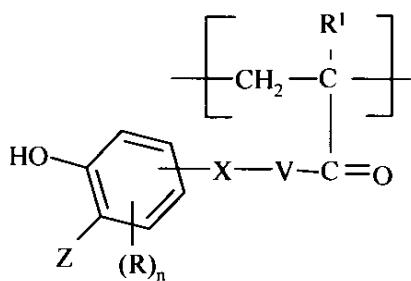
第15の実施形態では、本開示は、第12~第14の実施形態のうちのいずれか1つの組成物を提供し、ペンダント紫外線吸収基は、トリアジン、ベンゾフェノン、又はベンゾトリアゾールを含む。

第16の実施形態では、本開示は、第15の実施形態の組成物を提供し、ペンダント紫外線吸収基は、トリアジンを含む。

第17の実施形態では、本開示は、第15の実施形態の組成物を提供し、第1の二価単位は、式：

【0027】

【化 2 2】



10

によって表され、

式中、

R¹は、水素又はメチルであり、

Vは、O又はNHであり、

Xは、1～10個の炭素原子を有するアルキレン又はアルキレンオキシ基であり、1つ以上の-O-基によって任意に中断され、ヒドロキシリル基によって任意に置換され、

Rは、1～4個の炭素原子を有するアルキルであり、

nは、0又は1であり、

20

Zは、ベンゾイル基、4,6-ビスフェニル[1,3,5]トリアジン-2-イル基、又はa 2H-ベンゾトリアゾール-2-イル基であり、ベンゾイル基、4,6-ビスフェニル[1,3,5]トリアジン-2-イル基、及び2Hベンゾトリアゾール2-イル基は、1つ以上のアルキル、アリール、アルコキシ、ヒドロキシリル又はハロゲン置換基、又はこれらの置換基の組み合わせによって任意に置換される。

第18の実施形態では、本開示は、第12～第17の実施形態のうちのいずれか1つの組成物を提供し、R^fは、最大4個の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基を表す。

第19の実施形態では、本開示は、第12～第18の実施形態のうちのいずれか1つの組成物を提供し、紫外線光吸収オリゴマーは、組成物の総重量に基づいて、0.5重量パーセント～5重量パーセントの範囲の量で組成物中に存在する。

30

第20の実施形態では、本開示は、第12～第19の実施形態のうちのいずれか1つの組成物を提供し、紫外線光吸収オリゴマーは、第2の二価単位を含み、R⁵もR⁶もいずれもが、メチルである。

第21の実施形態では、本開示は、第12～第20の実施形態のうちのいずれか1つの組成物を提供し、組成物は、ブレンド中に少なくとも2つの異なる紫外線光吸収オリゴマーを含み、各紫外線光吸収オリゴマーは、独立して、第1の二価単位と、第2の二価単位又は第3の二価単位のうちの少なくとも1つと、を含む。

第22の実施形態では、本開示は、第21の実施形態の組成物を提供し、少なくとも2つの異なる紫外線光吸収オリゴマーは、組成物の総重量に基づいて、最大10重量パーセントの組み合わされた量で組成物中に存在する。

40

第23の実施形態では、本開示は、第12～第22の実施形態のうちのいずれか1つの組成物を提供し、紫外線光吸収オリゴマーは、20,000グラム/モル未満の数平均分子量を有し、第1の二価単位及び第2の二価単位を含み、R⁵もR⁶もいずれもが、メチルである。

第24の実施形態では、本開示は、第1～第23の実施形態のうちのいずれか1つの組成物を提供し、組成物は、揮発性有機溶媒を本質的に含まない。

第25の実施形態では、本開示は、第1～第24の実施形態のうちのいずれか1つの組成物を提供し、フルオロポリマーは、エチレン-テトラフルオロエチレンコポリマー、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-ビニリデンフルオリドコポリマー、又はポリビニリデンフルオ

50

リドからなる群から選択される。

第26の実施形態では、本開示は、第11～第25の実施形態のうちのいずれか1つの組成物を提供し、フィルムは、多層フィルムである。

第27の実施形態では、本開示は、第26の実施形態の組成物を提供し、フィルムは、多層光学フィルムである。

第28の実施形態では、本開示は、第1～第27の実施形態のうちのいずれか1つの組成物を含む光起電デバイスを提供する。

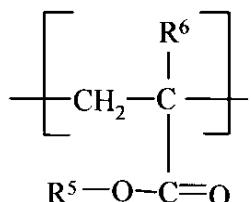
第29の実施形態では、本開示は、フィルムを作製する方法を提供し、方法は、フルオロポリマー及び紫外線光吸収オリゴマーを含む組成物をブレンドする工程であって、紫外線光吸収オリゴマーが、

ペンダント紫外線吸収基を含む第1の二価単位と、

式：

【0028】

【化23】



10

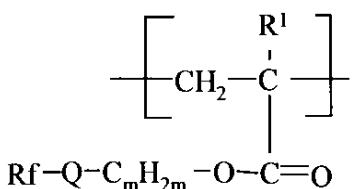
20

によって表される第2の二価単位、又は

式：

【0029】

【化24】



30

によって表される第3の二価単位のうちの少なくとも1つと、を含み、

式中、

Rfは、1つの-O-基によって任意に中断された1～6個の炭素原子を有するフルオロアルキル基を表すか、又はRfは、ポリフルオロポリエーテル基を表し、

R¹は、水素又はメチルであり、

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

mは、0～10の整数であり、

R⁶は、水素又はメチルであり、

R⁵が、1～4個の炭素原子を有するアルキルである、工程と、組成物を押し出してフィルムにする工程と、を含む。

第30の実施形態では、本開示は、第29の実施形態の方法を提供し、フルオロポリマーは、ブレンドの総重量に基づいて、少なくとも90重量パーセントの量でブレンド中に存在する。

40

50

第31の実施形態では、本開示は、第29又は第30の実施形態の方法を提供し、ブレンドは、ポリ(メチルメタクリレート)を更に含む。

第32の実施形態では、本開示は、第29～第31の実施形態のうちのいずれか1つの方法を提供し、ペンダント紫外線吸収基は、トリアジン、ベンゾフェノン、又はベンゾトリアゾールを含む。

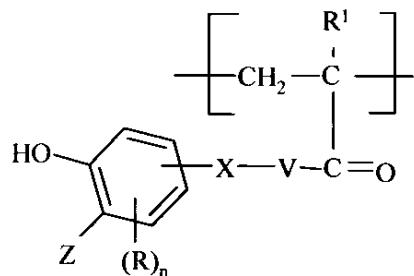
第33の実施形態では、本開示は、第29～第32の実施形態のうちのいずれか1つの方法を提供し、ペンダント紫外線吸収基は、トリアジンを含む。

第34の実施形態では、本開示は、第32の実施形態の方法を提供し、第1の二価単位は、式：

【0030】

【化25】

10



20

によって表され、

式中、

R¹は、水素又はメチルであり、

Vは、O又はNHであり、

Xは、1～10個の炭素原子を有するアルキレン又はアルキレンオキシ基であり、1つ以上の-O-基によって任意に中断され、ヒドロキシリル基によって任意に置換され、

Rは、1～4個の炭素原子を有するアルキルであり、

nは、0又は1であり、

30

Zは、ベンゾイル基、4,6-ビスフェニル[1,3,5]トリアジン-2-イル基、又はa-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル基であり、ベンゾイル基、4,6-ビスフェニル[1,3,5]トリアジン-2-イル基、及び2Hベンゾトリアゾール2-イル基は、1つ以上のアルキル、アリール、アルコキシ、ヒドロキシリル又はハロゲン置換基、又はこれらの置換基の組み合わせによって任意に置換される。

第35の実施形態では、本開示は、第29～第34の実施形態のうちのいずれか1つの方法を提供し、R^fは、最大6個の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基を表す。

第36の実施形態では、本開示は、第29～第35の実施形態のうちのいずれか1つの方法を提供し、紫外線光吸収オリゴマーは、組成物の総重量に基づいて、0.5重量パーセント～5重量パーセントの範囲の量で組成物中に存在する。

40

第37の実施形態では、本開示は、第29～第36の実施形態のうちのいずれか1つの方法を提供し、紫外線光吸収オリゴマーは、第2の二価単位を含み、R⁵もR⁶もいずれもが、メチルである。

第38の実施形態では、本開示は、第29～第37の実施形態のうちのいずれか1つの方法を提供し、組成物は、少なくとも2つの異なる紫外線光吸収オリゴマーを含み、各紫外線光吸収オリゴマーは、独立して、第1の二価単位と、第2の二価単位又は第3の二価単位のうちの少なくとも1つと、を含む。

第39の実施形態では、本開示は、第38の実施形態の方法を提供し、少なくとも2つの異なる紫外線光吸収オリゴマーは、組成物の総重量に基づいて、最大10重量パーセントの組み合わされた量で組成物中に存在する。

50

第40の実施形態では、本開示は、第29～第39の実施形態のうちのいずれか1つの方法を提供し、紫外線光吸収オリゴマーは、20,000グラム／モル未満の数平均分子量を有し、第1の二価単位及び第2の二価単位を含み、R⁵もR⁶もいずれもが、メチルである。

第41の実施形態では、本開示は、第29～第40の実施形態のうちのいずれか1つの方法を提供し、組成物は、揮発性有機溶媒を本質的に含まない。

第42の実施形態では、本開示は、第29～第41の実施形態のうちのいずれか1つの方法を提供し、フルオロポリマーは、エチレン-テトラフルオロエチレンコポリマー、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-ビニリデンフルオリドコポリマー、又はポリビニリデンフルオリドからなる群から選択される。 10

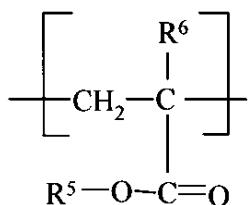
第43の実施形態では、本開示は、ポリビニリデンフルオリド、ポリ(メチルメタクリレート)、及び紫外線光吸収オリゴマーのブレンドを含む組成物を提供し、紫外線光吸収オリゴマーは、

ペンダント紫外線吸収基を含む第1の二価単位と、

式：

【0031】

【化26】



20

によって表される少なくとも1つの第2の二価単位と、を含み、

式中、

R⁶は、水素又はメチルであり、

30

R⁵は、1～4個の炭素原子を有するアルキルであり、

ポリ(メチルメタクリレート)は、ポリビニリデンフルオリド及びポリ(メチルメタクリレート)の総重量に基づいて、10重量パーセント～25重量パーセントの量で組成物中に存在する。

第44の実施形態では、本開示は、第43の実施形態の組成物を提供し、ペンダント紫外線吸収基は、トリアジン、ベンゾフェノン、又はベンゾトリアゾールを含む。

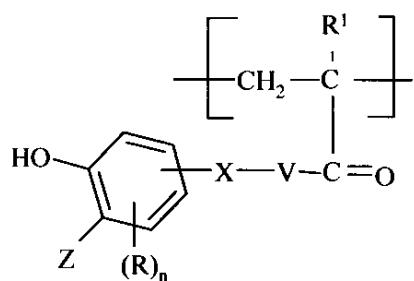
第45の実施形態では、本開示は、第44の実施形態の組成物を提供し、ペンダント紫外線吸収基は、トリアジンを含む。

第46の実施形態では、本開示は、第44の実施形態の組成物を提供し、第1の二価単位は、式：

【0032】

40

【化27】



10

によって表され、

式中、

R^1 は、水素又はメチルであり、

V は、 O 又は NH であり、

X は、1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキレン又はアルキレンオキシ基であり、1つ以上の-O- 基によって任意に中断され、ヒドロキシリル基によって任意に置換され、

R は、1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキルであり、

n は、0 又は 1 であり、

20

Z は、ベンゾイル基、4, 6 - ビスフェニル [1, 3, 5] トリアジン - 2 - イル基、又は a 2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル基であり、ベンゾイル基、4, 6 - ビスフェニル [1, 3, 5] トリアジン - 2 - イル基、及び 2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル基は、1つ以上のアルキル、アリール、アルコキシ、ヒドロキシリル又はハロゲン置換基、又はこれらの置換基の組み合わせによって任意に置換される。

第47の実施形態では、本開示は、第43 ~ 第46の実施形態のうちのいずれか1つの方法を提供し、組成物は、フィルムの形態である。

本明細書に開示される方法の実施形態は、次の実施例により更に例証されるが、これらの実施例に列挙される特定の材料及び量、並びに他の条件及び詳細が、本発明を過度に制限すると解釈されてはならない。

30

【実施例】

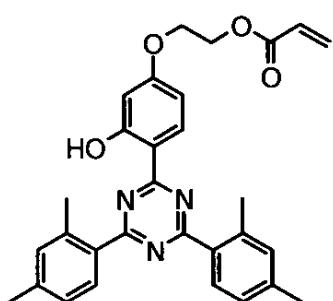
【0033】

調製例 1

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

【0034】

【化28】



40

3リットルの3首丸底フラスコに、温度プローブ、コンデンサ、及び機械的攪拌機を装備した。フラスコを、500グラム(1.26モル)の2,4-ジ-(2,4-ジメチルフェニル)-6-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-トリアジン、124グラム(1.4モル)のエチレンカーボネート、18グラム(0.085モル)の臭化テトラエチルアンモニウム、及び475グラムのジメチルホルムアミドで装填した。バッチを150℃に加熱し、その温度で5時間維持した。バッチからのCO₂の放出を観察した。5時間後、15グラムの更なるエチレンカーボネート及び2グラムの更なる臭化テトラエチルアンモニウムを添加した。バッチを、3時間150℃で加熱し、次いで、15グラムの更なるエチレンカーボネート及び2グラムの更なる臭化テトラエチルアンモニウムを添加した。もはや開始材料が薄層クロマトグラフィーによって観察されなくなった後、バッチを、更に3時間150℃で加熱した。

バッチを80℃まで冷却させ、1360グラムのイソプロパノール(IPA)を良く攪拌しながら添加した。混合物を室温まで冷却し、濾過によってブフナー漏斗上に固体生成物を収集した。固体生成物を各々1000グラムの水及びIPA中に溶解し、十分に攪拌し、濾過によってブフナー漏斗上に収集した。生成物を空気乾燥させて540グラム(96%)の灰白色固体生成物、2-[4,6-ビス-(2,4-ジメチルフェニル)]-[1,3,5]トリアジン-2-イル]-5-(2-ヒドロキシエトキシ)フェノールを獲得し、mp = 172 ~ 173℃であった。更なる精製なしに生成物を使用した。

パートB

2リットルの3首丸底フラスコに、温度プローブ、コンデンサ付きDean-Starkトラップ、及び機械的攪拌機を装備した。フラスコを、パートAで調製した170グラム(0.385モル)の2-[4,6-ビス-(2,4-ジメチルフェニル)]-[1,3,5]トリアジ-2-ニル]-5-(2-ヒドロキシエトキシ)フェノール、780グラムのトルエン、0.24グラムの4-メトキシフェノール(MEHQ)阻害剤、0.38グラムのフェノチアジン阻害剤、8.5グラムのp-トルエンスルホン酸、及び30.5グラム(0.42モル)のアクリル酸で装填した。バッチを媒体攪拌で還流させ(約115℃)6時間加熱すると、共沸混合物水をDean-Starkトラップ中に収集できた。5時間後、5グラムの更なるアクリル酸を添加し、バッチを更に3時間加熱した。薄層クロマトグラフィーによる分析は、バッチが残留開始材料を有しなかったことを示した。バッチを、80℃まで冷却させ、300グラムの水に25グラムの炭酸ナトリウムであるプリミックスを添加した。反応混合物を氷浴で約10℃まで冷却し、沈殿生成物を濾過によってブフナー漏斗上に収集した。固体を、800グラムの水と200グラムのIPAとの混合物中に戻して溶解し、混合物を十分に攪拌し濾過した。生成物を空気乾燥させて182グラム(96%)の灰白色固体生成物、2-[4-[4-[2,4-ジメチル-フェニル]-[1,3,5]トリアジ-2-ニル]-3-ヒドロキシフェノキシ]エチルアクリレートエステルを獲得し、mp = 126 ~ 128℃であった。

調製例2

2-(4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェノキシ)エチルアクリレートエステル
【0035】

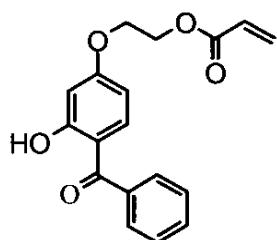
10

20

30

40

【化29】



10

パートA

5リットルの3首丸底フラスコに、温度プローブ、コンデンサ、及び機械的攪拌機を装備した。フラスコを、500グラム（2.33モル）の2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、216グラム（2.45モル）のエチレンカーボネート、及び25グラム（0.12モル）の臭化テトラエチルアンモニウムで装填した。バッヂを140℃に加熱し、その温度で24時間維持した。バッヂからのCO₂の放出を観察した。薄層クロマトグラフィーによる分析は、バッヂが残留開始材料を有しなかったことを示した。

バッヂを80℃まで冷却させ、1200グラムのイソプロパノールを良く攪拌しながら添加した。バッヂ温度を約60℃で保持し、バッヂ温度を約60℃に維持しつつ2500グラムの水を添加した。ゆっくり攪拌しながらバッヂを室温まで冷却し、濾過によってブフナー漏斗上に生成物を収集した。固体生成物を1000グラムの水及び200グラムのIPA中に戻して溶解し、十分に攪拌し、濾過によってブフナー漏斗上に収集した。生成物を空気乾燥させて545グラム（90%）の灰白色固体生成物、2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシエチル)ベンゾフェノンを獲得し、mp = 88~89℃であった。更なる精製なしに生成物を使用した。

20

パートB

2リットルの3首丸底フラスコに、温度プローブ、コンデンサ付きDean-Starkトラップ、及び機械的攪拌機を装備した。フラスコを、パートAで調製した200グラム（0.77モル）の2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシエチル)ベンゾフェノン、850グラムのトルエン、0.48グラムのMEHQ阻害剤、0.77グラムのフェノチアジン阻害剤、17グラムのp-トルエンスルホン酸、及び61.4グラム（0.85モル）のアクリル酸で装填した。バッヂを媒体攪拌で還流させ（約115℃で）6時間加熱し、共沸混合物水をDean-Starkトラップ中に収集した。5時間後、5グラムの更なるアクリル酸を添加し、バッヂを更に3時間加熱した。薄層クロマトグラフィーによる分析は、バッヂが残留開始材料を有しなかったことを示した。

30

バッヂを、80℃まで冷却し、300グラムの水に25グラムの炭酸ナトリウムであるプリミックスを添加した。バッヂを分相し、下層の水性層を除去した。有機層を、300グラムの水に25グラムの塩化ナトリウムである混合物で洗浄した。溶媒を、回転蒸発装置を用いて剥奪した。残留褐色油生成物を230グラムのIPAに溶解し、約60℃に加熱し溶液を作製した。混合物を徐々に攪拌し、-10℃まで冷却し灰白色固体生成物を結晶化させた。生成物を空気乾燥させて217グラム（90%）の灰白色固体生成物、2-(4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェノキシ)エチルアクリレートエステルを獲得し、mp = 126~128℃であった。

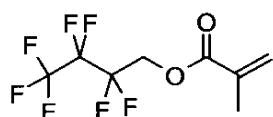
40

調製例3

ヘプタフルオロブチルメタクリレート

【0036】

【化 3 0】



オーバーヘッド攪拌機、熱電対、及び更なる漏斗を装備した3リットルのフラスコ中に、
ヘプタフルオロブタノール(1890グラム、9.45モル)、30グラムの95%硫酸
、1.8グラムのフェノチアジン、1.5グラムのM E H Qを置いた。反応物を55 10
に加熱し、その時にメタクリル無水物(1527グラム、9.91モル)の添加を開始した。
。バッヂを65 に発熱させ、添加を調整して反応温度を65 に維持した。この時、コ
ントローラの設定点を65 に上昇させた。メタクリル無水物の添加を2.5時間で完了
した。次いで、反応混合物を65 で3時間加熱し、室温まで冷却させた。ガスクロマト
グラフィー(G C)による分析は、材料が、0.4%の未反応ヘプタフルオロブタノール
、0.9%のヘプタフルオロブチルアセテート、63.6の所望のヘプタフルオロブチル
メタクリレート、30.6%のメタクリル酸、及び0.4の未反応メタクリル無水物である
ことを示した。

1800グラムの水を添加し、バッヂを、30分間攪拌した。pHを2未満で測定したが
、G Cによる分析は、材料が、1.0%のヘプタフルオロブチルアセテート、70.9の
所望のヘプタフルオロブチルメタクリレート、22.9%のメタクリル酸、及び1.4%
の未反応メタクリル 無水物であることを示した。黒水相を、半透明のオリーブ/褐色フ
ッ素化物相から分割し、3006グラムのフッ素化物相を獲得した。

別の1800グラムの水を、フッ素化物相に添加し、バッヂを、30分間攪拌した。pH
を2未満で測定したが、G Cによる分析は、材料が、1.1%のヘプタフルオロブチルア
セテート、74.7%の所望のヘプタフルオロブチルメタクリレート、19%のメタクリ
ル酸、及び1.4%の未反応メタクリル無水物であることを示した。淡緑色水相を、半透
明の緑色フッ素化物相から分割し、2840グラムのフッ素化物相を獲得した。

バッヂを分割させ、半透明のアメジスト色のフッ素化物の底部の相を分割し保存した。次
いで、フッ素化物相を、285グラムの水酸化カリウムと1800グラムの水との混合物
で30分間攪拌した。底部の木苺子色のフッ素化物相を分割し、2537グラムの粗生成
物を得たが、G Cによる分析は、材料が、1.3%のヘプタフルオロブチルアセテート、
88.3%の所望のヘプタフルオロブチルメタクリレート、6.7%のメタクリル酸、及
び1.4の未反応メタクリル無水物であることを示した。

次の洗浄については、バッヂを、1800gの水に溶解された85gの炭酸カリウムに添
加し、前に洗浄されたFC生成物と一緒に30分間攪拌した。G Cは、材料が、1.3%
のヘプタフルオロブチルアセテート及び94.4%の所望のヘプタフルオロブチルメタ
クリレートであることを示した。メタクリル酸及び未反応メタクリル無水物は、検出され
なかった。水相のpHは、10~11で測定された。生成物の重量は、2275グラムだっ
た。この材料を、1800グラムの水で30分間再度洗浄した。水相のpHは、7~8で
測定された。水相の分離後、合計で2235グラムの生成物を、単離した。

蒸留ヘッド及び熱電対を装備した3リットルのフラスコに、粗ヘプタフルオロブチルメタ
クリレートを添加した。更なる阻害剤(3グラムのフェノチアジン及び0.7グラムのM
E H Q)を蒸留ポットに添加した。アクリレートを蒸留して、80 ~ 86 (88%の
所望のメタクリレート)のヘッド温度で、142mm Hgで156の事前にカットされ
た蒸留を得た。所望の材料を86 ~ で、131mm Hgで蒸留し、合計で1934
グラムのヘプタフルオロブチルメタクリレートを獲得した。

分子量の決定

以下のオリゴマー実施例では、ゲル透過クロマトグラフィー(G P C)を用いて、分子量 50

を直鎖ポリスチレンポリマー標準との比較によって判定する。GPC測定は、Waters Alliance 2695システム(Waters Corporation, Milford, MAから入手)にて、10,000、1000、500、及び100オンストロームのポアサイズを有する、5マイクロメートルのスチレンジビニルベンゼンコポリマー粒子(「PLGEL」という商標名の下、Polymer Laboratories, Shropshire, UKから入手)からなる4本の300ミリメートル(mm) \times 7.8ミリメートルリニアカラムを用いて実施した。Waters Corporation製の屈折率検出器(型式410)を、40で使用した。エチルアセテート中のオリゴマーの試料50ミリグラム(mg)を、10ミリリットル(mL)のテトラヒドロフラン(250 ppmのBHTを用いて阻害)で希釈し、0.45マイクロメートルの注射器フィルターを通して濾過した。体積100マイクロリットルの試料をカラムに注入したが、カラム温度は40であった。流速1mL/分を使用し、移動相はテトラヒドロフランであった。分子量の較正は、 3.8×10^5 グラム/モル~580グラム/モルの範囲のピーク平均分子量を持つ狭分散性ポリスチレン標準を用いて実施した。較正及び分子量分布の計算は、分子量較正曲線に三次多項式フィットを使用した好適なGPCソフトウェアを使用して実施した。報告された各結果は、2回の注入の平均である。

ガラス遷移温度

以下のオリゴマー実施例については、ガラス転移温度を、New Castle, DEのTA Instrumentsから入手したQ2000 Differential Scanning Calorimeterを用いて、示差走査熱量測定法(DSC)によって測定した。ガラス転移温度は、 ± 1 /分の変調振幅及び3/分の傾斜率を有する変調DSCを用いて測定した。

オリゴマー実施例 1

10重量%の調製例3のランダムコポリマー、70重量%のメチルメタクリレート、及び20重量%の調製例1

5リットルのフラスコに、オーバーヘッド攪拌機、熱電対、及び還流コンデンサを装備した。(還流コンデンサの上部のアダプタから)開口部を通って装填のために窒素を流動させて、50グラムの調製例3、350グラムのメチルメタクリレート(Alfa Aesar, Ward Hill, MAから入手)、100グラムの調製例1、及び2500グラムのエチルアセテートを添加した。装填後、バッヂから酸素を排除するために、バッヂを視界が明確な窒素圧下に保管した。熱電対(J-Kem, St. Louis, MOから入手)のためのコントローラ上の設定点を、70まで上昇させ、14グラムの2,2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)「VAZO 67」という商標名の下、E.I.du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DEから入手)を添加した。バッヂを、15分間観察した。設定点を、74まで上昇させ、タイマーを18時間に設定した。バッヂを、室温に到達させた。バッヂは、その中にオリーブ色の浮遊している固体を有したため、透明な黄溶剤を得るために、Whatman, Kent, UKから入手したグレード40の濾紙を通して濾過した。

その溶剤を4つのアルミニウムトレイに注ぎ出し、一晩室温で、次いで、4時間100で、及び次いで、1時間120で乾燥させた。合計で514グラムの固体を単離させた。トレイを室温まで冷却させ硬い材料にし、それを粉末に加工した。

手順を5回繰り返した。乾燥の前に、反応混合物の分子量を、上に説明される方法を用いてゲル透過クロマトグラフィーによって測定した。5回の実行に関する結果を下記の表1に示す。

【0037】

【表1】

表1

実行	M _w	M _n	M _z	M _w /M _n
1	1.376E+04	7.021E+03	2.027E+04	1.96
2	1.373E+04	7.012E+03	2.011E+04	1.96
3	1.407E+04	7.887E+03	2.043E+04	1.78
4	1.439E+04	8.051E+03	2.107E+04	1.79
5	1.494E+04	8.241E+03	2.182E+04	1.81

10

オリゴマー実施例2

80重量%の調製例3のランダムコポリマー、及び20重量%の調製例1。

オリゴマー実施例2を、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)の代わりに、400グラムの調製例3、100グラムの調製例1、及び14グラムのミネラルスピリット/tert-ブチルペロキシ-2-エチルヘキサン酸(商標名「LUPEROX 26 M50」という商標名の下、Atofina, Philadelphia, PAから入手)の50/50混合物を用いることを除いて、オリゴマー実施例1の方法を用いて、調製した。ガラス転移温度を、上に説明される方法を用いてDSCを用いて測定し、38であると見出した。手順を5回繰り返した。乾燥の前に、反応混合物の分子量を、上に説明される方法を用いてゲル透過クロマトグラフィーによって測定した。各実行に関して2つの試料を分析し、結果を下記の表2に示す。

【0038】

【表2】

表2

サンプル	M _w (ダルトン)	M _n (ダルトン)	M _z (ダルトン)	M _w /M _n
実行1-試料1	21930	12392	33153	1.77
実行1-試料2	21389	13593	31719	1.57
実行2-試料1	20364	12548	30056	1.62
実行2-試料2	20352	12681	29911	1.60
実行3-試料1	20950	13290	30616	1.58
実行3-試料2	21056	13083	31089	1.61
実行4-試料1	20286	12682	29802	1.60
実行4-試料2	20255	12668	29648	1.60
実行5-試料1	26914	16547	39830	1.63
実行5-試料1	26800	16681	39449	1.61

30

オリゴマー実施例3

80重量%の調製例3のランダムコポリマー、及び20重量%の調製例2

オリゴマー実施例3を、100グラムの調製例1の代わりに100グラムの調製例2を用いることを除いて、オリゴマー実施例2の方法を用いて調製した。バッチは、反応の終了時に透明であったため、濾過を実施しなかった。2つのガラス転移温度を、上に説明される方法に従ってDSCを用いて、62.1及び83で観察した。反応混合物の分子量を、上に説明される方法を用いてGPCによって判定した。オリゴマー実施例1に説明されるように、5つの異なる実行に関して分析を行い、結果を下記の表3に示す。

【0039】

40

【表3】

表3

実行	M _w (ダルトン)	M _n (ダルトン)	M _z (ダルトン)	M _w /M _n
1	27199	16309	40430	1.67
2	26860	15966	40328	1.68
3	25926	15062	38899	1.72
4	27397	16493	40929	1.66
5	27266	16179	40859	1.69

10

オリゴマー実施例4

10重量%の調製例3のランダムコポリマー、70重量%のメチルメタクリレート、及び20重量%の2-(2-ヒドロキシ-5-[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]フェニル)-2H-ベンゾトリアゾール

オリゴマー実施例4を、100グラムの調製例1の代わりに100グラムの2-(2-ヒドロキシ-5-[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]フェニル)-2H-ベンゾトリアゾール(TCI America, Portland, ORから入手)を用いることを除いて、オリゴマー実施例1の方法を用いて調製した。バッチは、反応の終了時に透明であったため、濾過を実施しなかった。ガラス転移温度を、上に説明される試験方法を用いてDSCによって56.0で測定した。上に説明されるGPC方法を用いて、重量平均分子量が、20420ダルトンになり、数平均分子量が、11880ダルトンになり、かつZ平均分子量が、31080ダルトンになることを見出した。1.73の多分散性を算出した。GPC分析を1つの試料で行った。

20

オリゴマー実施例5

10重量%C₃F₇O(C₃F₆O)_{5.9}CFCF₂C(O)NHC₂CH₂OC(O)C(C₂H₃)=CH₂のランダムコポリマー、70重量%のメチルメタクリレート、及び20重量%の調製例1

オリゴマー実施例5を、調製例3、154グラムのメチルメタクリレート、44グラムの調製例1、1100グラムのエチルアセテート、及び6.1グラムの2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)の代わりに22グラムのC₃F₇O(C₃F₆O)_{5.9}CFCF₂C(O)NHC₂CH₂OC(O)C(C₂H₃)=CH₂を用いることを除いてオリゴマー実施例1の方法を用いて、調製した。C₃F₇O(C₃F₆O)_kCFCF₂C(O)NHC₂CH₂OC(O)CH=CH₂を、2つの工程で調製した。まず、1313グラム/モルの平均分子量を有するC₃F₇O(C₃F₆O)_{5.9}CFCF₂C(O)NHC₂CH₂OHを、米国特許第6,923,921号(Flynnら)に説明される通りに調製した。メタクリレートを、米国特許第7,101,618号(Coggioら)にあるように調製した。塩化アクリロイルの代わりに塩化メタクリロイルを使用したことを除いて調製例1である。バッチは、反応の終了時に透明であったため、濾過を実施しなかった。ガラス転移温度を、上に説明される方法を用いてDSCを用いて測定し、87.2であることを見出した。上に説明されるGPC方法を用いて、重量平均分子量が、19910ダルトンになり、数平均分子量が、12750ダルトンになり、かつZ平均分子量が、28700ダルトンになることを見出した。1.56の多分散性を算出した。GPC分析を1つの試料で行った。

30

40

オリゴマー実施例6

80重量%のメチルメタクリレートのランダムコポリマー及び20%の調製例2

オリゴマー実施例6を、調製例3を用いず、400グラムのメチルメタクリレートを用いて、かつ調製例1の代わりに100グラムの調製例2を用いることを除いて、オリゴマー

50

実施例 1 の方法を用いて調製した。バッチは、反応の終了時に透明であったため、濾過を実施しなかった。ガラス転移温度を、上に説明される方法を用いて D S C を用いて測定し、71.5 であることを見出した。反応混合物の分子量を、上に説明される方法を用いて G P C によって判定した。反応を 3 回実行し、各実行から 2 つ又は 3 つの試料を分析した。それらの結果を下記の表 4 に示す。

【0040】

【表 4】

表 4

サンプル	M _w (ダルトン)	M _n (ダルトン)	M _z (ダルトン)	M _w /M _n
実行1-試料1	27756	18533	38428	1.50
実行1-試料2	26654	17737	36863	1.50
実行1-試料3	26573	17687	36828	1.50
実行2-試料1	26683	17681	37032	1.51
実行2-試料2	26685	17546	37068	1.52
実行3-試料1	27551	18376	38102	1.50
実行3-試料2	27423	18184	37962	1.51

オリゴマー実施例 7

80 重量 % のメチルメタクリレートのランダムコポリマー及び 20 % の調製例 1

オリゴマー実施例 7 を、40 グラムのメチルメタクリレート、10 グラムの調製例 1 を用いるが、調製例 3 を用いないことを除いて、オリゴマー実施例 1 の方法を用いて調製した。バッチは、反応の終了時に透明であったため、濾過を実施しなかった。バッチを乾燥させ、粉末にした。

オリゴマー実施例 8

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

2 - [2 - ヒドロキシ - 5 - [2 - (メタクリロイルオキシ) - エチル] フェニル] - 2 H - ベンゾトリアゾールを、T C I から入手した。オリゴマー実施例 8 を、調製例 1 の代わりに 2 - [2 - ヒドロキシ - 5 - [2 - (メタクリロイルオキシ) - エチル] フェニル] - 2 H - ベンゾトリアゾールを使用したことを除いてオリゴマー実施例 7 に説明されたように調製した。

ヘイズ及び透明性測定

以下のフィルム実施例のヘイズ及び透明性を、H a z e - G a r d P l u s (B Y K - G a r d n e r U S A , C o l u m b i a , M D) を用いて測定した。

加速された紫外線光への曝露

A S T M G 155 の高照射量バージョンに従って、フィルムを風化デバイス内で曝露し、サイクル 1 をわずかに高い温度で実行した。キセノンアーク光源からの放射線は、太陽スペクトルの紫外線部分と正確に一致するよう適切にフィルターに通した。これら加速風化条件への任意の曝露前にサンプルを試験し、次いで、評価のために約 373 M J / m² の合計紫外線線量間隔で除去した。実施例を曝露したこれらの線量間隔の数を、以下に具体的に示した。

熱及び湿度への曝露 (85 / 85)

85 / 85 評価については、4 in. (10 cm) × 6 - in である。(15 cm) の試

10

20

30

40

50

料を、85°F(29)及び85%の相対湿度でチャンバ内に1000時間懸吊した。試料をチャンバから取り出し、24時間周囲温度で維持し、次いで、ヘイズ、透明性、及び透過率について評価した。以下に具体的に示されるように、手順を最大3回まで繰り返した。

実施例1～4及び比較実施例A及びB

オリゴマー実施例1～6の混合物、及び比較のために、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジ-2-ニル-) - 5-((ヘキシル)オキシフェノール、及び2-[4-[(2-ヒドロキシ-3-(2'-エチル)ヘキシル)オキシ]-2-ヒドロキシフェニル] - 4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン(それぞれ、「TINUVIN 1577」及び「TINUVIN 405」の商標名の下、BASF, Florham Park, NJから入手)を、それぞれ、Brabender, Duisburg, Germanyから入手のミキサ中で最大85グラムの段階で、PVDF(「WANHAO 906」の商標名の下、Inner Mongolia Wan hao Fluorochemical Industry Co., Ltd., Chinaから入手)と化合させた。オリゴマー及び比較UV吸収剤を添加して、活性UV吸収剤が2重量%のバッチを作製した。10重量%でオリゴマーを添加し、2重量%の活性UV吸収モノマー単位をバッチに提供した。化合された混合物を、典型的に、7mil(0.18mm厚)のフィルムパッチに熱間プレスした。

ヘイズ及び透明性を、上に説明される方法に従って測定し、合計3回の間隔の加速された紫外線光への曝露、及びフィルム実施例1～3のための合計3回のサイクルの湿度による熱(85/85)の後、まず、400nm～1150nmの範囲にわたる平均透過率を、分光計(Lambda Scientific, Edwarsstown, SA, Australiaから入手の「LAMBDA 900」分光計)を用いて、測定した。フィルム実施例4については、加速された紫外線光への曝露の2つの曝露間隔及び熱及び湿度への2つの曝露サイクルを実施した。結果を、下記の表5に示す。

【0041】

【表5】

		実施例 P V D F)	対照(100% P V D F)	比較例1 「T I N U V I N 405」	比較例2 「T I N U V I N 1577」	実施例1 オリゴマー 実施例1	実施例2 オリゴマー 実施例2	実施例3 オリゴマー 実施例3	実施例4 オリゴマー 実施例6
初期	ハイズ%	UV A	なし	36.1	97.1	100	61.4	65.4	47.0
85/85	ハイズ%	UV 褐露	53.0	99.2	101	64.4	62.2	52.0	38.2
UV 褐露	ハイズ%		41.7	97.6	101	62.2	53.7	54.1	37.1
									27.4
初期	透明性%		95.1	74.6	72.6	93.6	86.3	87.1	96.7
85/85	透明性%	UV 褐露	91.8	63.9	19.9	92.8	74.0	85.4	94.6
UV 褐露	透明性%		93.5	65.7	64.2	91.2	83.3	86.0	96.2
初期	平均T%		92.6	82.7	68.3	82.2	87.7	92.9	91.2
85/85	平均T%	UV 褐露	92.6	75.0	61.3	75.0	88.6	86.1	86.8
UV 褐露	平均T%		92.55	80.0	63.3	92.9	92.6	85.7	90.6

表5

オリゴマー実施例1～6は、Krauss Maffei Berstorff (Hannover, Germany)から入手の25mmの2スクリュー押出機を用いて、P V D Fホモポリマー（「WANHAO 906」の商標名の下、Inner Mongolia Wanhai Fluorochemical Industry Co., Ltd., Chinaから入手）と化合された押出品であり、表6に示される押し出し速度及び加工条件でP V D F - UV Aマスター パッチペレット化した。組成物が

、組成物の重量に基づいて、4重量パーセントでオリゴマーを含むように、オリゴマーを含んだ。各押出品については、温度は、400°F ~ 475°F (204 ~ 246) であった。

【0042】

【表6】

表6

UVA	オリゴマー実施例2	オリゴマー実施例1	オリゴマー実施例3	オリゴマー実施例6	オリゴマー実施例4
PVDF速度 lbs/hr (kg/hr)	4.0 (1.8)	4.0 (1.8)	4.0 (1.8)	8.0 (3.6)	4.0 (1.8)
UVA速度 lbs/hr (kg/hr)	1.0 (0.45)	1.0 (0.45)	1.0 (0.45)	2.0 (0.91)	1.0 (0.45)
押出機スクリュー速度 (rpm)	203	203	254	354	254
ポリマー溶解温度 °F (°C)	486 (252)	475 (246)	472 (244)	468 (242)	469 (243)
押出機ゲート圧力 psi (Pa)	40(2.8x10 ⁵)	36(2.5x10 ⁵)	48(3.8x10 ⁵)	78(5.4x10 ⁵)	50(3.4x10 ⁵)
押出機振幅	13	13	14	18	16
押出機ボルト	77	77	96	134	96

比較については、「TINUVIN 1600」という商標名の下、BASFから入手したトリアジンUV吸収剤は、上に示されるように類似の加工条件でPVDFに化合された押出品でもあった。これらの比較ポリマーストランドは、極めて濁っており、ペレット化するのが困難であった。

表6に示されるように作製されたマスター・バッチペレットは、「DYNELON 6008」という商標名の下、3M Company, St. Paul, MNから入手したPVDFホモポリマーと化合された押出品であり、Maddock Mixerを用いて設計された押出機スクリューを有する、Davis-Standard, Pawcatuck, CTから入手された25mmの単スクリュー押出機を用いて、50マイクロメートル厚フィルムに押し出し加工された。押出速度及び加工条件を、表7に示す。再度述べるが、表7に称されるフィルムの最終UVA重量%は、オリゴマー中の活性UV吸収単位の重量%を指す。オリゴマーを10重量%で添加して2重量%のフィルム中の活性UV吸収モノマー単位を提供し、5重量%で添加して1重量%のフィルム中の活性UV吸収モノマー単位を提供する等した。

【0043】

10

20

30

40

【表7】

表7

PVDF型	UVA型	PVDF速度、 1 b s / h r (k g / h r)	UVA MB 速度、 1 b s / h r (k g / h r)	最終 フィルム中の UVA重量%	押出機 スクリュー 速度 (r p m)	ライン 速度 (f p m (m p m))
比較例3	なし	10(4.5)	10(4.5)	0.0	46	26(7.9)
実施例5	オリゴマー 実施例3	10(4.5)	10(4.5)	2.0	46	26(7.9)
実施例6	オリゴマー 実施例1	10(4.5)	10(4.5)	2.0	46	26(7.9)
実施例7	オリゴマー 実施例4	10(4.5)	10(4.5)	2.0	46	26(7.9)
実施例8	オリゴマー 実施例2	10(4.5)	10(4.5)	2.0	46	26(7.9)
実施例9	オリゴマー 実施例6	10(4.5)	5(2.3)	1.0	46	26(7.9)
	オリゴマー 実施例4		5(2.3)	1.0		
実施例10	オリゴマー 実施例2	10(4.5)	5(2.3)	1.0	46	26(7.9)
	オリゴマー 実施例6		5(2.3)	1.0		
実施例11	オリゴマー 実施例6	10(4.5)	10(4.5)	2.0	46	26(7.9)
実施例12	オリゴマー 実施例2	10(4.5)	5(2.3)	0.8	46	26(7.9)
	オリゴマー 実施例4		2.5(1.1)	0.4		
	オリゴマー 実施例6		5(2.3)	0.8		

実施例5及び8は、色、ヘイズにおいて非均一であり、多数の穴を有した。オリゴマー実施例6の追加は、驚くことに、高品質の実施例10を提供し、それは、均一の色、ヘイズ、及び平らなキャリパーを有した。

上に説明される方法に従う3回の間隔の加速された紫外線光への曝露の前及び後に、比較実施例3及びフィルム実施例6、7、9、11、及び12に関する250 nm ~ 2500 nmの範囲にわたる平均透過率を、Lambda Scientificから入手した「LAMBDA 950」分光計を用いて測定した。結果を、下記の表8に示す。

【0044】

10

20

30

40

【表8】

表8

フィルム例	平均透過率400 nm～800 nm (%)		平均透過率400 nm～500 nm (%)		平均透過率300 nm～395 nm (%)	
	初期	3回の間隔	初期	3回の間隔	初期	3回の間隔
比較例 3	90.3	89.0	89.9	87.2	66.4	61.6
実施例 6	84.8	85.5	81.3	82.3	14.7	20.1
実施例 7	89.3		88.2		13.5	
実施例 9	88.8	89.2	87.2	88.1	15.0	23.1
実施例 11	88.9	90.2	87.3	89.3	18.7	30.1
実施例 12	88.8	88.1	87.2	86.7	15.5	25.8

フィルム実施例 13

実施例 13 を、オリゴマーとしてオリゴマー実施例 5 を用いることを除いて、実施例 1～4 の方法を用いて作製した。約 3.5～3.6 mils (0.089～0.091 mm) の厚さを有するフィルムを作製した。下記の表9は、初期及び加速された紫外線光への曝露の1回の間隔の後のフィルム実施例 13 の2つの試料についての透過率、ヘイズ、及び透明性データを示す。上のフィルム実施例 1～4 に説明される方法を使用した。

【0045】

【表9】

表9

	%透過率400～1150 nm			%ヘイズ			%透明度		
	初期	1間隔	変更	初期	1間隔	変更	初期	1間隔	変更
1	93	93.1	0	65.5	66.6	1.1	83.5	79.8	-3.7
2	91.8	92.4	1.3	55.4	55.4	0	80.8	75.5	-5.3

実施例 14

実施例 14 を、組成物の総重量に基づいて 1.5 重量 % の活性 UV 吸収モノマー単位で、オリゴマーとしてオリゴマー実施例 7 を用いることを除いて、実施例 1～4 の方法を用いて作製した。下記の表10は、熱及び湿度への曝露 (85/85) の1つのサイクルの後の、実施例 14 に関する透過率 (400～1200 nm にわたる平均)、ヘイズ、及び透明性データを示す。比較については、比較実施例 4 及び 5 を、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジ-2-ニル-) -5-((ヘキシル)オキシフェノール及び 2-[4-[2-ヒドロキシ-3-(2'-エチル)ヘキシル]オキシ]-2-ヒドロキシフェニル] -4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル) -1,3,5-トリアジン(それぞれ、「TINUWIN 1577」及び「TINUWIN 405」の商標名の下、BASF から入手)を用いて作製した。それぞれを、PVDF (WANHAO 906) の商標名の下、Inner Mongolia Wanhai Fluorochemic Industrial Co., Ltd., China から入手)と 2 重量 % で化合させた。単純な PVDF も、評価した。

【0046】

10

20

30

40

【表10】

表10

実施例	透過率%	ヘイズ%	%透明度
実施例14	81.2	78.7	91.6
比較例4	55.9	100	3.2
比較例5	78.8	97	49.5
P V D F	92.6	57.6	91.3

10

実施例15、16、及び17

実施例15、16、及び17を、57.6グラムのP V D F（「D Y N E O N P V D F 6 0 0 8」の商標名の下、3 M Company, St. Paul, Minn. から入手）と14.4グラムのPMMA（「OPTIX CP - 82 PMMA」の商標名の下、Plaskolite, Compton, Cal. から入手、との混合物を使用した実施例15及び16を除いて、実施例1~4の方法を用いて作製した。実施例15では、4グラムのオリゴマー実施例7及び4グラムのオリゴマー実施例8を、実施例1~4に列挙されたオリゴマーの代わりに、含んだ。実施例17では、72グラムのP V D F（「D Y N E O N P V D F 6 0 0 8」の商標名の下、3 M Company, St. Paul, Minn. から入手）を、PMMAなしで使用した。実施例16及び17では、4グラムのオリゴマー実施例6及び4グラムのオリゴマー実施例7を、実施例1~4に列挙されたオリゴマーの代わりに、含んだ。360nmでの吸光度を、8回の間隔の加速された紫外線光への曝露の前及び後に、全ての3つのフィルムに関して測定した。実施例15については、360nmでの吸光度と未曝露のフィルムとの保持パーセントは、85%であった。実施例16については、360nmでの吸光度と未曝露のフィルムとの保持パーセントは、69%であった。実施例17については、360nmでの吸光度と未曝露のフィルムとの保持パーセントは、38%であった。これらの実施例において、各実施例のために使用されたオリゴマーの8つの総グラムは、フィルム中に2重量%の活性UV吸収モノマー単位を提供したことを明記しておく。

20

当業者は、本開示の様々な修正及び変更を、本開示の範囲及び趣旨から逸脱することなく行うことができ、また、本発明は、本明細書で説明した例示的な実施形態に過度に限定して理解されるべきではない。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 01 L 31/048 (2014.01) H 01 L 31/04 5 6 0

- (72)発明者 デイビッド ビー . オルソン
アメリカ合衆国 , ミネソタ 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 パトリシア エム . サブ
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 ティモシー ジェイ . ヘブリンク
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 ディアン ノース
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 安田 周史

- (56)参考文献 特開平09 - 052916 (JP, A)
特開2012 - 072333 (JP, A)
特開昭56 - 163140 (JP, A)
特開平04 - 311754 (JP, A)
特開2005 - 042019 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 08 L 27 / 12
C 08 L 33 / 06
C 08 L 33 / 12
C 08 J 5 / 18