

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6940418号  
(P6940418)

(45) 発行日 令和3年9月29日(2021.9.29)

(24) 登録日 令和3年9月6日(2021.9.6)

(51) Int. Cl. F I  
**C O 8 F 220/34 (2006.01)** C O 8 F 220/34  
**C O 9 J 133/04 (2006.01)** C O 9 J 133/04  
**C O 8 F 220/30 (2006.01)** C O 8 F 220/30  
**C O 8 F 220/18 (2006.01)** C O 8 F 220/18  
**B 3 2 B 27/00 (2006.01)** B 3 2 B 27/00

M

請求項の数 6 (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-566759 (P2017-566759)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成28年6月23日 (2016. 6. 23)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2018-527420 (P2018-527420A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成30年9月20日 (2018. 9. 20)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/039033		- 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号	W02016/210140		フィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエ
(87) 国際公開日	平成28年12月29日 (2016. 12. 29)		ム センター
審査請求日	令和1年6月24日 (2019. 6. 24)	(74) 代理人	100099759
(31) 優先権主張番号	62/184, 784		弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成27年6月25日 (2015. 6. 25)	(74) 代理人	100123582
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		弁理士 三橋 真二
前置審査		(74) 代理人	100092624
			弁理士 鶴田 準一
		(74) 代理人	100114018
			弁理士 南山 知広

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紫外線吸収基を含むコポリマー及びそれを含む組成物

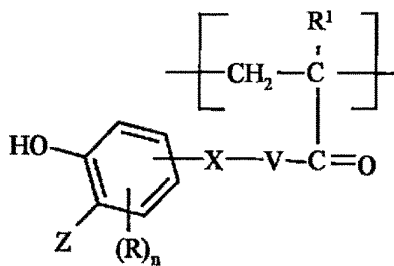
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アクリル感圧接着剤と、コポリマーとのブレンドを含む組成物であって、前記コポリマ

ーが、独立して、式

【化 1】



[式中、R<sup>1</sup>は、独立して、水素又はメチル基であり、

Vは、O又はNHであり、

Xは結合、アルキレン基、又はアルキレンオキシ基であり、ここで、前記アルキレン基又はアルキレンオキシ基は、1～10個の炭素原子を有し、任意に1個以上の-O-基が

介在しており、任意にヒドロキシル基によって置換されている、

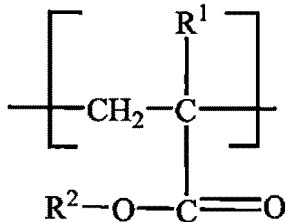
R は、1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基であり、

n は、0 又は 1 であり、

Z は、4 , 6 - ビスフェニル [ 1 , 3 , 5 ] トリアジン - 2 - イル基であり、各フェニル基が 1 個以上のアルキル基又はアルコキシ基で任意に独立して置換されている ]

で表される第 1 の 2 価の単位、式

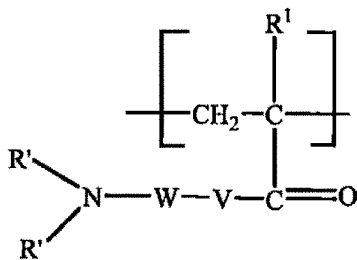
【化 2】



10

で表される第 2 の 2 価の単位、及び、式

【化 3】



20

で表される第 3 の 2 価の単位、

[ 式中、各 R<sup>1</sup> は、独立して、水素又はメチル基であり、

R<sup>2</sup> は、4 ~ 20 個の炭素原子を有する直鎖又は分枝鎖のアルキル基であり、

V は、O 又は NH であり、

W は、1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキレン基であり、

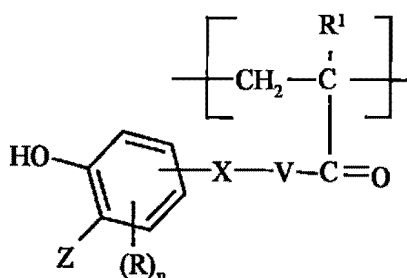
各 R' は、独立して、1 ~ 6 個の炭素原子を有するアルキル基である ]

を含む、コポリマーであり、前記アクリル感圧接着剤が、前記第 2 の 2 価の単位を含むアクリルポリマーを含む、組成物。

【請求項 2】

前記コポリマーが、独立して、式

【化 4】



40

[ 式中、R<sup>1</sup> は、独立して、水素又はメチル基であり、

50

Vは、O又はNHであり、

Xは結合、アルキレン基、又はアルキレンオキシ基であり、ここで、前記アルキレン基又はアルキレンオキシ基は、1～10個の炭素原子を有し、任意に1個以上の-O-基が介在しており、任意にヒドロキシル基によって置換されている、

Rは、1～4個の炭素原子を有するアルキル基であり、

nは、0又は1であり、

Zは、ヒドロキシル基、アルキル基、ハロゲン、又はヒドロキシル基で任意に置換されているベンゾイル基、又は、1個以上のハロゲンで任意に置換されている2H-ベンゾトリアゾール-2-イル基である]

で表される他の第1の2価の単位をさらに含む、請求項1に記載の組成物。

10

【請求項3】

前記アクリル感圧接着剤中のアクリルポリマーが、ペンダントカルボン酸基を含む第4の2価の単位を更に含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項4】

前記組成物が、前記第1、第2、及び第3の2価の単位を含む、第2の異なるコポリマーを前記ブレンド中に含み、請求項1記載のコポリマー中及び前記第2の異なるコポリマー中の前記第1の2価の単位が、異なるペンダント紫外線吸収基を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか一項に記載の組成物を含む物品であって、前記組成物が前記物品の少なくとも表面に配置されており、前記物品が、光起電力デバイス、車両用ラッピングフィルム、グラフィックスフィルム、落書き防止フィルム、建造物用フィルム、又は窓用フィルムである、物品。

20

【請求項6】

アSEMBリであって、

第1の表面、及び前記第1の表面の反対側の第2の表面を有する、第1のポリマーフィルム基材、

前記第1のポリマーフィルム基材の前記第1の表面上に配置されたバリアフィルム、

第1の表面、及び前記第1の表面の反対側の第2の表面を有する感圧接着剤層であって、前記感圧接着剤層の前記第1の表面が、前記第1のポリマーフィルム基材の反対側の前記バリアフィルム上に配置されており、前記感圧接着剤組成物が、請求項1～4のいずれか一項に記載の組成物を含む、感圧接着剤層、並びに

30

前記感圧接着剤層の前記第2の表面上に配置された第2のポリマーフィルム基材、を含む、アSEMBリ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2015年6月25日に出願された米国特許仮出願第62/184,784号の優先権を主張するものであり、その全容が参照により本明細書に組み込まれる。

40

【0002】

背景技術

紫外線(UV)に曝露される材料中に、紫外線吸収剤(UVA)を組み込むことは、例えば紫外線による劣化から材料を保護する点において望ましい場合がある。いくつかのUVAは組成物に分散させることもできるが、場合によっては、蒸発や表面へのマイグレーションによってそれらが失われてしまうことがある。UVAを感圧接着剤(PSA)に共有結合的に組み込むことが提案されてきた(2012年10月4日発行の特開2012-188620号を参照)。PSA組成物に含有させるための、UV吸収基を有するモノマーから作製された特定のポリマーが記述されてきた(2000年4月28日発行の特開2000-123621号を参照)。

50

## 【発明の概要】

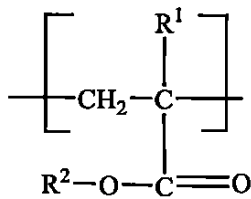
## 【0003】

本開示では、ペンダント紫外線吸収基を有する第1の2価の単位、ペンダントアルキル基を有する第2の2価の単位、及びペンダント3級アミン基を有する第3の2価の単位を有するコポリマーが提供される。本コポリマーは、例えばヘイズの評価から判断できるように、感圧接着剤と相溶性が優れ、マイグレートして接着剤から脱離するようなことがない。感圧接着剤及びコポリマーを含む組成物は、紫外線に対して保護をもたらし、且つ可視光及び赤外光に対しては良好な透過率を有する。これらの性質は、典型的には、加速したUV曝露、及び高温高湿条件に曝露された後でも十分に維持されている。

## 【0004】

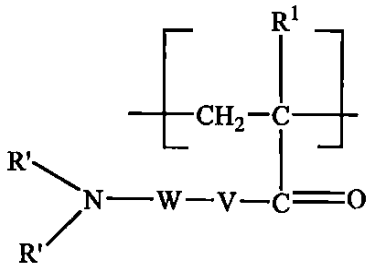
1つの態様によれば、本開示は、ペンダント紫外線吸収基を有する第1の2価の単位、

## 【化1】



によって表される第2の2価の単位、及び式

## 【化2】



によって表される第3の2価の単位を含む、コポリマーを提供する。

## 【0005】

これらの式中、各R<sup>1</sup>は、独立して、水素又はメチル基であり、R<sup>2</sup>は、1~20個の炭素原子を有する直鎖又は分枝鎖のアルキル基であり、Vは、O又はNHであり、Wは、1~10個の炭素原子を有するアルキレン基であり、各R'は、独立して、1~6個の炭素原子を有するアルキル基である。

## 【0006】

別の態様によれば、本開示は、感圧接着剤及び上記のコポリマーのブレンドを含む組成物を提供する。式中、R<sup>2</sup>は、4~20個の炭素原子を有する直鎖又は分枝鎖のアルキル基である。いくつかの実施形態においては、感圧接着剤が、第2の2価の単位を含むアクリル系感圧接着剤である。

## 【0007】

感圧接着剤及びコポリマーを含む組成物は、例えば、フィルムを物品の表面に接着するか、又は2つの表面を互いに接着する場合に、有用であり得る。従って、別の態様では、本開示は、組成物を含む物品を提供する。この物品は、例えば、光起電力デバイス、又は、少なくともその表面の一部に本組成物が配置されたフィルムであってよい。このフィル

10

20

30

40

50

ムは、例えば、車両用ラッピングフィルム、グラフィックスフィルム、落書き防止フィルム、建造物用フィルム、窓用フィルム、又はバリアフィルムであってよい。

【0008】

別の態様では、本開示は、アセンブリであって、第1の表面、及び第1の表面の反対側の第2の表面を有する、第1のポリマーフィルム基材、第1のポリマーフィルムの第1の表面上に配置されたバリアフィルム、第1のポリマーフィルム基材とは反対側のバリアフィルム上に配置された、上記の組成物を含む感圧接着剤層であって、感圧接着剤層の第1の表面が第1のポリマーフィルム基材の反対側のバリアフィルム上に配置されている、感圧接着剤層、並びに感圧接着剤層の第2の表面上に配置された第2のポリマーフィルム基材、を含む、アセンブリを提供する。

10

【0009】

感圧接着剤(PSA)中のUVAは、PSA及びその下のフィルム又は構造体の両方をUV光から保護するのに有用である。従来のUVAでは、接着層から外部へのマイグレーションや、凝集して光学欠陥になることなどの問題があり得る。本明細書にて開示される紫外線吸収オリゴマーは、同部類の市販のUVAと比較した際に、PSAの透明性や透過性によって明らかかなように、PSA処方物との相溶性が優れている。更に、ヘイズ評価によって明らかかなように、同様の第1及び第2の2価の単位を有するコポリマーと比較しても、本明細書において開示されるコポリマーは、特定のPSAとの相溶性が優れていることが、予想外にも観察された。

【0010】

本願において、

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

20

【0011】

リストの前の語句「のうちの少なくとも1つを含む」とは、リスト中の項目のうちいずれか1つ、及びリスト中の2つ以上の項目の任意の組合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」とは、リスト中の項目のうちいずれか1つ、又はリスト中の2つ以上の項目の任意の組合せを指す。

【0012】

「紫外吸収基」又は「紫外線吸収基」は、共有結合的に結合した紫外線吸収体(UVA)を指す。UVAにおいては、UV光から吸収した光エネルギーを可逆的な分子内プロトン移動による熱として発散することが可能であることが、当業者には知られている。本明細書において開示されている、オリゴマー又は第2のオリゴマーの任意の実施形態のオリゴマーが、180ナノメートル(nm)~400nmの範囲の波長の入射光の少なくとも70%、80%、又は90%を吸収するように、UVAは選択されている。

30

【0013】

「アルキル基」及び接頭辞「アルキ(alk-)」は直鎖及び分枝鎖の両方の基、並びに環状基を含む。特に指定しない限り、アルキル基は最大20個の炭素原子を有している。環状基は単環でも多環でもよく、いくつかの実施形態においては、3~10個の環炭素原子を有してよい。

40

【0014】

例えば、(フッ素化されている、又はされていない)アルキル基、アルキレン基、又はアリールアルキレン基に関して、「少なくとも1つの-O-基が介在する」という句は、-O-基の両側にアルキル基、アルキレン基、又はアリールアルキレン基の一部を有することを指す。例えば、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-は、-O-基が介在するアルキレン基である。

【0015】

「コポリマー」という用語は、実際に、又は概念的に、低い相対分子量の分子から誘導された単位の複数の反復を本質的に含む構造を有する分子を指す。「コポリマー」という

50

用語は、オリゴマーも含む。

【0016】

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

【発明を実施するための形態】

【0017】

本開示による、組成物に有用な紫外線吸収コポリマーは、直鎖又は分枝鎖である。典型的には、直鎖のオリゴマーである。紫外線吸収コポリマーは、ランダムコポリマーであってもブロックコポリマーであってもよい。紫外線吸収コポリマーは、共有結合的に架橋していない。従って、溶媒に溶解せず、分子量が無限大に近づいている、共有結合的に架橋したポリマーと相違して、この紫外線吸収コポリマーは、溶媒に溶解し、測定可能な分子量を有する。いくつかの実施形態では、コポリマーは熱可塑性であると考えてよい。熱可塑性剤は、典型的には、押出プロセス等によって溶融加工される。いくつかの実施形態では、本開示によるコポリマーは最大150000 g/moleの数平均分子量を有する。これらの実施形態のいくつかでは、コポリマーは、最大120000、100000、90000、80000、70000、60000、50000、40000、30000、20000 g/mole、又は20000 g/mole未満（例えば、最大19500、19000、又は18500 g/mole）の数平均分子量を有する。いくつかの実施形態では、コポリマーの数平均分子量は、少なくとも1000 g/mole、5000 g/mole超、又は7500 g/mole超であってよい。有用な紫外線吸収コポリマーは、典型的には、分子量と組成とにおいて、分布を有する。重量平均分子量及び数平均分子量は、例えば、ゲル浸透クロマトグラフィー（すなわち、サイズ排除クロマトグラフィー）によって、当業者に知られている技法を用いて測定することができる。

【0018】

本開示による紫外線吸収コポリマーは、その実施形態のいずれかにおいて、ペンダント紫外線吸収（UVA）基を含む第1の2価の単位を含む。UVAのいずれの部類も、UVA基を提供する上で有用であり得る。有用な部類として、ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール、トリアジン、シンナメート、シアノアクリレート、ジシアノエチレン、サリチレート、オキサニリド、及びパラアミノベンゾエートが挙げられる。これらの実施形態のいくつかでは、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。本開示による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長UV領域（例えば、315 nm～400 nm）において、カバーできるスペクトル範囲が向上しており、ポリマーの黄化を引き起こす恐れのある高波長のUV光をブロックすることが可能になっている。第1の2価の単位は、紫外線吸収コポリマーにおける繰り返し単位と考えられ得る。

【0019】

本開示のコポリマー又は組成物の実施形態のいくつかでは、第1の2価の単位は、 $[-CH_2-C(H)UVA-]$ 、 $[-CH_2-C(H)C(O)-O-X-UVA-]$ 、 $[-CH_2-C(H)C(O)-NH-X-UVA-]$ 、 $[-CH_2-C(CH_3)C(O)-O-X-UVA-]$ 、又は $[-CH_2-C(CH_3)C(O)-NH-X-UVA-]$ の式で表される。式中、Xは結合、又は1～10個（いくつかの実施形態では、2～6個、又は2～4個）の炭素原子を有するアルキレン基、若しくはアルキレンオキシ基であり、任意に1個以上の-O-基が介在しており、任意にヒドロキシル基によって置換されている。また、式中、UVAは任意の前記のUVA基の実施形態のいずれかを含む。アルキレンオキシ基においては、酸素原子は、UVA基に結合している。オリゴマーは、（例えば、少なくとも2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、又は少なくとも20から、最大30、35、40、45、50、100、200、又は最大500又はそれ以上の個数の）これらの繰り返し単位を、独立に選択して含んでいてよ

10

20

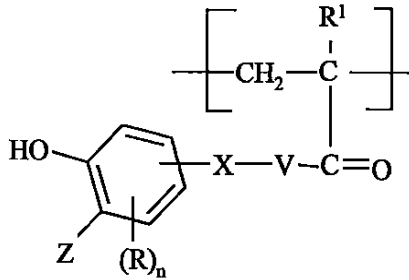
30

40

50

い。繰り返し単位は、置換ビニル基、置換アクリレート基、又は置換メタアクリレート基から誘導することができる。これら実施形態のいくつかでは、各第1の2価の単位が、独立して、式

【化3】



10

〔式中、各  $R^1$  は、独立して、水素又はメチル基であり、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基、又はアルキレンオキシ基であり、任意に1個以上の-O-基が介在しており、任意にヒドロキシル基によって置換されており、Rは、（例えば1～4個の炭素原子を有する）アルキル基であり、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2H-ベンゾトリアゾール-2-イル基であり、ここで、ベンゾイル基、4,6-ビスフェニル[1,3,5]トリアジン-2-イル基、及び2H-ベンゾトリアゾール-2-イル基は任意に1つ以上のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、又はハロゲン置換基、又はこれらの置換基の組合せで置換されている。〕で表される。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基、プロモ基、又はヨード基である。いくつかの実施形態では、各ハロゲン置換基はクロロ基である。用語「アリール」は、本明細書で使用されるとき、炭素環芳香族環、又は環系で、例えば、1,2、又は3個の環を有し、任意に環中に少なくとも1つのヘテロ原子（例えば、O、S、又はN）を有しているものを指す。アリール基の例として、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フルオレニル基、並びにフリル基、チエニル基、ピリジル基、キノリニル基、イソキノリニル基、インドリル基、イソインドリル基、トリアゾリル基、ピロリル基、テトラゾリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、オキサゾリル基、及びチアゾリル基が挙げられる。アルキレンオキシ基においては、酸素原子は、置換ベンゼン環に結合している。いくつかの実施形態では、各VはOであり、Xは、酸素が置換ベンゼン環に結合した、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。いくつかの実施形態では、nは0である。いくつかの実施形態では、Rはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、又はt-ブチル基であり、nは1である。いくつかの実施形態では、Zは、置換されていないベンゾイル基である。いくつかの実施形態では、Zは、4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)[1,3,5]トリアジン-2-イル、4,6-ビス(2,4-ジエチルフェニル)[1,3,5]トリアジン-2-イル、4,6-ビス(2,4-ジメトキシフェニル)[1,3,5]トリアジン-2-イル、又は、4,6-ビス(2,4-ジエトキシフェニル)[1,3,5]トリアジン-2-イルである。いくつかの実施形態では、Zは2H-ベンゾトリアゾール-2-イル又は5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イルである。いくつかの実施形態では、Zは4,6-ビスフェニル[1,3,5]トリアジン-2-イルである。いくつかの実施形態では、紫外線吸収コポリマー中の第1の2価の単位の少なくともいくつかは異なるZ基を含む。

20

30

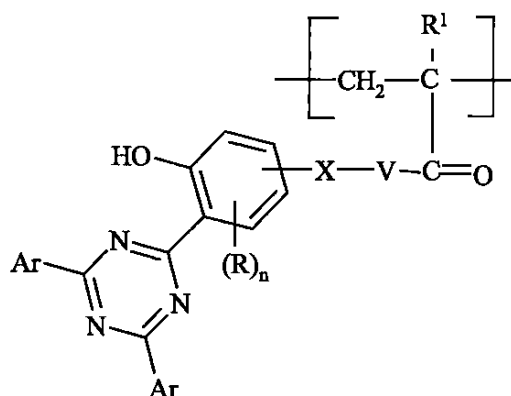
40

【0020】

50

紫外線吸収基がトリアジンである、本明細書で開示されている組成物の実施形態において、第1の2価の単位の少なくともいくつかは、以下の式

【化4】



10

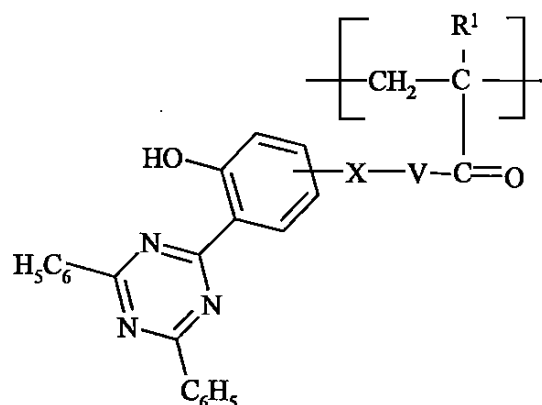
[式中、R、R<sup>1</sup>、X、及びVは、上記の実施形態のいずれかにおいて記載したとおりであり、各Arはフェニル基であり、任意に1個以上のアルキル基、アリアル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、若しくはハロゲン置換基、又はこれらの置換基の組合せによって置換されていてよい。]で表される。いくつかの実施形態では、アルキル及び/又はアルコキシ置換基は独立して1~4個、又は1~2個の炭素原子を有する。いくつかの実施形態では、各ハロゲン置換基は独立してクロロ基、プロモ基、又はヨード基である。いくつかの実施形態では、各ハロゲン置換基は独立してクロロ基である。アリアル置換基は上記に定義したとおりである。いくつかの実施形態では、Arは2,4-ジメチルフェニル基、2,4-ジエチルフェニル基、2,4-ジメトキシフェニル基、又は2,4-ジエトキシフェニル基である。

20

【0021】

紫外線吸収基がトリアジンである、本明細書で開示されている組成物の実施形態において、第1の2価の単位の少なくともいくつかは、以下の式

【化5】



40

[式中、R<sup>1</sup>、X、及びVは、上記の実施形態のいずれかにおいて記載したとおりである。]で表される。

【0022】

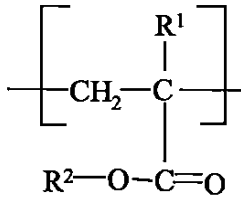
本開示による紫外線吸収コポリマーは少なくとも1つの(例えば、少なくとも2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、又は少なくとも20、最大30、35、40、4

50



5、50、100、200、500、1000、又は最大1500若しくはそれ以上の)、第2の2価の単位を含み、この第2の2価の単位は独立して式

【化6】



10

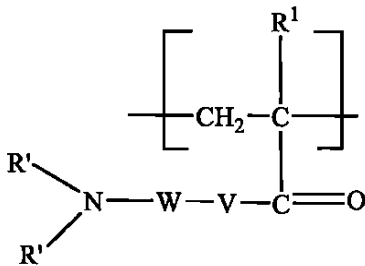
[式中、各R<sup>1</sup>は、独立して、水素又はメチル基であり(いくつかの実施形態では、水素であり、いくつかの実施形態では、メチル基である。)、各R<sup>2</sup>は、独立して、1~22個の炭素原子(いくつかの実施形態では、1~20個の炭素原子)を有するアルキル基である。]で表される。いくつかの実施形態において、第2の2価の単位中の各R<sup>2</sup>は、独立して、4~22個、4~20個、4~18個、4~16個、4~12個又は6~12個の炭素原子を有するアルキル基である。いくつかの実施形態では、R<sup>2</sup>は8個の炭素原子を有する(例えば、R<sup>2</sup>はエチルヘキシル又はイソオクチルである。)]

【0023】

20

本開示による紫外線吸収コポリマーは、少なくとも1つの(例えば、少なくとも2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、又は少なくとも20、最大30、35、40、45、50、100、200、500、又は最大1000若しくはそれ以上の)、第3の2価の単位を含み、この第3の2価の単位は式

【化7】



30

[式中、各R<sup>1</sup>は、独立して、水素又はメチル基であり(いくつかの実施形態では、水素であり、いくつかの実施形態では、メチル基である。)、VはO又はNHであり(いくつかの実施形態では、Oである。)、Wは、1~10個の炭素原子を有するアルキレン基であり、且つ、各R'は、独立して、1~6個の炭素原子を有するアルキル基である。]で表される。いくつかの実施形態では、Wは、1~8個、1~6個、2~6個、2~4個、又は2個の炭素原子を有するアルキレン基である。いくつかの実施形態では、各R'は、独立して、1~4個、2~6個、又は2~4個の炭素原子を有する。いくつかの実施形態では、各R'はエチルである。

40

【0024】

本開示によるコポリマーは、例えば、典型的には、成分の混合物を開始剤の存在下で重合することで調製できる。用語「重合する」とは、各成分による同定可能な構造要素を少なくとも1つ含む、ポリマー又はオリゴマーを作製することを意味する。典型的には、紫外線吸収コポリマーを調製することは、下記の、少なくとも、紫外線吸収基を有する第1のモノマー、ペンダントアルキル基を有する第2のモノマー、及びペンダント3級アミン基を有する第3のモノマー、を含む成分を組合せること、を含む。

50

## 【 0 0 2 5 】

本明細書で開示されているコポリマーのいくつかの実施形態に適した第1のモノマーは、ベンゾフェノン基、ベンゾトリアゾール基、トリアジン基、シンナメート基、シアノアクリレート基、ジシアノエチレン基、サリチレート基、オキサニリド基、パラ-アミノベンゾエート基を含むものである。好適な第1のモノマーとして、2-(シアノ- , -ビフェニルアクリロイルオキシ)エチル-1-メタクリレート、2-( -シアノ- , -ビフェニルアクリロイルオキシ)エチル-2-メタクリレート、N-(4-メタクリロイルフェノ-ル)-N'-(2-エチルフェニル)オキサミド、ビニル4-エチル- -シアノ- -フェニルシンナメ-ト、2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ)ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メタクリロイルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(4-アクリロイルオキシプトキシ)ベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)-4'-(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゾフェノン、4-(アリロキシ)-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-3'-メタクリルアミドメチル-5'-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾ-ル、2-(2-ヒドロキシ-5-ビニルフェニル)-2-ベンゾトリアゾ-ル、2-(2H-ベンゾトリアゾ-ル-2-イル)-4-メチル-6-(2-プロペニル)フェノ-ル、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾ-ル、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシプロピルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾ-ル、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシプロピルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾ-ル、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾ-ル、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾ-ル、2,4-ジフェニル-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)]-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(2-メチルフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)]-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(2-メトキシフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)]-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(2-エチルフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)]-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(2-エトキシフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)]-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(2,4-ジメトキシフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)]-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)]-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(2,4-ジエチルフェニル)-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、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のモノマーの組合せを使用してコポリマーを調製して

10

20

30

40

50

よい。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、ベンゾフェノン基、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、上記のトリアジン基、ベンゾフェノン基、又はベンゾトリアゾール基を含むモノマーのいずれであってもよい。本開示による組成物のいくつかの実施形態では、第1のモノマーはトリアジン基を含む。これらの実施形態では、第1のモノマーは上記のトリアジン基を含むモノマーのいずれであってもよい。

【0026】

これらの第1のモノマーの多くは、様々な化学薬品のサプライヤーから購入することが可能である。他のものは、従来のエステル化の方法を用いて、(例えば、トリアジン基、ベンゾイル基、又はベンゾトリアゾール基のオルト位にあるフェノール性ヒドロキシ基以外の)反応可能なヒドロキシ基を有するUVAを、(メタ)アクリル酸又はその同等物と処理することによって調製することが可能である。用語「(メタ)アクリル酸」は、アクリル酸とメタクリル酸の両方を指す。(例えば、トリアジン基、ベンゾイル基、又はベンゾトリアゾール基のオルト位にあるフェノール性ヒドロキシ基以外の)反応可能なフェノール基を有するUVAの場合、フェノール基をエチレンカーボネート又はエチレンオキサイドで処理してヒドロキシエチル基を生成させ、次に、従来のエステル化の方法を用いて、ヒドロキシエチル基を(メタ)アクリル酸又はその同等物と処理することによって調製することが可能である。

【0027】

本開示によるコポリマーは、式  $R^2 - O - C(O) - C(R^1) = CH_2$  によって表される、少なくとも1つの化合物を、重合される成分中の第2のモノマーとして含むことで調製される。 $R^1$ 、及び $R^2$ は、上記の実施形態のいずれかにおいて記載したとおりである。この式で表される好適な第2のモノマーとしては、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、イソアミルアクリレート、エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ノニルアクリレート、ドデシルアクリレート、ヘキサデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、ステアリルアクリレート、ベヘニルメタクリレート、これらのメタクリレートのアクリレート、及びこれらのアクリレートのメタクリレートが挙げられる。これらの第2のモノマーの多くは、例えばいくつかの化学薬品のサプライヤー、(Sigma-Aldrich Company (Milwaukee, WI)、VWR International (West Chester, PA)、Monomer-Polymer & Dajac Labs (Festerville, PA); Avocado Organics, (Ward Hill, MA)、及びCiba Specialty Chemicals (Basel, Switzerland))から入手可能であり、又は、従来の方法で合成してもよい。これらの第2のモノマーのいくつかは、単一の化合物の単一の異性体(例えば、直鎖異性体)として入手可能である。他のものは、例えば、異性体の混合物(例えば、直鎖異性体と分枝鎖異性体との混合物)、化合物の混合物(例えば、ヘキサデシルアクリレートとオクタデシルアクリレートとの混合物)、及びそれらの組合せとして入手可能である。

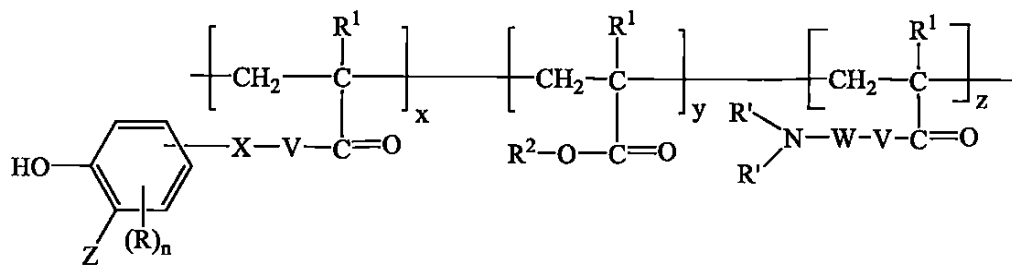
【0028】

本開示によるコポリマーは、式  $(R')_2 - W - V - C(O) - C(R^1) = CH_2$  によって表される、少なくとも1つの化合物を、重合される成分中の第3のモノマーとして含むことで調製される。好適な第3のモノマーとして、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N-(3-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート、並びに前述のメタクリレート及びメタクリルアミドのアクリレート及びアクリルアミドが挙げられる。

【0029】

いくつかの実施形態では、本開示による、及び/又は本開示による組成物に有用な紫外線吸収オリゴマーは以下の式

## 【化 8】



10

【式中、X、V、Z、n、R、R'、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、及びWは、上記の実施形態のいずれかにおいて定義したとおりであり、xは1～500若しくはそれより大きい範囲の値であり、yは1～1500若しくはそれより大きい範囲の値であり、zは1～1000若しくはそれ以上の範囲の値であり、又はx、y、及びzは上記の範囲のいずれかの値である。】によって表される。この式における、2価の単位の順番の表記は、便宜上のためだけのものであり、コポリマーがブロックコポリマーであると特定する意図はないことを理解されたい。この表記においては、第1、第2、及び第3の2価の単位を有するランダムコポリマーも含まれている。

## 【0030】

20

本開示による組成物に有用なオリゴマーを作製するための重合反応は、追加したフリーラジカル開始剤の存在下において実施することができる。当該分野で良く知られ使用されているようなフリーラジカル開始剤を使用して、成分の重合を開始してもよい。有用なフリーラジカル開始剤としては、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-ブチル若しく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、又はラウリルペルオキシド）が挙げられる。

30

## 【0031】

フリーラジカル開始剤はまた光開始剤であってもよい。有用な光開始剤としては、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、及びアシルホスフォネート誘導体（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ォネート）が挙げられる。光開始剤の多くは、BASF(Florham Park, N.J.)より「IRGACURE」の商品名で入手可能である。光開始剤は、重合を開始するために必要な光の波長が紫外線吸収基によって吸収されないように選択されてよい。

40

## 【0032】

いくつかの実施形態では、重合反応は溶媒中で実施される。成分は、反応媒中に任意の好適な濃度（例えば、反応混合物の総重量に基づいて約5重量%～約80重量%）で存在し得る。例示的好適な溶媒として、脂肪族及び脂環族炭化水素（例えば、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン）、芳香族溶媒（例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン）、エーテル類（例えば、ジエチルエーテル、グリム、ジグリム、及びジイソプロピルエーテル）、エステル類（例えば、エチルアセテート、及びブチルアセテート）、アルコール類（エ

50

タノール、及びイソプロピルアルコール)、ケトン類(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「HFE-7100」及び「HFE-7200」の商品名で入手可能なヒドロフルオロエーテル)、並びにこれらの混合物が挙げられる。

#### 【0033】

重合は、フリーラジカル反応を実施するのに好適な任意の温度において実施することができる。特定の使用のための温度及び溶媒は、当業者であれば、試薬の溶解度、特定の開始剤を使用するために必要な温度、及び所望の分子量等の考慮に基づき、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ことは現実的ではないが、一般的には好適な温度は約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。

10

#### 【0034】

フリーラジカル重合は、連鎖移動剤の存在下で実施してもよい。本発明による調製組成物に使用されてよい典型的な連鎖移動剤としては、ヒドロキシ置換メルカプタン(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(チオグリセロール))、ポリ(エチレングリコール)置換メルカプタン、カルボキシ置換メルカプタン(例えば、メルカプトプロピオン酸、又はメルカプト酢酸)、アミノ置換メルカプタン(例えば、2-メルカプトエチルアミン)、二官能化メルカプタン(例えば、ジ(2-メルカプトエチル)スルフィド)、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。

20

#### 【0035】

例えば、開始剤の濃度と活性、反応性モノマーの各々の濃度、温度、連鎖移動剤の濃度、及び溶媒を、当該分野で既知の手法を用いて調整することで、オリゴマーの分子量を制御することができる。

#### 【0036】

本明細書の実施形態のいずれかにおいて開示されている、オリゴマー中の第1の2価の単位、第2の2価の単位、及び第3の2価の単位の重量比は変わり得る。例えば、第1の2価の単位が、紫外線吸収オリゴマー中に、オリゴマーの総重量に基づき、5~50重量%(いくつかの実施形態では、10~40重量%、又は10~30重量%)の範囲で存在してもよい。第2の2価の単位は、オリゴマーの総重量に基づいて、5~95重量%の範囲で存在してよい。いくつかの実施形態においては、第2の2価の単位が、オリゴマーの総重量に基づき、オリゴマー中に最大90、80、75、又は70重量%の量で存在する。いくつかの実施形態において、第3の2価の単位は、コポリマーの総重量に対して1~20、1.5~15、2~15、1~10、又は1~15重量%の範囲で存在し得る。第3の2価の単位が、コポリマーの総重量に基づいて、1重量%未満で存在している場合、コポリマー中に存在している特定の第1の2価の単位及び特定のPSAに応じて、コポリマーはPSAと十分な相溶性をもたないことがある。

30

40

#### 【0037】

いくつかの実施形態では、本開示によるコポリマー中の2価の単位は第1、第2、及び第3の2価の単位からなるが、他の実施形態では、更に2価の単位が存在していてもよい。例えば、N-ビニルピロリドン及びN-ビニルカプロラクタムは本明細書において開示されているコポリマーの調製において有用である。ペンダントヒドロキシアルキル基を含む2価の単位は有用であり得る。このような2価の単位は、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート(例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート若しくはメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート若しくはメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート若しくはメタクリレート、8-ヒドロキシオクチルアクリレート若しくはメタクリ

50

レート、又は9-ヒドロキシノニルアクリレート若しくはメタクリレート)を、共重合される成分に含有させることによって、組み込むことができる。

【0038】

以下の実施例でも示されるように、場合によって、第1、及び第2の2価の単位を含むコポリマーにペンダントカルボン酸基、又はアミノカルボニル基を組み込むと、コポリマーは、感圧接着剤(例えば、ペンダントカルボン酸基を含むもの)との相溶性が、本開示によるコポリマーよりも劣るものとなる。従って、いくつかの実施形態では、本開示によるコポリマーには、ペンダントカルボン酸基、及び/又はアミノカルボニル基が含まれない。これらの実施形態では、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-エチル-N-ジヒドロキシエチルアクリルアミド、及び前述のアクリルアミドのメタクリルアミド等のモノマーは、共重合される成分には含まれない。

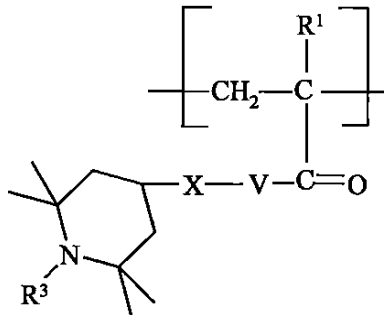
10

【0039】

いくつかの実施形態では、ペンダントテトラメチルピペリジニル基は本開示によるコポリマーにおいてヒンダードアミン光安定剤として有用であるが、いくつかの実施形態では、そのような基は感圧接着剤と非相溶性のものとなる原因となり得る。いくつかの実施形態では、本開示によるコポリマーは、テトラメチルピペリジニル基を有する2価の単位が含まれず、例えば独立して式

20

【化9】



30

[式中、各R<sup>1</sup>は独立して水素又はメチル基であり、Vは、O又はNHであり、Xは結合、又は1~10個(いくつかの実施形態では、2~6個、又は2~4個)の炭素原子を有し、任意に1つ以上の-O-基が介在し、任意にヒドロキシル基で置換されているアルキレン基又はアルキレンオキシ基であり、R<sup>3</sup>は水素、アルキル、オキシ、アルコキシ(すなわち、-O-アルキル基であって、酸素原子が窒素原子に結合しているもの)、又はアルカノン(すなわち、-C(O)-アルキルであって、カルボニル基が窒素原子に結合しているもの)である。]で表される。

40

【0040】

いくつかの実施形態では、本開示による組成物は感圧接着剤と紫外線吸収オリゴマーとのブレンドを含む。ここで「ブレンド」とは、感圧接着剤と紫外線吸収オリゴマーとが、別個の成分であると理解されたい。これらは、一般的には、互いに共有結合的に結合していない。PSAにグラフトされた紫外線吸収モノマーは、本開示のPSAとオリゴマーとのブレンドを構成しない。

【0041】

上記の実施形態のいずれかにおいて記載したとおり、紫外線吸収オリゴマーは、感圧接着剤組成物中に組み込まれている。PSAは、以下の(1)強力かつ恒久的な粘着性、(2)指圧以下での接着性、(3)被着体を保持する十分な能力、及び(4)被着体からき

50

れいに除去できる十分な凝集力、を含めた特性を保有することが、当業者には公知である。PSAとして良好に機能することが見出されている材料は、粘着性、剥離接着力、及びせん断保持力の所望のバランスを生じさせる、必須の粘弾性特性を呈するように設計及び処方されたポリマーである。

【0042】

感圧接着剤を同定する有益な方法のひとつは、ダルクイスト クライテリオン(基準)である。この基準は、Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, Donatas Satas (Ed.), 2nd Edition, p. 172, Van Nostrand Reinhold, New York, N.Y., 1989に記載されているように、感圧接着剤を、 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{ dyne}$  超の1秒クリープコンプライアンスを有する接着剤として規定する。あるいは、弾性率が一次近似でクリープコンプライアンスの逆数であるため、感圧接着剤は約  $1 \times 10^6 \text{ dyne} / \text{ cm}^2$  未満の貯蔵弾性率を有する接着剤として規定されてもよい。

10

【0043】

本開示による紫外線吸収オリゴマーを含むPSAの有用な部類の例としては、アクリル、シリコン、ポリイソブチレン、尿素、天然ゴム、合成ゴム、例えば、ABAトリブロックコポリマー(スチレン、又は置換されたスチレンがAブロック、ポリブタジエン、水添ポリブタジエン、ポリイソブレン、水添ポリイソブレン、又はこれらの組合せをBブロックとする。)、及びこれらの部類の組合せが挙げられる。本開示による紫外線吸収オリゴマーを組み入れることが可能な、いくつかの有用な市販のPSAとして、Adhesive Research, Inc. (Glen Rock PA)から、「ARclear 90453」、「ARclear 90537」の商品名で入手可能なUV硬化性PSA、及び、例えば、3M Company (St. Paul MN)より、「OPTICALLY CLEAR LAMINATING ADHESIVE 8171」、「OPTICALLY CLEAR LAMINATING ADHESIVE 8172」、「OPTICALLY CLEAR LAMINATING ADHESIVE 8172P」の商品名で入手可能な光学的に透明なアクリルPSAが挙げられる。

20

【0044】

いくつかの実施形態では、本開示による紫外線吸収オリゴマーを組み入れることが可能なPSA組成物は、流動性がなく、接着ボンドラインを介し、酸素及び水分の侵入を遅くするか、又は最小限にとどめる十分なバリア性能を有している。また、PSA組成物は、一般的には、可視光及び赤外光に対しては透過性であり、例えば窓用フィルムを通しての可視光の透過や光起電力電池による可視光の吸収を妨げない。PSAは可視光部分のスペクトルにおいて、垂直軸方向で測定して、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%)の平均透過率を有していてもよい。いくつかの実施形態では、PSAは400nm~1400nmの範囲において、垂直軸方向で測定して、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%)の平均透過率を有する。

30

【0045】

いくつかの実施形態では、本開示の有用なPSA組成物は、最大50000psi ( $3.4 \times 10^8 \text{ Pa}$ )の弾性率(引張弾性率)を有する。引張弾性率は、例えば、Instron (Norwood, MA)より商品名「INSTRON 5900」で入手可能な試験機のような引張試験機で測定することが可能である。いくつかの実施形態では、PSAの引張弾性率は最大40000、30000、20000、又は10000psi ( $2.8 \times 10^8 \text{ Pa}$ 、 $2.1 \times 10^8 \text{ Pa}$ 、 $1.4 \times 10^8 \text{ Pa}$ 、又は $6.9 \times 10^8 \text{ Pa}$ )である。

40

【0046】

いくつかの実施形態では、本開示による紫外線吸収オリゴマーを含むPSA組成物は、アクリルPSAである。本明細書において用いる場合、用語「アクリル」又は「アクリレ

50

ート」は、アクリル基又はメタクリル基のうちの少なくとも1つを有する化合物を含む。有用なアクリルP S Aは、例えば、上記の第2のモノマーのいくつかを含む、2つの異なるモノマーを組合せて作製することができる。好適な第2のモノマーの例としては、2 - メチルブチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、n - デシルアクリレート、4 - メチル - 2 - ペンチルアクリレート、イソアミルアクリレート、s e c - ブチルアクリレート、イソノニルアクリレート、及び、前述のアクリレートのメタクリレートが挙げられる。アクリルP S Aの調製に有用な、に好適な追加のモノマーの例として、(メタ)アクリル酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、及びフマル酸)、(メタ)アクリルアミド(例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、N - エチルアクリルアミド、N - ヒドロキシエチルアクリルアミド、N - オクチルアクリルアミド、N - t - ブチルアクリルアミド、N , N - ジメチルアクリルアミド、N , N - ジエチルアクリルアミド、N - エチル - N - ジヒドロキシエチルアクリルアミド、前述のアクリルアミドのメタクリルアミド)、(メタ)アクリレート(例えば、2 - ヒドロキシエチルアクリレート若しくはメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、t - ブチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、及び前述のアクリレートのメタクリレート)、N - ビニルピロリドン、N - ビニルカプロラクタム、 $\alpha$ -オレフィン、ビニルエーテル、アリルエーテル、スチレン性モノマー、又はマレエートが挙げられる。いくつかの実施形態では、本開示による組成物中のP S Aは、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、又はフマル酸を、P S Aの調製において含むことで、P S Aに組み込まれたペンダントカルボン酸基を含む。

10

20

## 【0047】

いくつかの実施形態においては、感圧接着剤が、第2の2価の単位を含むアクリル系感圧接着剤であり、感圧接着剤中の第2の2価の単位の少なくともいくつかについては、 $R^2$ が、紫外線吸収オリゴマー中の第2の2価の単位の少なくともいくつかと同じ数の炭素原子を有するアルキル基である。例えば、イソオクチルアクリレートを基にしたP S Aについて、それは、紫外線吸収オリゴマーが、 $R^2$ が8個の炭素原子を有するアルキル基である第2の2価の単位を含むために有用であり得る。P S Aと紫外線吸収オリゴマーとの第2の2価の単位中の $R^2$ 基を一致させることによって、P S Aとオリゴマーの相溶性を向上させ、P S A組成物の光透過率と透明度を高くすることができる。上記の第1のモノマーを有する、メチルメタクリレートコポリマーを使用して、オリゴマーをP S Aに組み込むことは、記載されたものがあるが(2000年4月28日発行の特開2000 - 123621号を参照)、これらの種類のオリゴマーはP S A組成物において、紫外線吸収オリゴマーがP S A中のそれと一致する2価の単位を含む場合に比べて、透明度が低くなる恐れがあることを発見した(2014年6月26日に提出された同時出願の米国特許出願第62/017666号の実施例中の表1を参照)。

30

## 【0048】

アクリルP S Aは処方架橋剤を含有させて作製してもよい。架橋剤の例として、共重合可能な多官能エチレン性不飽和モノマー[例えば、1, 6 - ヘキサンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、及び1, 2 - エチレングリコールジアクリレート]、励起状態で水素を引き抜くことができるエチレン性不飽和化合物[例えば、米国特許第4, 737, 559号(Kelllenら)に記載のアクリル化ベンゾフェノン、Sartomer Company(Exton, PA)より入手可能なp - アクリロキシ - ベンゾフェノン、p - N - (メタクリロイル - 4 - オキサペンタメチレン) - カルバモイルオキシベンゾフェノン、N - (ベンゾイル - p - フェニレン) - N' - (メタクリロキシメチレン) - カルボジイミド、及びp - アクリロキシ - ベンゾフェノン等の、米国特許第5, 073, 611号(Rehmer et al.)に記載のモノマー]、オレフィン不飽和が実質的に含まれず、例えば上記の第3のモノマー中のカルボン酸基と反応可能なノニオン性架橋剤[例えば、1, 4 - ビス(エチレンイミノカルボニルアミノ)ベンゼン、4, 4 - ビス(エチレンイミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン、1, 8 - ビス(エチレンイミノカルボニルアミ

40

50



ノ) オクタン、1, 4 - トリルエンジイソシアネート、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、N, N' - ビス - 1, 2 - プロピレンイソフタルアミド、ジエポキシド、ジアンハイドライド、ビス(アミド)、及びビス(イミド)]、並びにオレフィン不飽和が実質的に含まれないニオン性架橋剤であって、第1及び第2のモノマーと共重合せず、励起状態で水素を引き抜くことができるもの[例えば、2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - (4 - メトキシ)フェニル) - s - トリアジン、2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - (3, 4 - ジメトキシ)フェニル) - s - トリアジン、2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - (3, 4, 5 - トリメトキシ)フェニル) - s - トリアジン、2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - (2, 4 - ジメトキシ)フェニル) - s - トリアジン、及び2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - (3 - メトキシ)フェニル) - s - トリアジン(米国特許第4, 330, 590号(Vesley)に記載)、2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - ナフテニル - s - トリアジン、2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - (4 - メトキシ)ナフテニル - s - トリアジン(米国特許第4, 329, 384号(Vesley)に記載)]が挙げられる。

10

#### 【0049】

典型的には、第2のモノマーはコポリマーの総重量の100重量部に基づいて、80~100重量部(pbw)の量で使用され、前記の追加のモノマーは、コポリマーの総重量の100重量部に基づいて、0~20pbwの量で使用される。架橋剤は、モノマーの合算重量に基づいて、0.005~2重量%の量、例えば約0.01~約0.5重量%又は約0.05~0.15重量%の量で使用できる。

20

#### 【0050】

本開示を実施するために有用なアクリルPSAは、例えば、溶媒中で、又は無溶媒で、バルクでフリーラジカル重合プロセス(例えば、熱、電子線、又は紫外線の使用)で調製することができる。そのような重合は、典型的には、重合開始剤(例えば、光開始剤、又は熱開始剤)によって促進する。好適な重合開始剤の例としては、紫外線吸収オリゴマーの調製について上述したものが挙げられる。重合開始剤は、モノマーの重合を促進するために効果的な量(例えば、モノマーの総含有量の100重量部に基づいて、0.1~約5.0重量部、又は0.2~約1.0重量部)で使用される。

#### 【0051】

光架橋剤を使用する場合には、コーティングされた接着剤は約250~約400nmの波長を有する紫外線に曝露してよい。この範囲の波長で、接着剤を架橋するために必要な放射エネルギーは約100ミリジュール(millijoules)/cm<sup>2</sup>~約1500ミリジュール/cm<sup>2</sup>、又は更に具体的には約200ミリジュール/cm<sup>2</sup>~約800ミリジュール/cm<sup>2</sup>である。

30

#### 【0052】

有用な無溶媒重合方法は、米国特許第4, 379, 201号(Heilmannら)に開示されている。最初に、第2と第3とのモノマーの混合物は、光開始剤の一部とともに、コーティング可能なベースシロップを作製するのに十分な時間の間、不活性な環境下でUVに曝露すること、及びその後、架橋剤と残りの光開始剤とを加えることによって、重合することが可能である。次に、この架橋剤を含んだ最終的なシロップ(例えば、No. 4のLTVスピンドルで60回転/分で測定した際に、23で約100センチポアズ~約6000センチポアズのBrookfield粘度を有し得る。)は、例えばポリマーフィルム基材等の基材にコーティングできる。シロップが基材(例えば、ポリマーフィルム基材)にコーティングされると、更なる重合及び架橋は、不活性環境(例えば、酸素を除いた、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、及びアルゴン)中で実施することができる。十分に不活性な環境は、シリコン処理されたPETフィルムなど、UV線又は電子線に対して透過性なポリマーフィルムで、光活性のシロップの層を覆い、このフィルムを通して空中で照射することで、実現できる。

40

#### 【0053】

PSAは一般的には高分子量のポリマーを含む。いくつかの実施形態では、本開示によ

50

る組成物中の感圧接着剤中のアクリルポリマーは、少なくとも300,000 g/moleの数平均分子量を有する。数平均分子量が300,000 g/mole未満であると、作製されるPSAの耐久性が低くなる。いくつかの実施形態では、PSAの数平均分子量は、300000~3000000、400000~2000000、500000~2000000又は300000~1000000 g/moleの範囲である。従って、いくつかの実施形態では、紫外線吸収オリゴマーの数平均分子量が、最大で感圧接着剤の数平均分子量の半分である。いくつかの実施形態では、紫外線吸収オリゴマーの数平均分子量が、最大で感圧接着剤の数平均分子量の3分の1、5分の1、又は10分の1である。

#### 【0054】

本開示による組成物中に、異なる紫外線吸収コポリマーの混合物を有するのは有益であり得る。いくつかの実施形態では、組成物は、ブレンド中に少なくとも2つの異なる紫外線吸収コポリマーを含み、各紫外線吸収オリゴマーは、独立して第1の2価の単位、第2の2価の単位、及び第3の2価の単位を含む。各紫外線吸収オリゴマーは独立してトリアジン、ベンゾフェノン、又はベンゾトリアゾールを含む。2つの異なる紫外線吸収オリゴマーが2つの異なる種類のペンダント紫外線吸収基を有するのは有益であり得る。これらの実施形態では、紫外線吸収オリゴマー中の第1の2価の単位、及び第2の異なる紫外線吸収オリゴマー中の第1の2価の単位は、異なる紫外線吸収基を含む。これらの実施形態のいずれかにおいて、第2の異なる紫外線吸収オリゴマーは、少なくとも1つ（例えば、少なくとも2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、又は少なくとも20から最大30、35、40、45、50、100、200、500、1000、又は最大1500若しくはそれ以上）の第2の2価の単位、少なくとも1つ（例えば、少なくとも2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、又は少なくとも20から最大30、35、40、45、50、100、200、又は最大500若しくはそれ以上）の第1の2価の単位、及び少なくとも1つ（例えば、少なくとも2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、又は少なくとも20から最大30、35、40、45、50、100、200、500、又は最大1000若しくはそれ以上）の第3の2価の単位、を含むことができる。第1、第2、及び第3の2価の単位は、紫外線吸収コポリマーについての上記実施形態のいずれかに記載されたものであってよい。2つの異なる紫外線吸収オリゴマーの混合物は、場合によっては、相溶性又は耐久性を向上する上で有用である。

#### 【0055】

本開示による組成物に他の安定剤を添加して、UV光に対する耐性を向上させることができる。これらの例として、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。いくつかの好適なHALSは、ピペリジンの窒素原子がアルキル基又はアクリル基によって置換されているか、あるいは置換されていない、テトラメチルピペリジニル基を含む。好適なHALSとして、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-ピペリジニル）セバケート、8-アセチル-3-ドデシル-7,7,9,9-テトラメチル-1,3,8-トリアザスピロ（4,5）-デカン-2,5-ジオン、ビス（2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジンサクシネート）、及びビス（N-メチル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル）セバケートが挙げられる。好適なHALSとしては、例えば、BASFから商品名「CHIMASSORB」で入手可能であるものが挙げられる。抗酸化剤の例としては、BASF（Florham Park, N.J.）より商品名「IRGAFOS 126」、「IRGANOX 1010」、及び「ULTRANOX 626」で入手したものが挙げられる。これらの安定剤は、存在する場合、任意の有効量で本開示による組成物に含有させることができ、典型的には組成物の総重量に基づいて、最大5、2~1重量%であり、典型的には少なくとも0.1、0.2、又は0.3重量%である。また、いくつかの組成物では、カルサイトも、例えば、耐腐食鋼で作られていない処理装置の腐食を防ぐためには有用な添加剤であり得る。

#### 【0056】

組成物、又は組成物若しくはフィルムの作製方法のいくつかの実施形態において、組成

10

20

30

40

50

物は実質的に揮発性有機溶媒を含まない。揮発性有機溶媒は、典型的には大気圧下で最高で150の沸点をもつものである。これらの例としては、エステル、ケトン、及びトルエンが挙げられる。「実質的に揮発性有機溶媒を含まない」とは、揮発性有機溶媒が（例えば前段の合成工程、又は市販のモノマー由来のものとして）、組成物の総重量に基づいて、最大2.5重量%（いくつかの実施形態では、最大2、1、0.5、0.1、0.05、又は0.01重量%）の量で存在し得ることを意味し得る。本開示の組成物、及びそのフィルムが、費用のかかる有機溶媒除去の製造工程を経ずに作製することができるのは有益である。

#### 【0057】

本開示による組成物は紫外線吸収オリゴマー、及び任意に第2の紫外線吸収オリゴマーを有用な量の範囲で含むことができる。例えば、紫外線吸収オリゴマーが、組成物の総重量に基づき、最大約25重量%の量で組成物中に存在し得る。2種類以上の異なる紫外線吸収オリゴマーが存在する場合は、この2種類以上の異なる紫外線吸収オリゴマーは、組成物の総重量に基づいて合算で最大25重量%の量で存在している。紫外線吸収オリゴマーの有用な量は、組成物の総重量に基づき、1~25、2~20、3~15、又は4~10重量%の範囲であり得る。紫外線吸収基（換言すれば、活性UVA）の有用な量は、組成物の総重量に基づき、0.5~20、0.5~15、0.5~10、1~7.5、又は2~5重量%の範囲であり得る。

#### 【0058】

いくつかの実施形態では、本開示による組成物は、可視光及び赤外光に対して透過性である。本開示で使用される際、用語「可視光及び赤外光に対して透過性」とは、可視光及び赤外光部分のスペクトルにおいて、垂直軸方向で測定して、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%）の平均透過率を有していることを意味する。いくつかの実施形態では、組成物は400nm~1400nmの範囲において、垂直軸方向で測定して、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%）の平均透過率を有する。

#### 【0059】

本開示による組成物は、様々な室外での用途に有用であり得る。例えば、本開示による組成物は、交通標識又は他の標識、他のグラフィックスフィルム、落書き防止フィルム、車両のエクステリア、屋根用材料又は他の建造物用フィルム、バリアフィルム、又は窓用フィルム上のPSA層として有用であり得る。

#### 【0060】

本開示による組成物は、例えば太陽光デバイスとして有用である。いくつかの実施形態では、組成物（例えば、フィルム形態のいずれかの実施形態）は、光起電力電池の上、上方、又は周囲に配置される。従って、本開示は、組成物が、光起電力デバイスにおいてPSAとして使用される、本開示の組成物を含む光起電力デバイスを提供する。光起電力デバイスは、各材料が、太陽光エネルギーを電気に変換する、固有の吸収スペクトルを有する、多様な材料で開発された光起電力デバイスを含む。各種の半導体材料は、特徴的なバンドギャップを有し、それによって、光の特定の波長で、とりわけ効率的に光を吸収し、より正確に言えば、太陽光スペクトルのある部分の電磁波放射線を吸収する。本開示による組成物は、典型的には、例えば、光起電力電池による可視光及び赤外光の吸収を阻害しない。いくつかの実施形態では、組成物は、光起電力電池にとって有用な光の波長の範囲において、垂直軸方向で測定して、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%）の平均透過率を有する。太陽電池の作製に使用する材料、及びそれらの太陽光吸収バンドエッジ波長の例として、結晶性シリコンの単接合（約400nm~約1150nm）、アモルファスシリコンの単接合（約300nm~約720nm）、リボンシリコン（約350nm~約1150nm）、CIS（銅-インジウム-セレン）（約400nm~約1300nm）、CIGS（銅-インジウム-ガリウム-セレン）（約350nm~約1100nm）、CdTe（約4

10

20

30

40

50

00nm～約895nm)、GaAsの多接合(約350nm～約1750nm)が挙げられる。これらの半導体材料の短波長の左側吸収バンドエッジは典型的には300nm～400nmの間である。有機光起電力電池もまた有用であり得る。当業者であれば、固有の長波長吸収バンドエッジを有する、より効率的な太陽電池のために、新しい材料が開発されていることを理解している。いくつかの実施形態では、本開示による組成物を含む光起電力デバイスはCIGS電池を含む。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力デバイスはフレキシブルフィルム基材を含む。

#### 【0061】

本開示による組成物は、PSAとしてバリアスタックに使用可能である(例えば、米国特許公開第2012/0227809号(Bhartiら)、及び同第2012/0003451号(Weigelら)を参照のこと。これらは、参照により本明細書に組み込まれる)。

10

#### 【0062】

いくつかの実施形態では、本開示は、第1の表面、及び第1の表面の反対側の第2の表面を有する、第1のポリマーフィルム基材、第1のポリマーフィルムの第1の表面上に配置されたバリアフィルム、第1の表面、及び第1の表面の反対側の第2の表面を有する感圧接着剤層であって、感圧接着剤層の第1の表面が第1のポリマーフィルム基材の反対側のバリアフィルム上に配置されている感圧接着剤層、並びに感圧接着剤層の第2の表面上に配置された第2のポリマーフィルム基材、を含む、アセンブリを提供する。感圧接着剤は、前述の実施形態のいずれかに記載されたものであってよく、前述の実施形態のいずれかに記載された紫外線吸収オリゴマーを少なくとも1つ含む。

20

#### 【0063】

用語「バリアフィルム」は、酸素又は水の少なくとも1つに対してバリアとなるフィルムを指す。バリアフィルムは、用途により要求される特定のレベルの酸素及び水透過速度を有するように選択される。いくつかの実施形態では、本開示による、及び/又は本開示による方法によって作製されたバリアフィルムは、38%、100%の相対湿度において、約0.005g/m<sup>2</sup>/day未満、いくつかの実施形態においては、38%、100%の相対湿度において、約0.0005g/m<sup>2</sup>/day未満、及びいくつかの実施形態においては、38%、100%の相対湿度において、約0.00005g/m<sup>2</sup>/day未満、の水蒸気透過速度(WVTR)を有する。いくつかの実施形態では、バリアフィルムは50%及び相対湿度100%で約0.05、0.005、0.0005、又は0.00005g/m<sup>2</sup>/day未満、又は更には85%及び相対湿度100%で約0.005、0.0005、0.00005g/m<sup>2</sup>/day未満のWVTRを有する。いくつかの実施形態では、バリアフィルムは、23%、90%の相対湿度において、約0.005g/m<sup>2</sup>/day未満、いくつかの実施形態においては、23%、90%の相対湿度において、約0.0005g/m<sup>2</sup>/day未満、及びいくつかの実施形態においては、23%、90%の相対湿度において、約0.00005g/m<sup>2</sup>/day未満、の酸素透過速度を有する。

30

#### 【0064】

本開示のアセンブリのいくつかの実施形態では、バリアフィルムは、無機バリア層によって隔てられた、少なくとも第1及び第2のポリマー層を含む。いくつかの実施形態では、無機層は、酸化物層でもよく、第2のポリマー層の上を覆って適用することが可能である。いくつかの実施形態では、バリアフィルムは第1のポリマー層の上に、酸化物層と第2のポリマー層の交互に重ねられた複数の層を含む。酸化物層と第2のポリマー層は一緒になって「ダイアド」を形成し、いくつかの実施形態では、バリアフィルムは、ダイアドを1つよりも多く含むことができる。1つより多いダイアドを含む多層バリアフィルムの酸化物層及び/又は第2のポリマー層の各々は、同じであっても、異なってもよい。任意による無機層は、酸化物層でもよく、複数の交互の層又はダイアドの上を覆って適用することが可能である。いくつかの実施形態では、無機層は酸化シリコンアルミニウム、又は酸化インジウムスズのうち少なくとも1つを含む。

40

50

## 【 0 0 6 5 】

第1及び第2のポリマー層は、薄膜の付与に適した任意のポリマーを含み得る。いくつかの実施形態では、第1及び第2のポリマー層は種々の前駆体から作製可能で、例えば、アクリレート若しくはメタクリレートモノマー、及びノ又はアクリレート若しくはメタクリレートを含むオリゴマーから作製可能である。本開示のバリアフィルム及び方法のいくつかの実施形態では、第1、又は第2のポリマー層前駆体の少なくとも1つはメタクリレート又はアクリレートモノマーを含む。有用なメタクリレート及びアクリレート前駆体の例としては、ウレタンアクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、ジペンタエリトリールペンタアクリレート、エポキシアクリレート、スチレンとブレンドしたエポキシアクリレート、ジ - トリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジアクリレート、ペンタアクリレートエステル、ペンタエリトリールテトラアクリレート、ペンタエリトリールトリアクリレート、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(3)トリメチロールプロパントリアクリレート、アルコキシ化三官能アクリレートエステル、ジプロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、エトキシ化(4)ビスフェノールAジメタクリレート、シクロヘキサジメタノールジアクリレートエステル、イソボルニルメタクリレート、環状ジアクリレート、及びトリス(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、前述のメタクリレートのアクリレート、及び前述のアクリレートのメタクリレートが挙げられる。有用なアクリレート及びメタクリレート前駆体の更なる例としては、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ジアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、エトキシエチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、シアノエチル(モノ)アクリレート、オクタデシルアクリレート、イソデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、 $\alpha$ -カルボキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ジニトリルアクリレート、ペンタフルオロフェニルアクリレート、ニトロフェニルアクリレート、2 - フェノキシエチルアクリレート、2, 2, 2 - トリフルオロメチルアクリレート、及びこれらのアクリレートのいずれかのメタクリレートが挙げられる。

10

20

## 【 0 0 6 6 】

第1及び第2のポリマー層は、モノマー又はオリゴマーの層を基材に適用し、この層をその場で(*in situ*)架橋してポリマーを得ることによって、作製することができ、例えば、放射線架橋型モノマーのフラッシュ蒸発及び蒸着の後、例えば電子線装置、UV線源、放電装置、又は他の好適なデバイスを用いることによって、作製することができる。基材を冷却することによって、コーティング効率を向上することができる。

30

## 【 0 0 6 7 】

また、モノマー又はオリゴマーは、ロールコーティング法(例えば、グラビアロールコーティング法)、又はスプレーコーティング法(例えば、静電スプレーコーティング法)等の従来のコーティング法を用いて基材に適用した後、上記のように架橋することもできる。また、第1及び第2のポリマー層は、溶媒中にオリゴマー又はポリマーを含む層を適用し、このように適用した層を乾燥して溶媒を取り除いて作製することも可能である。場合によっては、化学蒸着法(CVD)を使用してもよい。

40

## 【 0 0 6 8 】

いくつかの実施形態では、第1又は第2のポリマー層の少なくとも1つは、重合した(例えば、架橋した)アクリレート又はメタクリレートを含む。これらの実施形態のいくつかでは、アクリレート又はメタクリレートは、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、3 - (アクリロキシ) - 2 - ヒドロキシ - プロピルメタクリレート、トリアクリロキシエチルイソシアヌレート、グリセロールジアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパンジアクリレート、ペンタエリスリールトリアクリレート、ペンタエリスリールテトラアクリレート、プロポキシ化(3)グリセリルジアクリレート、プロポキシ化(5, 5)グリセリルジアクリレート、プロポキシ化(3)トリメチロールプロパンジアクリレート、プロポキシ化(6)トリメチロールプロパンジアクリレート)、トリメチロー

50

ルプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジ-トリメチロールプロパント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、及びこれらの組合せである。

【0069】

フラッシュ蒸発及び蒸着の後にその場で (in situ) 架橋する有用な方法は、例えば、米国特許第4,696,719号(Bischhoff)、同第4,722,515号(Ham)、同第4,842,893号(Yializis)、同第4,954,371号(Yializis)、同第5,018,048号(Shaw)、同第5,032,461(Shaw)、同第5,097,800号(Shaw)、同第5,125,138号(Shaw)、同第5,440,446号(Shaw)、同第5,547,908号(Furuzawa)、同第6,045,864号(Lyons)、同第6,231,939号(Shaw)、及び同第6,214,422号(Yializis)、並びに国際公開第00/26973号(Delta V Technologies, Inc.)、並びにD.G. Shaw及びM.G. Langlois, "A New Vapor Deposition Process for Coating Paper and Polymer Webs", 6th International Vacuum Coating Conference (1992); D.G. Shaw及びM.G. Langlois, "A New High Speed Process for Vapor Depositing Acrylate Thin Films: An Update", Society of Vacuum Coaters 36th Annual Technical Conference Proceedings (1993); D.G. Shaw及びM.G. Langlois, "Use of Vapor Deposited Acrylate Coatings to Improve the Barrier Properties of Metallized Film", Society of Vacuum Coaters 37th Annual Technical Conference Proceedings (1994); D.G. Shaw, M. Roehrig, M.G. Langlois及びC. Sheehan, "Use of Evaporated Acrylate Coatings to Smooth the Surface of Polyester and Polypropylene Film Substrates", RadTech (1996); J. Affinito, P. Martin, M. Gross, C. Coronado及びE. Greenwell, "Vacuum deposited polymer/metal multilayer films for optical application", Thin Solid Films 270, 43~48 (1995)、及びJ.D. Affinito, M.E. Gross, C.A. Coronado, G.L. Graff, E.N. Greenwell及びP.M. Martin, "Polymer-Oxide Transparent Barrier Layers", Society of Vacuum Coaters 39th Annual Technical Conference Proceedings (1996)、に記載されている。

【0070】

いくつかの実施形態では、アミノ官能性シランを、第1又は第2のポリマー層の少なくとも1つに加えることができる。アミノ官能性シランは、多層バリアフィルム中の無機層とポリマー層との間の接着を効果的に向上させるために、ポリマー層に添加されてきた。環状アザシランは85%及び相対湿度85%の環境下で更に最大250時間経過まで接着性を向上させることが示されている。米国特許公開第2012-0003451号(Wiegel)及び同第2012-0003484号(Roehrig)を参照のこと。これらの全容は、参照により本明細書に組み込まれる。少なくとも2つのシラン基を有する、2級又は3級のアミノ官能性シランは、85%及び85%の相対湿度で1000時間の経時後も接着力を維持し、剥離を起こさない。国際公開第2014/025983号(

10

20

30

40

50

Spagnola)を参照のこと。これらの全容は参照により本明細書に組み込まれる。第1又は第2のポリマー層の少なくとも1つが、重合した(例えば架橋した)アクリレート又はメタクリレートを含む、いくつかの実施形態では、シロキサン反応生成物は、2級又は3級アミノ官能性シランのアミノ基と、アクリレート又はメタクリレートとの間の反応から生成したアミド結合を含む。

#### 【0071】

酸化物層は、典型的には少なくとも1つの無機酸化物を含む。含まれてもよい好適な無機材料としては、異なる元素の窒化物、炭化物、又はホウ化物が挙げられる。酸化物層に含まれる無機材料の例として、第IIA、IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA、IB、若しくはIIB族の元素の酸化物、窒化物、炭化物、若しくはホウ化物、IIIB、IVB、若しくはVB族の金属；希土類金属、又はこれらの組合せが挙げられる。好適な無機材料の例として、シリカ等の酸化シリコン、アルミナ等の酸化アルミニウム、チタニア等の酸化チタン、酸化インジウム、酸化スズ、酸化インジウムスズ(「ITO」)、酸化タンタル、酸化ジルコニウム、酸化ニオブ、窒化アルミニウム、窒化シリコン、窒化ホウ素、酸窒化アルミニウム、酸窒化シリコン、酸窒化ホウ素、酸ホウ化ジルコニウム、酸ホウ化チタン、及びこれらの組合せが挙げられる。ITOは、各元素成分の相対割合を適切に選択することで導電性になる、格別の種類のセラミック材料の例である。いくつかの実施形態では、酸化物層は酸化シリコンアルミニウム、又はITOのうち少なくとも1つを含む。本開示のバリアフィルムは、第1及び第2のポリマー層の間に少なくとも1つの酸化物層を含んでいるが、いくつかの実施形態では、最上層である第2のポリマー層に無機層、例えば無機酸化物層を適用してもよい。

10

20

#### 【0072】

この酸化物層は、スパッタリング(例えば、カソード又はプレーナマグネトロンスパッタリング)法、蒸着(抵抗型又は電子線蒸着)法、化学蒸着法、及びメッキ法等、フィルムの金属化法として用いられる方法を用いて作製されてよい。いくつかの実施形態では、酸化物層はスパッタリング、例えば反応スパッタリング法を用いて作製されてよい。従来の化学蒸着プロセス等の低エネルギー技術に比べて、スパッタリング等の高エネルギー成膜法で酸化物層が作製された場合に、バリア性能の向上が観察されている。理論に束縛されるものではないが、この性能向上は、膜を形成する種がスパッタリングにおいてはより高い動的エネルギーで基材に到達するため、緻密化の結果として空隙の比率が低くなると考えられる。

30

#### 【0073】

いくつかの実施形態では、スパッタリング成膜プロセスにおいて、不活性及び反応性のガス(例えば、それぞれアルゴン、及び酸素)のガス雰囲気の下、交流電流(AC)電源で駆動する2元のターゲット(デュアルターゲット)を使用することができる。AC電源はデュアルターゲットの各々の極性を交互に変化させて、ACサイクルの半分の間、1つのターゲットはカソード、もう1つのターゲットはアノードになるようにする。次のサイクルにおいては、デュアルターゲットの間で極性が入れ替わる。この入れ替わりは設定周波数、例えば約40kHzで起こるが、他の周波数を使用してもよい。プロセスに導入された酸素は、無機組成物を受ける基材とターゲットの表面の両方に酸化物層を形成する。誘電酸化物はスパッタリング中に荷電し、スパッタ成膜プロセスを妨害することがある。極性を入れ替えることで、ターゲットからスパッタされる表面材料を中和することができ、成膜した材料に均一性とより優れた制御とをもたらすことができる。

40

#### 【0074】

いくつかの実施形態では、スパッタリング成膜プロセスにおいて、不活性及び反応性のガス(例えば、それぞれアルゴン、及び酸素)のガス雰囲気の下、直流電流(DC)電源で駆動するターゲットを使用することができる。DC電源は、供給電力(例えば、パルス電力)を、他の電源とは独立して各々のカソードターゲットに供給する。この態様においては、各個別のカソードターゲットとそれに対応する材料とを異なる電力レベルでスパッタすることが可能であり、層厚み方向について更なる組成の制御をすることができる

50

ようになる。DC電源のパルスという特徴は、ACスパッタリングにおける周波数という特徴に似ており、酸素等の反応性ガス種の存在下での高レートスパッタリングの制御を可能にする。DC電源でパルスを生成することにより、極性を入れ替える制御を行い、ターゲットからスパッタされる表面材料を中和することができ、成膜した材料に均一性とより優れた制御とをもたらすことができる。

【0075】

バリアフィルムは、米国特許第5,440,446号(Shawら)及び同第7,018,713号(Padiyathら)(各々の全容は、参照により本明細書に組み込まれる。)に記載されているシステムと同様のロールツーロールの真空チャンバ中で基材上に様々な層を成膜することによって、作製することが可能である。層の成膜は、インライン、及びシステムを一回通すことで行うことができる。場合によっては、バリアフィルムをシステムに数回通して、数個のダイアドを有する、多層バリアフィルムを作製することができる。

10

【0076】

バリアフィルムが配置される有用な第1のポリマーフィルム基材の例としては、熱可塑性ポリマーフィルムが挙げられ、この例としては、ポリエステル、ポリアクリレート(例えば、ポリメチルメタクリレート)、ポリカーボネート、ポリプロピレン、高密度又は低密度ポリエチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、フルオロポリマー(例えば、ポリフッ化ビニリデン及びポリテトラフルオロエチレン)、ポリエチレンスルフィド、エチレンのコポリマー等のオレフィン系コポリマー、及びノルボルネン(例えば「TOPAS COC」としてTopas Advanced Polymers(Florence KY)から入手可能なもの)、エポキシ等の熱硬化フィルム、セルロース誘導体、ポリイミド、ポリイミドベンゾオキサゾール、及びポリベンゾオキサゾールが挙げられる。

20

【0077】

いくつかの実施形態では、第1のポリマーフィルム基材は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアリールエーテルケトン、ポリアクリレート、ポリエーテルイミド、ポリアリールスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアミドイミド、ポリイミド、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のうち、少なくとも1つを含み、これらのいずれかが任意に熱安定化されていてよい。

30

【0078】

いくつかの実施形態では、第1のポリマーフィルム基材は、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、熱安定化PET、熱安定化PEN、ポリオキシメチレン、ポリビニルナフタレン、ポリエーテルエーテルケトン、フルオロポリマー、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリ-メチルスチレン、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリアミドイミド、ポリイミド、又はポリフタルアミドのうち1つを少なくとも含む。いくつかの実施形態では、基材はPETを含む。

40

【0079】

基材の熱安定化は、ポリマーフィルムが固定されていない場合に、少なくとも最大熱安定化温度までは収縮を起こさないように、例えば、ヒートセット、引張り状態でのアニール、又はその他の手法を用いて行われてよい。

【0080】

いくつかの実施形態では、第1のポリマーフィルム基材は米国特許公開第2012-0003451号(Weigelら)に記載されているような、多層光学フィルム(「MOF」)である。

【0081】

50



基材は、様々な厚みを有してよく、例えば、約0.01ミリメートル(mm)~約1mmであってよい。しかし、自己支持型物品が望ましい場合には、基材は相当厚くてもよい。また、そのような物品は、便利にも積層作製することができ、又は他の方法で、フレキシブル基材を用いて作製された本開示のフィルムを、フレキシブルでない、又はあまりフレキシブルでない追加の支持材に接合し、作製することができる。

#### 【0082】

いくつかの実施形態では、第1のポリマー層(並びに各酸化物層及び第2のポリマー層)の平滑性及び連続性、並びに下の基材又は層への接着性は、第1のポリマーフィルム基材に適切な前処理を行うことで向上することもある。好適な前処理の手法の例には、好適な反応性雰囲気、又は非反応性の存在下で、放電(プラズマ、グロー放電、コロナ放電、誘電体バリア放電、又は大気圧放電)、化学前処理又は火災前処理を含む。これらの前処理によって、下の層の表面が、後から適用するポリマー(又は無機物)層の生成に対して、より受容性が高いものとなる。プラズマ前処理は特に有用であり得る。

10

#### 【0083】

いくつかの実施形態では、第1のポリマー層とは異なる組成を有し得る、別の結合層もまた、接着性を向上させるために基材又は下の層の上で使用してもよい。接着促進層は、例えば、別のポリマー層でもよく、又は金属、金属酸化物、金属窒化物又は金属酸窒化物等の金属含有層であってもよい。結合層は数ナノメートル(nm)(例えば、1又は2nm)~約50nmの厚みでもよく、所望ならばより厚くてもよい。

#### 【0084】

第1のポリマー層の望ましい化学組成及び厚みは、基材の性質と表面形状に部分的に依存するであろう。典型的には、厚みは次の酸化物層が適用可能な、平滑で欠陥のない表面が得られる十分な厚さである。例えば、第1のポリマー層は数nm(例えば、2又は3nm)~約5nmの厚みでもよく、所望ならばより厚くてもよい。

20

#### 【0085】

バリアフィルムの主表面は、本開示による感圧接着剤を用いて、第2のポリマーフィルム基材に接着されている。第2のポリマーフィルム基材は、例えば、光起電力デバイスのためのバリアアセンブリでトップシートを形成することができる。トップシートを形成することができる有用な材料としては、ポリカーボネート、ポリエーテル、ポリイミド、ポリオレフィン、フルオロポリマー、及びこれらの組合せが挙げられる。

30

#### 【0086】

本開示によるバリアアセンブリが、例えば、太陽電池デバイスを封止するために使用される実施形態において、トップシートは、紫外(UV)光による劣化に強く、耐候性があることが典型的には、望ましい。UV光(例えば、280~400nmの範囲)によって引き起こされた光酸化劣化によって、色の変化やポリマーフィルムの光学及び機械特性の劣化が引き起こされ得る。本開示のトップシートは、例えば、耐久性、耐候性がある、光起電力デバイスのトップコートを提供することができる。基材は、一般的には耐磨耗性、耐衝撃性であり、例えば、光起電力デバイスが戸外の要素に曝されたとき、光起電力デバイスの劣化を防ぐことができる。

#### 【0087】

UV光に対しての耐性を向上するために、種々の安定化剤をトップシートに添加してもよい。そのような安定化剤の例として、紫外吸収剤(UVA)(例えば、赤方偏移UV吸収剤)、ヒンダードアミン光安定剤(HALS)、又は抗酸化剤のうち少なくとも1つを含む。これらの添加剤は、下記により詳細に記載する。いくつかの実施形態では、「紫外線に対して耐劣化性である」という語句は、トップシートが紫外線吸収剤又はヒンダードアミン光安定剤のうち少なくとも1つを、含んでいることを意味する。いくつかの実施形態では、「紫外線に対して耐劣化性である」という語句は、トップシートが、波長範囲が少なくとも300ナノメートル(nm)~400nmにおいて少なくとも30nmの範囲にわたって、紫外線入射光の少なくとも50%を反射するか、又は吸収するかの少なくとも1つであることを意味する。これらの実施形態のいくつかでは、トップシートが、UV

40

50

A又はHALSを含む必要はない。

【0088】

いくつかの実施形態では、本開示のアセンブリ中の第2のポリマーフィルム基材はフルオロポリマーを含む。フルオロポリマーは、典型的には、UVA、HALS及び抗酸化剤等の安定化剤が存在しない場合でもUV劣化に対して耐性がある。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、及び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。

10

【0089】

また、フルオロポリマーを含む基材は、非フルオロポリマー材料も含むことができる。例えば、ポリフッ化ビニリデンとポリメチルメタクリレートのブレンドを使用することができる。有用なフレキシブルで可視及び赤外線を透過する基材は、多層フィルム基材も含む。多層フィルム基材は異なる層に異なるフルオロポリマーを有してもよく、又はフルオロポリマーの層を少なくとも1層及び非フッ素化ポリマーの層を少なくとも1層含んでいてもよい。多層フィルムは、数層(例えば、少なくとも2又は3層)を含むことも、又は少なくとも100層(例えば、合計で100~2000層又はそれ以上の層の範囲)を含むこともできる。例えば、米国特許第5,540,978号(Schrenk)に記載のように、例えば300~400nmの波長範囲のUV光を相当部分(例えば、少なくとも30、40、又は50%)反射するように、異なる多層フィルム基材に異なるポリマーを選択することができる。

20

【0090】

フルオロポリマーを含む有用なトップシートは、例えば、E.I. du Pont de Nemours Co. (Wilmington, DE)より、商品名「TEFZEL ETFE」及び「TEDLAR」、Dyneon LLC (Oakdale, MN)より、商品名「DYNEON ETFE」、「DYNEON THV」、「DYNEON FEP」及び「DYNEON PVDF」、St. Gobain Performance Plastics (Wayne, NJ)より、商品名「NORTON ETFE」、旭硝子より商品名「CYTOPS」、デンカ(東京)より、商品名「DENKA DX FILM」として入手可能である。

30

【0091】

いくつかの実施形態では、第1のポリマーフィルム基材の第2の表面は、光起電力電池に封止層を用いて取り付けられている。他の封止剤も有用であり得るが、いくつかの実施形態では、封止層はエチレンビニルアセテートを含む。

【0092】

いくつかの実施形態では、本開示のアセンブリ中のPSA層は少なくとも0.005mm(いくつかの実施形態では、少なくとも0.01、0.02、0.03、0.04又は0.05mm)の厚みである。いくつかの実施形態では、PSAは最大約0.2mm(他の実施形態では、最大0.15、0.1、又は0.075mm)の厚みを有している。例えば、PSA層の厚みは、0.005mm~0.2mm、0.005~0.1mm、又は0.01~0.1mmの範囲であってよい。

40

【0093】

PSAは、本開示のアセンブリ中で第2のポリマーフィルム基材をバリアフィルムに取り付ける便利な方法として役立つばかりでなく、PSA層は、バリアアセンブリをフルオロポリマーであり得る第2のポリマーフィルム基材と、バリアフィルムが配置された第1のポリマーフィルム基材との間で、CTEの不整合が原因であり得る熱ストレスからバリア層を守るとも考えられる。紫外線吸収オリゴマーを含む、本開示によるPSA層は、UV光による劣化からバリア層を更に保護することをもたらす。

【0094】

50

PSAのUV耐性及びもたらされる保護の耐久性は、例えば加速耐候試験を使って評価できる。加速耐候試験は、一般的には、ASTM G-155「実験室光源を使用する加速試験デバイスでの非金属材料曝露試験の標準手順」に記載されているものと同様の手法を用いて、フィルムに対する試験を実施する。記載のASTM手法は、戸外の耐久性についての適切な予測法として考えられており、すなわち、材料の性能を正確に格付けできると考えられている。物性の変化を検知する1つのメカニズムは、ASTM G-155に記載された耐候試験サイクルを使用し、D65光源を反射モードで作動させるものである。記載の試験では、物品にUV保護層が適用された際には、物品は、340nmで少なくとも18700kJ/m<sup>2</sup>の曝露に耐えて、相当なクラッキング、剥離、層剥離、又は曇りが発生する前に、CIE L\*a\*b\*空間を使って得られるb\*値の上昇が5以下、4以下、3以下、又は2以下であることを、必要とする。

10

## 【0095】

本開示によるコポリマーは、また例えば、戸外用途で使用されるポリマーフィルムにも有用であり得る。このポリマーフィルムは、バリアフィルムアセンブリとの関係で上述した第1のポリマーフィルム基材、又は第2のポリマーフィルム基材のいずれであってもよい。光起電力アセンブリ用のバリアフィルムに加えて、本開示によるコポリマーを含むフィルムは、交通標識又は他の標識、別のグラフィックスフィルム（例えば、建造物又は自動車の外装用）、屋根用材料、又は他の建造物用フィルム、落書き防止フィルム、又は窓用フィルムの最上層であってもよい。ポリマーフィルムは、例えば上記のいずれのフルオロ化ポリマーを含んだフルオロポリマーフィルムであってもよく、任意に、非フルオロ化材料（例えば、PMMA）を更に含んでもよい。

20

## 【0096】

コポリマーは、多層フィルムの1つ以上の層に含まれてもよい。多層フィルムとは、典型的には、フィルムの厚み方向に、1つより多い層を有している任意のフィルムである。例えば、多層フィルムは少なくとも2又は3層～最大10、15、又は20層を有してよい。いくつかの実施形態では、組成物は、本開示による組成物の層（複数可）及び金属層を有するミラーフィルムに含まれてもよい。いくつかの実施形態では、組成物は、例えば、米国特許公開第2009/0283144号（Hebrinkら）及び同第2012/0011850号（Hebrinkら）に記載されているような、多層光学フィルム（すなわち、光学層スタックを有するもの）に含むことができる。多層光学フィルムは、例えば少なくとも100、250、500、又は少なくとも1000の光学層を有してよい。そのような多層光学フィルムは、紫外線反射ミラー、可視光反射ミラー、赤外線反射ミラー、又はこれらの任意の組合せ（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いくつかでは、多層光学フィルムは、選択された光起電力電池の吸収帯域と対応する波長範囲にわたる平均光の少なくとも大部分を反射し、光起電力電池の吸収帯域の外の光の大部分は反射しない。他の実施形態では、多層光学フィルムは、金属層と組合せて、広帯域反射体を提供することができる。いくつかの実施形態では、本開示による組成物は、例えば再帰反射シートとして有用であり得る。

30

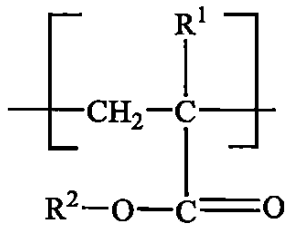
## 【0097】

本開示のいくつかの実施形態

40

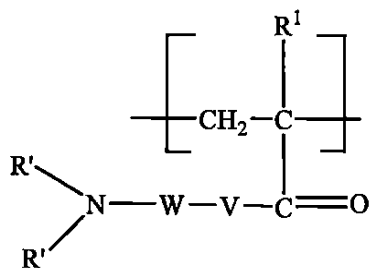
第1の実施形態において、本開示は、コポリマーであって、ペンダント紫外線吸収基を含む第1の2価の単位、式

【化10】



で表される第2の2価の単位、及び式

【化11】



[式中、

各R<sup>1</sup>は、独立して、水素又はメチル基であり、

R<sup>2</sup>は、1～20個の炭素原子を有する直鎖又は分枝鎖のアルキル基であり、

Vは、O又はNHであり、

Wは、1～10個の炭素原子を有するアルキレン基であり、

各R'は、独立して、1～6個の炭素原子を有するアルキル基である。]で表される第3の2価の単位、を含む、コポリマーを提供する。

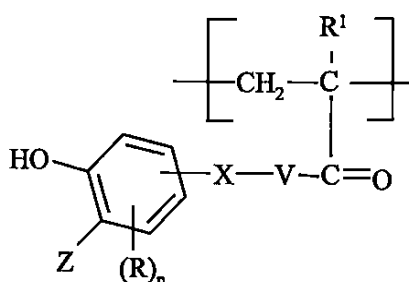
【0098】

第2の実施形態において、本開示は、各ペンダント紫外線吸収基が、独立して、トリアジン、ベンゾフェノン、又はベンゾトリアゾールを含む、第1の実施形態に記載のコポリマーを提供する。

【0099】

第3の実施形態において、本開示は、格第1の2価の単位が、独立して、式

【化12】



[式中、

R<sup>1</sup>は、独立して、水素又はメチル基であり、

10

20

30

40

50

Vは、O又はNHであり、

Xは結合、アルキレン基、又はアルキレンオキシ基であり、ここで、前記アルキレン基又はアルキレンオキシ基は、1～10個の炭素原子を有し、任意に1個以上の-O-基が介在しており、任意にヒドロキシル基によって置換されており、

Rは、1～4個の炭素原子を有するアルキル基であり、

nは、0又は1であり、

Zは、ベンゾイル基（任意にヒドロキシル基、アルキル基、ハロゲン、又はヒドロキシル基で置換されている。）、4,6-ビスフェニル[1,3,5]トリアジン-2-イル基（各フェニル基が任意に独立して1個以上のアルキル基又はアルコキシ基で置換されている。）、又は、2H-ベンゾトリアゾール-2-イル基（任意に1個以上のハロゲンで置換されている。）である。]で表される、第1又は第2の実施形態に記載のコポリマーを提供する。

10

【0100】

第4の実施形態において、紫外線吸収オリゴマー中の第1の2価の単位の少なくともいくつか、異なるZ基を含む、第3の実施形態に記載のコポリマーを提供する。

【0101】

第5の実施形態において、本開示は、第3の2価の単位が、コポリマーの総重量に基づいて、少なくとも1重量%の量でコポリマー中に存在する、第1～第4の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。

【0102】

第6の実施形態において、本開示は、 $R^2$ が、4～20個の炭素原子を有する、直鎖又は分枝鎖のアルキル基である、第1～第5の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。

20

【0103】

第7の実施形態において、本開示は、 $R^2$ が、6～12個の炭素原子を有する、直鎖又は分枝鎖のアルキル基である、第6の実施形態に記載のコポリマーを提供する。

【0104】

第8の実施形態において、本開示は、 $R^2$ が、8個の炭素原子を有する、第7の実施形態に記載のコポリマーを提供する。

【0105】

第9の実施形態において、本開示は、感圧接着剤と、第6～第8の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーとの、ブレンドを含む組成物を提供する。

30

【0106】

第10の実施形態において、本開示は、感圧接着剤が、第2の2価の単位を含むアクリル感圧接着剤である、第9の実施形態に記載の組成物を提供する。

【0107】

第11の実施形態において、本開示は、任意に、感圧接着剤中の第2の2価の単位の少なくともいくつかは、 $R^2$ が、紫外線吸収オリゴマー中の第2の2価の単位の少なくともいくつかと同じ数の炭素原子を有するアルキル基である、第10の実施形態に記載の組成物を提供する。

40

【0108】

第12の実施形態において、本開示は、感圧接着剤が、ペンダントカルボン酸基を含む第4の2価の単位を更に含む、第9～第11のいずれか1つに記載の組成物を提供する。

【0109】

第13の実施形態において、本開示は、コポリマーの数平均分子量が、感圧接着剤の数平均分子量の半分以下である、第9～第12の実施形態のいずれか1つに記載の組成物を提供する。

【0110】

第14の実施形態において、本開示は、コポリマーが、前記組成物の総重量に基づいて、0.5重量%～25重量%の範囲の量で前記組成物中に存在する、第9～第13の実施

50

形態のいずれか1つに記載の組成物を提供する。

【0111】

第15の実施形態において、組成物が、第1、第2、及び第3の2価の単位をブレンド中に含む、第2の異なるコポリマーを含み、第1の2価の単位が、コポリマー中、及び第2の異なるコポリマー中に、異なるペンダント紫外線吸収基を含む、第9～第13の実施形態のいずれか1つに記載の組成物を提供する。

【0112】

第16の実施形態において、本開示は、コポリマー及び第2の異なるコポリマーが、組成物の総重量に基づいて、0.5重量%～25重量%の範囲の合算した量で組成物中に存在する、第15の実施形態に記載の組成物を提供する。

10

【0113】

第17の実施形態において、本開示は、紫外線吸収基が、組成物の総重量に基づいて、0.5重量%～20重量%の範囲の量で組成物中に存在する、第9～第16の実施形態のいずれか1つに記載の組成物を提供する。

【0114】

第18の実施形態において、本開示は、第9～第17の実施形態のいずれか1つに記載の組成物を含む物品を提供する。

【0115】

第19の実施形態において、本開示は、物品が光起電力デバイスである、第18の実施形態に記載の物品を提供する。

20

【0116】

第20の実施形態において、本開示は、組成物がフィルムの表面の少なくとも一部に配置されている、第18又は第19の実施形態のいずれかに記載の物品を提供する。

【0117】

第21の実施形態において、本開示は、フィルムが、グラフィックスフィルム、建造物用フィルム、落書き防止フィルム、窓用フィルム、又は車両用ラッピングフィルムの中の少なくとも1つである、第20の実施形態に記載の物品を提供する。

【0118】

第22の実施形態において、本開示は、フィルムがバリアフィルムである、第21の実施形態に記載の物品を提供する。

30

【0119】

第23の実施形態において、本開示は、第1～第18の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを含む物品を提供する。

【0120】

第24の実施形態において、本開示は、物品がフィルムである、第23の実施形態に記載の物品を提供する。

【0121】

第25の実施形態において、本開示は、フィルムが、グラフィックスフィルム、建造物用フィルム、落書き防止フィルム、窓用フィルム、又は車両用ラッピングフィルムの中の少なくとも1つである、第24の実施形態に記載の物品を提供する。

40

【0122】

第26の実施形態において、本開示は、フィルムが多層フィルムである、第24の実施形態に記載の物品を提供する。

【0123】

第27の実施形態において、本開示は、アセンブリであって、第1の表面、及び第1の表面の反対側の第2の表面を有する、第1のポリマーフィルム基材、

第1のポリマーフィルムの第1の表面に配置されたバリアフィルム、

第1の表面、及び第1の表面の反対側の第2の表面を有する感圧接着剤層であって、感圧接着剤層の第1の表面が、第1のポリマーフィルム基材の反対側のバリアフィルム上に

50

配置されており、感圧接着剤組成物が、第 9 ~ 16 の実施形態のいずれか 1 つに記載の組成物を含む、感圧接着剤層、並びに

感圧接着剤層の第 2 の表面に配置された第 2 のポリマーフィルム基材、を含む、アセンブリを提供する。

【 0 1 2 4 】

第 28 の実施形態において、本開示は、バリアフィルムが、無機バリア層によって隔てられた、少なくとも第 1 及び第 2 のポリマー層を含む、第 27 の実施形態に記載のアセンブリを提供する。

【 0 1 2 5 】

第 29 の実施形態において、本開示は、無機バリア層が酸化物層である、第 28 の実施形態に記載のアセンブリを提供する。

10

【 0 1 2 6 】

第 30 の実施形態において、本開示は、バリアフィルムが、第 1 のポリマーフィルム基材上に、酸化物層及び第 2 のポリマー層が交互に重ねられた複数の層を含む、第 27 ~ 29 の実施形態のいずれか 1 つに記載のアセンブリを提供する。

【 0 1 2 7 】

第 31 の実施形態において、本開示は、第 1 のポリマーフィルム基材が、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアリールエーテルケトン、ポリアクリレート、ポリエーテルイミド、ポリアリールスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアミドイミド、ポリイミド、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のうちの少なくとも 1 つを含み、これらのいずれかが任意に熱安定化されていてよい、第 27 ~ 30 の実施形態のいずれか 1 つに記載のアセンブリを提供する。

20

【 0 1 2 8 】

第 32 の実施形態において、本開示は、第 1 又は第 2 のポリマー層の少なくとも 1 つが、ポリマー化したアクリレート又はメタクリレートを含む、第 27 ~ 31 の実施形態のいずれか 1 つに記載のアセンブリを提供する。

【 0 1 2 9 】

第 33 の実施形態において、本開示は、アクリレート又はメタクリレートが、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、3 - (アクリロキシ) - 2 - ヒドロキシ - プロピルメタクリレート、トリアクリロキシエチルイソシアヌレート、グリセロールジアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、プロポキシ化 (3) グリセリルジアクリレート、プロポキシ化 (5, 5) グリセリルジアクリレート、プロポキシ化 (3) トリメチロールプロパンジアクリレート、プロポキシ化 (6) トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、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、又はこれらの組合せである、第 32 の実施形態に記載のアセンブリを提供する。

30

40

【 0 1 3 0 】

第 34 の実施形態において、本開示は、第 1 又は第 2 のポリマー層の少なくとも 1 つが、アミノ官能性シランのシロキサン反応生成物を含む、第 28 ~ 33 の実施形態のいずれか 1 つに記載のアセンブリを提供する。

【 0 1 3 1 】

第 35 の実施形態において、本開示は、シロキサン反応生成物が酸化物層とシロキサン結合を共有する、第 34 の実施形態に記載のアセンブリを提供する。

【 0 1 3 2 】

第 36 の実施形態において、本開示は、第 2 のポリマーフィルム基材が、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

50

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のうちの少なくとも1つを含む、第27～35の実施形態のいずれか1つに記載のアセンブリを提供する。

【0133】

第37の実施形態において、本開示は、第1のポリマーフィルム基材の第2の表面が光起電力電池上に配置されている、第27～36の実施形態のいずれか1つに記載のアセンブリを提供する。

【0134】

第38の実施形態において、本開示は、光起電力電池がCIGS電池である、第37の実施形態に記載のアセンブリを提供する。

10

【0135】

第39の実施形態において、本開示は、第1のポリマーフィルム基材の第2の表面が光起電力電池に封止層を使用して取り付けられている、第37又は第38の実施形態に記載のアセンブリを提供する。

【0136】

第40の実施形態において、本開示は、封止層がエチレンビニルアセテートである、第39の実施形態に記載のアセンブリを提供する。

【0137】

第41の実施形態において、本開示は、バリアフィルムが、23 及び90%の相対湿度において、 $0.005 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 未満の酸素透過速度、又は50 及び100%の相対湿度において、 $0.005 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 未満の水蒸気透過速度のうちの少なくとも1つを有する、第27～40の実施形態のいずれか1つに記載のアセンブリを提供する。

20

【0138】

本開示の組成物及び方法の実施形態について、以下の実施例によって更に例証するが、これらの実施例において記載される特定の材料及びその量、並びに他の条件及び詳細は、本発明を不当に限定するものとして解釈すべきではない。

【0139】

実施例

別段の記載がない限り、実施例及び明細書の残りの部分における、全ての部分、パーセンテージ、比などは全て重量によるものであり、実施例で使用された全ての試薬は、例えば、Alfa Aesar (Ward Hill, Mass) のような一般的な化学物質供給元から入手した。

30



【表 1】

表 1 材料

表記	説明	供給元
BTZ-MA	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	TCl America, Portland, OR.
IOA	イソオクチルアクリレート	3M Co., St. Paul, MN
DEAEMA	N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート	BASF, Florham Park, N. J.
EtOAc	エチルアセテート	
VAZO 67	2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル)	E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE
DMAA	N, N-ジメチルアクリルアミド	
	4- (4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) ベンゼン-1, 3-ジオール	Suzhou Rovathin, Jiangsu, China
	イソブチルメタクリレート	
	ベンジルアクリレート	
AA	アクリル酸	
TINUVIN 123	アミノエーテル官能性を基にした、ヒンダードアミン光安定剤 (「HALS」)	BASF
TINUVIN 479	紫外線吸収剤: イソオクチル2- [4- [4, 6-ピス [(1, 1'-ビフェニル) -4-イル] -1, 3, 5-トリアジン-2-イル] -3-ヒドロキシフェノキシ] プロパノエート	BASF
TINUVIN 928	紫外線吸収剤: 2- (2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) -6- (1-メチル-1-フェニルエチル) -4- (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) フェノール	BASF

## 【0140】

## 試験方法

## 分子量の決定

下記のオリゴマーの実施例では、分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を使用して標準直鎖型ポリスチレンポリマーとの比較によって求めた。GPC測定は、Waters Reliant e2695システム (Waters Corporation)

10

20

30

40

50

n (Milford, MA) より入手) において、300 ミリメートル (mm) × 7.5 mm のリニア PL - Gel - 2 カラムを 2 本 (3 マイクロメートル Mixed - E (最大 30000 ダルトンの公称 MW 範囲のもの) が 1 本、及び 5 マイクロメートル Mixed - D (200 ~ 400000 ダルトンの公称 MW 範囲のもの) が 1 本) を使用して実施した。検出は、Waters Model 2414 蒸発光散乱検出器を用いて行った (ドリフトチューブ: 70、窒素流は 30 psi、ネビュライザ温度は 30)。50 ミリグラム (mg) のオリゴマーのサンプルを 10 ミリリットル (mL) のテトラヒドロフラン (250 ppm の BHT で安定化) に溶解し、0.45 マイクロメートルのシリンジフィルターを通して濾過した。30 ミリリットルのサンプルをカラムに注入し、カラム温度は 40 であった。流量は 1 mL / 分であり、移動相はテトラヒドロフランであった。分子量較正は、ピーク平均分子量が  $4.8 \times 10^5$  g / mole ~ 580 gram / mole の、分布の狭いポリスチレン標準を使用して行った。較正と分子量の算出は、好適な GPC ソフトウェアを用い、分子量較正曲線に対して 3 次の多項式近似を用いて行った。各報告値は、2 回の注入の平均である。

10

## 【0141】

## ヘイズ測定

ヘイズ (曇り) 測定は、ASTM D1003 - 13 (2013 年 11 月) に従って、BTK HAZE GUARD PLUS ヘイズメーター (BYK - Gardner USA, Columbia, MD) を使用して実施した。

## 【0142】

## 紫外性曝露加速試験

フィルムを ASTM G155 に規定されているように日光フィルターを使用して、連続的にキセノンアークの放射に曝した。放射照度は 340 nm において  $1.3 \text{ W} / \text{m}^2 / \text{nm}$  とした。ブラックパネル温度を 70 に設定し、チャンバ温度は 47 に設定した。相対湿度は 30% に設定した。水噴霧は使用しなかった。サンプルは、これらの加速耐侯試験条件に少しでも曝露される前と約  $662 \text{ MJ} / \text{m}^2$  の UV 総照射量において評価した。

20

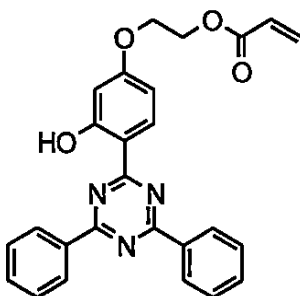
## 【0143】

## 調製例 1 (PE - 1)

2 - [4 - (4, 6 - ジフェニル) - [1, 3, 5] トリアジン - 2 - イル] - 3 - ヒドロキシ - フェノキシ] - エチルプロパ - 2 - エノエート

30

## 【化 13】



40

## 【0144】

## パート A

2 L の三口丸底フラスコに温度プローブ、冷却器、及び機械式攪拌機を取り付けた。このフラスコに、4 - (4, 6 - ジフェニル - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル) ベンゼン - 1, 3 - ジオール (400 g (1.17 モル))、エチレンカーボネート (115.5 g (1.31 モル))、テトラエチルアンモニウムプロマイド (16.7 g (0.085 モル))、及びジメチルホルムアミド (DMF) (440 g)、を投入した。このバ

50

ッチを150℃まで加熱し、この温度に5時間保った。バッチからCO<sub>2</sub>が発生するのが観察された。5時間後、追加のエチレンカーボネート(10g)を加えた。このバッチを150℃で3時間加熱し、更にエチレンカーボネート(15g)及びテトラエチルアンモニウムブロマイド(2g)を追加した。このバッチを150℃で更に3時間加熱した。この後には、出発原料は薄膜クロマトグラフィーで観察されなくなった。

**【0145】**

バッチを80℃まで放冷し、イソプロパノール(IPA)(730g)を添加した。混合物は濃厚であり、IPA/水の50/50混合液を加えて、攪拌をしやすくした。固形生成物をブフナー漏斗で濾過して集めた。この固形生成物をDMF(2500g)に投入し、加熱還流し、室温に冷却し、ブフナー漏斗で濾過して集めた。この生成物を風乾し、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-(2-ヒドロキシエトキシ)フェノールの灰白色の固体生成物(373g(83%))を得た。

10

**【0146】****パートB**

2Lの三口丸底フラスコに温度プローブ、冷却器を備えたディーン-スタークトラップ、及び機械式攪拌機を取り付けた。このフラスコに、パートAで調製した2-(4,6-ジフェニル-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(150g(0.389モル))、トルエン(790g)、4-メトキシフェノール(MEHQ)開始剤(0.24g)、フェノチアジン阻害剤(0.38g)、p-トルエンスルホン酸(8.5g)、及びアクリル酸(30.8g(0.43モル))、を投入した。このバッチを、還流(約115℃)で中程度の攪拌をしながら6時間加熱し、共沸した水をディーン-スタークトラップで集めた。5時間後、追加のアクリル酸(5g)を添加し、このバッチを更に3時間加熱した。50/50のエチルアセテート/ヘキサンで展開する薄膜クロマトグラフィーを用いた分析を行ったところ、バッチ中には残存出発原料はないことが示された。

20

**【0147】**

バッチを80℃まで放冷し、トリエチルアミン(65g)を添加した。バッチを大気圧で還流しながら加熱し、トルエンの大部分を除去した。ポット温度は120℃で、トルエン(650g)が回収された。バッチを75℃まで放冷し、IPA(500g)を添加した。混合物を還流しながら(約82℃)加熱し、トルエンとIPAとを共沸させて除去した。溶媒(約500g)を回収した。反応混合物を氷浴で約20℃まで冷却し、攪拌しながらIPA(500g)を添加した。沈殿した生成物をブフナー漏斗で濾過して集めた。この固体を再度、水(700g)とIPA(700g)との混合物に戻し、この混合物をよく攪拌して、濾過した。生成物を風乾して淡黄色の固形生成物(161.8g(95%))を得た(融点は125~127℃)。

30

**【0148】**

更に精製するために、この淡黄色の固形分(約90g)をMEK(1200g)と合わせて40℃まで加熱した。チャコール(5g)を添加し、混合物をよく攪拌して、濾過助剤の床を通して濾過した。次に、ロータリーエバポレータを使用して、溶媒を取り除き、IPA(約400g)を加えた。混合物をよく攪拌し、2-[4-(4,6-ジフェニル)-[1,3,5]トリアジン-2-イル]-3-ヒドロキシ-フェノキシ]-エチルプロプ-2-エノエートの固形生成物(融点は126~128℃)を濾過によって収集した。その構造は<sup>1</sup>H NMRスペクトルによって確認した。

40

**【0149】**

例示的オリゴマー実施例1 (IOE-1): IOA(80重量%)、調製例1(10重量%)及びBTZ-MA(10重量%)のランダムコポリマー

IOA(8g)を、0.5ポイント(約240mL)の瓶中で、調製例1(1g)、BTZ-MA(1g)、VAZO67(0.05g)、及びEtOAc(30g)と混合した。瓶の内容物を窒素で1分間パージし、次に瓶をキャップとテープとで封止した。次いで、瓶をラウンダーオメーター内に入れて、65℃で20時間攪拌した。

50

## 【 0 1 5 0 】

実施例 1 及び例示的オリゴマー実施例 2 ~ 4 (「 I O E - 2 ~ I O E - 5 」)

I O E - 1 と同じ重合条件を用いて、下記表 2 に列挙された材料と量とに従って、I O A ( 7 0 重量 %)、調製例 1 ( 1 0 重量 %)、B T Z - M A ( 1 0 重量 %)、及び追加のモノマー ( 1 0 重量 %) のランダムコポリマーとして、実施例 1 及び例示的オリゴマー実施例 2 ~ 4 を調製した。

## 【表 2】

表 2

実施例	PE-1 (g)	BTZ-MA (g)	IOA (g)	追加のモノマー (g)	VAZ067 (g)	EtOAc (g)
IOE-1	1	1	8	なし	0.05	30
実施例1	1	1	7	DEAEMA (1)	0.05	30
IOE-2	1	1	7	イソブチルメタクリレート (1)	0.05	30
IOE-3	1	1	7	ベンジルアクリレート (1)	0.05	30
IOE-4	1	1	7	アクリル酸 (1)	0.05	30

10

## 【 0 1 5 1 】

実施例 2 及び比較例 A ~ D 「 P S A 中の U V A 」の調製

「 P S A 中の U V A 」サンプルを得るために、実施例 1 及び I O E - 1 ~ I O E - 4 の溶液を各々、45 重量 % のイソオクチルアクリレート / アクリル酸 ( 9 4 : 6 ) を含む溶剤系感圧接着剤 ( P S A ) 組成物中にブレンドした。この感圧接着剤組成物は、米国再発行特許第 2 4 9 0 6 号に記載されているとおりに調製した。組成物中 4 % の活性 U V A を目標とした。

## 【 0 1 5 2 】

実施例 1 及び I O E - 1 ~ I O E - 4 はエチルアセテート中 2 5 % の固形分であった。これらをガラス瓶中の湿潤状態の P S A に加え、この内容物をエアーミキサーで 2 分間激しく混合した。架橋剤又は他は添加剤は添加しなかった。混合後、内容物を一晩放置して脱気した。これらの P S A 中の実施例 1 及び I O E - 1 ~ I O E - 4 のこれらの「 P S A 中の U V A 」サンプルについて、目視で曇り、及び / 又は濁りを検査した。これらの結果は下の表 3 にまとめた。

## 【表 3】

表 3

実施例	調製用 オリゴマー	添加モノマーの 種類	オリゴマーの うちの添加剤 (重量%)	PSA中のUVA (重量%)	PSA中のUVAの 目視状態
比較例A	IOE-1	なし	0	4	曇り、濁り
実施例2	実施例1	DEAEMA	10	4	透明
比較例B	IOE-2	イソブチル MA	10	4	曇り、濁り
比較例C	IOE-3	ベンジルA	10	4	曇り、濁り
比較例D	IOE-4	AA	10	4	曇り、濁り

40

## 【 0 1 5 3 】

オリゴマー実施例 3 ~ 1 0 追加モノマーとして D E A E M A

追加のオリゴマー実施例を、実施例 1 と同様の重合手順を使用し、D E A E M A を追加

50

のモノマーとして含む、下表 4 に示した材料と量とを使用して、調製した。

【表 4】

表 4

サンプル	PE-1 (g)	BTZ-MA (g)	IOA (g)	DEAMEA (g)	VAZ067 (g)	EtOAc (g)
実施例3	1	1	7	1	0.05	30
実施例4	1	1	7.9	0.1	0.05	30
実施例5	1	1	7.75	0.25	0.05	30
実施例6	1	1	7.5	0.5	0.05	30
実施例7	2	0	7	1	0.05	30
実施例8	1	1	7.9	0.1	0.05	30
実施例9	1	1	7.95	0.05	0.05	30
実施例10	2	0	7.9	0.1	0.05	30

\*実施例 3 及び実施例 1 の処方は同一であった。

【 0 1 5 4 】

実施例 4 ~ 実施例 7 のオリゴマーの分子量は、上記の GPC 法を用いて測定し、結果は表 5 にまとめた ( $M_w$  は重量平均分子量、 $M_n$  は数平均分子量、全ての値の単位はダルトン)。

【表 5】

表 5

サンプル	$M_w$	$M_n$	多分散性
実施例4	90590	58290	1.55
実施例7	19933	14900	1.3

【 0 1 5 5 】

実施例 11 ~ 18 追加モノマーとして DEAMEA を使用した PSA 中の UVA  
オリゴマー実施例 3 ~ 10 のサンプルを、上記の実施例 2 の調製と同様の手法を用いて PSA 中にブレンドし、これらの「PSA 中の UVA」実施例 11 ~ 18 を、目視で曇り、及び / 又は濁りを検査した。これらの結果を表 6 にまとめた。組成物中、4% 又は 10% のいずれかの活性 UVA を目標とした。実施例 11 では、16% の活性 UVA を加えた。

10

20

30

【表 6】

表 6

実施例	調製用オリゴマー	添加モノマーの種類	DEAEMAオリゴマーのうち添加剤(重量%)	PSA中のUVA(重量%)	PSA中のUVAの目視状態
実施例11	実施例3	DEAEMA	10	16	透明
実施例12	実施例4	DEAEMA	1	10	透明
実施例13	実施例5	DEAEMA	2.5	10	透明
実施例14	実施例6	DEAEMA	5	10	透明
実施例15	実施例7	DEAEMA	10	10	透明
実施例16	実施例8	DEAEMA	1	4	透明
実施例17	実施例9	DEAEMA	0.5	4	曇り、乳白色
実施例18	実施例10	DEAEMA	1	4	曇り、乳白色

\* \* 実施例 2 及び実施例 1 1 は P S A 中の U V A の重量%において相違する。

【 0 1 5 6 】

例示的オリゴマー実施例 5 ~ 9 追加モノマーとして D M A A

追加の例示的オリゴマー実施例を、実施例 1 と同様の重合手順を使用し、D M A A を追加のモノマーとして含む、下表 7 に示した材料と量とを使用して、調製した。

【表 7】

表 7

サンプル	PE-1 (g)	BTZ-MA (g)	IOA (g)	DMAA (g)	VAZ067 (g)	EtOAc (g)
IOE-5	1	1	7	1	0.05	30
IOE-6	1	1	7.9	0.1	0.05	30
IOE-7	1	1	7.75	0.25	0.05	30
IOE-8	1	1	7.5	0.5	0.05	30
IOE-9	2	0	7	1	0.05	30

【 0 1 5 7 】

例示的实施例 1 0 ~ 1 4 追加モノマーとして D M A A を使用した P S A 中の U V A

いくつかの例示的実施例について、I O E - 5 ~ I O E - 9 のサンプルを、上記の実施例 2 の調製と同様の手法を用いて P S A 中にブレンドし、これらの「P S A 中の U V A」例示的実施例について、目視で曇り、及びノ又は濁りを検査した。これらの結果を表 8 にまとめた。組成物中 4 % の活性 U V A を目標とした。

【表 8】

表 8

実施例	調製用 オリゴマー	添加モノマーの 種類	オリゴマーの うちの添加剤 (重量%)	PSA中のUVA (重量%)	PSA中のUVAの 目視状態
例示的实施例10	IOE-5	DMAA	10	4	曇り、乳白色
例示的实施例11	IOE-6	DMAA	1	4	曇り、乳白色
例示的实施例12	IOE-7	DMAA	2.5	4	曇り、乳白色
例示的实施例13	IOE-8	DMAA	5	4	曇り、乳白色
例示的实施例14	IOE-9	DMAA	10	4	曇り、乳白色

10

## 【0158】

PSA中のUVAサンプルのヘイズ測定

PSA中のUVAサンプルは以下のようにして調製した。UVA材料及び「TINUVIN123」をトルエンに溶解した後、透明なガラス瓶中の実施例2に記載したPSA組成物に加えた。この際、表9に記載した材料の相対重量%を使用した。混合物は100gのバッチとして作製され、40rpmで10分間、回転させて混ぜ合わせた。米国特許第6,777,079号(Zhouら)に記載されている種類のビス-アミド架橋剤(PSAと架橋剤の重量を基に0.2重量%)を、この混合物に添加し、混合物を40rpmで更に20分間回転させた。UVAの重量%は活性UVAの重量%である。

20

## 【表 9】

表 9

サンプル	UVAの種類*	UVA (重量%)	TINUVIN123 (重量%)
実施例19	実施例4	10	1
実施例20	実施例7	10	1
比較例E	TINUVIN 928	10	1
比較例F	TINUVIN 479	10	1
比較例G	IOE-1	10	1

30

\*実施例4及び実施例7の組成に関しては表4を参照のこと。いずれもDEAEMAを追加モノマーとして含む。

## 【0159】

次に、混合物を、PET剥離ライナー上に、厚さ2mil(約51マイクロメートル)にナイフコーティングし、250°F(121°C)のオープンに5分間入れて硬化した。次いで、サンプルをPET剥離ライナーから剥がして、分析用に、2枚の1mil(約25マイクロメートル)のポリ(エテン-コ-テトラフルオロエテン)(「ETFE」)フィルム(Saint-Gobain)の間に手で重ね合わせた。

40

## 【0160】

表9にまとめたPSA中のUVAサンプルは、上記ヘイズ測定を実施して分析し、その結果を表10にまとめた。

【表 10】

表 10

サンプル	ヘイズ値 (n=5)
実施例19	4.84
実施例20	8.74
比較例E	86.6*
比較例F	5.4
比較例G	11.31

\* TINUVIN 479は溶解性に劣っていた。

10

【0161】

劣化試験

表9のサンプルの記述に従ってサンプルを調製した。ただし、実施例19及び20、並びに比較例Eの活性UVAの%を1%、比較例Fの活性UVAの%を2%に変更した。これらの重ね合わせたサンプルを、上記の加速紫外線曝露試験法に従って試験した。この耐候試験中に定期的に吸収度測定を実施し、350nmでの吸収ピークをUV照射量に対して測定した。光照射量に対する350nmでの吸収率の関係から傾きを求め、その結果を表11にまとめた。

20

【0162】

種々のUVAの劣化速度は、“UV Absorber Permanence and Coating Lifetimes” Journal of Testing and Evaluation, 2004, Vol. 32 No. 3. 内のJames E. Pickettが、「フィルム又はコーティングの吸収度を光照射量に対して測定した際には、 $\log(10^{(Abs)})$  vs 曝露量のプロットは直線になり、その傾きはkとなる。」と概説しているように一次速度論を用いて求めた。

【表 11】

表 11

サンプル	傾きの平均 (n=4)	標準偏差
実施例19	-7.50E-04	5.77E-05
実施例20	-2.00E-04	0
比較例E	-6.75E-04	9.57E-05
比較例F	-1.38E-03	5.00E-05

30

【0163】

実施例7は、市販のUVAに比べて極めて低い劣化速度を示した。実施例4は「TINUVIN 479」と同等の劣化速度であったが、「TINUVIN 479」に比べてPSA組成物との適応性(相溶性)がはるかに優れており、「TINUVIN 928」と比べてはるかに良好な劣化速度を示した。

40

【0164】

本開示の範囲及び趣旨から逸脱することなく、当業者によって、本開示の様々な修正及び変更を実施することができ、また、本発明は、本明細書に記載される例示的实施形態に、過度に限定されるものではないことを理解されたい。



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
<b>B 3 2 B</b>	<b>27/30</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 3 2 B</b>	<b>27/30</b>	<b>A</b>
<b>B 3 2 B</b>	<b>27/18</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 3 2 B</b>	<b>27/18</b>	<b>A</b>
<b>C 0 9 J</b>	<b>133/14</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 0 9 J</b>	<b>133/14</b>	

(74)代理人 100117019

弁理士 渡辺 陽一

(74)代理人 100173107

弁理士 胡田 尚則

(74)代理人 100146466

弁理士 高橋 正俊

(72)発明者 デイビッド ピー・オルソン

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

(72)発明者 ダイアン ノース

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

(72)発明者 パトリシア エム・サブ

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

(72)発明者 エリック エム・ピーターソン

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

審査官 藤井 勲

- (56)参考文献 特開2004 - 217695 (JP, A)  
 英国特許出願公告第01407670 (GB, A)  
 特開平04 - 213304 (JP, A)  
 特開平07 - 310061 (JP, A)  
 特開2000 - 123621 (JP, A)  
 特開2000 - 154497 (JP, A)  
 特開2002 - 146155 (JP, A)  
 特開2003 - 238887 (JP, A)  
 特開2008 - 201956 (JP, A)  
 特開2011 - 063656 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 F 2 2 0 / 0 0 - 2 2 0 / 7 0  
 C 0 9 D 1 1 / 0 0 - 1 3 / 0 0  
 B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0  
 C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )