

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年9月24日(24.09.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/116612 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 7/16 (2006.01) C03C 17/34 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/055398
- (22) 国際出願日: 2009年3月19日(19.03.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-073500 2008年3月21日(21.03.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 岡崎 光樹(OKAZAKI, Koju) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 川崎 登(KAWASAKI, Noboru) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 鈴木 俊一郎(SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6
- 号 五反田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: HYDROPHILIC FILM

(54) 発明の名称: 親水膜

(57) Abstract: A hydrophilic film is provided which has high adhesion to inorganic materials, is safer, has excellent transparency, and reconciles extremely high hydrophilicity with marring resistance. Also provided is a layered product having the hydrophilic film. A specific hydrophilic compound (c) having an acryloyl group and a potassium sulfonate group or the like is applied to a surface of a layer formed from a mixture comprising (a) a silane compound having one silicon atom, a mercapto group or the like, and at least one silicon-bonded group selected from the group consisting of alkoxy, halogen radicals, and hydroxy and (b) a silane compound which has at least four silicon-bonded groups selected from the group consisting of alkoxy, halogen radicals, and hydroxy and has no group reactive with a carbon-carbon double bond. At least part of the acryloyl groups possessed by the hydrophilic compound (c) are reacted with at least part of the mercapto groups derived from the compound (a) to produce the hydrophilic film.

(57) 要約: [課題] 本発明は、無機材料との接着性が高く、より安全で、透明性に優れ、極めて高い親水性と耐擦傷性を両立させた親水膜および該親水膜を有する積層体を提供することにある。 [解決手段] (a) 1個のシリコン原子と、メルカプト基等と、アルコキシ基、ハロゲン基、およびヒドロキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1個のシリコン原子に結合した基とを有するシラン化合物、ならびに (b) アルコキシ基、ハロゲン基、およびヒドロキシ基からなる群より選ばれる少なくとも4個のシリコン原子に結合した基を有し、かつ、炭素-炭素二重結合との反応性を有する基を有さないシラン化合物とを含む混合物から形成された層の表面に、アクリロイル基とスルホン酸カリウム基等とを有する特定の親水性化合物(c)を塗布し、親水性化合物(c)が有するアクリロイル基と、上記化合物(a)に由来するメルカプト基との少なくとも一部を反応させて親水膜を作製する。

WO 2009/116612 A1

明 細 書

親水膜

技術分野

[0001] 本発明は、優れた耐擦傷性と透明性とを有する親水膜、および積層体に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、ガラスなどの透明基材表面に発生する曇り、および内外壁、浴室、表示画面などの汚れに対する改善要求が強まっている。

[0003] 表面が曇る現象は、表面に微小な水滴が付着し、光が乱反射するために生じる。この課題を解決する方法として、1)表面を吸水性にして水滴を吸収する 2)表面を親水性にして水滴を広げ(水膜化)光の乱反射を防止する 3)表面を加熱して水分の凝結を防止するといった方法などが挙げられるが、一般的に、1)は飽和後の急激な防曇性低下と硬度不足、3)はランニングコストの欠点を有しており、2)の方法が好ましい傾向にある。

[0004] 一方、汚れに対する改善要求についても、表面を親水性にする事によって、汚れ(外気疎水性物質等)を降雨及び散水等によって浮き上がらせて効率的に除去するセルフクリーニング性(防汚染性)を付与する方法(非特許文献1、非特許文献2)が注目されている。

[0005] 本発明者らは、表面を親水化する方法について、既に提案している(特許文献1)。この方法によれば、極めて高い親水性の膜が得られ、防曇、防汚用途として好適に使用されるが、ガラスなどの無機材料に対する接着性が必ずしも高くない場合があり、無機材料の場合はプライマーの探索などの更なる検討が必要であった。

[0006] 無機材料に対して高い接着性を有する親水化方法としては、無機系ハードコート層の表面を、反応性のシランカップリング材で処理した後、その表面に残存する反応性の基に親水モノマーをグラフト(反応)させる方法(特許文献2、特許文献3)が挙げられる。同様の方法として、メルカプト基を有するシランカップリング材と炭素-炭素二重結合を有する官能基を持つ親水性モノマーを用いる方法(特許文献4)、炭素-

炭素二重結合を有する官能基を持つシランカップリング材とメルカプト基を有する親水性モノマーを用いる方法(特許文献5)、アミノ基を有するシランカップリング材と炭素-炭素二重結合を有する官能基を持つ親水性モノマーを用いる方法(特許文献6)、炭素-炭素二重結合を有する官能基を持つシランカップリング材とメルカプト基以外に炭素-炭素二重結合を有する官能基と反応または相互作用する官能基を有する親水性モノマーを用いる方法(特許文献7、特許文献8)などが提案されている。

[0007] その他に、炭素-炭素二重結合を有する官能基を持つシランカップリング材で処理した後、その表面を硫酸で処理して、表面に残存する炭素-炭素二重結合部分をヒドロキシエチル基に変換して親水化する方法(特許文献9、特許文献10、特許文献11、特許文献12)なども提案されている。

[0008] 特許文献2~8の方法では、親水化は可能だが、3官能以下のシランカップリング材を使用している為、架橋密度が低く、硬度が不十分で高い耐擦傷性が得られにくい。また、特許文献9~12の方法も、同様に、親水化は可能だが、高い耐擦傷性が得られにくく、さらに硫酸処理工程による安全性および装置腐食などの課題も残している。

特許文献1:WO2007/064003号公報

特許文献2:特開平4-225301号公報

特許文献3:特開平8-259270号公報

特許文献4:特開2003-5499号公報

特許文献5:特開2000-104046号公報

特許文献6:特開2007-313674号公報

特許文献7:特開2001-1954502号公報

特許文献8:特開2001-1954503号公報

特許文献9:特開平6-82605号公報

特許文献10:特開平5-341107号公報

特許文献11:特開平5-341108号公報

特許文献12:特開平6-88902号公報

非特許文献1:高分子、44(5)、307頁

非特許文献2: 未来材料、2(1)、36-41頁

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、無機材料との接着性が高く、より安全で、透明性に優れ、極めて高い親水性と耐擦傷性を両立させた親水膜、および該親水膜を有する積層体を提供することにある。

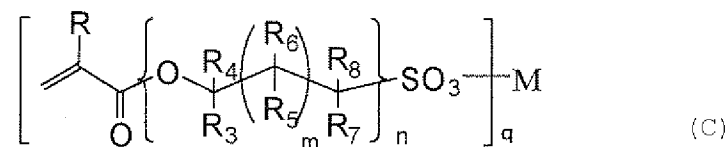
課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記の課題を解決すべく、検討を重ねた結果、基材上に、メルカプト基等を有する特定のシラン化合物と、さらに特定のシラン化合物とを含む混合物から層(硬化物層)を形成し、その層に、特定の親水性化合物を塗布して反応させることにより、基材との接着性に優れしかも、耐擦傷性向上させた透明性に優れる親水性膜が得られることを見出し、本発明に到達した。

[0011] 即ち、本発明の親水膜は、(a)1個のシリコン原子と、メルカプト基、アミノ基、(メタ)アクリロイル基、ビニル基からなる群より選ばれる基と、アルコキシ基、ハロゲン基、およびヒドロキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1個のシリコン原子に結合した基と、を有するシラン化合物ならびに(b)アルコキシ基、ハロゲン基およびヒドロキシ基からなる群より選ばれる、シリコン原子に結合した架橋性基を有し、かつ炭素-炭素二重結合との反応性を有する基を有さないシラン化合物を含む混合物から形成された層の表面に、(c)下記一般式(c)で表される化合物を塗布し、

下記一般式(c)で表される化合物に含まれる(メタ)アクリロイル基と、上記化合物(a)に由来するメルカプト基、アミノ基、(メタ)アクリロイル基、およびビニル基からなる群より選ばれる基との少なくとも一部を反応させて得られることを特徴とする。

[0012] [化1]



[0013] (式(c)中、RはHまたはCH₃を表す。R₃~R₈は、独立して、H、CH₃、またはOHを表す。mは0~18の整数を表し、nは1~10の整数を表す。qは1または2を表す。Mは

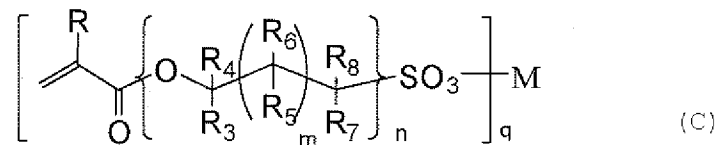
H、Li、Na、K、Rb、Mg、Ca、Sr、またはBaを表す。)

上記親水膜において、上記化合物(a)／上記化合物(b)のモル比が、1／2～1／200であることが好ましく、1／3～1／100であればより好ましい。

[0014] また、上記親水膜を基材上に形成することにより、積層体を得られる。

[0015] さらに、本発明の親水膜を有する積層体の製造方法は、(a)1個のシリコン原子と、メルカプト基、アミノ基、(メタ)アクリロイル基およびビニル基からなる群より選ばれる基と、アルコキシ基、ハロゲン基、およびヒドロキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1個のシリコン原子に結合した基と、を有するシラン化合物、ならびに(b)アルコキシ基、ハロゲン基およびヒドロキシ基からなる群より選ばれる、シリコン原子に結合した架橋性基を有し、かつ炭素—炭素二重結合との反応性を有する基を有さないシラン化合物を含む混合物を調製し、当該シラン混合物を基材に塗布して、加水分解反応および縮合反応を進行させて、当該基材の表面に層を形成し、当該層の表面に、(c)下記一般式(c)で表される化合物を塗布して、下記一般式(c)で表される化合物に含まれる(メタ)アクリロイル基と、上記化合物(a)に由来するメルカプト基、アミノ基、(メタ)アクリロイル基およびビニル基からなる群より選ばれる基との少なくとも一部をグラフト反応を進行させて、親水膜を形成することを特徴とする。

[0016] [化2]



[0017] (式(c)中、RはHまたはCH₃を表す。R₃～R₈は、独立して、H、CH₃、またはOHを表す。mは0～18の整数を表し、nは1～10の整数を表す。qは1または2を表す。MはH、Li、Na、K、Rb、Mg、Ca、Sr、またはBaを表す。)

また、親水膜を有する積層体の製造方法において、上記化合物(c)のMが、H、Li、Na、Rb、Mg、Ca、Sr、またはBaであり、かつ、上記グラフト反応を、130℃以上の温度条件下で進行させることが好ましい。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、無機材料との接着性に優れ、防曇および防汚用途として好適な

、耐擦傷性と親水性を高い水準で両立させた透明な膜を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0019] 以下、本発明を詳しく説明する。

[0020] 本発明に係る親水膜を得るためには、まず、特定のシラン化合物を2種含む混合物(シラン混合物)から層を形成する必要がある。

[0021] <シラン化合物(a)>

上記層を形成する混合物には、(a)1個のシリコン原子と、メルカプト基、アミノ基、(メタ)アクリロイル基およびビニル基からなる群より選ばれる基と、アルコキシ基、ハロゲン基、およびヒドロキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1個のシリコン原子に結合した基とを有するシラン化合物(以下、シラン化合物(a)ともいう。)が含まれる点に特徴がある。

[0022] アルコキシ基としては、特に制限はないが、通常炭素数1~4のアルコキシ基である。上記アルコキシ基としては、メキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。

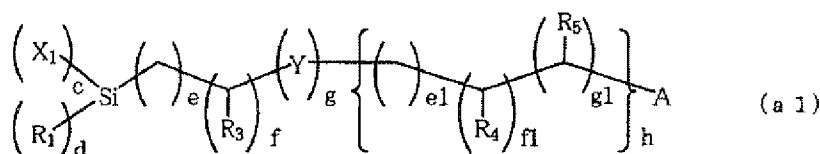
[0023] 上記ハロゲン基としては、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基が挙げられる。これら基の中でも、コスト等の面からクロロ基が好ましい。

[0024] シラン化合物(a)に含まれる、シリコン原子1つに対し結合するアルコキシ基、ハロゲン基、およびヒドロキシ基の総数は、メルカプト基をシラン化合物(a)が有する限り特に制限はないが、通常1~3の範囲である。しかし、本発明で得られる親水性膜の硬度および耐擦傷性の面からは、シリコン原子に結合するアルコキシ基、ハロゲン基、およびヒドロキシ基の総数は、2~3の範囲が好ましく、3がより好ましい。シリコン原子に結合するこれら基の総数が上記範囲にあると、得られる膜の架橋密度が上昇する傾向にあるためである。

上記シラン化合物(a)は、芳香族基、脂肪族基などさらに他の基を含んでいてもよい。

[0025] 上記シラン化合物(a)の中でも、下記一般式(a1)で表される化合物が好ましい。

[0026] [化3]



- [0027] 上記式(a1)中、 R_1 は、H、または炭素数1~4のアルキル基を表す。これら R_1 の中でも、炭素数1~2のアルキル基が比較的に好ましい。
- [0028] 上記式(a1)中、 X_1 は、ハロゲン基、OH基(ヒドロキシ基)、または炭素数1~4のアルコキシ基を表す。これら X_1 の中でも、反応性の面からは、ハロゲン基、OH基(ヒドロキシ基)、および炭素数1~2のアルコキシ基が好ましく、さらに保存安定性を考慮すると、炭素数1~2のアルコキシ基がより好ましい傾向にある。
- [0029] 上記式(a1)中、 $R_3 \sim R_5$ は独立してH、 CH_3 、またはOHを表す。
- [0030] 上記式(a1)中、Yは独立してO、S、NH、またはNCH₃を表す。これらYの中でも、OおよびNHが好ましく、Oがより好ましい傾向にある。
- [0031] 上記式(a1)中、cは1~3の整数を表し、dは0~2の整数を表し、且つ $c+d=3$ である。後述するシラン化合物(b)との反応により形成される層の架橋密度を向上させ、より強固な膜を形成させる点からは、 $c=3$ 、 $d=0$ が好ましい。
e、e1、f、およびf1は、独立して、0~10の整数を表し、これらの中でも0~5の整数が比較的に好ましく、0~3の整数であればより好ましい傾向にある。
- [0032] 上記式(a1)中、gおよびg1は独立して0~2を表す。
- [0033] 上記式(a1)中、hは0~3の整数を表す。これらhの中でも、0~2の整数が好ましく、0~1がより好ましい傾向にある。
- [0034] 上記式(a1)中、Aは炭素-炭素二重結合との反応性を有する、メルカプト基、アミノ基、(メタ)アクリロイル基またはビニル基を表す。
- [0035] 上記メルカプト基、アミノ基、(メタ)アクリロイル基またはビニル基は、他の炭素などからなる基と結合して、それぞれメルカプト基、アミノ基、(メタ)アクリロイル基またはビニル基を含有する基となってもよい。
- [0036] このようなメルカプト基を含有する基としては、メルカプト-メチル基、2-メルカプト-エチル基、2-メルカプト-エチルオキシ基、2-メルカプト-エチルチオ基、1-メルカプト-エチル基、3-メルカプト-プロピル基、3-メルカプト-プロピル-オキシ

基、2-メルカプト-プロピル-オキシ基、メルカプト-フェニル基、メルカプト-フェニル-オキシ基、ジメルカプト-フェニル基、ジメルカプト-フェニル-オキシ基、トリメルカプト-フェニル基、メルカプト-メチル-フェニル基、メルカプト-メチル-フェニル-オキシ基、2-メルカプト-エチルフェニル基、2-メルカプト-プロピル-フェニル基、2-メルカプト-2-プロピル-フェニル基、メルカプト-シクロヘキシル基、メルカプト-シクロヘキシル-オキシ基、メルカプト-メチル-シクロヘキシル基などが挙げられる。

[0037] また、アミノ基を含有する基としては、アミノ基、N-メチルアミノ基、N-エチルアミノ基、N-ヒドロキシエチル-アミノ基、アミノメチル基、1-および2-アミノエチル基、1-, 2-, および3-アミノプロピル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 2-, 1, 3-, および2, 3-ジアミノプロピル基等のアミノ基置換アルキル基、ベンジルアミノ基、アミノフェニル基、ベンズアミド基、アセトアミド基などが挙げられる。

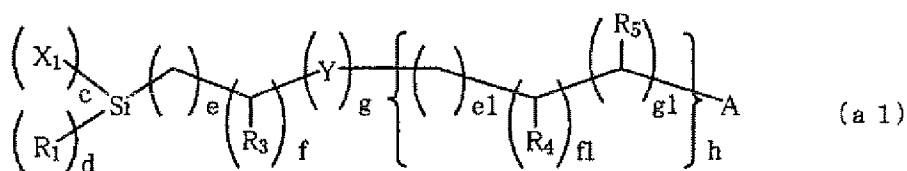
[0038] (メタ)アクリロイル基を含有する基としては、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリロイルチオ、(メタ)アクリルアミド基などが挙げられる。

[0039] ビニル基を含有する基としては、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基などのアルケニル基や、アリルカーボネート基などのアルケニルカーボネート基や、スチリル基、 α -メチル-スチリル基などのビニル芳香族基などが挙げられる。

[0040] また、上記化合物(a1)中のMは、H、Li、Na、K、Rb、Mg、Ca、SrまたはBaを表す。この中でも、130度未満の熱あるいは紫外線照射によるグラフト反応の効率が良好であるという観点から、MはKであることが好ましいが、後述するように、グラフト反応を130以上の熱により進行させる場合、Mが、H、Li、Na、Rb、Mg、Ca、SrまたはBaであっても、高いグラフト反応の効率が発揮されるために、親水膜に十分な親水性を付与することができる。

[0041] 上記化合物(a1)の中でも、例えば、下記表に示す化合物が好ましい。

[0042] [化4]



[0043] [表1]

表1

	化合物 1	化合物 2	化合物 3	化合物 4	化合物 5	化合物 6	化合物 7	化合物 8	化合物 9	化合物 10	化合物 11	化合物 12	化合物 13	化合物 14	化合物 15	化合物 16
c	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
d	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
e	2	1	2	2	1	2	3	3	1	3	1	6	3	0	3	0
f	1	0	1	1	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
g	0	0	0	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	0	1	0
e1	0	0	0	1	6	0	0	1	1	0	0	0	1	0	2	0
f1	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
g1	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	1	0	0	0
h	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	1	0	1	0
X1	OMe	OEt	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OEt
R1	-	CH3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
R3	H	-	H	H	-	H	-	-	CH3	-	-	-	-	-	-	-
Y	-	-	-	NH	NH	-	O	NH	O	O	O	O	NH	-	NH	-
R4	-	-	-	H	-	-	-	OH	-	-	-	-	-	-	-	-
R5	-	-	-	-	-	-	-	H	CH3	-	-	-	H	-	-	-
A	メルカプト	メルカプト	アミノ	アミノ	アミノ	2-アミノ- エチル-ア ミノ	アクリロイ ル	アクリロイ ルオキシ	アクリロイ ルオキシ	メタクリロイ ル	メタクリロイ ル	メタクリロイ ル	アクリルア ミド	スチリル	スチリルメ チルアミノ	ビニル

[0044] 上記シラン化合物(a)は、1種単独で、あるいは2種以上混合して使用してもよい。

[0045] <シラン化合物(b)>

上記層を形成する混合物には、上記シラン化合物(a)に加えて、(b)アルコキシ基、ハロゲン基、およびヒドロキシ基からなる群より選ばれる、少なくとも4個のシリコン原子に結合した基を有し、かつ、炭素-炭素二重結合との反応性を有する基を有さないシラン化合物(以下、シラン化合物(b)ともいう。)がさらに含まれる点に特徴がある。

[0046] シリコン原子に結合したアルコキシ基またはハロゲン原子は、水分により容易に加水分解されてヒドロキシシリル基へと変換される。このヒドロキシシリル基は、他のヒドロキシシリル基、アルコキシシリル基、もしくは基材表面のヒドロキシ基(OH基)などと縮合反応を起こす。したがって、シリコン原子に結合したアルコキシ基、ハロゲン基、あるいはヒドロキシ基を有する化合物からなる混合物は、加水分解および縮合反応により、シロキサン結合を形成して、混合物全体が架橋し、シリカを主体とする硬化物層が形成される。

[0047] 上記シラン化合物(a)は、シラン化合物としてみると、メルカプト基メルカプト基、アミノ基、(メタ)アクリロイル基およびビニル基からなる群より選ばれる基を少なくとも1個有する必要があるため、アルコキシ基、ハロゲン基、およびヒドロキシ基から選ばれる基は、最大でも、シリコン原子1個に対して3個しか有し得ない。

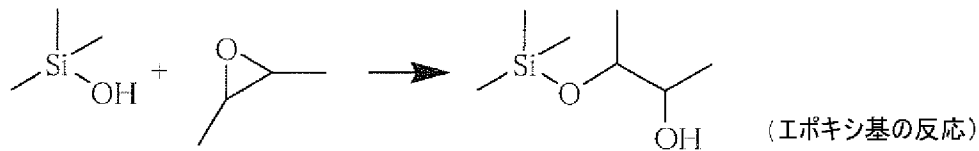
[0048] したがって、シラン化合物(a)のみにより、シリカを主体とする硬化物層を形成したとしても、形成された層の架橋密度が充分ではなく、例えば、過酷な擦傷試験には耐えられる膜を形成することは困難で、また硬度の面で必ずしも十分ではない。

[0049] また、シラン化合物の加水分解、縮合反応に直接関与しない基、例えばシリコン原子に結合したアルキル基、がシラン化合物中に数多く存在すると、そのシラン化合物から形成される硬化物層の架橋密度は十分ではない。

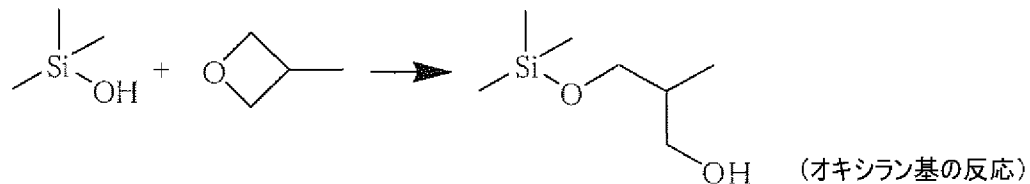
[0050] したがって、さらに得られる硬化物層の架橋密度を向上させる点からは、シラン化合物(a)に加えて、アルコキシ基、ハロゲン基、およびヒドロキシ基からなる群より選ばれる少なくとも4個のシリコン原子に結合した基を有し、かつ、炭素-炭素二重結合との反応性を有する基を有さないシラン化合物(b)を使用することが重要である。

[0051] また、シラン化合物の加水分解で生成するシリコン原子に結合した水酸基と反応する3～4員環の環状エーテル基(エポキシ基またはオキシラン基)を有し、かつシリコン原子に結合したアルコキシ基、ハロゲン基、およびヒドロキシ基からなる群より選ばれる少なくとも2個の基を有するシラン化合物(b)を使用しても架橋密度を向上させるのに有効である。シリコン原子に結合した水酸基と3～4員環の環状エーテル基との反応例を以下に記す。

[0052] [化5]



[0053] [化6]



[0054] このようなシラン化合物(b)を、シラン化合物(a)とともに使用することで、過酷な擦傷試験には耐えることができ、硬度が高い、強固な硬化物層が形成可能となる。

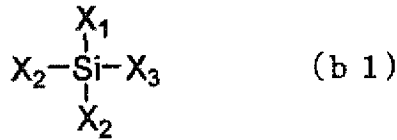
[0055] コストおよび粘度上昇などによる操作性低下などを考慮すると、シラン化合物(b)に含まれる、アルコキシ基、ハロゲン基、およびヒドロキシ基からなる群より選ばれるシリコン原子に結合した基の個数は、4～20が好ましく、4～10がより好ましい。

[0056] また、硬化物層の架橋密度を向上させる点からは上記シラン化合物(b)の中でも、そのシラン化合物中に含まれる、シリコン原子に結合した、アルコキシ基、ハロゲン基、ヒドロキシ基、および、シリコン原子間結合基の総数が、シリコン原子1個あたりに換算して、3を超える数であることが好ましい。

[0057] なお、上記シリコン原子間結合基とは、シリコン原子とシリコン原子とを結合している基であり、例えば、シロキサン結合中の-O-O-、シリコン原子間のアルキレン基などが挙げられる。

[0058] 上記シラン化合物(b)の中でも、下記一般式(b1)～(b4)で表される化合物が好ましい。

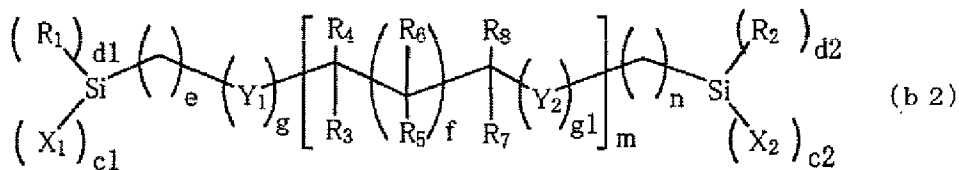
[0059] [化7]



[0060] 上記式(b1)中、 $X_1 \sim X_4$ は、独立して、ハロゲン原子、OH基(ヒドロキシ基)、または炭素数1~4のアルコキシ基を表す。これら $X_1 \sim X_4$ の中でも、反応性の面からは、ハロゲン原子、OH基、および炭素数1~2のアルコキシ基が好ましく、さらに保存安定性を考慮すると、炭素数1~2のアルコキシ基がより好ましい傾向にある。

[0061] 上記式(b1)で表される化合物としては、例えば、テトラメトキシーシラン、テトラエトキシーシラン、テトラプロピポキシーシラン、テトラブトキシーシラン、テトラフルオロキシラン、テトラクロロキシラン、テトラブromoキシラン、テトラヨードキシラン、テトラヒドロキシシラン、トリヒドロキシーメトキシーシラン、ジヒドロキシージメトキシーシラン、ヒドロキシートリメトキシーシラン、トリヒドロキシーエトキシシラン、ジヒドロキシージエトキシシラン、ヒドロキシートリエトキシシラン、トリヒドロキシークロロキシラン、ジヒドロキシージクロロキシラン、ヒドロキシートリクロロキシランなどが挙げられる。

[0062] [化8]



[0063] 上記式(b2)中、 R_1 および R_2 は、独立して、H、または炭素数1~4のアルキル基を表す。これら R_1 および R_2 の中でも、炭素数1~2のアルキル基が好ましい。

[0064] 上記式(b2)中、 $R_3 \sim R_8$ は、独立して、H、 CH_3 、またはOHを表す。

[0065] 上記式(b2)中、 X_1 および X_2 は、独立して、ハロゲン原子、OH基(ヒドロキシ基)、または炭素数1~4のアルコキシ基を表す。これら X_1 および X_2 の中でも、反応性の面からは、ハロゲン原子、OH基、および炭素数1~2のアルコキシ基が好ましく、さらに保存安定性を考慮すると、炭素数1~2のアルコキシ基がより好ましい傾向にある。

[0066] 上記式(b2)中、 $c1$ および $c2$ は、独立して、2~3の整数を表し、 $d1$ および $d2$ は、独立して、0~1の整数を表し、且つ、 $c1 + c2 + d1 + d2 = 6$ である。シラン化合物(a)

およびシラン化合物(b)を含む混合物から得られる硬化物層の架橋密度を向上させ、より強固な膜を形成させる点からは、 $c1=c2=3$ 、 $d1=d2=0$ が好ましい。

[0067] 上記式(b2)中、eおよびfは、独立して、0~10の整数を表す。これらeおよびfの中でも、0~5の整数が好ましく、0~3の整数がより好ましい。

[0068] 上記式(b2)中、gおよびg1は、独立して、0~2の整数を表す。

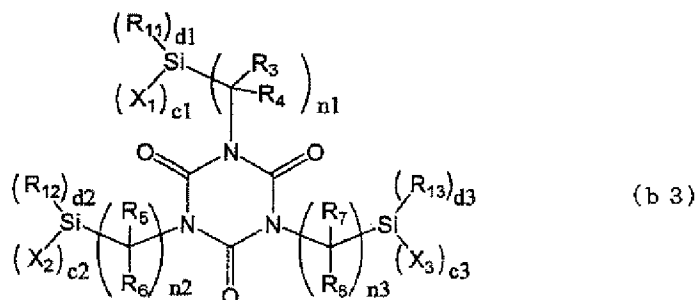
[0069] 上記式(b2)中、mは0~18の整数を表す。これらmの中でも、0~8の整数が好ましく、0~2の整数がより好ましい。

[0070] 上記式(b2)中、nは1~10の整数を表す。これらの中でも、1~6の整数が比較的好ましく、1~4の整数がより好ましい。

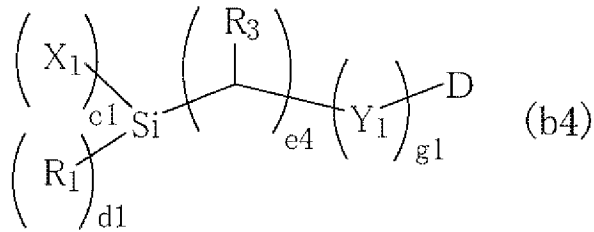
[0071] 上記式(b2)中、 Y_1 および Y_2 は、独立して、O、S、NH、または NCH_3 を表す。これら Y_1 および Y_2 の中でも、OおよびNHが比較的に好ましく、Oがより好ましい。

[0072] 上記式(b2)で表される化合物としては、例えば、ビス(トリメトキシシリル)メタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、ビス{3-(トリメトキシシリル)プロピル}スルフィド、ビス{3-(トリメトキシシリル)プロピル}アミン、N, N'-ビス{3-(トリメトキシシリル)プロピル}-1, 2-エチレンジアミン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン、分子量約1000のO, O'-ビス{3-(トリエトキシシリル)プロピル}-ポリ(1, 2-プロピレンオキサイド)、1-(トリエトキシシリル)-2-(ジエトキシメチルシリル)エタン、ビス{3-(トリエトキシシリル)プロピル}スルフィド、ビス{3-(トリエトキシシリル)プロピル}テトラスルフィド、ビス{3-(トリエトキシシリル)プロピル}アミン、ビス{3-(ジエトキシメチルシリル)プロピル}アミンなどが挙げられる。

[0073] [化9]



- [0074] 上記式(b3)中、 $R_3 \sim R_8$ は、独立して、H、 CH_3 、またはOHを表す。
- [0075] 上記式(b3)中、 $R_{11} \sim R_{13}$ は、独立して、H、または炭素数1～4のアルキル基を表す。これら $R_{11} \sim R_{13}$ の中でも、炭素数1～2のアルキル基が好ましい。
- [0076] 上記式(b3)中、 $X_1 \sim X_3$ は、独立して、ハロゲン原子、OH基(ヒドロキシ基)、または炭素数1～4のアルコキシ基を表す。これら $X_1 \sim X_3$ の中でも、反応性の面からは、ハロゲン原子、OH基、および炭素数1～2のアルコキシ基が好ましく、さらに保存安定性を考慮すると、炭素数1～2のアルコキシ基がより好ましい傾向にある。
- [0077] 上記式(b3)中、 $c1 \sim c3$ は、独立して、2～3の整数を表し、 $d1 \sim d3$ は、独立して、0～1の整数を表し、且つ、 $c1 + c2 + c3 + d1 + d2 + d3 = 9$ である。
シラン化合物(a)およびシラン化合物(b)を含む混合物から得られる硬化物層の架橋密度を向上させ、より強固な膜を形成させる点からは、 $c1 = c2 = c3 = 3$ 、 $d1 = d2 = d3 = 0$ が好ましい。
- [0078] 上記式(b3)中、 $n1 \sim n3$ は、独立して、1～10の整数を表す。これら $n1 \sim n3$ の中でも、1～6の整数が比較的によく、1～4の整数がより好ましい。
- [0079] 上記式(b3)で表される化合物としては、例えば、N、N[′]、N[″] - トリス{(トリメトキシシリル)メチル}イソシアヌレート、N、N[′]、N[″] - トリス{2-(トリメトキシシリル)エチル}イソシアヌレート、N、N[′]、N[″] - トリス{3-(トリメトキシシリル)プロピル}イソシアヌレート、N、N[′]、N[″] - トリス{4-(トリメトキシシリル)ブチル}イソシアヌレート、N、N[′]、N[″] - トリス{6-(トリメトキシシリル)ヘキシル}イソシアヌレート、N、N[′]、N[″] - トリス{8-(トリメトキシシリル)オクチル}イソシアヌレート、N、N[′]、N[″] - トリス{10-(トリメトキシシリル)デシル}イソシアヌレート、N、N[′]、N[″] - トリス{3-(トリエトキシシリル)プロピル}イソシアヌレート、N、N[′]、N[″] - トリス{3-(トリプロポキシシリル)プロピル}イソシアヌレート、N、N[′]、N[″] - トリス{3-(トリブトキシシリル)プロピル}イソシアヌレートなどが挙げられる。
- [0080] [化10]



- [0081] 上記式(b4)中、 R_1 は、H、または炭素数1~4のアルキル基を表す。 R_1 の中でも炭素数1~2のアルキル基が好ましい。
- [0082] 上記式(b4)中、 R_3 は、H、 CH_3 、またはOHを表す。
- [0083] 上記式(b4)中、 X_1 は、ハロゲン原子、OH基(ヒドロキシ基)、または炭素数1~4のアルコキシ基を表す。 X_1 の中でも、反応性の面からは、ハロゲン原子、OH基、および炭素数1~2のアルコキシ基が好ましく、さらに保存安定性を考慮すると、炭素数1~2のアルコキシ基がより好ましい。
- [0084] 上記式(b4)中、 $c1$ は、2~3の整数を表し、 $d1$ は、0~1の整数を表し、且つ、 $c1+d1=3$ である。シラン化合物(a)およびシラン化合物(b)を含む混合物から得られる硬化物層の架橋密度を向上させ、より強固な膜を形成させる点からは、 $c1=3$ 、 $d1=0$ が好ましい。
- [0085] 上記式(b4)中、 $e4$ は、0~20の整数を表す。 e の中でも、0~10の整数が好ましく、0~5の整数がより好ましい。
- [0086] 上記式(b4)中、 $g1$ は、0~2の整数を表す。
- [0087] 上記式(b4)中、 Y_1 は、O、S、NH、または NCH_3 を表す。 Y_1 の中でも、OおよびNHが比較的によく、Oがさらに好ましい。
- [0088] 上記式(b4)中、Dは、3~4員環の環状エーテル構造を有する官能基を表す。このような構造を有する官能基としては、例えば、エポキシ基、グリシジル基、シクロヘキセンオキシド基、スチレンオキシド基、オキシタン基、オキシタニルメチル基、オキシタニルエチル基、2-メチル-2-オキシタニルメチル基、2-エチル-2-オキシタニルメチル基が挙げられる。これら3~4員環の環状エーテル構造を有する官能基の中でも、より好ましい形態としては、エポキシ基、グリシジル基、シクロヘキセンオキシド基、オキシタン基、2-エチル-2-オキシタニルメチル基が挙げられ、さらにエポキシ基、グリシジル基、シクロヘキセンオキシド基であればより好ましい傾向

にある。

[0089] 上記式(b4)で表される化合物としては、例えば、エポキシトリメトキシシラン、エポキシトリエトキシシラン、グリシジルトリメトキシシラン、グリシジルーオキシトリメトキシシラン、2-トリメトキシシリル-エチル(3,4-シクロヘキセンオキシド)、4-(トリメトキシシリル)-スチレンオキシド、グリシジルオキシメチルトリメトキシシラン、グリシジルオキシエチルトリメトキシシラン、グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、グリシジルオキシプロピル-(メチルジメトキシシラン)、グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、グリシジルオキシプロピルトリクロロシラン、グリシジルオキシプロピルトリヒドロキシシランなどが挙げられる。

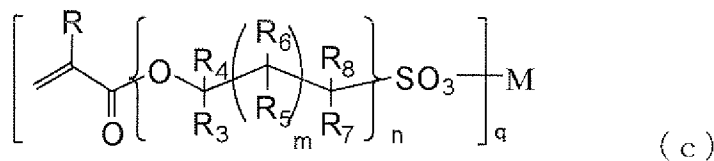
[0090] 上記シラン化合物(b)は、1種単独で、あるいは2種以上混合して使用してもよい。

[0091] なお、上述のシラン混合物には、シラン化合物(a)とシラン化合物(b)とが、それぞれ含まれていてもよいし、シラン化合物(a)とシラン化合物(b)との重縮合物として含まれていてもよい。このような重縮合物としては、シラン化合物(a)とシラン化合物(b)とが重縮合してなるオリゴマー型シラン化合物(例えば、MPMOSとテトラエトキシシランとの縮重合合物であるX-41-1805(製品名;信越化学工業株式会社))が挙げられる。

[0092] <親水性化合物(c)>

本発明では、シラン化合物(a)とシラン化合物(b)とを含む混合物を加水分解、縮合させて得られる、シリカを主体とする硬化物層の表面に、(c)下記一般式(c)で表される化合物(以下、親水性化合物(c)ともいう。)を塗布し、親水性化合物(c)に含まれる炭素-炭素二重結合と、上記化合物(a)に由来するメルカプト基との少なくとも一部を反応させる点に特徴がある。

[0093] [化11]



[0094] 上記式(c)中、RはHまたはCH₃を表す。R₃~R₈は、独立して、H、CH₃、またはOHを表す。mは0~18の整数を表し、nは1~10の整数を表す。qは1または2を表す

。MはH、Li、Na、K、Rb、Mg、Ca、Sr、またはBaを表す。

- [0095] 上記親水性化合物(c)は、シラン化合物(a)とシラン化合物(b)とを含む混合物から得られる硬化物層の表面に存在する基(例えば、メルカプト基)との反応性あるいは相互作用に優れ、かつ親水性に優れる。
- [0096] 上記親水性化合物(c)が親水性に優れるのは、その化合物中にスルホン酸基またはスルホン酸金属塩基(スルホン酸リチウム基、スルホン酸ナトリウム基、スルホン酸カリウム基、スルホン酸ルビジウム基、スルホン酸マグネシウム基、スルホン酸カルシウム基、スルホン酸ストロンチウム基、スルホン酸バリウム基)が含まれているためである。
- [0097] 一般に、親水性基としては、スルホン酸基またはスルホン酸金属塩基以外にも、リン酸ナトリウム基、リン酸基、カルボン酸カリウム基、カルボン酸ナトリウム基、カルボキシル基、ヒドロキシ基などが知られている。
- [0098] これらの親水性基と比較して、スルホン酸基あるいはスルホン酸金属塩基は、化合物(c)に含まれる炭素-炭素二重結合の少なくとも一部を、上記化合物(a)に由来するメルカプト基、アミノ基、(メタ)アクリロイル基またはビニル基と反応させた後であっても、親水性が高い点に特徴がある。
- [0099] このように、本発明の親水膜を形成させるためには、上記化合物(c)中にスルホン酸基またはスルホン酸金属塩基(スルホン酸リチウム基、スルホン酸ナトリウム基、スルホン酸カリウム基、スルホン酸ルビジウム基、スルホン酸マグネシウム基、スルホン酸カルシウム基、スルホン酸ストロンチウム基、スルホン酸バリウム基)が含まれていることが重要である。
- [0100] なお、親水性化合物(c)の親水性基としては、スルホン酸基または上記のスルホン酸金属塩基である限り、特に限定されるものではないが、それぞれの親水性基の特性やコスト面等を考慮して適宜選択することができる。
- [0101] 例えば、親水性化合物(c)の親水性基が、スルホン酸ルビジウム基などである場合は、コスト面などから好ましくない傾向がある。
- [0102] 上記親水性化合物(c)中には、さらに、上記一般式(c)で示されるように、アクリロイル基が含まれる点に特徴がある。上記親水性化合物(c)中にアクリロイル基が含まれ

ていることにより、シラン化合物(a)とシラン化合物(b)とを含む混合物から形成されたシリカを主体とする硬化物層に存在する、シラン化合物(a)に由来するメルカプト基、アミノ基、(メタ)アクリロイル基またはビニル基との反応が良好となる。

[0103] 上記化合物(c)の $R_3 \sim R_8$ の中でも、HおよびOHが好ましく、Hがより好ましい。

[0104] 上記化合物(c)のmの中でも、0~8の整数が好ましく、0~2の整数がより好ましい。

[0105] 上記化合物(c)のnの中でも、1~6の整数が好ましく、1~4の整数がより好ましい。

[0106] 上記化合物(c)としては、例えば、2-スルホエチルアクリレート、3-スルホプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-スルホプロピルアクリレート、4-スルホブチルアクリレート、6-スルホヘキシルアクリレート、8-スルホオクチルアクリレート、9-スルホ-3,6-ジオキサノニルアクリレート、10-スルホデシルアクリレートや、これらのリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、またはナリウム塩などが挙げられる。

[0107] 上記親水性化合物(c)は、1種単独で、あるいは2種以上混合して使用してもよい。

[0108] <シラン混合物>

本発明の親水膜は、以下のようにして、基材表面に製造される。

[0109] 基材表面上で、上記シラン化合物(a)およびシラン化合物(b)を含む混合物(以下、「シラン混合物」ともいう。)と水とを反応させると、シリコン原子に結合したアルコキシ基またはハロゲン原子は加水分解されて、ヒドロキシシリル基が形成される。このヒドロキシシリル基は、通常、加熱などを行うことにより、他のヒドロキシシリル基、もしくは、アルコキシシリル基などと縮合反応(例えば、シロキサン結合を生成する反応)を起こす。このようにして、上記シラン混合物からは、混合物全体の架橋により、シリカを主体とする層(硬化物層あるいは反応性シリカ層とも言う。)が基材上に形成される。

[0110] また、上記反応中にシラン混合物から形成されるヒドロキシシリル基は、加熱などを行うことにより、基材表面のヒドロキシ基(OH基)などの官能基との縮合反応、あるいは強い相互作用を引き起こすため、基材と上記硬化物層との密着性が優れることとなる。

[0111] なお、上記シラン混合物の反応に利用される水としては、空気中の水分、シラン混

合物に積極的に添加した水などが挙げられる。

- [0112] 本発明の親水膜は、上述の様にして得られる硬化物層に、親水性化合物(c)を塗布し、シラン化合物(a)に由来する基と、親水性化合物(c)が有する基とを反応させることにより得られる。親水性化合物(c)単独の硬化により形成される膜は、硬度は必ずしも十分でない傾向にある。したがって、親水膜の硬度を高める点からは、上記硬化物層の硬度を十分に高くすることも重要である。このように、硬化物層の硬度を十分に高くするためには、シラン化合物(a)単独では困難であり、シラン化合物(a)およびシラン化合物(b)を含むシラン混合物を使用することが必要である。
- [0113] 特に、優れた耐擦傷性を有する親水膜を形成したい場合には、より強固な硬化物層を形成する必要がある。そのため、上記シラン混合物に含まれる、上記化合物(a)／上記化合物(b)のモル比は、 $1/2$ 以下が好ましく、 $1/3$ 以下がより好ましく、 $1/4$ 以下であればさらに好ましい。
- [0114] また、本発明の親水性膜では、親水性を良好にする観点からは、親水性化合物(c)が、上記シラン混合物から得られる硬化物層と十分に密着していることが望ましい。したがって、親水性化合物(c)に含まれるアクリロイル基と、硬化物層に含まれるシラン化合物(a)に由来するメルカプト基、アミノ基、(メタ)アクリロイル基またはビニル基とが十分に反応することが望まれる。そのため、上記シラン混合物に含まれる、上記化合物(a)／上記化合物(b)のモル比は、 $1/200$ 以上が好ましく、 $1/100$ 以上がより好ましく、 $1/50$ 以上がより好ましく、 $1/30$ 以上であればさらに好ましい。
- [0115] シラン化合物(a)およびシラン化合物(b)を含む上記シラン混合物には、さらに溶剤が含まれていてもよい。上記溶剤としては、メタノール、エタノール、IPA(イソプロパノール)、n-ブタノール、メキシエタノールなどのアルコール類、アセトニトリル、DMF、DMSOなどの非プロトン性極性溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミルなどのエステル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤、およびそれらの混合溶剤などが挙げられる。
- [0116] また、上記シラン混合物には、必要に応じて各種充填材を添加してもよい。
- [0117] 上記充填材としては、例えば、木粉、パルプ、木綿チップ、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、ケイソウ土、白土、シリカ、シリ

カゾル、ナノサイズシリカ、メチル化シリカ、表面修飾シリカ、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、カーボンブラック、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、クレー、タルク、酸化チタン、酸化セリウム、炭酸マグネシウム、石英粉末、アルミニウム微粉末、酸化鉄、フリント粉末、亜鉛末などが挙げられる。これら充填材は、1種独で、あるいは2種以上混合して使用してもよい。

- [0118] さらに、上記シラン混合物には、必要に応じて各種添加剤を含んでもよい。
- [0119] 上記添加剤としては、例えば、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン光安定剤(HALS)、ラジカル補足剤、酸化防止剤、重合禁止剤、老化防止剤、オゾン劣化防止剤、金属不活性化剤、貯蔵安定性向上剤、顔料、染料、バインダー、レベリング剤、アルコキシチタンなどの硬化助剤などが挙げられる。
- [0120] 上記シラン化合物(a)およびシラン化合物(b)を含むシラン混合物において、加水分解反応(ヒドロキシシリル基の生成反応)、縮合反応(シロキサン結合の生成反応)を進行させるためには、通常水が必要である。水は、空気中に水分に由来するものであってもよいが、通常、上記シラン混合物に水を添加する。
- [0121] 水の添加量は、シラン化合物(a)およびシラン化合物(b)が有するシリコン原子に結合するアルコキシ基またはハロゲンの合計モルに対して、通常0.1~100当量、好ましくは0.5~10当量、さらに好ましくは1~5当量の範囲である。
- [0122] 上記シラン混合物と水との混合物を攪拌することにより、シリコン原子に結合したアルコキシ基またはハロゲン原子は加水分解されて、ヒドロキシシリル基が生成する。
- [0123] 上記加水分解を促進する観点からは、触媒を添加することが好ましい。
- [0124] 上記加水分解に用いる触媒としては、塩酸、硫酸、リン酸、クエン酸、酢酸などの酸、NaOH、KOH、アンモニアなどの塩基、およびKF、NaFなどの無機塩などが挙げられる。これら触媒の中でも、触媒の残存を少なくする観点では、塩酸、酢酸、アンモニアなど、揮発しやすい触媒が好ましく用いられる傾向にある。なお上記加水分解に用いる触媒は、生成したヒドロキシシリル基と基材表面の反応性の基、例えばシラノール基、との縮合反応、および生成したヒドロキシ基同士の縮合反応の触媒ともなる。
- [0125] これら触媒の添加量は、シラン化合物(a)とシラン化合物(b)の合計重量に対して、

通常0.1～100wt%、好ましくは0.3～50wt%、より好ましくは0.5～20wt%の範囲である。

- [0126] アルコキシシリル基およびハロゲンシリル基の加水分解は、通常、室温で進行するが、加水分解速度を向上させる目的で、場合によっては加温してもよい。ただし、あまりに高温、例えば100°C付近まで加温されると、加水分解により生成したヒドロキシシリル基同士の加熱硬化反応が進行し、短時間でシラン化合物(a)とシラン化合物(b)を主成分とするシラン混合物がゲル化してしまい、基材に塗布できないといった不具合を生じやすくなる。
- [0127] したがって、シラン混合物と水とから形成される混合物のポットライフの観点から、加水分解温度は、通常0～50°Cの範囲、好ましくは10～40°Cの範囲、さらに好ましくは20～30°Cの範囲である。
- [0128] このようにして、シラン混合物と水とから形成される混合物を基材に塗布し、さらに縮合反応を進行させることにより、シリカを主体とする層(硬化物層)が形成される。
- [0129] この硬化物層には、シラン化合物(a)に由来するメルカプト基、アミノ基、(メタ)アクリロイル基またはビニル基が存在する。
- [0130] 本発明の親水膜は、上述の様にして得られる硬化物層に、親水性化合物(c)を塗布し、シラン化合物(a)に由来するメルカプト基、アミノ基、(メタ)アクリロイル基またはビニル基と、親水性化合物(c)が有するアクリロイル基とを、熱または放射線などにより、反応させることにより得られる。
- [0131] 上記硬化物層への親水性化合物(c)の塗布は、親水性化合物(c)のみの塗布によって行ってもよい。しかし、親水性化合物(c)はスルホン酸カリウム基を有しているため、化合物によっては、結晶性が高く、操作性に優れない場合もある。
- [0132] したがって、上記硬化物層に親水性化合物(c)を塗布する場合、親水性化合物を溶剤に溶解した溶液(以下、親水性化合物溶液(c¹)ともいう。)を調製し、この親水性化合物溶液(c¹)を上記硬化物膜に塗布して乾燥後、熱または放射線により、反応(グラフト)させてもよい。
- [0133] 上記親水性化合物溶液(c¹)の調製に使用される溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、IPA(イソプロパノール)、n-ブタノール、メトキシエタノールなどのアル

コール類;アセトニトリル、DMF、DMSOなどの非プロトン性極性溶剤;水、およびそれらの混合溶剤などが挙げられる。

- [0134] これら溶剤の中でも、メタノール、エタノール、IPA(イソプロパノール)、n-ブタノール、メキシエタノールなどのアルコール類;水、およびそれらの混合溶剤が好ましい。これら溶剤の使用量は、使用する溶剤の種別により適宜決められる。
- [0135] さらに、上記親水性化合物溶液(c¹)中には、上記硬化物層に含まれる、シラン化合物(a)に由来するメルカプト基との反応性を促成する観点から、触媒、重合開始剤などを添加することが好ましい。
- [0136] ただし、これら触媒および重合開始剤は、硬化方法(熱または放射線)によって少し異なる。
- [0137] 熱により反応(グラフト)を行う場合には、例えば、トリエチルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリン、トリエチレンジアミンなどの3級アミン類、ナトリウムメキシド、t-ブトキシカリウムなどのアルカリ金属アルコキサイド類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウムなどの無機塩基類などの塩基性の触媒が挙げられる。
- [0138] 放射線により反応(グラフト)を行う場合には、例えば、エサキュアーKT55(ランベルティ社)、エサキュアーKTO46(ランベルティ社)、イルガキュアー184(チバ・スペシャリティケミカル社)、イルガキュアー1173(チバ・スペシャリティケミカル社)、イルガキュアー500(チバ・スペシャリティケミカル社)、イルガキュアー819(チバ・スペシャリティケミカル社)、ダロキュアーTPO(チバ・スペシャリティケミカル社)、その他公知の紫外線ラジカル重合開始剤などが挙げられる。
- [0139] これら硬化物層に存在するシラン化合物(a)に由来する反応性の基との反応(グラフト)を促進させるために添加される触媒および重合開始剤の添加量は、親水性化合物(c)に対して、通常0.1~100wt%、好ましくは0.3~30wt%、より好ましくは1~10wt%の範囲である。
- [0140] 上記親水性化合物溶液(c¹)には、さらに添加剤が含まれていてもよい。
- [0141] 上記添加剤としては、重合促進剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、ヒンダードアミン光安定剤(HALS)、ラジカル補足剤、酸化防止剤、重合禁止剤、色素、金属不活性化剤、貯蔵安定性向上剤、顔料、染料、充填材、フィラー、バインダーなどが挙げ

られる。上記添加剤は、上記シリカを主体とする硬化物層との反応性(グラフト)を損なわない範囲で加えることができる。

[0142] 上記硬化物層に、親水性化合物(c)あるいは親水性化合物溶液(c¹)を塗布して、上述の反応(グラフト)を行うことにより、硬化物層表面に親水性(c)化合物が結合されて、本発明の親水膜が形成される。

[0143] <塗布方法、使用方法>

本発明の親水膜は、PMMA、ポリカーボネート(PC)、PET、ABS、塩ビ、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、およびポリ乳酸などからなる有機基材、鉄、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、亜鉛、金、銀、銅などの各種金属、及び各種基材の表面をそれらの金属でメッキ処理された物、並びにそれら金属の酸化物、ガラス、セラミックス、セメント、スレート、大理石や御影石などの石材、モルタルなどの無機基材(本発明のシリカ層と接する表面が、上記物質に代表される無機基材により形成されている基材をいう。)などの表面に、まず、必要に応じて、水、加水分解触媒を加えた、上述のシラン混合物を含む溶液を塗布し、加熱硬化することによって、基材表面上に、シラン化合物(a)に由来するメルカプト基、アミノ基、(メタ)アクリロイル基またはビニル基が存在する、硬化物層を形成する。

[0144] このようにして形成された硬化物層の上に、親水性化合物(c)あるいは親水性化合物溶液(c¹)を塗布し、乾燥後、熱または放射線によって、反応(グラフト)させ、硬化物層表面に存在するメルカプト基、アミノ基、(メタ)アクリロイル基またはビニル基と、親水性化合物(c)が有するアクリロイル基との少なくとも一部を反応させて、共有結合させる。その後、反応(グラフト)表面を水洗などによって洗い流すことによって、余剰の親水性化合物(c)などを除去して、本発明の透明な親水膜が得られる。

[0145] 上記基材表面に形成された、シリカを主体とする硬化物層上に、親水性化合物(c)あるいは、親水性化合物溶液(c¹)を塗布、反応(グラフト)して、本発明の親水膜を形成することにより、基材の上に(c)成分に由来する親水性に優れた親水膜が形成された積層体を得られる。

[0146] 上記一連の操作により、上記シラン混合物から形成されるシリカを主体とする硬化物層を介して、上記基材と親水性化合物(c)に由来する成分が、強固に一体化され

る。

[0147] このように強固に一体化される理由は、基材上で、シラン化合物(a)およびシラン化合物(b)を含むシラン混合物を、加水分解、縮合させることにより、ヒドロキシシリル基同士もしくは基材表面に残存すると考えられる官能基などとの反応(例えば、シロキサン結合による脱水縮合架橋反応)などにより、共有結合もしくは強い相互作用で、基材と硬化物層とが強固に一体化し、さらに、その硬化物層と親水性化合物(c)とは、上記反応(グラフト)により、共有結合が生成して、強固に一体化するためであると推定される。

[0148] 前記基材の中でも、接着性が高くなり易い点では、無機基材の方が比較的に好ましい。

これら無機基材の中でも、ガラス、金属、金属メッキ、金属酸化物、セラミックスなどからその表面が形成された無機基材が好ましく、ガラス、金属、金属酸化物、セラミックスからその表面が形成された無機基材がより好ましく、ガラスからその表面が形成された無機基材がさらに好ましい。

[0149] また、シラン混合物から硬化物層を形成する前に、接着性の強化のために、上記基材を表面処理してもよい。表面処理としては、例えば、コロナ処理、火炎処理、プラズマ処理、オゾン処理、酸素ガスもしくは窒素ガスなどを用いた低温プラズマ処理、グロー放電処理などの物理的処理、酸化剤などによる酸化処理、酸またはアルカリなどによるエッチング処理などの化学的処理などが挙げられる。

[0150] また、シラン混合物から硬化物層を形成する前に、事前によく洗浄し、表面の付着物を除去しておくことが、基材表面と硬化物層との接着性の向上させる観点からは好ましい。なお、基材などの表面の汚染度を簡便に測定する方法として、例えば、水接触角の測定が挙げられる。

[0151] 基材表面に付着する汚染物としては、例えば、皮脂、油脂、シリコーン、包装などからブリードアウトしてきた可塑剤、排気ガスなどから飛散し大気中に浮遊する外気疎水性物質などが挙げられ、これら物質は、多くの場合、疎水性を呈する。

[0152] したがって、汚染された無機基材の表面は、その基材が本来有する親水性と異なる場合が多い。このように汚染された無機基材表面に本発明の「シラン溶液」を塗布す

ると、ハジキが発生し易く、均一な反応性シリカ層(硬化膜層)が形成できないため、基材表面と反応性シリカ層との界面の接着性が低下する傾向にある。また、付着した汚染物の上に反応性シリカ層が形成されることから、基材表面と反応性シリカ層との界面の接着力を、さらに低下させる要因となる。

- [0153] これら基材の中でも、無機基材は汚染され易く、さらにその無機基材の中でも、特にガラスは汚染物が表面に付着しやすい。例えば、梱包材および傷つき防止シートなどからのシリコン、および空気中に浮遊する疎水性物質などで容易に汚染される。本来、ガラスの親水性は非常に高く、水接触角 5° (表面科学 vol. 22、55-63 ページ、2001年)と考えられるが、購入したガラス表面の水接触角は $50\sim 70^{\circ}$ であり、かなり汚染されている。
- [0154] したがって、本発明の親水膜を積層しても、購入したガラスをそのまま使用した場合は十分な接着性を確保することは困難であり、さらに水中で超音波洗浄しても(水接触 $25\sim 35^{\circ}$)十分な接着性は得られにくい傾向にある。ガラス表面との十分な接着性を確保するには、ガラス表面の水接触角は少なくとも 15° 以下が好ましく、 10° 以下であればより好ましい。
- [0155] 即ち、上記の基材表面との接着性を、十分に確保するためには、表面の汚染物を除去することが重要であり、その指標として基材本来の表面の水接触角 $\pm 10^{\circ}$ の範囲が好ましい傾向にあり、 $\pm 5^{\circ}$ の範囲であればさらに好ましい傾向にある。
- [0156] 本発明で使用する、シラン混合物を含む溶液を基材表面に塗布する方法、親水性化合物(c)あるいは親水性化合物溶液(c')を上記硬化物層に塗布する方法としては、例えば、刷毛塗り法、スプレーコーティング法、ワイヤーバー法、バーコーター法、ブレード法、ロールコーティング法、スピコート法、ディッピング法、その他公知のコーティング方法が挙げられる。
- [0157] 基材に塗布するシラン混合物を含む溶液は、通常、シラン化合物(a)およびシラン化合物(b)に由来するシリコン原子に結合したアルコキシ基、ハロゲン基の少なくとも一部が加水分解されて、ヒドロキシ基に変換された化合物が含まれており、これを加熱することより、シリコン原子に結合したヒドロキシ基同士の脱水縮合、ガラスなどの基材表面のヒドロキシ基とシリコン原子に結合したヒドロキシ基との脱水縮合、さらには

生成水による残存のシリコン原子に結合したアルコキシ基、またはハロゲン基の加水分解、さらなる脱水縮合などの反応が起こることにより、硬化して、層（硬化物層あるいは反応性シリカ層とも言う。）が形成される。

- [0158] 上記加熱は、溶剤留去などを目的にした乾燥も兼ねてもよく、通常、常温～200℃の温度範囲で0.01～240時間の範囲で加熱される。
- [0159] 硬化時間を短縮する観点からは、加熱温度はある程度高い方が好ましく、その場合、通常50～180℃で1～480分の範囲、好ましくは80～150℃で5～240分の範囲、より好ましくは100～130℃で10～180分の範囲または140～180℃で5～120分の範囲である。加熱温度が高すぎると冷却に時間がかかり、逆に生産性が低下する場合がある。
- [0160] 加熱時の雰囲気は、大気下でも窒素などの不活性ガス雰囲気下で行ってもよいが大気下が簡便で好ましい。また、その際の圧力は、大気圧下、および減圧下で行ってもよいが、大気圧下が簡便で好ましい。
- [0161] このようにして基材表面に積層されるシリカを主体とする硬化物層の膜厚は、目的および基材などに応じて適時決められるが、通常0.001～20 μm の範囲、好ましくは0.005～10 μm の範囲、より好ましくは0.01～5 μm の範囲である。
- [0162] 得られた硬化物層の上に、親水性化合物(c)あるいは親水性化合物溶液(c¹)（グラフト液）を塗布して反応（グラフト反応）させることにより、本発明に親水性膜を基材上に形成させることができる。
- [0163] このグラフト反応は、硬化物層を形成する反応のように、通常、熱または放射線などにより行われるが、親水性化合物(c)として、スルホン酸カリウム基を有する化合物（親水性化合物(c1)）、あるいはスルホン酸カリウム基以外のスルホン酸金属塩基を有する化合物またはスルホン酸（親水性化合物(c2)）を使用する場合において、上記グラフトは、それぞれ後述する態様により進行されることが好ましい。
- [0164] 親水性化合物(c)が親水性化合物(c1)である場合、あるいは親水性化合物溶液(c¹)に親水性化合物(c1)が含まれる場合、上記グラフトを、上述したように、加熱または放射線照射などにより、進行させることが好ましく、この反応を進行させるにあたって、加熱および放射線照射の両方を併用してもよい。

- [0165] 熱による反応(グラフト)は、親水性化合物溶液(c')中に含まれる溶剤の留去なども兼ねてもよい。
- [0166] 上記加熱は、通常、常温～200℃の温度範囲で0.01～240時間の範囲で加熱される。
- [0167] グラフトの反応時間を短縮する観点から、加熱温度はある程度高い方が好ましく、その場合、通常50～180℃で1～480分の範囲、好ましくは80～150℃で5～240分の範囲、より好ましくは100～130℃で10～180分範囲である。加熱温度が高すぎると冷却に時間がかかり、逆に生産性が低下する場合がある。
- [0168] 加熱時の雰囲気は、通常、簡便な大気下で行われる。但し、化合物(a)に由来するメルカプト基の酸化($-SH \rightarrow -S \cdot S-$)による、メルカプト基と親水性化合物(c)のアクリル基との反応率低下を、厳密に防止したい場合は、不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。それら反応(グラフト)の際の圧力は、加圧下、大気圧下、および減圧下で行ってもよいが、大気圧下が簡便で好ましい。
- [0169] 親水性化合物(c)を放射線で反応させる場合には、大気下でも窒素などの不活性ガス雰囲気下でも行うこともできる。不活性ガス雰囲気下で実施すると、煩雑になったり装置が複雑になったりするものの、反応(グラフト)時間を短縮させたり、放射線の照射エネルギー量を減らせたりすることができる。
- [0170] 上記放射線としては、波長領域が0.0001～800nm範囲のエネルギー線が挙げられ、例えば、 α 線、 β 線、 γ 線、X線、電子線、紫外線、可視光などが使用できる。
- [0171] これら放射線は、親水性化合物(c)の種類などに応じて適宜選択することができる。
- [0172] これら放射線の中でも、波長領域が200～450nmの範囲の紫外線が好ましく、波長領域が370～445nmの範囲の紫外線がより好ましく、波長領域が370～430nmの範囲の紫外線がさらに好ましく、波長領域が370～400nmの範囲の紫外線が特に好ましい。上記範囲の波長領域の紫外線を用いた場合、反応(グラフト)時の熱変形などの不具合が少なく、且つ紫外線吸収剤を添加した場合も比較的短時間で反応(グラフト)を完結できる。
- [0173] 一方、親水性化合物(c)が親水性化合物(c2)である場合、あるいは親水性化合物

溶液(c¹)に親水性化合物(c2)が含まれる場合、上記グラフト反応を、加熱により進行されることが好ましい。この理由は、グラフト反応を、熱を用いずに、放射線単独により行う場合、化合物(a)に由来するメルカプト基、アミノ基、(メタ)アクリロイル基またはビニル基と、親水性化合物(c)中のアクリル基との反応率が低く、親水膜に十分な親水性を付与できない場合があるためである。

[0174] 上記熱の温度は、効率よく反応を進行させ、未反応物を低減させるために、好ましくは130°C以上、より好ましくは130~190°C、さらに好ましくは140~180°Cである。熱の温度が130°C未満であると、十分なグラフト反応が進行せずに、十分な親水性を有する親水膜が形成されない場合がある。なお、加熱時間は、通常、0.01~240時間の範囲である。

[0175] 親水性化合物(c)が親水性化合物(c2)である場合、あるいは親水性化合物溶液(c¹)に親水性化合物(c2)が含まれる場合において、シラン化合物(b)は、上記式(b1)あるいは式(b2)で表わされるシラン化合物であることが好ましく、(b2)で表されるシラン化合物よりも式(b1)で表されるシラン化合物の方が若干好ましい。

[0176] 上記式(b1)で表されるシラン化合物の中で、より好ましくは、1分子中の総炭素原子数が12個以下であるシラン化合物であり、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ヒドロキシアトリエトキシシラン、ジヒドロキシジエトキシシラン、トリヒドロキシアトリエトキシシラン、テトラヒドロキシシラン、テトラクロロシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-イソプロポキシシラン等が挙げられる。

[0177] 同様に、式(b2)で表されるシラン化合物の中で、より好ましくは、1分子中の総炭素原子数が1~20であるシラン化合物であり、例えば、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリヒドロキシシリル)メタン、1,2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1,2-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)エタン、ビス(トリイソプロポキシシリル)エタン、1,2-ビス(トリクロロ)エタン、1-(ヒドロキシジエトキシシリル)-2-(トリエトキシシリル)エタン、1,2-ビス(ヒドロキシジエトキシシリル)エタン、1-(ジヒドロキシアトリエトキシシリル)-2-(ヒドロキシジエトキシシリル)エタン、1,2-ビス(ジヒドロキシアトリエトキシシリル)エタン、1,2-ビス(トリヒドロキシシリル)エタン、1,3-ビス(トリメトキシシリル)プ

ロパン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル)ブタン、1, 6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、1, 8-ビス(トリメトキシシリル)オクタン等が挙げられる。

- [0178] 上述のように、硬化物層の表面上において、親水性化合物(c)に由来する成分から形成される膜の厚みは、大部分が単分子で硬化物層に結合されていると予想されるが、少数は親水性化合物(c)の重合体が硬化物層に結合していると予想されるため、0.001~0.5 μ mの範囲と推定される。反応(グラフト)により形成された親水性化合物(c)に由来する重合体の鎖長が長くなると、耐擦傷性が低下することが考えられるため、このような観点から、親水性化合物(c)に由来する成分から形成される膜の厚みは、好ましくは0.001~0.1 μ mの範囲、より好ましくは0.001~0.01 μ mの範囲程度と推定される。
- [0179] このようにして、基材表面上に表面に(c)成分である親水性化合物が結合された親水性のシリカ層が強固に密着された積層体を得られる。
- [0180] 本発明により得られる積層体は、フィルムでもシートでも成型体でも差し支えない。本発明により得られる積層体は、親水性と耐擦傷性が高いため、防曇材料、防汚(セルフクリーニング)材料、帯電防止材料、速乾性材料などとして、好適に使用できる。例えば、建築物、船舶、航空機、および車両などの外壁、外装、内壁、内装、床などに用いられる被覆体として用いられる。
- [0181] その他にも、本発明により得られる積層体は、衣服、布、および繊維などの衣料材；光学フィルム、光ディスク、眼鏡、コンタクトレンズ、およびゴーグルなどの光学物品；フラットパネル、タッチパネルなどのディスプレイ及びそのディスプレイ材；太陽電池のガラス基板または太陽電池の最外層の保護透明板；ランプ、ライトなどの照明物品及びその照明部材；熱交換機などの冷却フィン、化粧品容器及びその容器材、反射フィルム、反射板などの反射材、高速道路などに設置される遮音板、窓ガラス、鏡、家具、家具材、風呂場用材、台所用材、換気扇、配管、配線、電化製品、電気部品などに使用する被覆体として用いられる。
- [0182] 本発明の積層体は、目的に応じて、その表面をコロナ処理、火炎処理、プラズマ処理、オゾン処理、酸素ガスもしくは窒素ガスなどを用いた低温プラズマ処理、グロー放電処理などの物理的処理、酸化剤などによる酸化処理、酸またはアルカリなどによる

エッチング処理などの化学的処理などで表面処理を施したり、ITOおよびシリカなどの無機材料を積層したり、他(c)成分である親水性化合物またはそれを含む「グラフト液」をさらにコーティングして樹脂などの有機材料を積層したりしてもよい。

実施例

[0183] 以下、実施例および比較例を示し、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、本発明において、親水膜または積層体の物性評価は下記の方法で行った。

[0184] <水接触角>

水接触角の測定は、協和界面科学社製CA-V型を用いて、室温(25°C)にて測定した。

[0185] <スチールウール擦傷試験-1>

スチールウール#0000を用い、0.1Kgfの荷重をかけて、10往復擦った。評価は、傷の数を目視で数え、傷がなかった場合を○、傷が10本以内だった場合を△、10本を越えた場合を×とした。

[0186] <スチールウール擦傷試験-2>

スチールウール#0000を用い、2Kgfの荷重をかけて、10往復擦った。評価は、傷の数を目視で数え、傷がなかった場合を○、傷が10本以内だった場合を△、10本を越えた場合を×とした。

[0187] <基盤目剥離試験>

カッターナイフとカッターガイドとを用いて、幅3mm間隔で、基盤目状に切り込みをいれた(合計25マス)。次に、基盤目の上に、空気が入らないようにセロハン粘着テープ(ニチバン(株)、セロテープ(登録商標)、幅24mm)を貼り付け、手で擦って、粘着テープを完全に付着させた。最後に、接着面に対して垂直方向に、瞬間的に引き剥がした。評価は、剥れなかったマスの数を、目視で数え、100マスに換算して表記した。

[0188] [実施例1]

(基材の洗浄)

厚さ2mmのガラス板(表面水接触角57~70°)を基材として用いた。以下の手順で

、まず基材となるガラス板の洗浄を行った。

[0189] ガラス板表面に水を垂らして、ガラス洗浄材[ハイシャインHSー並白](有限会社ハイオンケミカル)を適量採った布[ベンコットMー3](旭化成)を用いて、厚さ2mmのガラス板(表面水接触角 $57\sim 70^\circ$)の擦り洗いをを行った。続いて、ガラス板表面に水を流して、大部分の研磨材を除去した。その後、ガラス板表面に水を垂らして、新しい布[ベンコットMー3](旭化成)を用いてガラス板の擦り洗いをを行い、ガラス板表面に水を流して、ガラス板表面から研磨材を完全に除去した。最後に、ガラス板をエアガンを用いて乾燥した。得られたガラス板洗浄面の水接触角は、何れの点で測定しても $5\sim 6^\circ$ であった。

[0190] (シラン混合物を含む溶液(シラン溶液(1))の調製)

シラン化合物(a)として、3ーメルカプトプロピルトリメトキシシラン(以下、MPMOSと略す。分子量、196. 3)3. 3g(17mmol)、シラン化合物(b)として、テトラメトキシシラン(以下、TMOSと略す。分子量152. 2)12. 7g(83mmol)、およびエタノール400ml(比重0. 79)を混合して均一液(シラン混合物)を作製した。この均一液に、5wt%硫酸水10. 4g(硫酸5mmol、水548mmol)を加えて、室温で10分間攪拌し、固形分濃度5wt%の均一なシラン混合物を含む溶液(シラン溶液(1))を342. 4g得た。ここで、シラン溶液(1)中のMPMOS/TMOSのモル比は1/5、であり、硫酸量は3wt%(対MPMOSとTMOSの合計量)、水量は1. 8倍モル(対シリコン原子に結合したアルコキシ基)であった。

[0191] (親水性化合物溶液(1)の調製)

親水性化合物(c)として、3ースルホプロピルアクリレート・カリウム塩(以下、SPAーKと略す。分子量232. 3)2. 5g(10. 8mmol)、および2ーメトキシエタノール130ml(比重0. 96)を混合してまず混合液を調製した。この混合液に、触媒としてトリエチルアミン(以下、TEAと略す。分子量101. 2)0. 75g(7. 4mmol、69mol%対SPAーK、31wt%対SPAーK)を加えて、よく混合溶解し、固形分濃度2wt%の溶液(親水性化合物溶液(1))を128g得た。

[0192] (硬化物層の形成)

上述の洗浄を経たガラス板表面(水接触角 $5\sim 6^\circ$)に、シラン混合物を含む溶液(シ

ラン溶液1)をバーコーター # 10で塗布し、50°Cで5分間予備乾燥した後、120°Cで1時間加熱乾燥を行った。この操作により、シラン化合物(a)に由来するメルカプト基が存在するシリカを主体とする硬化物層が形成された。この硬化物層の厚みは約0.5 μ mであり、この硬化物層表面の水接触角は46°であった。

[0193] (グラフト化)

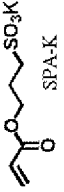
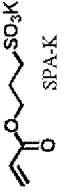
上記硬化物層表面に、親水性化合物溶液(1)をバーコーター # 10で塗布し、50°Cで5分間予備乾燥した後、120°Cで1時間加熱乾燥を行った。この操作により、硬化物層に存在するメルカプト基にSPA-Kが反応(グラフト)した。その後、室温まで冷却して、反応(グラフト)に関与しなかったSPA-Kを水洗により洗い流し、さらにエアージェットを用いて乾燥した。得られた膜は、親水性に優れ、透明で、タック性もなく、ガラス板に強固に密着していた。膜の評価結果を表2に示す。

[0194] [実施例2~7、参考例1]

表2に記載されるように、シラン溶液(1)中のMPMOS/TMOSの配合モル比を変更したこと以外は、実施例1と同様にガラス板上に膜を作製し試験した。膜の評価結果を表2に示す。

[0195] [表2]

表2

	MPMOS/T MOS (モル比)	¹ SH値 (meq/g)	グラフト前 水接触角	グラフト 化合物 	グラフト後 水接触角	外観	*密着性	**擦傷性 I	***擦傷性 2	グラフト化 法
実施例1	1/5	1.04	46		<5	透明	100/100	○	○	熱
実施例2	1/3	1.53	65	↑	<5	↑	↑	○	×	↑
実施例3	1/4	1.24	56	↑	<5	↑	↑	○	○	↑
実施例4	1/9	0.64	46	↑	5	↑	↑	○	○	↑
実施例5	1/20	0.31	34	↑	6	↑	↑	○	○	↑
実施例6	1/50	0.13	27	↑	6	↑	↑	○	○	↑
実施例7	1/100	0.06	19	↑	6	↑	↑	○	○	↑
参考例1	1/1	2.87	62	↑	<5	↑	↑	×	×	↑



*基板目 剥離試験 **スチールボール#0000 × 0.1Kg × 10往復 ***スチールボール#0000 × 2Kg × 10往復

1: (a)成分と(b)成分の混合物1gに含まれるのSH当量数

[0196] [比較例1、参考例2~10]

表3に記載されるように、シラン溶液(1)中のMPMOS/TMOSの配合モル比を変更し、さらに硬化物層表面にグラフトさせる親水性化合物(c)の種類を変更したこと以外は、実施例1と同様にガラス板上に膜を作製し試験した。膜の評価結果を表3に示す。

[0197] [表3]

	MPMOS/TMOS (モル比)	¹ SH価 (meq/g)	グラフト化合物	グラフト後水接触角	外観	*密着性	**擦傷性 ₁	***擦傷性 ₂	グラフト化法
比較例1	1/0	5.09		16	透明	100/100	×	×	熱
参考例2	1/1	2.87	↑	15	↑	↑	×	×	↑
参考例3	1/3	1.53	↑	17	↑	↑	○	×	↑
参考例4	1/5	1.04	↑	19	↑	↑	○	○	↑
参考例5	1/9	0.64	↑	15	↑	↑	○	○	↑
参考例6	1/0	5.09		35	↑	↑	×	×	↑
参考例7	1/1	2.87	↑	47	↑	↑	×	×	↑
参考例8	1/3	1.53	↑	44	↑	↑	○	×	↑
参考例9	1/5	1.04	↑	40	↑	↑	○	○	↑
参考例10	1/9	0.64	↑	31	↑	↑	○	○	↑

*基盤目剥離試験 **スチロール#0000×0.1Kg×10往復 ***スチロール#0000×2Kg×10往復

1: (a)成分と(b)成分の混合物1gに含まれるのSH当量数

[0198] [比較例2]

(硬化物層の形成)

実施例1と同様に、ガラス板を洗浄し、洗浄後のガラス板の水接触角を5~6°とさせた。このガラス板に、0.5wt%のMPMOS(3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン)を含むイソプロピルアルコール溶液(シラン溶液(2))をスプレーで塗布し、50°Cで5分間予備乾燥した後、120°Cで1時間加熱乾燥を行った。その後、室温まで冷却して、硬化物層をアセトンにより洗浄し、エアージェンで乾燥した。なお、アセトン洗浄前には、硬化物層を積層したガラス板は若干白濁していたが、アセトン洗浄により透明に戻り、ガラス板の外観・反射防止の特性に大きな変化は見られなかった。この硬化物層の厚みは約0.5μmであり、この硬化物層の表面の水接触角は58°であり、MPMOSによる硬化物層の形成が確認できた。

[0199] (親水性化合物溶液(2)の調製)

メタノール250gに2-スルホエチルメタクリレート・ナトリウム塩(日本乳化剤(株):antoxMS-2N)25.0gを加えて、室温で溶解しようとしたが、溶解できなかった(antoxMS-2N濃度=9.1wt%)。

[0200] そこで、さらに、メタノールを460g追加して溶解し(antoxMS-2N濃度=3.4wt%)、次に光開始剤として、1-ヒドロキシーシクロヘキシルフェニルケトン(Irgacure184;チバスペシヤリティケミカルズ(株)製)を0.8g(3wt%対antoxMS-2N)添加し、光を遮断した状態で30分間攪拌し溶解した。

[0201] (グラフト化)

得られた親水性化合物溶液(2)中に、MPMOSにより硬化物層が形成されたガラス板を、室温で3分間浸漬し、引き上げて窒素ボックス中で3分間(室温)保持した後、メタルハライドランプ(出力120W/cm²)の紫外線光源直下20cmで40秒間の紫外線照射(大気下)を行い、メタクリル基とメルカプト基との反応を行った。紫外線照射されたガラス板を純水で洗浄し、エアージェンで乾燥した。

[0202] 得られたガラス板上に形成された膜について、実施例1と同様に試験をしたところ、この膜表面について、外観に大きな変化は見られず、表面の水接触角は16°であり、親水性のantoxMS-2Nがガラス板表面に固定化されていることが確認された。

評価結果を表4に示す。

[0203] [参考例11～14]

表4に記載されるように、シラン溶液(2)にTMOSを加え、MPMOS/TMOSの配合モル比を変更して硬化物層を形成したこと以外は、比較例2と同様にガラス板上に膜を作製し試験した。膜の評価結果を表4に示す。

[0204] [表4]

表 4

	MPMOS/TMOS (モル比)	¹ SH価 (meq/g)	グラフト 化合物	グラフト後 水接触角	外観	*密着性	**擦傷性 1	***擦傷性 2	グラフト法
比較例 2	1/0	5.09		16	透明	100/100	×	×	UV
参考例 1 1	1/1	2.87		26	↑	↑	×	×	↑
参考例 1 2	1/3	1.53		34	↑	↑	○	×	↑
参考例 1 3	1/5	1.04		32	↑	↑	○	○	↑
参考例 1 4	1/9	0.64		38	↑	↑	○	○	↑

*基盤目剥離試験 **スチロールボール#00000×2Kg×10往復

***スチロールボール#00000×0.1Kg×10往復

1：硬化前のシラン溶液のSH価

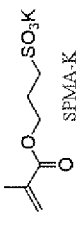
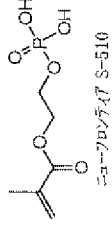
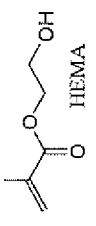
[0205] [実施例8、比較例3～4]

表5に記載されるように、硬化物層表面にグラフトさせる親水性化合物(c)の種類を変更し、さらに親水性化合物(c)を、実施例1と同様の熱グラフト条件または比較例3のUVグラフト条件で硬化物層表面にグラフトさせたこと以外は、実施例1と同様にガラス板上に膜を作製した。

[0206] また、熱グラフトまたはUVグラフトにより得られた膜について、それぞれ、実施例1と同様に試験をした。膜の評価結果を表5に示す。なお、外観、擦傷性1、擦傷性2および密着性の各試験については、熱グラフトにより得られた膜とUVグラフトにより得られた膜とで同一の結果が示された。

[0207] [表5]

表 5

	MPMOS/TMOS (モル比)	¹ SH価 (meq/g)	グRAFT 化合物	熱グRAFT後 水接触角	UVグRAFT後 水接触角	外觀	**擦傷性 I	***擦傷性 2	*密着性
実施例 8	1/5	1.04		33	45	透明	○	×	100/100
比較例 3	1/5	1.04		38	31	↑	○	○	↑
比較例 4	1/5	1.04		37	24	↑	○	○	↑

*基盤目剥離試験

**スチロールカーボン#0000×0.1Kg×10往復

***スチロールカーボン#00000×2Kg×10往復



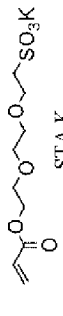
1: (a) 成分と (b) 成分の混合物 1g に含まれるのSH当量数

[0208] [実施例9～11]

表6に記載されるように、硬化物層表面にグラフトさせる親水性化合物(c)の種類を変更したこと以外は、実施例1と同様に、ガラス板上に膜を作製し、試験した。結果を表6に示す。

[0209] [表6]

表 6

	MPMOS/TEOS (モル比)	¹ SH価 (meq/g)	ガラス 化合物	外観	水接触角	*密着性	**擦傷性 1	**擦傷性 2	グラフト法
実施例 9	1/5	0.81	 SEA-K	透明	<5	100/100	○	○	熱
実施例 10	1/5	0.81	 SDA-K	透明	7	100/100	○	○	熱
実施例 11	1/5	0.81	 STA-K	透明	<5	100/100	○	○	熱

*基盤目剥離試験

**スチロール#0000×0.1Kg×10往復

**スチロール#0000×2Kg×10往復



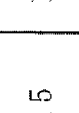
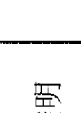
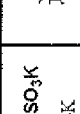
1: (a) 成分と (b) 成分の混合物 1 g に含まれるのSH当量数

[0210] [実施例12～19]

表7、8に記載されるように、硬化膜層の硬化条件または親水性化合物(c)の熱グラフト条件を変更したこと以外は、実施例1と同様にガラス板上に膜を作製し、試験した。結果を表7、8に示す。

[0211] [表7]

表 7

	MPMOS/TEOS (モル比)	¹ SH価 (meq/g)	グRAFT 化合物	外観	水接触角	*密着性	**擦傷性 1	***擦傷性 2	硬化膜層の 硬化条件	熱グRAFT 条件
実施例 1 2	1/5	0.81		透明	4.4	100/100	○	○	120°C ×1時間	120°C ×1時間
実施例 1 3	1/5	0.81		透明	4.2	100/100	○	○	↑	120°C ×2時間
実施例 1 4	1/5	0.81		透明	3.5	100/100	○	○	↑	150°C ×1時間
実施例 1 5	1/5	0.81		透明	3.5	100/100	○	○	↑	180°C ×1時間
実施例 1 6	1/5	0.81		透明	4.9	100/100	○	○	↑	200°C ×1時間

*基板目剥離試験

**スチロールカー#0000×0.1Kg×10往復

***スチロールカー#0000×2Kg×10往復

1: (a) 成分と (b) 成分の混合物 1 g に含まれるのSH当量数

[0212] [表8]

表 8

	MPMOS/TEOS (モル比)	¹ SH価 (meq/g)	ケラト 化合物	外観	水接触角	*密着性	**擦傷性 I	***擦傷性 2	硬化膜層の 硬化条件	熱グラフト 条件
実施例 17	1/5	0.81		透明	4.0	100/100	○	○	80°C ×1時間	150°C ×1時間
実施例 18	1/5	0.81		透明	3.5	100/100	○	○	120°C ×1時間	↑
実施例 19	1/5	0.81		透明	4.6	100/100	○	○	150°C ×1時間	↑

*基盤目利離試験

**スチレン#00000×0.1Kg×10往復

***スチレン#00000×2Kg×10往復

1: (a) 成分と (b) 成分の混合物 1g に含まれるのSH当量数

[0213] [実施例24]

(シラン溶液(3)の調製)

攪拌子を備えた密栓付三角フラスコに、シラン化合物(a)および(b)として、MPMO Sとテトラエトキシシランを凡そ1:4.7(モル比)で反応(縮重合)させたオリゴマー型シラン化合物である製品名X-41-1805(信越化学工業(株)、メルカプト当量862 g/mol)1.08g(1.25mmol)とシラン化合物(b)成分であるTEOS(テトラエトキシシラン)2.60g(12.5mmol)を秤量し、エタノール93.5gを加えて攪拌して均一液を調製した。なお、X-41-1805とTEOSの配合モル比(X-41-1805/TEOS)は1/10である。

[0214] 調製された均一液に5wt%硫酸を2.9g添加し、室温で10分間攪拌することにより加水分解し、固形分4wt%の均一なシラン溶液(3)を得た。

(硬化物層の形成)

上記シラン溶液(3)を、実施例1と同様に、洗浄されたガラス板表面にX-41-1805に由来するメルカプト基が残存する硬化膜層を形成させた。

(グラフト化)

得られた硬化膜層の表面に、実施例1で調製した親水性化合物溶液(1)をバーコーター#2で再び塗布し、同様に50°C×5分間の予備乾燥後、150°Cで1時間の加熱乾燥を行うことによって、硬化膜層表面のメルカプト基にSPA-Kをグラフトさせた。グラフト後、室温まで冷却し、水洗することによって、メルカプト基との反応(グラフト)に関与しなかったSPA-Kを洗い流し、エアガンにて乾燥した。得られた膜は透明で、タック性もなく、ガラス表面に強固に密着していた。このガラス板上に形成された膜について、実施例1と同様に試験し、さらに、下記条件および評価基準に基づいて、テーバー磨耗性試験を行った。得られた評価結果を表9に示す。

[0215] (テーバー磨耗性試験)

中心に内径6mmの穴の開いた青板ガス(縦10cm×横10cm×厚さ0.2cm)にコーティングされたサンプル板を、以下の条件で耐磨耗性の試験を行った。なお、表9中の試験結果は、磨耗輪が通過した箇所4点のヘーズ値を以下の条件で測定し、平均値を記載した。

(測定条件)

・試験機器：(株)東洋精機製作所「ロータリーアブレッサー」 #2114

008-09

・磨耗輪：大和化成工業(株)「C180-OXF」

・荷重：500g (250g×2)

・測定機器：日本電色工業(株)「ヘーズメーター NDH 2000」

[実施例20~23、25~27]

表9に記載されるように、シラン溶液(3)にTMOSを加え、X-41-1805/TMOSの配合モル比を変更して硬化物層を形成したこと以外は、実施例24と同様にガラス板上に膜を作製し、試験した。結果を表9に示す。

[0216] [比較例5]

基材の青板ガラス(縦10cm×横10cm×厚さ0.2cm)について、実施例24と同様なテーパー磨耗試験を行った。結果を表9に示す。

[0217] [表9]

表 9

	X-41-1805/TEOS (モル比)	1SH価 (meq/g)	ガラス化合物	外観	水接触角	*密着性	**擦傷性 ₁	***擦傷性 ₂	***アーク-磨耗試験				
									試験前ハズ	100回転 Δハズ	250回転 Δハズ	硬化膜層の硬化条件	熱グラフト条件
実施例 2 0	1/0	1.16		透明	3.2	100/100	○	×	—	—	—	120°C ×1時間	150°C ×1時間
実施例 2 1	1/0.7	0.99		透明	3.0	100/100	○	×	—	—	—	↑	↑
実施例 2 2	1/3	0.67		透明	3.0	100/100	○	○	0.3	0.9	1.3	↑	↑
実施例 2 3	1/7	0.43		透明	2.9	100/100	○	○	0.3	0.8	1.2	↑	↑
実施例 2 4	1/10	0.34		透明	2.5	100/100	○	○	0.3	0.6	0.8	↑	↑
実施例 2 5	1/20	0.24		透明	2.9	100/100	○	○	0.3	0.9	1.4	↑	↑
実施例 2 6	1/32	0.15		透明	3.6	100/100	○	○	0.3	1.2	1.4	↑	↑
実施例 2 7	1/50	0.10		透明	3.6	100/100	○	○	0.3	1.4	1.4	150°C ×1時間	↑
比較例 5	—	—	—	基材：青板ガラス→					0.1	1.4	1.6	—	—

*基盤目剥離試験 **アーク-磨耗試験#0000×0.1Kg×10往復 ***磨耗輪：C180-0XF, 荷重250g×2

1 : (a) 成分と (b) 成分の混合物 1 g に含まれるのSH当量数 ***アーク-磨耗試験#0000×2Kg×10往復

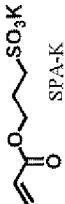
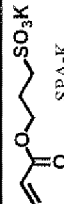
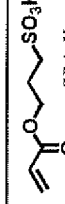
[0218] [実施例28～30]

表10に記載されるように、硬化膜層の硬化条件を変更して硬化膜層を形成したこと
以外は、実施例24と同様にガラス板上に膜を作製し、試験した。結果を表10に示す

。

[0219] [表10]

表 10

	X-4I-1805/TEOS (モル比)	¹ SH値 (meq/g)	ゲラト化合物	外観	水接触角	*密着性	**擦傷性 1	**擦傷性 2	硬化膜層の硬化条件	熱グラフト条件
実施例 28	1/10	0.34		透明	3.8	100/100	○	○	80°C ×1時間	150°C ×1時間
実施例 29	1/10	0.34		透明	2.5	100/100	○	○	120°C ×1時間	↑
実施例 30	1/10	0.34		透明	2.6	100/100	○	○	150°C ×1時間	↑

*基盤日剥離試験

**SPA-K#0000 × 0.1Kg × 10往復

**SPA-K#0000 × 2Kg × 10往復

1: (a) 成分と (b) 成分の混合物 1 g に含まれるのSH当量数

[0220] [実施例31]

実施例20と同様にして得られた、硬化膜層および、この硬化膜層に親水性化合物をグラフトして得られた膜について、各表面のイオン強度を、飛行時間型二次イオン質量分析装置(TOF-SIMS)を用いて、以下の条件で分析して、各表面の官能基濃度を調査した。結果を表10に示す。

<イオン強度の分析条件>

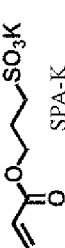
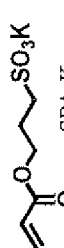

- ・試験機器： ION・TOF社製「TOF-SIMS」
- ・一次イオン： Bi^{3+}
- ・加速電圧： 25kV
- ・分析領域： $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$

[実施例32～33]

表11に記載されるように、実施例24、26と同様にしてガラス板上に膜を形成し、実施例31と同様にして各表面のイオン強度を分析した。結果を表11に示す。

[0221] [表11]

表 1 1 (表面のイオン強度分析)

実施例	X-41-1805/TEOS (モル比)	¹ SH価 (meq/g)	反応性シリカ層表面の**イオン強度		ゲラト化合物	親水膜 (グラフト) 表面の**イオン強度		水接触角
			HS-	S03-		S03-	K+	
実施例 3 1	1/0	1.16	0.017			0.14	0.17	3.2
実施例 3 2	1/10	0.34	0.024			0.15	0.26	2.5
実施例 3 3	1/32	0.15	0.014			0.15	0.22	3.6

注) 反応性シリカ硬化は120°C×1時間、グラフトは150°C×1時間で実施した。

I : (a) 成分と (b) 成分の混合物 1 g に含まれるのSH当量数

**検出イオン強度合計量に対する相対値: ターゲットイオン強度/トータルイオン強度

[0222] [実施例34~37、比較例6~12]

表12に記載されるように、硬化物層表面にグラフトさせる親水性化合物(c)の種類を変更したこと以外は、実施例24と同様にガラス板上に膜を作成し、試験した。結果を表12に示す。

[0223] なお、比較例9において、グラフト溶液が著しく硬化膜層からはじかれてしまったために、グラフト溶液を硬化膜層に塗布することができなかった。

[0224] [表12]

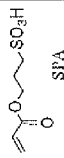
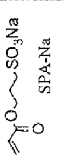
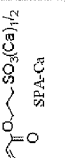

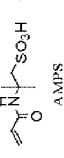
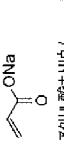
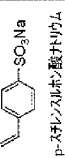
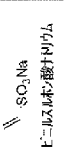
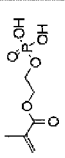
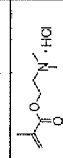
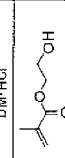
実施例	X-41-1805/TEOS (モル比)	¹ SH価 (meq/g)	グラフト化合物	外観	水接触角	*密着性	**親水性 ¹	***密着性 ²	硬化膜層の硬化条件	熟成条件
実施例34	1/10	0.34	 SPA	透明	2.9	100/100	○	○	120℃ × 1時間	150℃ × 1時間
実施例35	1/10	0.34	 SPA-Na	透明	4.5	100/100	○	○	↑	↑
実施例36	1/10	0.34	 SPA-Ca	透明	5.9	100/100	○	○	↑	↑
実施例37	1/10	0.34	 SPMA-K	透明	4.4	100/100	○	○	↑	↑
比較例6	1/10	0.34	 AMPS	透明	12	100/100	○	○	↑	↑
比較例7	1/10	0.34	 PAA	透明	19	100/100	○	○	↑	↑
比較例8	1/10	0.34	 PAA-SO ₃ Na	透明	28	100/100	○	○	↑	↑
比較例9	1/10	0.34	 HEMA	はじきで塗れない。					↑	↑
比較例10	1/10	0.34	 DMAC	透明	27	100/100	○	○	↑	↑
比較例11	1/10	0.34	 DMAC	透明	33	100/100	○	×	↑	↑
比較例12	1/10	0.34	 HEMA	透明	41	100/100	○	○	↑	↑

表12

*基盤目録試験値 **対ゲル率0.300×0.1kg×10倍値 ***ゲル率0.003×2kg×10倍値

1: (a)成分と(b)成分の混合物1gに含まれるのSH価

[0225] [実施例38]

(シラン溶液(4)の調製)

攪拌子を備えた密栓付三角フラスコに、シラン化合物(a)としてN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル-トリメトキシシラン(AAMOS)0.55g(2.5mmol)と(b)成分であるTEOS(テトラエトキシシラン)2.60g(12.5mmol)を秤量し、メタノール86.3gを加えて均一液を調製した。なお、シラン化合物(a)とシラン化合物(b)との配合モル比(シラン化合物(a)/シラン化合物(b))は1/5である。

[0226] 調製された均一液に5wt%アンモニア水を11.0g添加し、室温で10分間攪拌し、固形分3wt%の均一なシラン溶液(4)を得た。

(硬化膜層の形成)

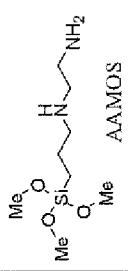
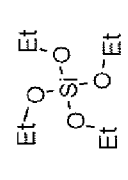
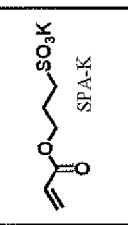
上記シラン溶液(4)を、実施例1と同様に洗浄されたガラス板(水接触角 $5\sim 6^\circ$)表面に、バーコーター#12で塗布し、 $50^\circ\text{C}\times 5$ 分間の予備乾燥後、 70°C で2時間の加熱乾燥を行い、ガラス表面にAAMOSに由来するアミノ基が残存する硬化膜層を形成させた。本シリカ層の膜厚は凡そ $0.4\mu\text{m}$ であった。

(グラフト化)

得られた硬化膜層の表面に、実施例1で調製した親水性化合物溶液(1)を、実施例1と同様の条件で、硬化膜層表面のアミノ基にSPA-Kをグラフトさせて、膜を形成した。得られた膜の評価結果を表13に示す。

[0227] [表13]

表 1 3

	(a) 成分	(b) 成分	(a)/(b) (モル比)	1 ^ア アミン価 (meq/g)	グアフト 化合物	外観	水接触角	*密着性	**擦傷 性 1	**擦傷 性 2	反応性シリ リカ硬化 条件	熱グラフ ト条件
実施例 3 8	 AAMOS	 TEOS	1/5	1.58	 SPA-K	透明	3.3	100/100	○	×	70°C ×2時間	150°C ×1時間

*基盤目剥離試験 **対ア-ア-ア#0000×0.1Kg×10往復 ***スチ-ル-ル#0000×2Kg×10往復

1 : (a) 成分と (b) 成分の混合物 1 g に含まれるアミン当量数

[0228] [実施例39]

(シラン溶液(5)の調製)

シラン化合物(a)としてMPMOSの代わりにアクリロイル基を有する化合物(AOMOS)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、固形分4wt%のシラン溶液(5)を調製した。

(硬化膜層の形成)

上記シラン溶液(3)を、実施例1と同様に、洗浄されたガラス板表面(水接触角5~6°)にバーコーター #10で塗布し、50°C×5分間の予備乾燥後、120°C×1時間の加熱乾燥を行い、ガラス板表面の、AOMOSに由来する重合性の炭素-炭素二重結合を有する基(アクリロイル基)が残存した硬化膜層を形成した。

(親水性化合物溶液(2)の調製)

遮光サンプル瓶にSPA-K 2.0g(8.61mol)、UV重合開始剤としてダロキユアー1173(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株))2.0g(100wt%対SPA-K)、溶剤として2-メトキシエタノール100gを加えて混合し、親水モノマー濃度2wt%の均一な親水性化合物溶液(2)を調製した。

(UVグラフト化)

上記で得られた反応性シリカ層表面に、上記親水性化合物溶液(2)をバーコーター #2で塗布し、50°C×5分間オープンで乾燥後、メタルハライドランプ(照度130mW/cm²)で30秒間照射(3900mJ/cm²)して、グラフト化反応を行い、水洗することによって、アクリロイル基との反応(グラフト)に関与しなかったSPA-Kを洗い流した後に、エアージェンにて乾燥して、膜を形成した。得られた膜の評価結果を表14に示す。

[0229] [実施例40~43、比較例13~14]

表13に記載されるように、化合物(a)の種類や化合物(a)成分と化合物(b)成分の配合モル比を変更したこと以外は、実施例38と同様にガラス板上に膜を作製し、試験した。結果を表14に示す。

[0230] [表14]

表 1 4

	(a) 成分	(b) 成分	(a)/(b) (モル比)	¹ 炭素成素 二重結合 基価 (meq/g)	グレート 化合物	外観	水接触角	*密着性	**疎傷 性 1	***疎傷 性 2	反応性シ リカ硬化 条件	グレート 化法
比較例 1 3		$\begin{matrix} \text{Et} & \text{Et} \\ & \\ \text{O} & \text{O} \\ & \\ \text{Si} & \text{Si} \\ & \\ \text{O} & \text{O} \\ & \\ \text{Et} & \text{Et} \end{matrix}$ TEOS	1/0	4.27		透明	4.4	100/100	×	×	120℃ ×1時間	UV
実施例 3 9		$\begin{matrix} \text{Et} & \text{Et} \\ & \\ \text{O} & \text{O} \\ & \\ \text{Si} & \text{Si} \\ & \\ \text{O} & \text{O} \\ & \\ \text{Et} & \text{Et} \end{matrix}$ TEOS	1/5	0.78		透明	3.4	100/100	○	×	↑	UV
実施例 4 0		$\begin{matrix} \text{Et} & \text{Et} \\ & \\ \text{O} & \text{O} \\ & \\ \text{Si} & \text{Si} \\ & \\ \text{O} & \text{O} \\ & \\ \text{Et} & \text{Et} \end{matrix}$ TEOS	1/10	0.43		透明	3.4	100/100	○	×	↑	UV
実施例 4 1		$\begin{matrix} \text{Et} & \text{Et} \\ & \\ \text{O} & \text{O} \\ & \\ \text{Si} & \text{Si} \\ & \\ \text{O} & \text{O} \\ & \\ \text{Et} & \text{Et} \end{matrix}$ TEOS	1/10	0.43		透明	3.1	100/100	○	○	↑	UV
実施例 4 2		$\begin{matrix} \text{Et} & \text{Et} \\ & \\ \text{O} & \text{O} \\ & \\ \text{Si} & \text{Si} \\ & \\ \text{O} & \text{O} \\ & \\ \text{Et} & \text{Et} \end{matrix}$ TEOS	1/10	0.43		白化	5.1	100/100	○	×	↑	UV
実施例 4 3		$\begin{matrix} \text{Et} & \text{Et} \\ & \\ \text{O} & \text{O} \\ & \\ \text{Si} & \text{Si} \\ & \\ \text{O} & \text{O} \\ & \\ \text{Et} & \text{Et} \end{matrix}$ TEOS	1/10	0.44		透明	4.1	100/100	○	×	↑	UV
比較例 1 4		$\begin{matrix} \text{Et} & \text{Et} \\ & \\ \text{O} & \text{O} \\ & \\ \text{Si} & \text{Si} \\ & \\ \text{O} & \text{O} \\ & \\ \text{Et} & \text{Et} \end{matrix}$ TEOS	1/5	0.43		透明	15.5	100/100	×	×	↑	UV

*基盤目剥離試験 **スター-#0000×0.1Kg×10往復 ***スター-#0000×2Kg×10往復

1: (a) 成分と (b) 成分の混合物 1 g 中に含まれるビニル芳香族基または (メタ) アクリロイル基の当量数

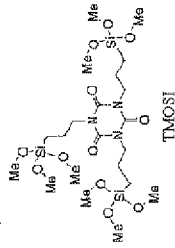
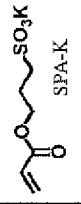
[0231] [実施例44]

表15に記載されているように、化合物(b)として、TEOS 2.6g(12.5mmol)の代わりに、TMOSI(N, N', N''-トリシ(3-トリメチルシリルプロピル)イソシアヌレート) 2.6g(4.22mol)を含むシラン溶液を調製し、X-41-1805とTEOSとの配合モル比(X-41-1805/TEOS)を1/5としたこと以外は実施例24と同様に、

ガラス板上に膜を作製し、試験した。結果を表15に記載する。

[0232] [表15]

表 15

(a)成分	(b)成分	(a)/(b) (モル比)	¹ SH価 (meq/g)	ガラスト 化合物	外観	水接触角	*密着性	**擦傷性 1	**擦傷性 2
X-41-1305		1/5	0.25		透明	2.8	100/100	○	×

注) 反応性シリカ硬化は120℃×1時間、ガラストは150℃×1時間×1時間で実施した。

*基盤目視試験

**スチールボール#00000×0.1kg×10往復

**スチールボール#00000×2kg×10往復

1 : (a)成分と (b)成分の混合物 1gに含まれるのSH≡

[0233] [実施例45]

表16に記載されているように、基材をガラス板から、実施例1と同様の洗浄法で洗浄した後に2wt%硫酸でエッチング(室温で10分間浸漬)されたステンレス板に変更した以外は、実施例24と同様にガラス板上に膜を作製し、試験した。結果を表16に記載する。

[0234] [実施例46~47]

表16に記載されているように、硬化膜層の厚さを変更するとともに、基材をガラス板から、下記条件で表面改質処理(特許3557194号)されたPC(ポリカーボネート)板に変更するとともに、加熱グラフト条件を50°C×5分間の予備乾燥後、120°C×3時間としたこと以外は、実施例24と同様に膜を作製し、試験した。結果を表16に記載する。

<イトロ処理(表面処理)条件>

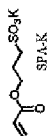
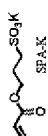
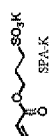
下記イトロガスと都市ガスを連続混合しながら調製した可燃性ガスに着火し、生成した火炎中に、基材を0.7m/秒の線速度で2回通過させて、基材表面を処理した。

イトロガス:表面改質剤としてテトラメチルシラン 1.0×10^{-4} モル%とテトラメトキシシラン 1.0×10^{-5} モル%を含む空気混合圧縮ガス

(なお、テトラメチルシランおよびテトラメトキシシランのモル%は、イトロガス全体量を100モル%としている。)

[0235] [表16]

表 1 6

	基材	珽化物層の組成比(モル比)	¹ SFII価 (meq/g)	珽化物層の膜厚 (μm)	グレート化合物	外觀	水接触角	*密着性	**擦傷性1	**擦傷性2	反応性シリカ珽化条件	熱グラフト条件
実施例 4 5	ガラス	X-41-1805/TEOS =1/10	0.34	0.4		透明	4.8	100/100	○	○	120°C ×1時間	150°C ×1時間
実施例 4 6	1-φ処理PC	X-41-1805/TEOS =1/10	0.34	0.4		透明	6.7	100/100	○	×	80°C ×1時間	120°C ×3時間
実施例 4 7	1-φ処理PC	X-41-1805/TEOS =1/10	0.34	3		透明	6.1	100/100	○	×	↑	↑

*基礎日剥離試験 **5φ-φ-φ#0000 ×0.1Kg ×10往復 ***5φ-φ-φ#0000 ×2Kg ×10往復

1: (a) 成分と (b) 成分の混合物 1 g に含まれるのSH当量数

[0236] [実施例48]

表17に記載されているように、実施例27および実施例24と同様にガラス板上に膜を作製した。得られた膜を、下記の各浸漬条件あるいは耐候条件で処理した後に、実施例24と同様な評価を行った。結果を表17に示す。

(浸漬条件および耐候条件)

- ・水浸漬条件1:得られた膜を、沸騰水(100°C)に1時間浸漬した。
- ・水浸漬条件2:得られた膜を、温水(60°C)に60日間浸漬した。
- ・薬品浸漬条件1:得られた膜を、カビキラー(商品名:ジョンソン株式会社、次亜塩素酸塩、水酸化ナトリウム、界面活性剤(アルキルアミノオキシド)等を含む。)に7日間浸漬した。
- ・薬品浸漬条件2:得られた膜を、キッチンハイター(商品名:花王株式会社、次亜塩素酸ナトリウム、洗浄成分等を含む。)に7日間浸漬した。
- ・耐候条件:得られた膜を、バックパネル温度(BPT)63、降雨条件18分/2時間の雰囲気下において、キセノンアーク灯を用いて60W/m²、波長300~400nmの光に、1000時間曝露した。

[0237] [実施例49]

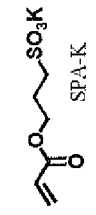
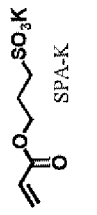
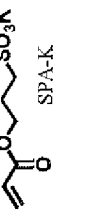
表17に記載されているように、実施例24と同様にガラス板上に膜を作製し、実施例47と同様に試験した。結果を表17に示す。

[0238] [実施例50]

表17に記載されているように、添加剤としてオクチル酸ジルコニウムをシラン混合物に1.0重量%となるように添加したこと以外は、実施例24と同様にガラス板上に膜を作製し、実施例47と同様に試験した。結果を表17に示す。

[0239] [表17]

表 1.7

	材料の酸ジシロキサン添加量 (wt%)	硬化剤の組成比 (a:b)	¹ SH価 (meq/g)	硬化剤層の膜厚 (μm)	グラフ化合物	試験前	沸騰水浸漬1時間	60℃温水浸漬60日間	2カピキラー浸漬7日間	3 キッチンハイター浸漬7日間	4 福塩試験1000時間
実施例 4.8	なし	X-41-1805/TEOS =1/50	0.09	0.4	 SPA-K	透明 3.6 3.4 0.2% ○ 100/100	変化なし 3.8 3.4 0.2% ○ 100/100	変化なし 3.4 3.2 0.2% ○ 100/100	変化なし 2.4 2.4 0.4% ○ 100/100	変化なし 3.9 3.9 0.4% ○ 100/100	変化なし 13.9 0.3% ○ 100/100
実施例 4.9	なし	X-41-1805/TEOS =1/10	0.34	0.4	 SPA-K	透明 2.6 0.2% 0.6% 0.8% ○ 100/100	外観 水接触角 へーズ ***擦傷性 2 ***磨蝕試験 (Δへーズ) 100回転 250回転 ***擦傷性 2 ***磨蝕試験	変化なし 2.4 0.2% ○ 100/100	変化なし 2.4 0.4% ○ 100/100	変化なし 3.9 0.4% ○ 100/100	変化なし 13.9 0.3% ○ 100/100
実施例 5.0	*1.0	X-41-1805/TEOS =1/10	0.34	0.4	 SPA-K	透明 4.1 0.2% 0.6% 0.8% ○ 100/100	外観 水接触角 へーズ ***擦傷性 2 ***磨蝕試験 (Δへーズ) 100回転 250回転 ***擦傷性 2 ***磨蝕試験	変化なし 2.1 0.3% ○ 100/100	変化なし 2.1 0.3% ○ 100/100	変化なし 3.1 0.3% ○ 100/100	変化なし 13.9 0.3% ○ 100/100

注) 反応性シロキサ硬化は120℃×1時間、グラフは150℃×1時間で実施した。

1 : (a) 成分と (b) 成分の混合物 1 に含まれるのSH当量数

2 : ジョンソン株式会社

*シラン溶液中へ、(a) 成分と (b) 成分の合計重量に対して1 wt%添加した。

***X-41-1805/TEOS =1/10

*** 磨蝕試験 : CI 80-0XF, 荷重250g×2

3 : 花王株式会社 4 : キセノン株式会社

[0240] [実施例51]

実施例34と同様にしてガラス板上に作製した膜(親水性化合物(c):3-スルホプロピルアクリレート(SPA))を実験室内(気温25°C±3°C、湿度35%±10%)に10日~4ヶ月放置した。予め定めた放置期間の経過後、当該膜を[ベンコットM-3](旭化成)を用いて流水で洗い、エアガンを用いて乾燥した。その後、各放置期間を経過した膜の水接触角を測定した。結果を表18に示す。

[0241] [比較例15]

実施例1と同様にして、洗浄されたガラス板(膜を作製していないガラス板)についても、実施例51と同様に放置し、その後、各放置期間を経過した当該ガラス板の水接触角を測定した。結果を表18に示す。

[0242] [表18]

表 18	水接触角 (°)					
	放置前	10日 経過	1ヶ月 経過	2ヶ月 経過	3ヶ月 経過	4ヶ月 経過
実施例 51	2.9	3.0	3.5	4.6	4.6	4.7
比較例 15	3.6	7.2	7.1	12.6	12.8	13.1

[0243] [実施例52]

(シラン溶液(6)の調製)

攪拌子を備えた密栓付三角フラスコに、シラン化合物(a)および(b)として、実施例24に示したX-41-1805 1.08g(1.25mmol)と、シラン化合物(b)として、TEOS 13.0g(62.5mmol)を秤量し、メタノール152.0gを加えて攪拌して均一液を調製した。なお、X-41-1805(信越化学工業(株)、メルカプト当量862g/mol)とTEOSの配合モル比(X-41-1805/TEOS)は1/50である。

- [0244] 調製された均一液に5wt%硫酸を5.1g添加し、室温で10分間攪拌することにより加水分解を行った。その後、この溶液にメタノールシリカゾル<メタノール70%含有>(製品名;日産化学工業(株))を15.6g(固形分4.7g)加えて攪拌した。このようにして、X-41-1805とTEOS及びシリカの配合重量比(X-41-1805/TEOS/シリカ)が1/13/5である固形分10wt%の均一なシラン溶液(6)を得た。

(硬化物層の形成)

上記シラン溶液(6)を、実施例1と同様にして洗浄したガラス板表面にバーコーター#30で塗布し、50°Cで5分間予備乾燥した後、150°Cで1時間加熱乾燥を行った。この硬化物層の厚みは約3 μ mであった。

(グラフト化)

得られた硬化膜層の表面に、実施例24と同様に膜を作製し、その後、実施例1及び実施例24と同様に試験した。得られた評価結果を表19に示す。

[実施例53]

(シラン溶液(7)の調製)

攪拌子を備えた密栓付三角フラスコに、シラン化合物(a)および(b)として、実施例52と同様にX-41-1805 1.08g(1.25mmol)と、シラン化合物(b)として、TEOS 13.0g(62.5mmol)を秤量し、更に、シラン化合物(b)として、3-グリシドキシプロピルトリメキシシラン(以下、GPMOS 分子量:236.3)7.0g(29.6mmol)を秤量し、メタノール 228.0gを加えて攪拌して均一液を調製した。なお、X-41-1805とTEOS及びGPMOSの配合モル比(X-41-1805/TEOS/GPMOS)は1/50/23.7である。

- [0245] 調製された均一液に5wt%硫酸 8.0gを添加し、室温で10分間攪拌することによ

り加水分解を行った。その後、この溶液に実施例52で示したメタノールシリカゾル 23.3g(固形分7.0g)(シリカ1)を加えて攪拌した。このようにして、X-41-1805とTEOSとGPMOS及びシリカの配合重量比(X-41-1805/TEOS/GPMOS/シリカ1)が1/13/7/7である固形分10wt%の均一なシラン溶液(7)を得た。

(硬化物層の形成)

上記シラン溶液(7)を、実施例52と同様にしてガラス板上に硬化物層を形成した。この硬化物層の厚みは約3 μ mであった。

(グラフト化)

得られた硬化膜層の表面に、実施例52と同様にして膜を作製し、その後、実施例52と同様に試験した。得られた評価結果を表19に示す。

[0246] [表19]

表 1 9

	シリ化合物		(a)/(b1)/充填材/(b4)	ガラス化合物	外観	水接触角	* 密着性	** 擦傷性	*** 擦傷性	*** アーク-磨耗試験			硬化膜層の硬化条件	熱処理条件	
	(a)	(b1)								(b4)	試験前 ハース	100 回転			250 回転
実施例 5 2	X-41-1805	TEOS	シリカ	1/50/-/0 (1/13/5/0)	SFA-K	2.7	100/100	○	1	2	0.26	3.92	1.29	150°C ×1時間	150°C×1 時間
実施例 5 3	X-41-1805	TEOS	シリカ	1/50/-/24 (1/13/7/7)	SFA-K	7.9	100/100	○	1	2	0.06	1.10	1.31	150°C ×1時間	150°C×1 時間

1. ガラスの種類

*** 磨耗試験 基板目録参照

** アーク-磨耗試験 C180-0XF 荷重250g×2

* アーク-磨耗試験 #00000×2Kg×10往復

[0247] [実施例54]

(シラン溶液(8)の調製)

攪拌子を備えた密栓付三角フラスコに、シラン化合物(a)成分として、実施例1で示したMPMOS 3.00g(15.3mmol)と、シラン化合物(b)成分であるTEOS 9.6g(45.8mmol)を秤量し、メタノール441.0gを加えて攪拌して均一液を調製した。なお、MPMOSとTEOSの配合モル比(MPMOS/TEOS)は1/3である。

[0248] 調製された均一液に5wt%硫酸を13.5g添加し、室温で10分間攪拌することにより加水分解を行った。その後、この溶液に実施例52で示したメタノールシリカゾルを16.1g(固形分4.8g)を加えて攪拌した。このようにして、MPMOSとTEOS及びシリカの配合重量比(MPMOS/TEOS/シリカ)が1/3.2/1.6である固形分4wt%の均一なシラン溶液(8)を得た。

(硬化物層の形成)

上記シラン溶液(8)を、実施例1と同様にしてガラス板上に硬化物層を形成した。この硬化物層の厚みは約0.4 μ mであった。

(グラフト化)

得られた硬化膜層の表面に、実施例52と同様にして膜を作製し、その後、実施例52と同様に試験した。得られた評価結果を表20に示す。

[実施例55]

(硬化物層の形成)

表20に記載されるように、シラン溶液(8)中のMPMOSとTEOSの配合モル比、及びMPMOSとTEOS及びシリカの配合重量比を変更せず、固形分濃度を10wt%に変更して調製したシラン溶液を、ガラス板上にバーコーター #30で塗布したこと以外は、実施例54と同様にして硬化物層を形成した。この硬化物層の厚みは約3 μ mであった。

(グラフト化)

得られた硬化膜層の表面に、実施例52と同様にして膜を作製し、その後、実施例52と同様に試験した。得られた評価結果を表20に示す。

[0249] [参考例15、比較例16]

表20に記載されるように、シラン溶液(8)中のMPMOS/TEOSの配合モル比、及びMPMOS/TEOS/シリカの配合重量比を変更したこと以外は、実施例54と同様にしてガラス板上に膜を作製し、その後、実施例52と同様に試験した。得られた評価結果を表20に示す。

[0250] [表20]

表20

	シラン化合物		シラン化合物 (a)/(b)/充填材 モル比 (重量比)	ゲラチル 化合物	推定膜厚	外観	水接触角	* 密着性	** 擦傷性 1	*** 擦傷性 2	***アーク-磨耗試験			硬化膜層 の硬化条件	熱シフト 条件
	(a)	(b)									充填材	試験前 ハース ^Δ	100 回転 Δハース ^Δ		
実施例 5 4	KBM-803	TEOS	1/3/- (1/3.2/1.6)	SPA-K	400nm	透明	5.1	100/100	○	×	0.11	1.07	0.49	120°C ×1時間	150°C× 1時間
実施例 5 5	KBM-803	TEOS	1/3/- (1/3.2/1.6)	SPA-K	3μm	透明	4.3	100/100	○	×	0.06	0.89	0.62	120°C ×1時間	150°C× 1時間
参考例 1 5	KBM-803	TEOS	1/1/- (1/1.1/3.7)	SPA-K	400nm	透明	4.6	100/100	×	×	0.11	0.90	0.80	120°C ×1時間	150°C ×1時間
比較例 1 6	KBM-803	-	1/0/- (1/0/4.8)	SPA-K	400nm	透明	3.9	100/100	×	×	0.09	0.76	0.53	120°C×1 時間	150°C ×1時間

***アーク-磨耗試験 1 1000rpm 荷重250g×2

* 密着性: C180-0XF 荷重250g×2

** 擦傷性: C180-0XF 荷重250g×2

***アーク-磨耗試験 1000rpm 荷重250g×2

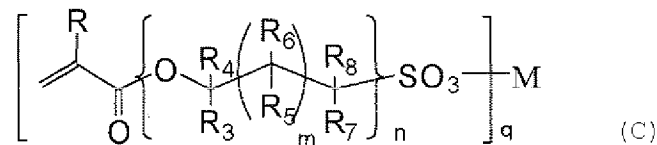
請求の範囲

- [1] (a) 1個のシリコン原子と、メルカプト基、アミノ基、(メタ)アクリロイル基、ビニル基からなる群より選ばれる基と、アルコキシ基、ハロゲン基、およびヒドロキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1個のシリコン原子に結合した基と、を有するシラン化合物

ならびに(b)アルコキシ基、ハロゲン基およびヒドロキシ基からなる群より選ばれる、シリコン原子に結合した架橋性基を有し、かつ炭素—炭素二重結合との反応性を有する基を有さないシラン化合物を含む混合物から形成された層の表面に、(c) 下記一般式(c)で表される化合物を塗布し、

下記一般式(c)で表される化合物に含まれる(メタ)アクリロイル基と、上記化合物(a)に由来するメルカプト基、アミノ基、(メタ)アクリロイル基、およびビニル基からなる群より選ばれる基との少なくとも一部を反応させて得られる親水膜。

[化1]



(式(c)中、RはHまたはCH₃を表す。R₃~R₈は、独立して、H、CH₃、またはOHを表す。mは0~18の整数を表し、nは1~10の整数を表す。qは1または2を表す。MはH、Li、Na、K、Rb、Mg、Ca、Sr、またはBaを表す。)

- [2] 上記化合物(a)／上記化合物(b)のモル比が、1/2~1/200である請求項1に記載の親水膜。

- [3] 請求項1または2に記載の親水膜を有する積層体。

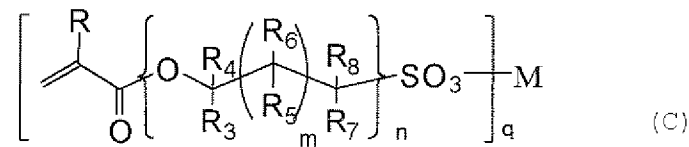
- [4] (a) 1個のシリコン原子と、メルカプト基、アミノ基、(メタ)アクリロイル基およびビニル基からなる群より選ばれる基と、アルコキシ基、ハロゲン基、およびヒドロキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1個のシリコン原子に結合した基と、を有するシラン化合物、ならびに(b)アルコキシ基、ハロゲン基およびヒドロキシ基からなる群より選ばれる、シリコン原子に結合した架橋性基を有し、かつ炭素—炭素二重結合との反応性を有する基を有さないシラン化合物を含む混合物を調製し、

当該シラン混合物を基材に塗布して、加水分解反応および縮合反応を進行させて

、当該基材の表面に層を形成し、

当該層の表面に、(c) 下記一般式(c) で表される化合物を塗布して、下記一般式(c) で表される化合物に含まれる(メタ)アクリロイル基と、上記化合物(a) に由来するメルカプト基、アミノ基、(メタ)アクリロイル基およびビニル基からなる群より選ばれる基との少なくとも一部をグラフト反応を進行させて、親水膜を形成する親水膜を有する積層体の製造方法。

[化2]



(式(c)中、RはHまたはCH₃を表す。R₃~R₈は、独立して、H、CH₃、またはOHを表す。mは0~18の整数を表し、nは1~10の整数を表す。qは1または2を表す。MはH、Li、Na、K、Rb、Mg、Ca、Sr、またはBaを表す。)

- [5] 上記化合物(c)のMが、H、Li、Na、Rb、Mg、Ca、Sr、またはBaであり、かつ、上記グラフト反応を、130℃以上の温度条件下で進行させる請求項4に記載の親水膜を有する積層体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/055398

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J7/16(2006.01) i, B32B27/30(2006.01) i, C03C17/34(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J7/00-02, 12-18, C03C15/00-23/00, B05D1/00-7/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-77891 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 25 March, 1997 (25.03.97), Claims; Par. Nos. [0037], [0038], [0041], [0048], [0053], [0057] to [0062] (Family: none)	1-5
A	WO 2007/064003 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 07 June, 2007 (07.06.07), Full text & EP 1955782 A1 & KR 10-2008-0075540 A & CN 101309760 A	1-5
A	JP 4-225301 A (Seiko Epson Corp.), 14 August, 1992 (14.08.92), Full text (Family: none)	1-5

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 May, 2009 (07.05.09)Date of mailing of the international search report
19 May, 2009 (19.05.09)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/055398

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-259270 A (Seiko Epson Corp.), 08 October, 1996 (08.10.96), Full text (Family: none)	1-5
A	JP 10-45927 A (NOF Corp.), 17 February, 1998 (17.02.98), Full text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08J7/16(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C03C17/34(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08J7/00-02, 12-18, C03C15/00-23/00, B05D1/00-7/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2009年
 日本国実用新案登録公報 1996-2009年
 日本国登録実用新案公報 1994-2009年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 9-77891 A (積水化学工業株式会社) 1997. 03. 25, 特許請求の範囲, 【0037】, 【0038】, 【0041】, 【0048】, 【0053】, 【0057】 - 【0062】 (ファミリーなし)	1-5
A	WO 2007/064003 A1 (三井化学株式会社) 2007. 06. 07, 全文 & EP 1955782 A1 & KR 10-2008-0075540 A & CN 101309760 A	1-5
A	JP 4-225301 A (セイコーエプソン株式会社) 1992. 08. 14, 全文 (ファミリーなし)	1-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献</p>
---	---

国際調査を完了した日 07. 05. 2009	国際調査報告の発送日 19. 05. 2009
----------------------------	----------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 芦原 ゆりか	4 J	9 1 6 1
	電話番号 03-3581-1101 内線 3457		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 8-259270 A (セイコーエプソン株式会社) 1996. 10. 08, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 10-45927 A (日本油脂株式会社) 1998. 02. 17, 全文 (ファミリーなし)	1-5