(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5638184号
(P5638184)

(45)発行日　平成26年12月10日(2014.12.10)　(24)登録日　平成26年10月31日(2014.10.31)

(51)Int.Cl.		F I		
C08J 5/18	(2006.01)	C08J	5/18	CEY
C08F 220/10	(2006.01)	C08F	220/10	
C08F 2/00	(2006.01)	C08F	2/00	C
C09K 3/00	(2006.01)	C09K	3/00	R
C09K 3/16	(2006.01)	C09K	3/16	108C

請求項の数 16　(全 89 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2007-548029 (P2007-548029)
(86)(22)出願日　平成18年11月27日 (2006.11.27)
(86)国際出願番号　PCT/JP2006/324131
(87)国際公開番号　WO2007/064003
(87)国際公開日　平成19年6月7日 (2007.6.7)
審査請求日　平成21年11月25日 (2009.11.25)
(31)優先権主張番号　特願2005-348860 (P2005-348860)
(32)優先日　平成17年12月2日 (2005.12.2)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000005887
三井化学株式会社
東京都港区東新橋一丁目５番２号
(74)代理人　110001070
特許業務法人ＳＳＩＮＰＡＴ
(74)代理人　100103218
弁理士　牧村　浩次
(72)発明者　岡崎　光樹
千葉県袖ヶ浦市長浦５８０－３２　三井化学株式会社内
(72)発明者　関　亮一
千葉県袖ヶ浦市長浦５８０－３２　三井化学株式会社内

最終頁に続く

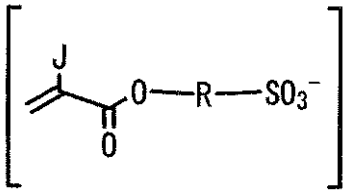
(54)【発明の名称】単層膜およびこれからなる親水性材料

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（１）で表される化合物（Ｉ）と１分子内に２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（II）とを、モル比に換算して１５：１～１：３０の範囲で含み、かつ溶解パラメーターσが、９．５（cal/cm^3）以上の溶剤を含む組成物から残存溶剤の量を１０％以下とした後に重合して得られる共重合体であるスルホン酸基、カルボキシル基およびリン酸基から選ばれる少なくとも１種のアニオン性親水基を有する単層膜において、表面のアニオン濃度（Ｓａ）と深部におけるアニオン濃度（Ｄａ）のアニオン濃度比（Sa/Da）が１．１以上であることを特徴とする単層膜。
【化１】

$$[X]_s\ [M1]_l\ [M2]_m \qquad (1)$$

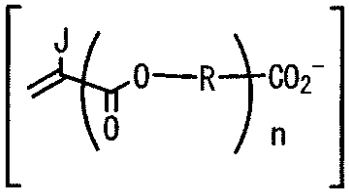
（式中、ｓは、１または２、ｌは、１または２、ｍは、０または１を表す。Ｍ１、Ｍ２は、同一または異なっていてもよいアンモニウムイオン、アルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンを表す。
Ｘは、下記一般式（１－１）～（１－４）で示される親水基から選ばれる１種を表す。

【化２】



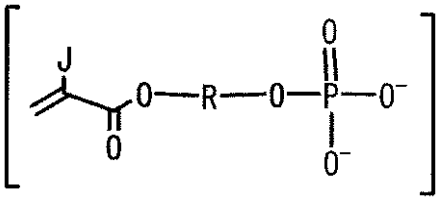
（１－１）

【化３】



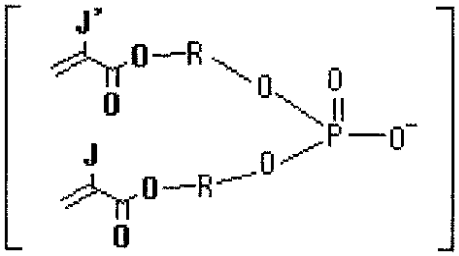
（１－２）

【化４】



（１－３）

【化５】



（１－４）

（式中、Ｊ、Ｊ’は、同一または異なっていてもよいＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｎは、０または１を示し、Ｒは、同一または異なっていてもよい炭素数１～６００の脂肪族炭化水素基であって、芳香環、脂肪族環状基、エーテル基、またはエステル基を含んでいても良い。）

【請求項２】

前記単層膜の水接触角が、３０°以下である請求項１記載の単層膜。

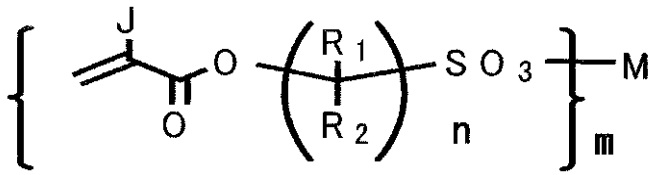
【請求項３】

前記単層膜の膜厚が、０．５～１００μｍである請求項１記載の単層膜。

【請求項４】

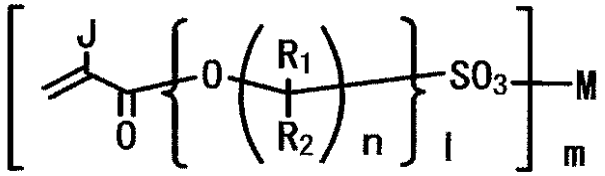
前記一般式（１）で表される化合物（Ｉ）が、下記一般式（１－１－１）または下記一般式（１－１－２）である請求項１～３のいずれか１項に記載の単層膜。

【化６】



（１－１－１）

【化７】



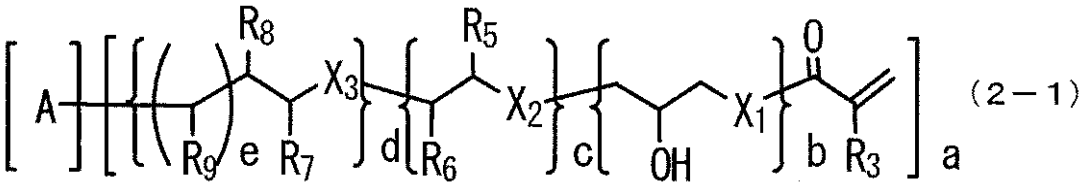
（１－１－２）

（式中、Ｊは、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、Ｒ$_1$及びＲ$_2$は、独立して、Ｈ、ＣＨ$_3$、エチル基を表す。ｎは、１～２０の整数を表し、ｍは、１～２の整数を表し、ｌは、２～１０の整数を表す。Ｍは、Ｈ、アミン類、アルカリ金属、またはアルカリ土類金属を表す。）

【請求項５】

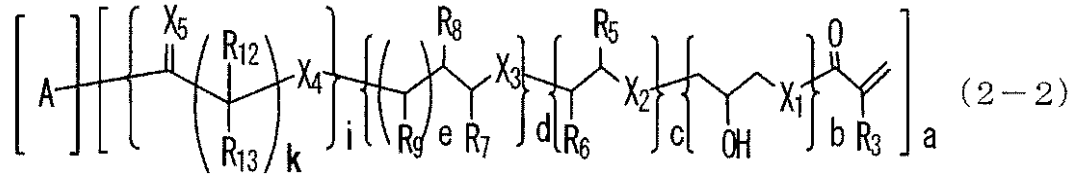
前記分子内に２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（II）が、下記一般式（２－１）または（２－２）である請求項１～４のいずれか１項に記載の単層膜。

【化８】



（２－１）

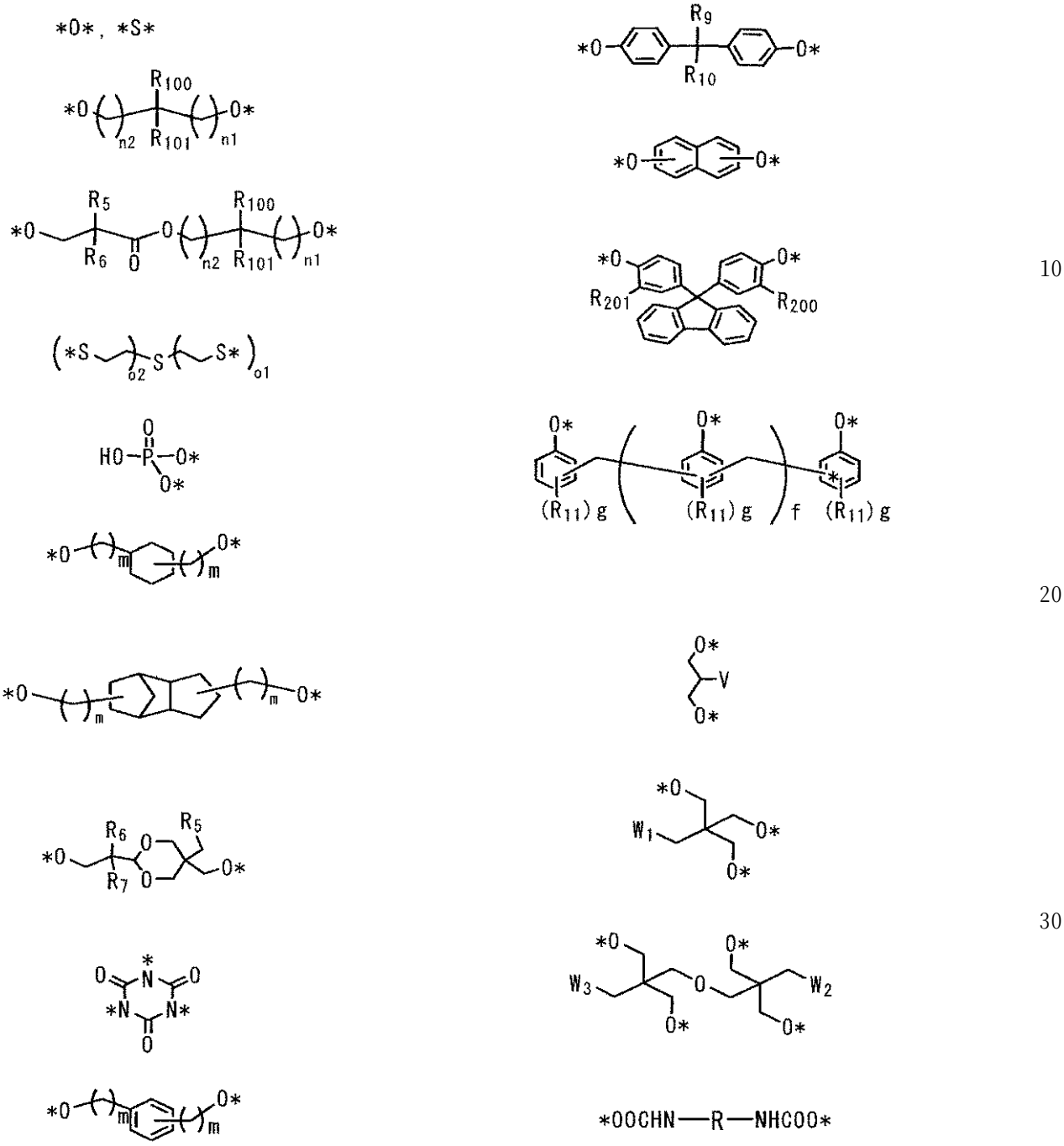
【化９】



（２－２）

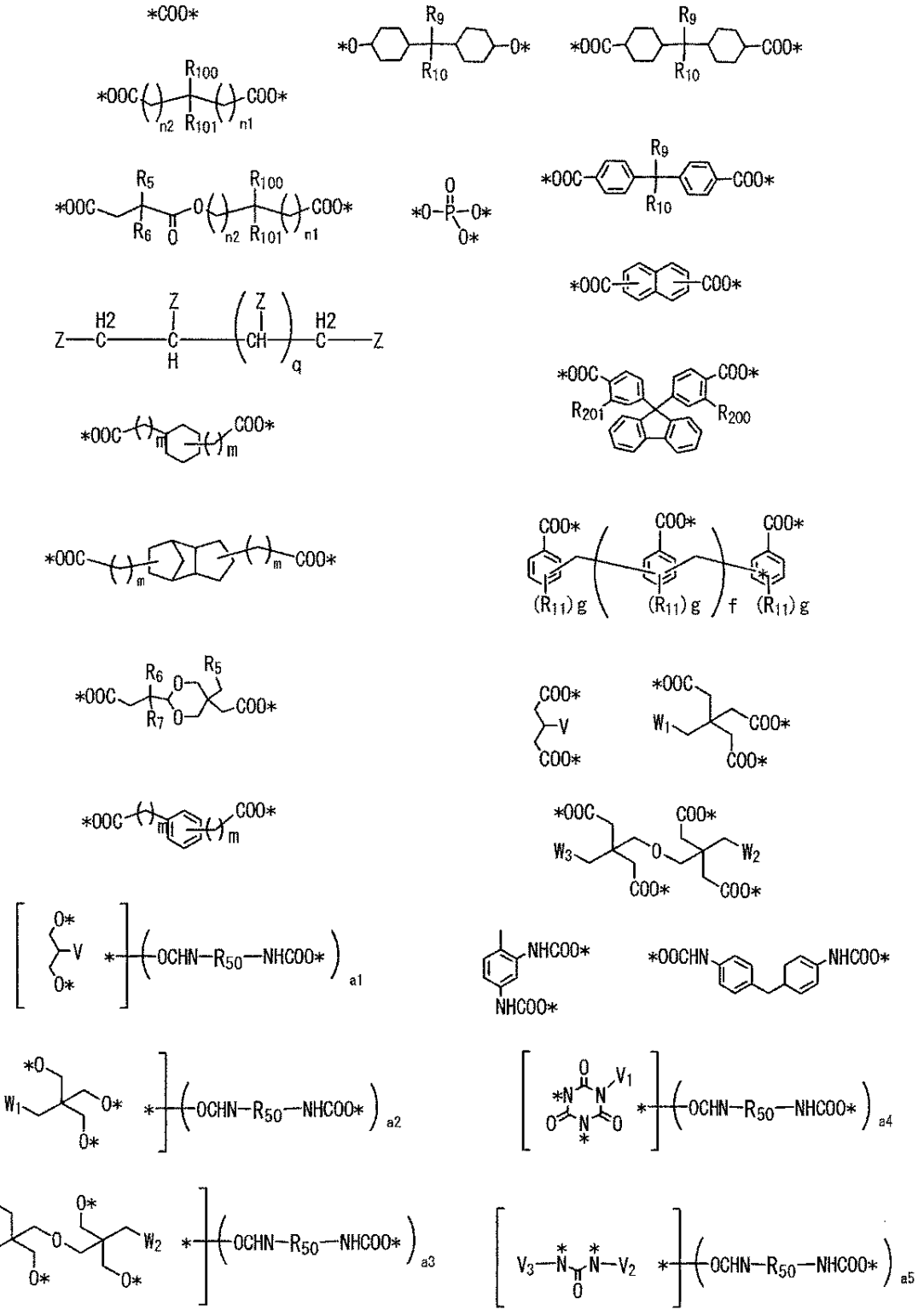
（式中、Ａは

【化１０】



または

【化１１】



から選ばれる１種を表す。また、＊は、結合手を表す。

Ｒは、ヘキサメチレン、イソホロン（１－メチレン－３－エチレン－３－メチル－５，５－ジメチル－シクロヘキサン）、ノルボルナンジメチレン、ジシクロヘキシレンメタン、シクロヘキサンジメチレンまたはキシリレンを表す。

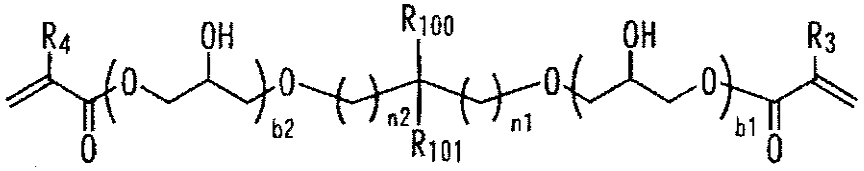
R_3及びR_5～R_9は、ＨまたはＣH_3を表す。

X_1～X_5は、ＯまたはＳを表す。

ａは、２～３０の整数、ｂは、０～２の整数、ｃは、０～３０の整数、ｄは、０～２０の整数、ｅは、０～２の整数を表す。

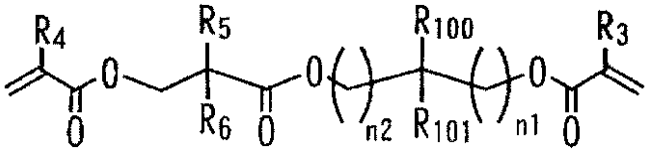
R_{10}及びR_{11}は、HまたはCH$_3$、R_{100}及びR_{101}は、Hまたは炭素数１～６のアルキル基、R_{200}及びR_{201}は、H，CH$_3$またはフェニル基、
Ｖは、ＯＨまたは炭素原子と結合している酸素原子（Ｏ*）、
Ｗ１～Ｗ３は、Ｈ，ＣＨ$_3$，ＯＨまたは炭素原子と結合している酸素原子（Ｏ*）を表す。
ｎ１，ｎ２は、０～８の整数、ｏ１，ｏ２は、１～３の整数、ｍは、０または１、ｆは、１～２０の整数、ｇは、０～３の整数を表す。
R_{50}は、ヘキサメチレン、イソホロン（１－メチレン－３－エチレン－３－メチル－５，５－ジメチル－シクロヘキサン）、ノルボルナンジメチレン、ジシクロヘキシレンメタン、シクロヘキサンジメチレン、トルイレン、ジフェニルメタンまたはキシリレンを表す。
R_{12}及びR_{13}は、HまたはCH$_3$を表す。
ａ１は、２～３の整数を表す。
ａ２は、３～４の整数を表す。
ａ３は、４～６の整数を表す。
ａ４は、２～３の整数を表す。
ａ５は、２～４の整数を表す。
ｉは、１～２０の整数を表す。
ｋは、１～１０の整数を表す。
Ｖ１～Ｖ３は、独立してＨまたは結合手（＊）を表す。
Ｚは、ＯＨまたは炭素原子と結合している酸素原子（Ｏ＊）、ＣＯＯＨまたは炭素原子と結合しているカルボキシル（ＣＯＯ＊）を表す。
ｑは、１～７の整数を表す。）

【請求項６】
前記１分子内に２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（II）が、下記一般式（３）～（３３）で表される化合物から選択される少なくとも１種の化合物である請求項１～４のいずれか１項に記載の単層膜。
一般式（３）
【化１２】



（３）

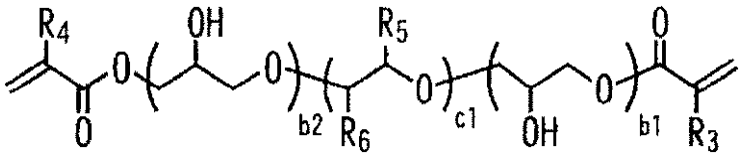
（式中、Ｒ３～Ｒ４は、HまたはCH$_3$を表し、Ｒ１００～Ｒ１０１は、Ｈまたは炭素数１～６のアルキル基、ｂ１，ｂ２は、０～２の整数、ｎ１，ｎ２は、０～８の整数を表す。）または、一般式（４）
【化１３】



（４）

（式中、Ｒ３～Ｒ６は、HまたはCH$_3$を表し、Ｒ１００～Ｒ１０１は、Ｈまたは炭素数１～６のアルキル基、ｎ１，ｎ２は、０～８の整数を表す。）または、一般式（５）

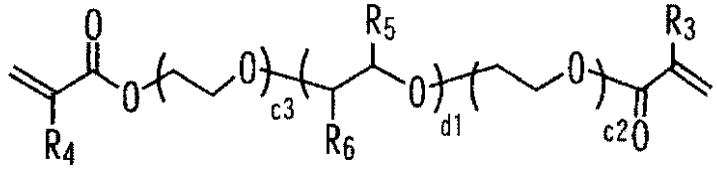
【化１４】



（５）

（式中、Ｒ３～Ｒ６は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｂ１，ｂ２は、０～２の整数、ｃ１は、２～３０の整数を表す。）または、一般式（６）

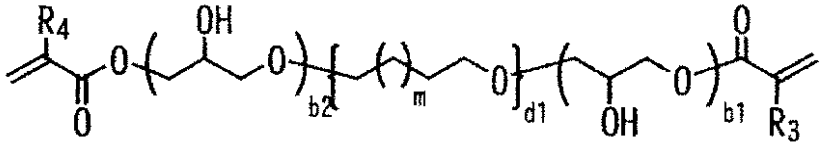
【化１５】



（６）

（式中、Ｒ３～Ｒ６は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｃ２，ｃ３は、１～５の整数、ｄ１は、２～２０の整数を表す。）または、一般式（７）

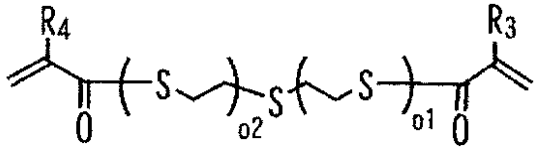
【化１６】



（７）

（式中、Ｒ３～Ｒ４は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｂ１，ｂ２は、０～２の整数、ｄ１は、２～２０の整数、ｍは、０または１を表す。）または、一般式（８）

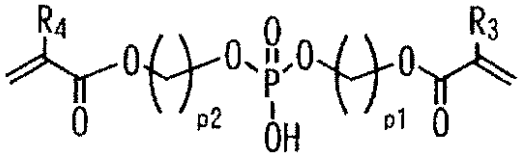
【化１７】



（８）

（式中、Ｒ３～Ｒ４は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｏ１，ｏ２は、１～３の整数を表す。）または、一般式（９）

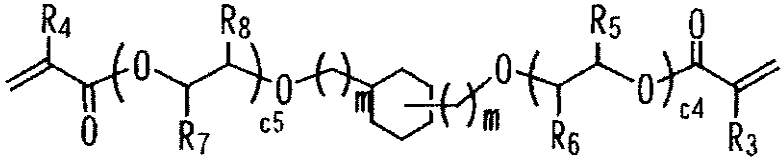
【化１８】



（９）

（式中、Ｒ３～Ｒ４は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｐ１，ｐ２は、１～６の整数を表す。）または、一般式（１０）

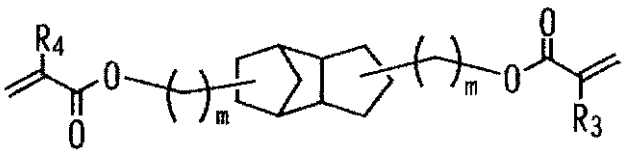
【化１９】



（１０）

（式中、Ｒ３～Ｒ８は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｃ４，ｃ５は、０～５の整数、ｍは、０または１を表す。）または、一般式（１１）

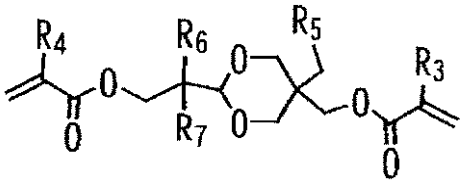
【化２０】



（１１）

（式中、Ｒ３～Ｒ４は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｍは、０または１を表す。）または、一般式（１２）

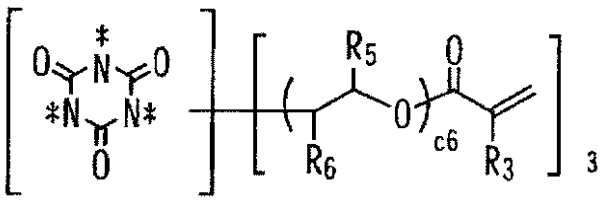
【化２１】



（１２）

（式中、Ｒ３～Ｒ７は、ＨまたはＣＨ$_3$を表す。）または、一般式（１３）

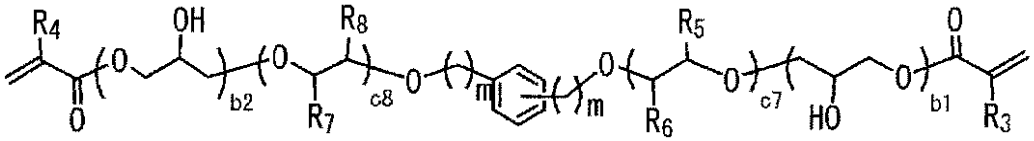
【化２２】



（１３）

（式中、＊は結合手を表し、Ｒ３，Ｒ５，Ｒ６は、ＨまたはＣＨ$_3$、ｃ６は、０～３の整数を表す。）または、一般式（１４）

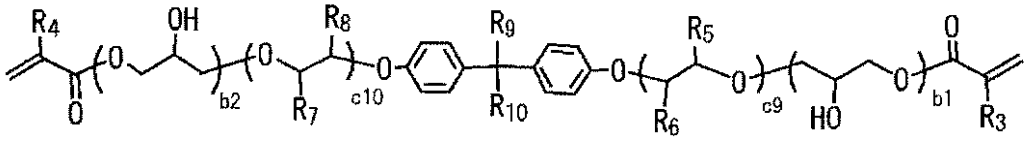
【化２３】



（１４）

（式中、Ｒ３～Ｒ８は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｂ１，ｂ２は、０～２の整数、ｃ７，ｃ８は、０～５の整数、ｍは、０または１を表す。）または、一般式（１５）

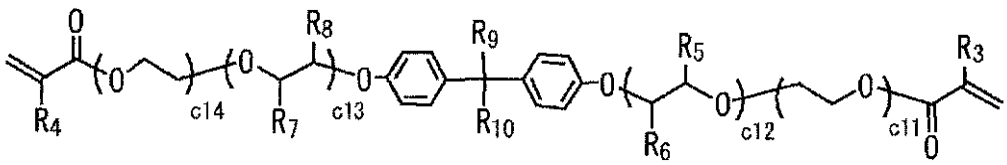
【化２４】



（１５）

（式中、Ｒ３～Ｒ１０は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｂ１，ｂ２は、０～２の整数、ｃ９，ｃ１０は、０～３０の整数を表す。）または、一般式（１６）

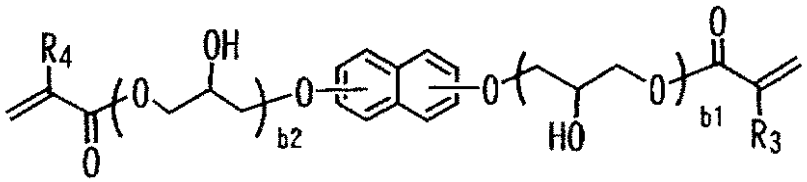
【化２５】



（１６）

（式中、Ｒ３～Ｒ１０は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｃ１１～ｃ１４は、１以上の整数でｃ１１＋ｃ１２＋ｃ１３＋ｃ１４＝４～３０を満足する。）または、一般式（１７）

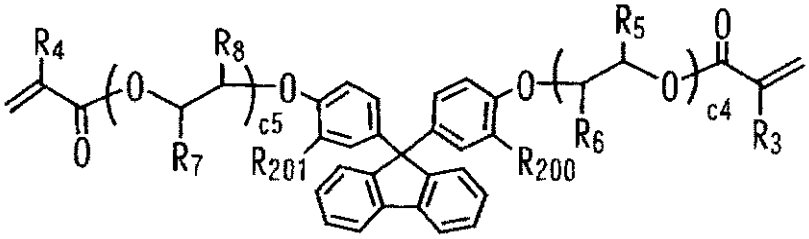
【化２６】



（１７）

（式中、Ｒ３～Ｒ４は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｂ１，ｂ２は、０～２の整数を表す。）または、一般式（１８）

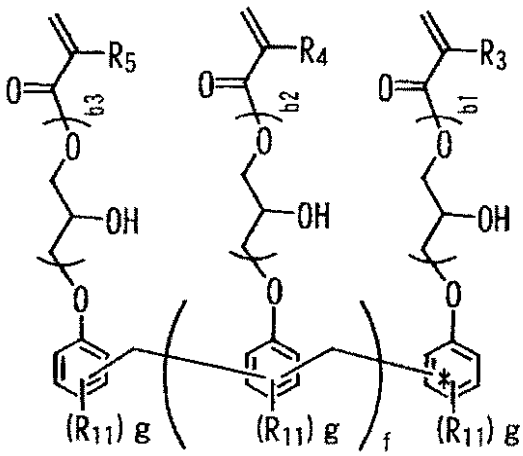
【化２７】



（１８）

（式中、Ｒ３～Ｒ８は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、Ｒ２００，Ｒ２０１は、Ｈ，ＣＨ$_3$またはフェニル基、ｃ４，ｃ５は、０～５の整数を表す。）または、一般式（１９）

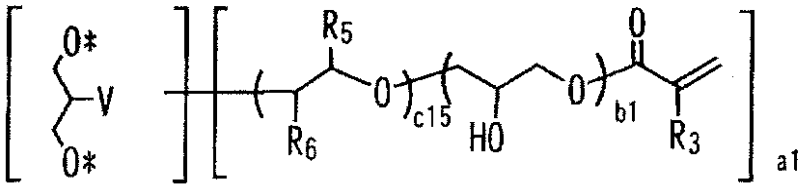
【化２８】



（１９）

（式中、Ｒ３～Ｒ５及びＲ１１は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｂ１～ｂ３は、０～２の整数、ｆは、１～２０の整数を表す。）または、一般式（２０）

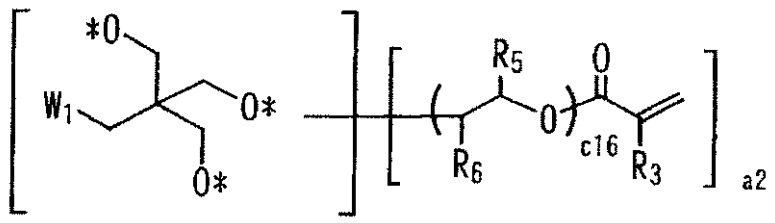
【化２９】



（２０）

（式中、＊は、結合手を表し、Ｖは、ＯＨまたは炭素原子と結合している酸素原子（Ｏ*）を表す。Ｒ３，Ｒ５，Ｒ６は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ａ１は、２または３、ｂ１は、０～２の整数、ｃ１５は、０～２０の整数を表す。）または、一般式（２１）

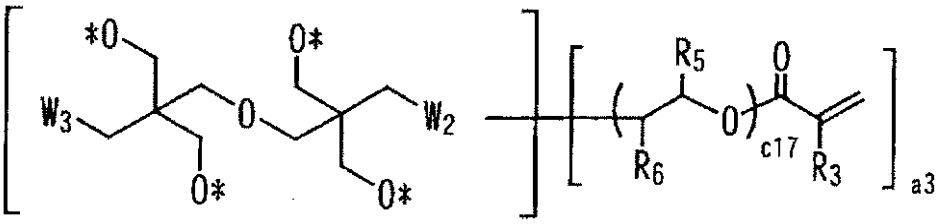
【化３０】



（２１）

（式中、＊は、結合手を表し、Ｗ１は、Ｈ，CH_3，ＯＨまたは炭素原子と結合している酸素原子（Ｏ*）を表す。Ｒ３，Ｒ５，Ｒ６は、ＨまたはCH_3を表し、ａ２は、３または４、ｃ１６は、０～２０の整数を表す。）または、一般式（２２）

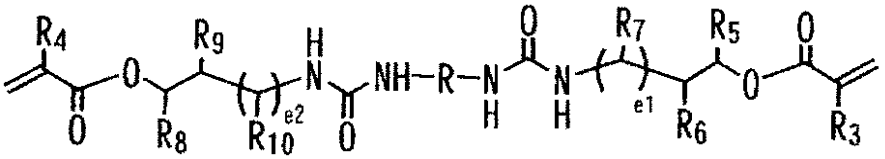
【化３１】



（２２）

（式中、＊は、結合手を表し、Ｗ２，Ｗ３は、Ｈ，CH_3，ＯＨまたは炭素原子と結合している酸素原子（Ｏ*）を表す。Ｒ３，Ｒ５，Ｒ６は、ＨまたはCH_3を表し、ａ３は、４～６の整数、ｃ１７は、０～３の整数を表す。）または、一般式（２３）

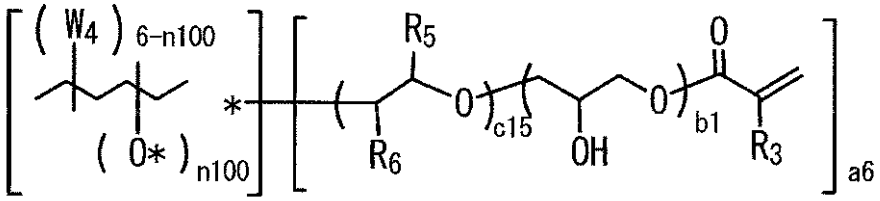
【化３２】



（２３）

{式中、Ｒは、ヘキサメチレン、イソホロン（１－メチレン－３－エチレン－３－メチル－５，５－ジメチル－シクロヘキサン）、ノルボルナンジメチレン、ジシクロヘキシレンメタン、シクロヘキサンジメチレン、またはキシリレンを表す。Ｒ３～Ｒ１０は、ＨまたはCH_3を表し、ｅ１，ｅ２は、０～２の整数を表す。}または、一般式（２４）

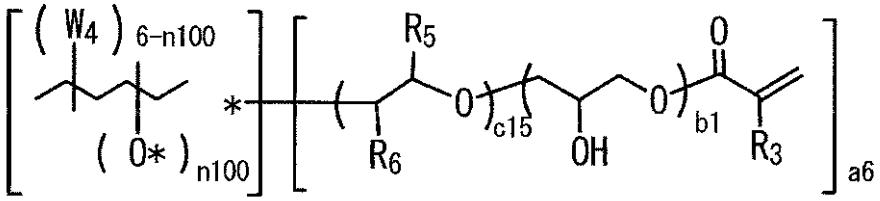
【化３３】



（２４）

（式中、Ｒ３、Ｒ５、Ｒ６は、独立してＨまたはCH_3を表す。ｂ１は、０～２の整数、ｃ１５は、０～２０の整数、ｎ１００は、１～６の整数を表す。）または、一般式（２５）

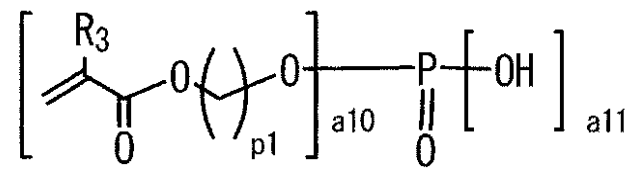
【化３４】



（２４）

（式中、Ｒ３～Ｒ１０は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｂ１～ｂ２は、０～２の整数、ｃ９～ｃ１０は、０～５の整数を表す。）または、一般式（２６）

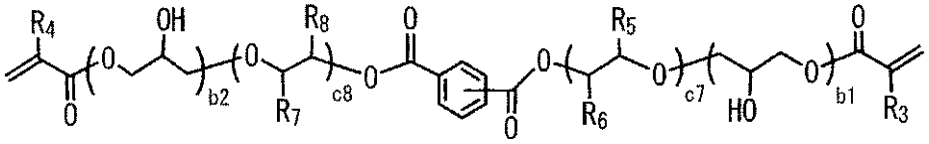
【化３５】



（２６）

（式中、Ｒ３は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｐ１は、１～６の整数を表す。ａ１０は、１または３、ａ１１は、０または２の整数を表す。）または、一般式（２７）

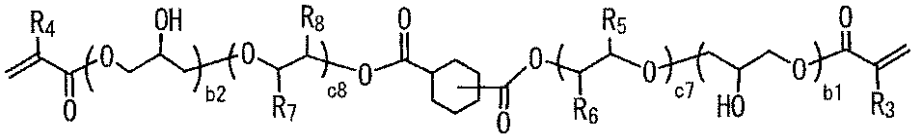
【化３６】



（２７）

（式中、Ｒ３～Ｒ８は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｂ１～ｂ２は、０～２の整数、ｃ７～ｃ８は、０～５の整数を表す。）または、一般式（２８）

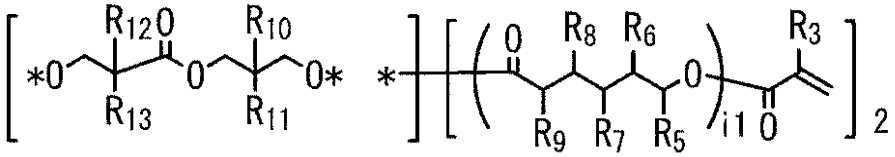
【化３７】



（２８）

（式中、Ｒ３～Ｒ８は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｂ１～ｂ２は、０～２の整数、ｃ７～ｃ８は、０～５の整数を表す。）または、一般式（２９）

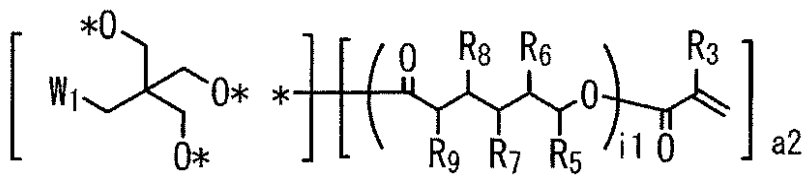
【化３８】



（２９）

（式中、Ｒ３およびＲ５～Ｒ１３は、独立してＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｉ１は、０～５の整数を表す。）または、一般式（３０）

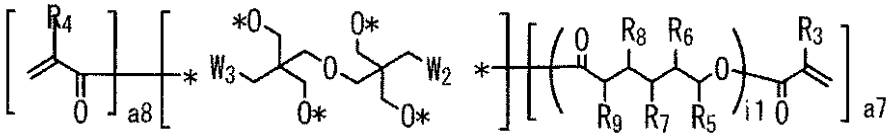
【化３９】



（３０）

（式中、Ｒ３およびＲ５～Ｒ９は、独立してＨまたはＣＨ$_3$を表す。Ｗ１は、Ｈ，ＣＨ$_3$，ＯＨまたは炭素原子と結合する酸素原子（Ｏ＊）を表す。ａ２は、３または４、ｉ１は、０～５の整数を表す。）または、一般式（３１）

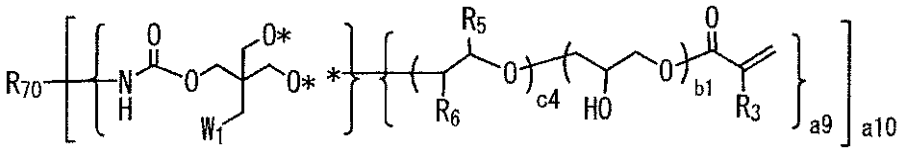
【化４０】



（３１）

（式中、Ｒ３～Ｒ９は、独立してＨまたはＣＨ$_3$を表す。Ｗ２～Ｗ３は、独立してＨ，ＣＨ$_3$，ＯＨまたは炭素原子と結合する酸素原子（Ｏ＊）を表す。ａ７は、１～６の整数、ａ８は、０～５の整数を表し、尚且つａ７＋ａ８＝２～６を満足する。）または、一般式（３２）

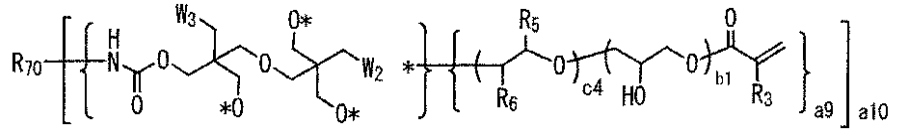
【化４１】



（３２）

（式中、Ｒ$_{70}$は、トルイレン、ジフェニルメタン、ヘキサメチレン、イソホロン（１－メチレン－３－エチレン－３－メチル－５，５－ジメチル－シクロヘキサン）、ノルボルナンジメチレン、ジシクロヘキシレンメタン、シクロヘキサンジメチレン、N,N',N"-トリス（ヘキサメチレン）－イソシアヌレート、N,N,N'-トリス（ヘキサメチレン）－ウレア、N,N,N',N'-テトラキス（ヘキサメチレン）－ウレア、またはキシリレンを表す。
Ｒ３およびＲ５～Ｒ６は、独立してＨまたはＣＨ$_3$を表す。Ｗ１は、Ｈ，ＣＨ$_3$，ＯＨまたは炭素原子と結合する酸素原子（Ｏ＊）を表す。ａ９は、１～４の整数、ａ１０は、２～４の整数を表す。ｂ１は、０～２の整数、ｃ４は、０～５の整数を表す。）または、一般式（３３）

【化４２】



（３３）

（式中、Ｒ$_{70}$は、トルイレン、ジフェニルメタン、ヘキサメチレン、イソホロン（１－メチレン－３－エチレン－３－メチル－５，５－ジメチル－シクロヘキサン）、ノルボルナンジメチレン、ジシクロヘキシレンメタン、シクロヘキサンジメチレン、N,N',N"-トリス（ヘキサメチレン）－イソシアヌレート、N,N,N'-トリス（ヘキサメチレン）－ウレア、N,N,N',N'-テトラキス（ヘキサメチレン）－ウレア、またはキシリレンを表す。
Ｒ３およびＲ５～Ｒ６は、独立してＨまたはＣＨ$_3$を表す。Ｗ１は、Ｈ，ＣＨ$_3$，ＯＨまたは炭素原子と結合する酸素原子（Ｏ＊）を表す。ａ９は、１～４の整数、ａ１０は、２～４の整数を表す。ｂ１は、０～２の整数、ｃ４は、０～５の整数を表す。）

【請求項７】

前記組成物が、一般式（１）で表される化合物（Ｉ）および１分子内に２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（II）とは化学構造の異なる重合性化合物（III）をさらに含んでなる請求項１～６のいずれか１項に記載の単層膜。

【請求項８】

請求項１～７のいずれか１項に記載の単層膜からなる防曇材料。

【請求項９】

請求項１～７のいずれか１項に記載の単層膜からなる防汚材料。

【請求項１０】

請求項１～７のいずれか１項に記載の単層膜からなる帯電防止材料。

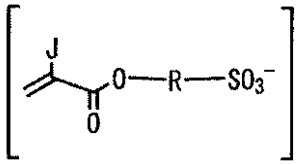
【請求項１１】

請求項１～７のいずれか１項に記載の単層膜および基材層からなり、該単層膜が少なく

とも基材層の片面に形成されることを特徴とする積層体。
【請求項１２】
前記基材層の単層膜が形成されていない面に、粘着層を設けてなる請求項１１記載の積層体。
【請求項１３】
前記基材層に設けられた粘着層面に、剥離フィルムが積層されてなる請求項１２記載の積層体。
【請求項１４】
前記単層膜の表面に剥離可能な被覆材層が積層されてなる請求項１１記載の積層体。
【請求項１５】
基材層の少なくとも片面に、下記一般式（１）で表される化合物（Ｉ）と１分子内に２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（ＩＩ）とをモル比に換算して１５：１～１：３０の範囲で含み、かつ溶解パラメーターσが、９．５（cal/cm^3）以上の溶剤を含む組成物から残存溶剤の量を１０％以下とした塗膜を形成し、
次いで、該塗膜を共重合させてなる積層体の製造方法において、
得られた共重合体の単層膜のスルホン酸基、カルボキシル基およびリン酸基から選ばれる少なくとも１種のアニオン性親水基が、該層の表面におけるアニオン濃度（Ｓａ）と基材側の深部におけるアニオン濃度（Ｄａ）のアニオン濃度比（Sa/Da）が１．１以上となるように分布していることを特徴とする積層体の製造方法。
一般式（１）
【化４３】

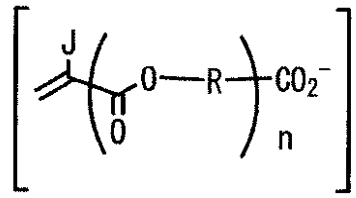
$$[X]_s\ [M1]_l\ [M2]_m \qquad (1)$$

（式中、ｓは、１または２、ｌは、１または２、ｍは、０または１を表す。Ｍ１、Ｍ２は、同一または異なっていてもよいアンモニウムイオン、アルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンを表す。
Ｘは、下記一般式（１－１）～（１－４）で示される親水基から選ばれる１種を表す。
【化４４】



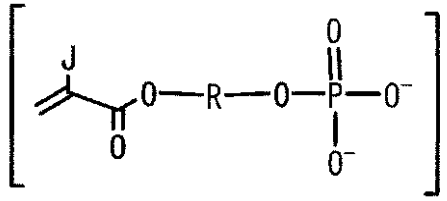
（1－1）

【化４５】



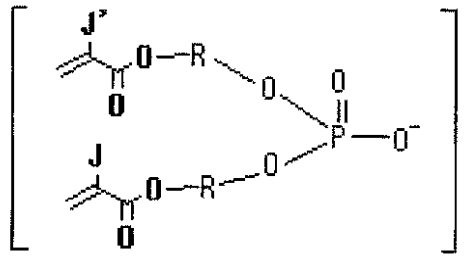
（1－2）

【化４６】



（1－3）

【化４７】



（１－４）

（式中、Ｊ、Ｊ’は、同一または異なっていてもよいＨまたはCH_3を表し、ｎは、０または１を示し、Ｒは、同一または異なっていてもよい炭素数１～６００の脂肪族炭化水素基であって、芳香環、脂肪族環状基、エーテル基、またはエステル基を含んでいても良い。）

【請求項１６】

前記単層膜の水接触角が３０°以下である請求項１５に記載の積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、防曇性、防汚性および帯電防止性に優れる、アニオン性親水基が特定の濃度比で分布する単層膜に関する。更に詳しくは、特定の化合物と１分子内に２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物とを含む組成物を重合して得られる親水性の共重合体からなる単層膜、該単層膜を含んでなる防曇材料、防汚材料および帯電防止材料、防曇被膜、防汚被膜および帯電防止被膜、並びにこれらの単層膜および被膜が基材表面に設けられた積層体およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

近年、プラスチックの表面及びガラスの表面に発生する曇りに対する改善要求がさらに強まっている。

【０００３】

曇りの問題を解決する方法として、アクリル系オリゴマーに反応性界面活性剤を加えて硬化膜の親水性と吸水性を向上させる防曇塗料が提案されている（非特許文献１）。また、表面の親水性を向上させる事によって、外壁等に付着した汚れ（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）を有する防汚染材料（非特許文献２、非特許文献３、）が注目されている。

【０００４】

親水性を有する代表的な樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコールのような分子内に多数の水酸基が結合する樹脂が数多く知られている。これらの親水性を有する樹脂はその化学構造の相違により異なる特性を示すため、それぞれの樹脂の特性に適した製品開発が行われている。

【０００５】

その他に親水性を有する樹脂として、例えば、特許文献１に記載されている３－スルホプロピルメタクリレート・カリウム塩、２－アクリルアミド－２－メチルプロパン－スルホン酸・ナトリウム塩、及びポリエチレングリコールジアクリレートを用いて得られるポリマー、特許文献２に記載されている３－スルホプロピルメタクリレート・ナトリウム塩と長鎖ウレタンジアクリレート（新中村化学社製、商品名「ＮＫオリゴ　ＵＡ－Ｗ２Ａ」）を用いて得られるポリマー、または特許文献３に記載されている２－スルホ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、トリメチロールプロパンアクリレート、及びスピログリコールウレタンジアクリレートを用いて得られるポリマー、特許文献４に記載されている２－スルホエチルメタクリレート及び／またはリン酸基を有する（メタ）アクリレートとエポキシ樹脂を用いて得られるポリマー、非特許文献４に記載されてい

るヒドロキシエチルメタクリレート、スルホアルキレン（Ｃ６～Ｃ１０）メタクリレート、及びメチレンビスアクリルアミドを用いて得られるポリマーに関する報告等がなされている。

【０００６】

特許文献１には得られた透明ゲルが生体接着剤として使用されることが記載され、特許文献２には得られたポリマーがインク吸収性に優れ、耐水性が高く、ブロッキングのないインクジェット記録方式に用いられる被記録材として使用され、特許文献３には得られたポリマーが光情報ディスク駆動の為のメタルハブと樹脂基盤を強固に接着する接着剤として使用されることが記載されている。特許文献４にはエチレン性不飽和結合が架橋するとともにスルホン酸基若しくはリン酸基もエポキシ基とイオン反応して架橋することによって得られたポリマーが機械的性能、耐溶剤性、造膜性、接着性、透明性、耐磨耗性に優れた電導性硬化膜として使用できることが記載されている。

【０００７】

非特許文献４にはガラス上に形成された微架橋被膜の親水性が、モノマーとして使用したスルホアルキレンメタクリレートのアルキレン鎖長（Ｃ６～Ｃ１０）によって変化し（前進接触角と後退接触角）、さらに水和時間によっても変化すること等が記載されている。

【０００８】

しかしながら、上記のポリマーは、分子間の架橋度合いが低く水に対する溶解性が高いか又は水に溶解しないが水を吸収してゲル状になり易（やす）かったり、表面が軟らかく傷つき易（やす）かったり、または親水性が不充分で、防曇材料および防汚材料として使用するには充分とは言えないものであった。

【０００９】

また、特許文献６では、親水性成型物を製造する方法として、基材の表面に架橋重合性モノマー組成物を塗布し紫外線照射量をコントロールして不完全に重合した架橋ポリマーを形成させ、次いで親水性モノマーを塗布し再び紫外線を照射する事により親水モノマーを架橋ポリマーの表面にブロックまたはグラフト重合させる２度塗りによる２層構造の提案が行われている。

【００１０】

しかしながら上記の方法は、例えば、親水モノマーと架橋モノマーからなる組成物を塗布し紫外線等によって重合させる１度塗りによる１層構造の一般的な方法に比べ、明らかに煩雑でコスト高であり、表面の平滑性も損ない易く、好ましい方法とは言えないものであった。

【００１１】

本発明者らも、上記の問題を解決する方法として、水酸基含有（メタ）アクリルアミド化合物を用いる重合体を先に提案した（特許文献５）。

【００１２】

一般的に、防汚コート用の樹脂に要求される物性として、高い表面硬度と高い親水性が挙げられる。防曇コート用の樹脂に要求される物性として、比較的高い表面硬度、及び防汚用途以上の親水性が挙げられる。

【００１３】

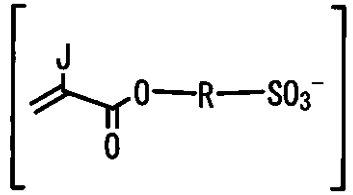
本発明者らが先に提案した方法によって、それらの要求を全て満足させ「曇り」および「汚れ」の課題を完全に克服するには、さらに工夫が必要であった。

【特許文献１】特表２００２－５２１１４０号公報
【特許文献２】特開平１１－１１５３０５号公報
【特許文献３】特開平０８－３２５５２４号公報
【特許文献４】特公昭５３－０１０６３６号公報
【特許文献５】ＷＯ　２００４／０５８９００号公報
【特許文献６】特開２００１－９８００７号公報
【非特許文献１】東亜合成研究年報、ＴＲＥＮＤ　１９９９年　２月号、３９～４４頁

【非特許文献２】高分子，４４（５），３０７頁
【非特許文献３】未来材料，２（１），３６－４１頁
【非特許文献４】Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｃｏｌｌｏｉｄ ａｎｄ Ｉｎｔｅｒｆａｃｅ Ｓｃｉｅｎｃｅ，ｖｏｌ．１１０（２），４６８－４７６（１９８６年）
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【００１４】
本発明は、防曇性、防汚性（セルフクリーニング性）および帯電防止性（ほこり付着防止性、さらに耐擦傷性等に優れる、高い親水性と表面硬度を有する単層膜、該単層膜を含んでなる防曇材料、防汚材料および帯電防止材料、さらに基材表面にこの単層膜を設けてなる積層体およびその製造方法を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【００１５】
本発明者らは、上記の課題を解決すべく、さらに検討を重ねた結果、アニオン性親水基が特定の濃度比で分布する単層膜が優れた防曇性、防汚性、帯電防止性および耐擦傷性を発揮することを見出し、本発明に到達した。このような単層膜が、特定の化合物、特にスルホニルアルキル（メタ）アクリレート及びその塩と１分子内に２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物を含む組成物を重合して得られる共重合体であると、高い親水性と表面硬度を有するので、優れた防曇性、防汚性、帯電防止性、耐擦傷性を発揮する。
【００１６】
即ち、本発明は、
（１）スルホン酸基、カルボキシル基およびリン酸基から選ばれる少なくとも１種のアニオン性親水基を有する単層膜において、表面のアニオン濃度（Ｓａ）と深部におけるアニオン濃度（Ｄａ）のアニオン濃度比（Ｓａ／Ｄａ）が１．１以上であることを特徴とする単層膜。
（２）前記（１）において、水接触角が３０°以下である単層膜。
（３）前記（１）において、膜厚が０．５～１００μｍである単層膜。
（４）前記（１）に記載の単層膜が、下記一般式（１）で表される化合物（Ｉ）と１分子内に２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（ＩＩ）とを、モル比に換算して１５：１～１：３０の範囲で含む組成物を重合して得られる共重合体である。
【００１７】
【化１】

$$[X]_s\ [M1]_l\ [M2]_m \qquad (1)$$

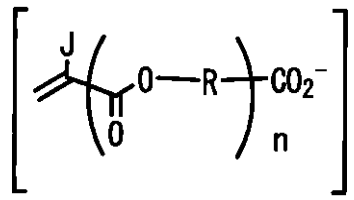
【００１８】
（式中、ｓは、１または２、ｌは、１または２、ｍは、０または１を表す。Ｍ１、Ｍ２は、同一または異なっていてもよい水素イオン、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンを表す。
Ｘは、下記一般式（１－１）～（１－４）で示される親水基から選ばれる１種を表す。
【００１９】
【化２】



（１－１）

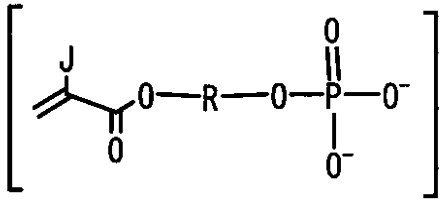
【００２０】

【化３】



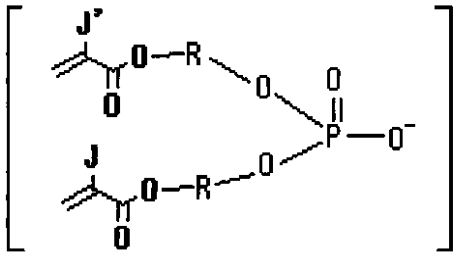
（１－２）

【００２１】
【化４】



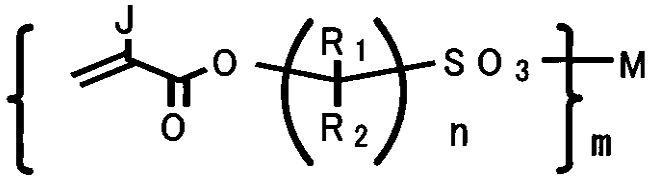
（１－３）

【００２２】
【化５】



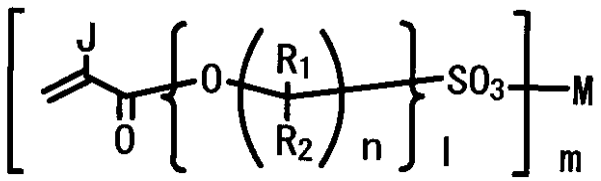
（１－４）

【００２３】
（式中、Ｊ、Ｊ’は、同一または異なっていてもよいＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｎは、０または１を示し、Ｒ、Ｒ’は、同一または異なっていてもよい炭素数１～６００の脂肪族炭化水素基であって、芳香環、脂肪族環状基、エーテル基、またはエステル基を含んでいても良い。））
（５）前記（４）に記載の一般式（１）で表される化合物（Ｉ）が、
下記一般式（１－１－１）または下記一般式（１－１－２）である。
【００２４】
【化６】



（１－１－１）

【００２５】
【化７】



（１－１－２）

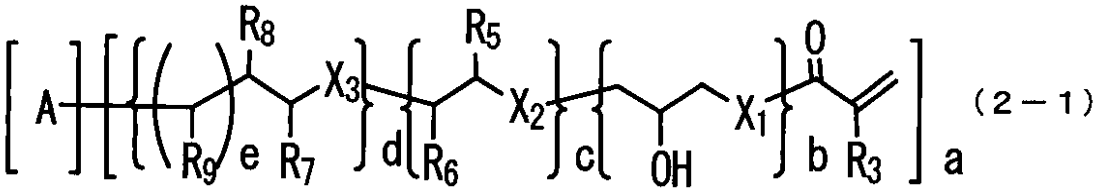
【００２６】
（式中、Ｊは、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、Ｒ$_1$及びＲ$_2$は、独立して、Ｈ、ＣＨ$_3$、エチル

基を表す。ｎは、１～２０の整数を表し、ｍは、１～２の整数を表し、ｌは、２～１０の整数を表す。Ｍは、Ｈ、アミン類、アルカリ金属、またはアルカリ土類金属を表す。）

（６）前記（４）に記載の分子内に２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（ＩＩ）が、下記一般式（２－１）または（２－２）である。

【００２７】

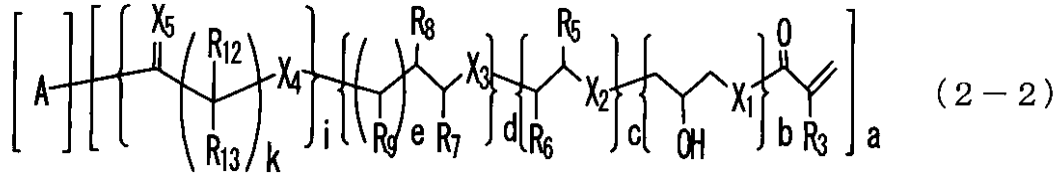
【化８】



（２－１）

【００２８】

【化９】



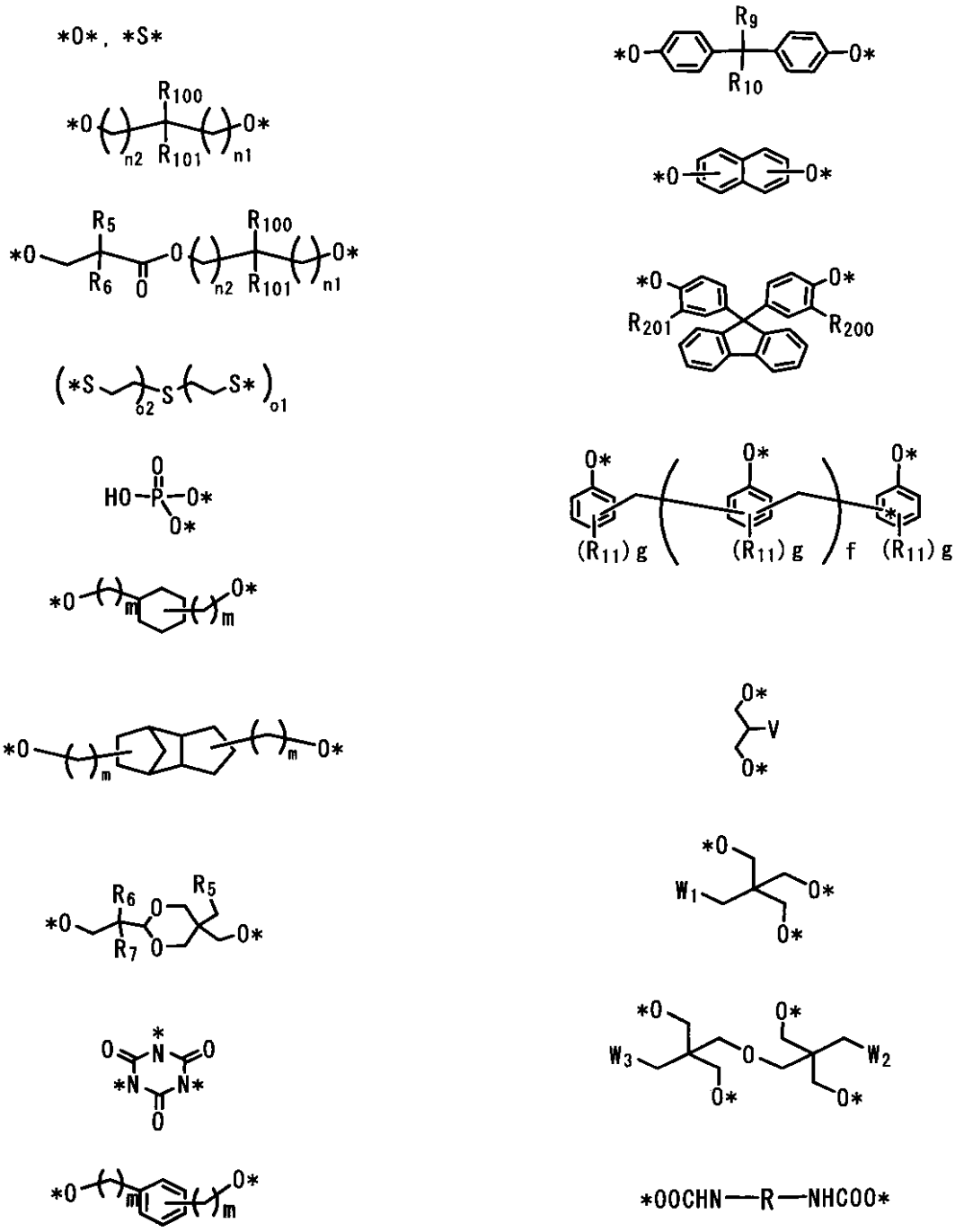
（２－２）

【００２９】

（式中、Ａは

【００３０】

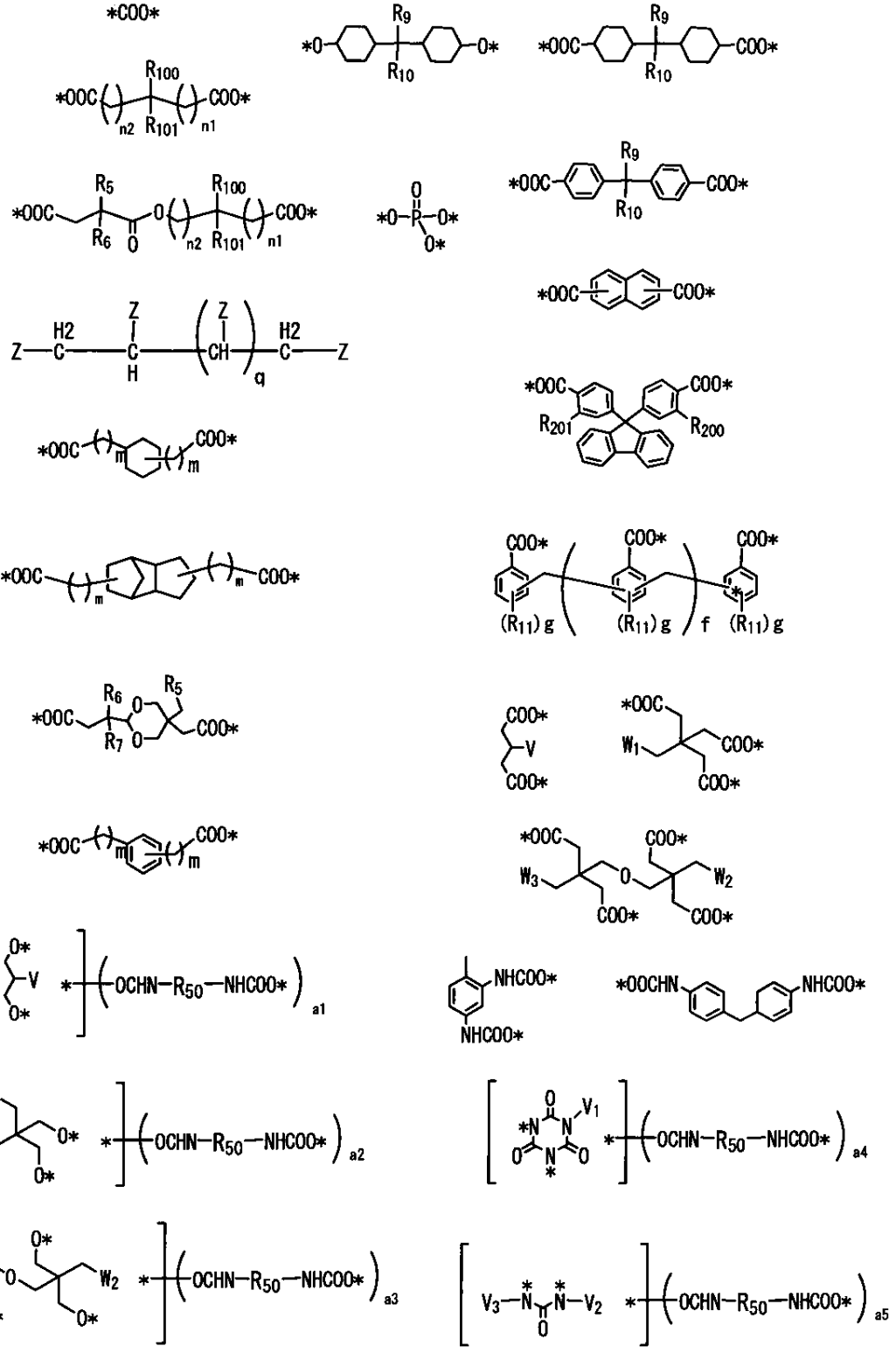
【化１０】



または

【００３１】

【化１１】



【００３２】

から選ばれる１種を表す。また、＊は、結合手を表す。

Ｒは、ヘキサメチレン、イソホロン（１－メチレン－３－エチレン－３－メチル－５，５－ジメチル－シクロヘキサン）、ノルボルナンジメチレン、ジシクロヘキシレンメタン、シクロヘキサンジメチレンまたはキシリレンを表す。

Ｒ$_3$及びＲ$_5$～Ｒ$_9$は、ＨまたはＣＨ$_3$を表す。

Ｘ$_1$，Ｘ$_2$及びＸ$_3$は、ＯまたはＳを表す。

ａは、２～３０の整数、ｂは、０～２の整数、ｃは、０～３０の整数、ｄは、０～２０

の整数、ｅは、０～２の整数を表す。
Ｒ１０及びＲ１１は、ＨまたはＣＨ３、Ｒ１００及びＲ１０１は、Ｈまたは炭素数１～６のアルキル基、Ｒ２００及びＲ２０１は、Ｈ，ＣＨ３またはフェニル基、
Ｖは、ＯＨまたは炭素原子と結合している酸素原子（Ｏ＊）、
Ｗ１～Ｗ３は、Ｈ，ＣＨ３，ＯＨまたは炭素原子と結合している酸素原子（Ｏ＊）を表す。
ｎ１，ｎ２は、０～８の整数、ｏ１，ｏ２は、１～３の整数、ｍは、０または１、ｆは、１～２０の整数、ｇは、０～３の整数を表す。
Ｒ５０は、ヘキサメチレン、イソホロン（１－メチレン－３－エチレン－３－メチル－５，５－ジメチル－シクロヘキサン）、ノルボルナンジメチレン、ジシクロヘキシレンメタン、シクロヘキサンジメチレン、トルイレン、ジフェニルメタンまたはキシリレンを表す。
Ｒ１２及びＲ１３は、ＨまたはＣＨ３を表す。
ａ１は、２～３の整数を表す。
ａ２は、３～４の整数を表す。
ａ３は、４～６の整数を表す。
ａ４は、２～３の整数を表す。
ａ５は、２～４の整数を表す。
ｉは、１～２０の整数を表す。
ｋは、１～１０の整数を表す。
Ｖ１～Ｖ３は、独立してＨまたは結合手（＊）を表す。
Ｚは、ＯＨまたは炭素原子と結合している酸素原子（Ｏ＊）、ＣＯＯＨまたは炭素原子と結合しているカルボキシル（ＣＯＯ＊）を表す。
ｑは、１～７の整数を表す。）
（７）前記（４）に記載の１分子内に２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（ＩＩ）が、後述の一般式（３）～（３３）で表される化合物から選択される少なくとも１種の化合物である。
（８）前記（４）に記載の組成物が、一般式（１）で表される化合物（Ｉ）および１分子内に２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（ＩＩ）とは化学構造の異なる重合性化合物（ＩＩＩ）をさらに含む。
（９）前記（１）～（８）のいずれか１つの単層膜からなる防曇材料。
（１０）前記（１）～（８）のいずれか１つの単層膜からなる防汚材料。
（１１）前記（１）～（８）のいずれか１つの単層膜からなる帯電防止材料。
（１２）前記（１）～（８）のいずれか１つの単層膜および基材層からなり、該単層膜が少なくとも基材層の片面に形成されている積層体。
（１３）前記（１２）の基材層の単層膜が形成されていない面に、粘着層を設けてなる積層体。
（１４）前記（１３）の基材層に設けられた粘着層面に、剥離フィルムが積層されてなる積層体。
（１５）前記（１２）の単層膜の表面に剥離可能な被覆材層が積層されてなる積層体。
（１６）基材層の少なくとも片面に、上記一般式（１）で表される化合物（Ｉ）と１分子内に２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（ＩＩ）とをモル比に換算して１５：１～１：３０の範囲で含む組成物からなる塗膜を形成し、次いで、該塗膜を共重合させてなる積層体の製造方法において、得られた共重合体の単層膜のスルホン酸基、カルボキシル基およびリン酸基から選ばれる少なくとも１種のアニオン性親水基が、該層の表面におけるアニオン濃度（Ｓａ）と基材側の深部におけるアニオン濃度（Ｄａ）のアニオン濃度比（Ｓａ／Ｄａ）が１．１以上となるように分布している積層体の製造方法。
（１７）前記（１６）の単層膜の水接触角が３０°以下である積層体の製造方法。
【発明の効果】
【００３３】

本発明によれば、親水性の単層膜、これらを含む親水性材料、例えば、防曇材料、防汚材料および帯電防止材料、防曇被膜、防汚被膜および帯電防止被膜、並びにこれらを基材に積層してなる積層体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００３４】

【図１】防曇試験の方法を示す図である。

【図２】アニオン濃度比の測定用試料調製の方法を示す略図である。

【図３】実施例１２８の被膜の切削面の２次イオン像（２００μm角、アニオンおよびカチオン濃度の分布）である。

【図４】図３の２次イオン像のスケッチである。

【図５】本発明の実施例１２８の被膜のＩＲチャートである。

【符号の説明】

【００３５】

１；試験体

２；熱水（７５℃）

３；ヒーター

４；空間

【発明を実施するための最良の形態】

【００３６】

本発明の単層膜は、スルホン酸基（SO_3^-），カルボキシル基（CO_2^-）またはリン酸基（PO_4^-）から選ばれる少なくとも１種のアニオン性親水基、特に好ましくはスルホン酸基（SO_3^-）を有する親水性の有機単層膜である。このような有機共重合体を含む単層膜の表面におけるアニオン濃度（Ｓａ）と深部におけるアニオン濃度（Ｄａ）のアニオン濃度比（Ｓａ／Ｄａ）は、１．１以上、好ましくは１．２以上、より好ましくは１．３以上である。また、本発明の単層膜においては、アニオン濃度比の上限は２０．０であってもよい。尚、本発明において深部とは、単層膜の膜厚の１／２の地点を言う。

このような本発明の単層膜は、基材の少なくとも片面上に設けられたアニオン性親水基を有する被膜であって、該膜中のアニオンが、基材側の膜深部から表面まで分布し、特に該膜が外気と接する最表面に多く分布するように濃度差（アニオン濃度比（Ｓａ／Ｄａ）＞１．１）を有している。

これは、後述する本発明で用いられる組成物を熱又は放射線等で共重合した場合に、親水性のアニオンが表面に自己集合して膜を形成するためと考えられる。

このように、本発明の単層膜は、その表面に高親水性基のアニオンが高濃度で存在するので、防曇性、防汚性またはセルフクリーニング性、帯電防止性または埃付着防止性等に優れる。

【００３７】

上記アニオン濃度比は、基材表面に設けられた塗膜表面と深部のアニオン濃度を、所定のサンプルを斜めに切断し、表面と塗膜内部（深部）を、飛行時間型２次イオン質量分析装置（ＴＯＦ－ＳＩＭＳ）を用いてそれぞれ測定し求められる。

【００３８】

基材の少なくとも片面上に設けられる本発明の単層膜（共重合体）の膜厚は、用途により適宜決め得るが、通常０．５～１００μmの範囲であり、より好ましくは１～２０μmの範囲で、さらに好ましくは２～１０μmの範囲である。

【００３９】

本発明の単層膜の水接触角は、３０°以下、好ましくは２０°以下、より好ましくは１０°以下である。水接触角が３０°以下である単層膜は、親水性がたかく、水となじみ（濡れ）やすく親水性材料として優れ、例えば防曇材料、防曇被膜（以下、防曇コートとも言う）、防汚材料、防汚被膜またはセルフクリーニングコート、並びに帯電防止材、帯電防止被膜またはほこり付着防止コート等に有用である。

たとえば、防曇コートとして用いると膜表面に水滴が広がり水膜を形成させることがで

きるため防曇効果に優れ、またセルフクリーニングコートとして用いると水が汚れとコーティング面の間に入り込み汚れを浮かせて除去することができるため防汚効果に優れている。

また、本発明のアニオン性親水基を有する単層膜は、従来のノニオン性親水基を有する被膜に比べ帯電防止性に優れ、帯電防止材、帯電防止被膜またはほこり付着防止コート等に有用である。

【００４０】

本発明の単層膜は、下記一般式（１）で表される化合物（Ｉ）と１分子内に２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（ＩＩ）とをモル比に換算して１５：１～１：３０の範囲、好ましくは２：１～１：２０の範囲、１：１～１：２５の範囲または１：１～１：１５の範囲、特に好ましくは１：３～１：２３の範囲で含む組成物を共重合して得られる。ここで言う単層膜とは、少なくとも化合物（Ｉ）と化合物（ＩＩ）を含む塗膜用組成物を共重合して得られる被膜を言う。

【００４１】

【化１２】

$$[X]_s[M1]_l[M2]_m \qquad (1)$$

【００４２】

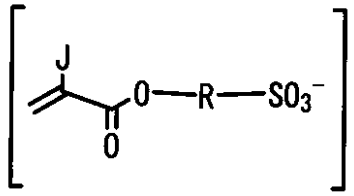
一般式（１）において、ｓは、１または２、ｌは、１または２、ｍは、０または１を表す。

Ｍ１、Ｍ２は、同一または異なっていてもよい水素イオン、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン、またはアルカリ土類金属イオンを表す。式（１）で示す式は電気的に中性である。

Ｘは、下記一般式（１－１）～（１－４）で示される親水基から選ばれる１種を表す。Ｘの分子量は、５０～１８，０００、好ましくは１００～１，０００、さらに好ましくは１７０～５００の範囲で用いられる。また、Ｘは、それ自体のオリゴマー（繰り返し単位が２～２０）を用いてもよく、該オリゴマーの分子量は１００～３０，０００、好ましくは２００～１０，０００、さらに好ましくは３００～５，０００の範囲で用いられる。

【００４３】

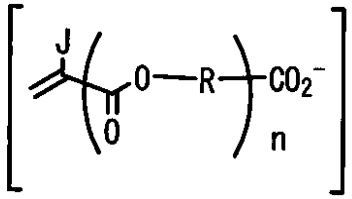
【化１３】



（１－１）

【００４４】

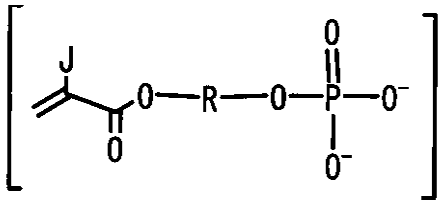
【化１４】



（１－２）

【００４５】

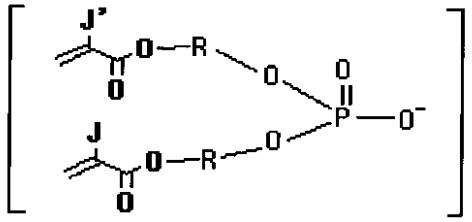
【化１５】



（１－３）

【００４６】

【化１６】



（１－４）

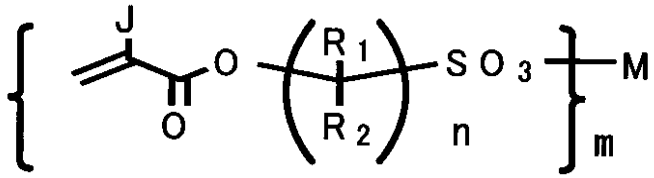
【００４７】

上記一般式（１－１）～（１－４）において、Ｊ，Ｊ‘は、同一または異なっていてもよいＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｎは、０または１を示し、Ｒ、Ｒ’は、同一または異なっていてもよい炭素数１～６００、好ましくは２～１００、さらに好ましくは２～２０の脂肪族炭化水素基を表し、なお且つ芳香環、脂肪族環状基、エーテル基、またはエステル基を含んでいても良い。

前記一般式（１）で表される化合物（Ｉ）として、下記一般式（１－１－１）および一般式（１－１－２）が好ましく挙げられる。

【００４８】

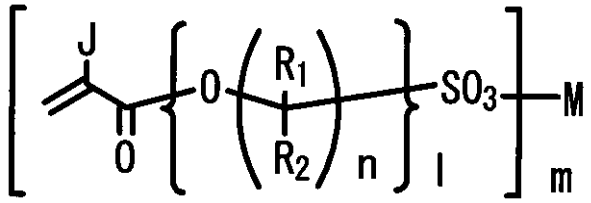
【化１７】



(1-1-1)

【００４９】

【化１８】



（１－１－２）

【００５０】

上記式（１－１－１）および（１－２－１）において、

Ｊは、ＨまたはＣＨ$_3$を表す。

Ｒ$_1$及びＲ$_2$は、独立して、Ｈ、ＣＨ$_3$、エチル基を表し、合成の容易さからはＨが好ましい。

ｎは、１～２０の整数を表し、同様に合成の容易さから２～１０がより好ましく、２～４がさらに好ましい。

ｍは、１～２の整数を表す。

ｌは、２～１０の整数を表し、２～６が比較的に好ましく、２～４がさらに好ましい。

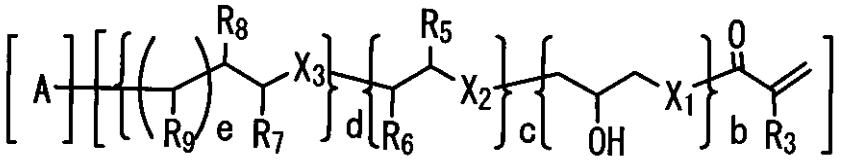
Ｍは、Ｈ、アミン類、アルカリ金属、またはアルカリ土類金属を表す。

【００５１】
アミン類とは、アンモニア、１級アミン、２級アミン、３級アミンが挙げられ、これらの中では、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリエチルアミン等が比較的に好ましい。
アルカリ金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムが挙げられ、アルカリ土類金属としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム等が挙げられる。
Ｈ、アミン類、アルカリ金属、またはアルカリ土類金属金属の中では、１価のアルカリ金属が好ましく、ナトリウム、カリウム、またはルビジウムであればさらに好ましい。
【００５２】
一般式（１－１－１）および（１－１－２）で表される化合物の中でも、２－スルホニルエチル－（メタ）アクリレートとそのアルカリ金属塩及び３－スルホニルプロピル－（メタ）アクリレートとそのアルカリ金属塩は比較的に好ましい化合物である。これらの親水基を有する化合物（Ｉ）の分子量は１６８～１８，０００、好ましくは１８０～１，０００、さらに好ましくは２００～５００の範囲で用いられる。
【００５３】
一般式（１）、（１－１－１）および（１－１－２）で表される化合物（Ｉ）は、単独で用いることができるが、２種以上を組み合わせて用いることもできる。また、これら単量体化合物のオリゴマーでも良く、また単量体とオリゴマーの混合物であっても良い。
一般式（１）で表される化合物（Ｉ）は公知化合物であり、例えば、特公昭４９－３６２１４号公報、特公昭５１－９７３２号公報、特開昭６３－２８４１５７号公報、米国特許第３０２４２２１号明細書に記載された方法により製造することができる。より具体的には、一般式（１－１－１）で表される化合物は、アルカリ金属炭酸塩の存在下、（メタ）アクリル酸とプルパンスルトンを反応させる方法、また一般式（１－１－２）で表される化合物は、ポリオール化合物の一部の水酸基をハロゲン化水素でハロゲン化し、次いで置換されたハロゲンにアルカリ金属スルホネートを反応させて水酸基を有するアルカリ金属スルホネート化合物を合成し、最後に水酸基と（メタ）アクリル酸ハライドまたは（メタ）アクリル酸と反応させる方法等が挙げられる。
【００５４】
本発明の組成物は、上記化合物（Ｉ）以外に架橋重合性化合物である１分子内に２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（ＩＩ）を含む。
以下、化合物（ＩＩ）について説明する。
【００５５】
１分子内に２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（ＩＩ）の重合性官能基である（メタ）アクリロイル基としては、（メタ）アクリロイルオキシ基、（メタ）アクリロイルチオ基、（メタ）アクリルアミド基等が挙げられ、これらの基のなかでは（メタ）アクリロイルオキシ基または（メタ）アクリロイルチオ基が好ましい。
【００５６】
１分子内に２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物中で、より好ましい化合物を挙げるならば、例えば、１分子内に１個以上の水酸基と２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物、１分子内に１個以上のエーテル結合若しくはチオエーテル結合と２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物、（メタ）アクリレート基以外に１分子内に１個以上のエステル結合と２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物、１分子内に１個以上の脂肪族または芳香族の環構造と２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物、１分子内に１個以上のヘテロ環構造と２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物等が挙げられる。
【００５７】
１分子内に２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物として、好ましい形態である１分子内に１個以上の水酸基と２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物、１分子内に１個以上のエーテル結合若しくはチオエーテル結合と２個以上の（メタ）アク

リロイル基を有する化合物、（メタ）アクリレート基以外に１分子内に１個以上のエステル結合と２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物、１分子内に１個以上の脂肪族または芳香族の環構造と２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物、１分子内に１個以上のヘテロ環構造と２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物の中から、さらに好ましい化合物を挙げるとすれば、例えば、下記一般式（２－１）または一般式（２－２）で表される化合物が挙げられる。

【００５８】

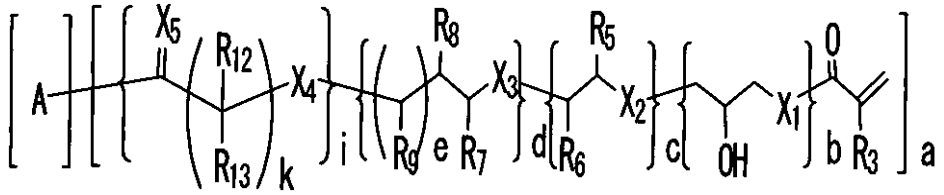
【化１９】



（２－１）

【００５９】

【化２０】



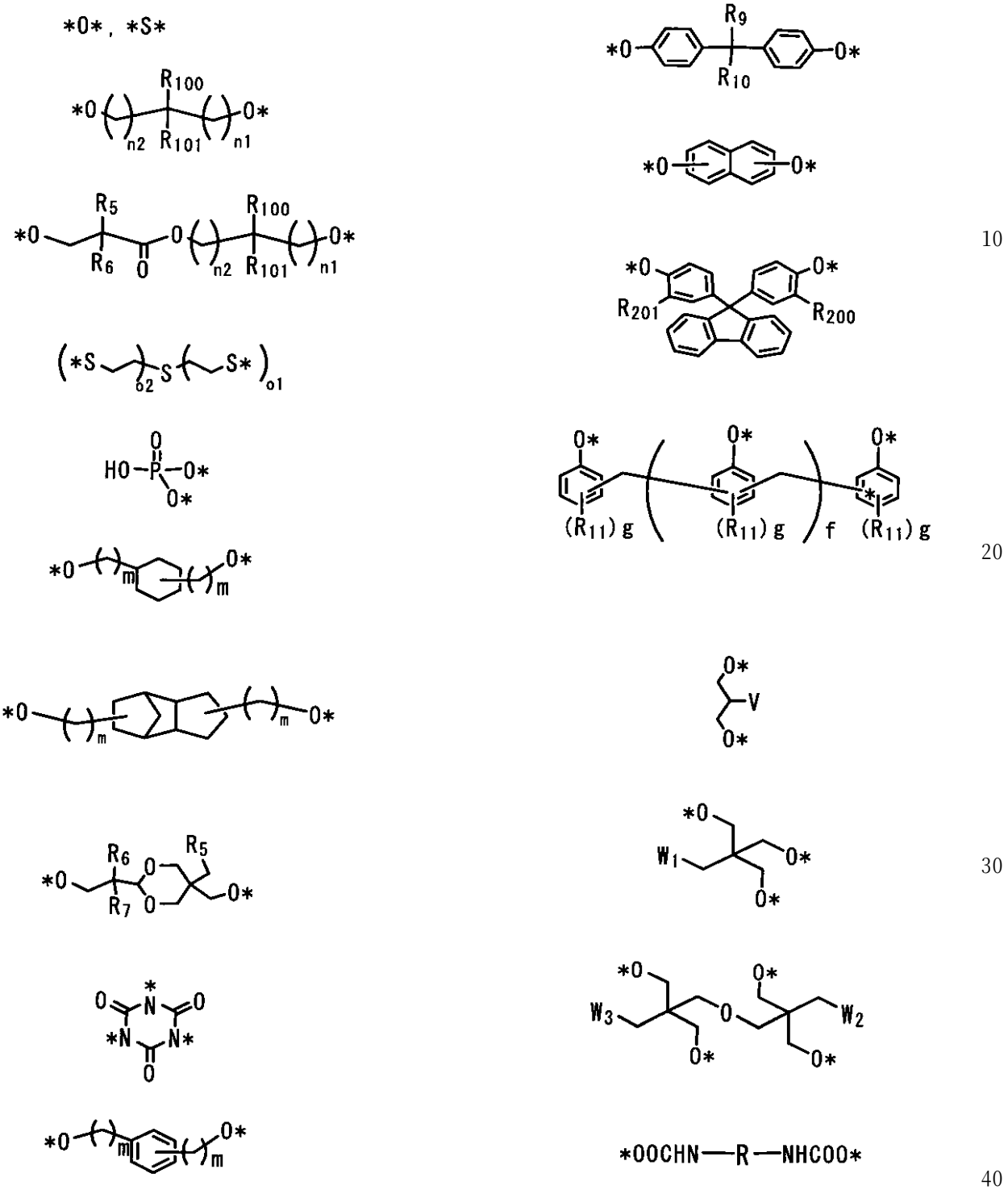
（２－２）

【００６０】

上記式（２－１）および（２－２）において、

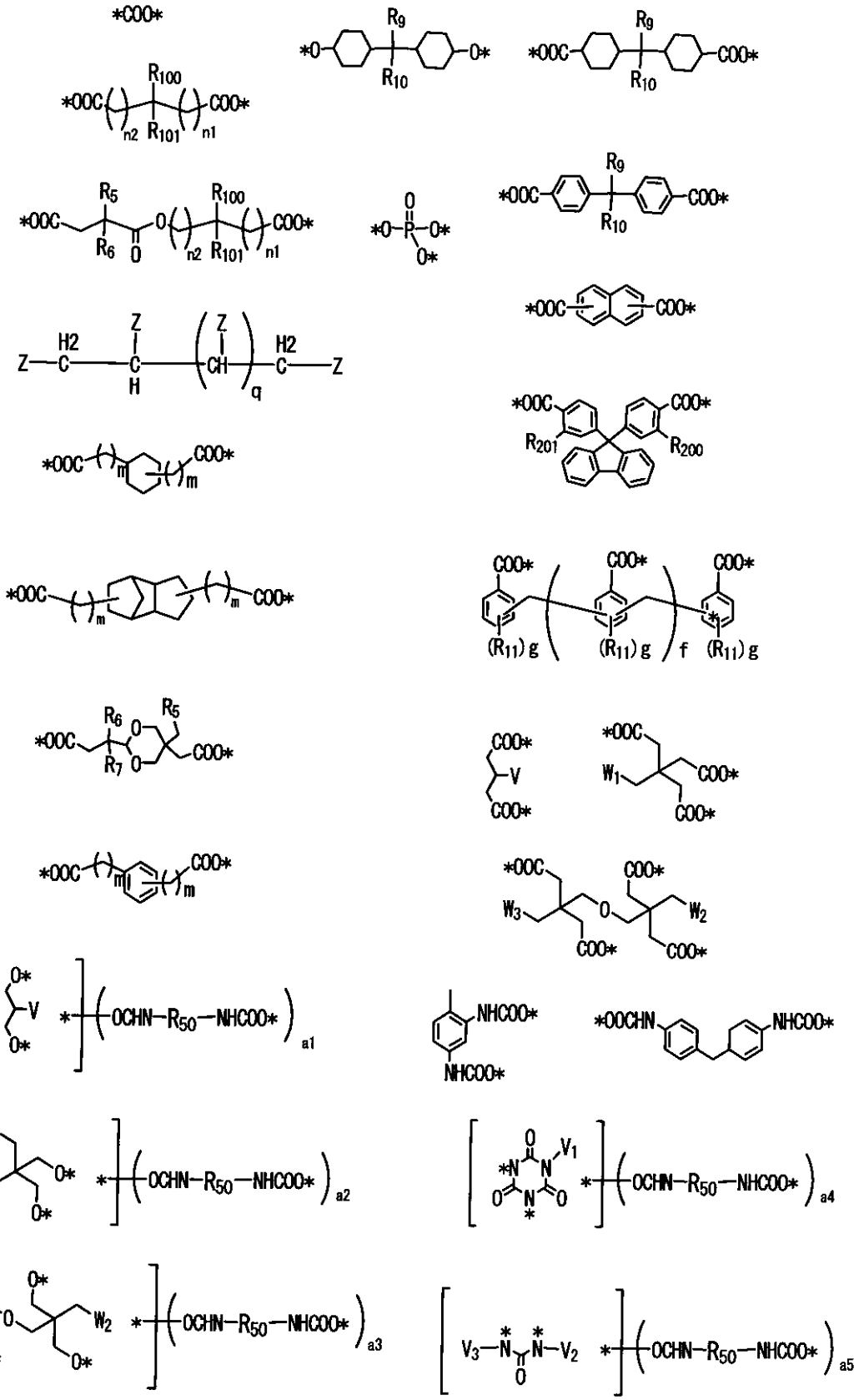
Ａは、

【化２１】



【００６１】
または
【００６２】

【化２２】

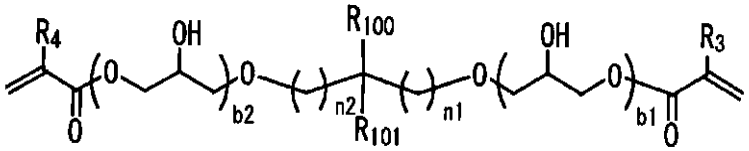


【００６３】

から選ばれる１種を表す。また、＊は結合手を表す。

Ｒは、ヘキサメチレン、イソホロン（１－メチレン－３－エチレン－３－メチル－５，５－ジメチル－シクロヘキサン）、ノルボルナンジメチレン、ジシクロヘキシレンメタン、シクロヘキサンジメチレンまたはキシリレンを表す。

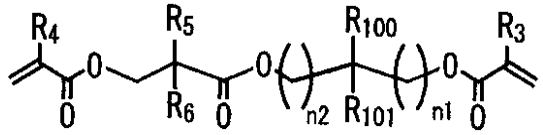
R_3及びR_5～R_9は、ＨまたはＣＨ$_3$を表す。
X_1，X_2及びX_3は、ＯまたはＳを表す。
ａは、２～３０の整数、ｂは、０～２の整数、ｃは、０～３０の整数、ｄは、０～２０の整数、ｅは、０～２の整数を表す。
【００６４】
R_{10}及びR_{11}は、ＨまたはＣＨ$_3$、R_{100}及びR_{101}は、Ｈまたは炭素数１～６のアルキル基、R_{200}及びR_{201}は、Ｈ，ＣＨ$_3$またはフェニル基、
Ｖは、ＯＨまたは炭素原子と結合している酸素原子（Ｏ＊）、
Ｗ１～Ｗ３は、Ｈ，ＣＨ$_3$，ＯＨまたは炭素原子と結合している酸素原子（Ｏ＊）を表す。
ｎ１，ｎ２は、０～８の整数、ｏ１，ｏ２は、１～３の整数、ｍは、０または１、ｆは、１～２０の整数、ｇは、０～３の整数を表す。
【００６５】
R_{50}は、ヘキサメチレン、イソホロン（１－メチレン－３－エチレン－３－メチル－５，５－ジメチル－シクロヘキサン）、ノルボルナンジメチレン、ジシクロヘキシレンメタン、シクロヘキサンジメチレン、トルイレン、ジフェニルメタンまたはキシリレンを表す。
R_{12}及びR_{13}は、ＨまたはＣＨ$_3$を表す。
【００６６】
ａ１は、２～３、より好ましくは３の整数を表す。
ａ２は、３～４、より好ましくは３の整数を表す。
ａ３は、４～６、より好ましくは５～６の整数を表す。
ａ４は、２～３、より好ましくは３の整数を表す。
ａ５は、２～４、より好ましくは３～４の整数を表す。
ｉは、１～２０、好ましくは１～１０、より好ましくは１～５、さらに好ましくは１～３の整数を表す。
ｋは、１～１０、より好ましくは２～８、さらに好ましくは２～６の整数を表す。
Ｖ１～Ｖ３は、独立してＨまたは結合手（＊）を表す。
Ｚは、ＯＨまたは炭素原子と結合している酸素原子（Ｏ＊）、ＣＯＯＨまたは炭素原子と結合しているカルボキシル（ＣＯＯ＊）を表す。
ｑは、１～７、より好ましくは１～５、さらに好ましくは１～３の整数を表す。
さらに、一般式（２－１）および（２－２）で表される化合物の中から好ましい形態を挙げるとすれば、例えば、
一般式（３）
【００６７】
【化２３】



（３）

【００６８】
（式中、Ｒ３～Ｒ４は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、Ｒ１００～Ｒ１０１は、Ｈまたは炭素数１～６のアルキル基、ｂ１，ｂ２は、０～２の整数、ｎ１，ｎ２は、０～８の整数を表す。）または、一般式（４）
【００６９】

【化２４】



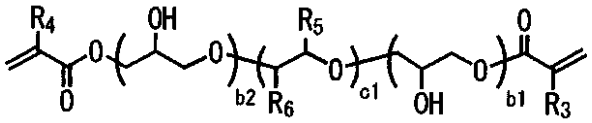
（４）

【００７０】

（式中、Ｒ３～Ｒ６は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、Ｒ１００～Ｒ１０１は、Ｈまたは炭素数１～６のアルキル基、ｎ１，ｎ２は、０～８の整数を表す。）または、一般式（５）

【００７１】

【化２５】



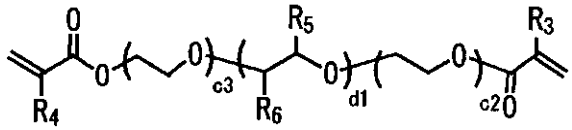
（５）

【００７２】

（式中、Ｒ３～Ｒ６は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｂ１，ｂ２は、０～２の整数、ｃ１は、２～３０の整数を表す。）または、一般式（６）

【００７３】

【化２６】



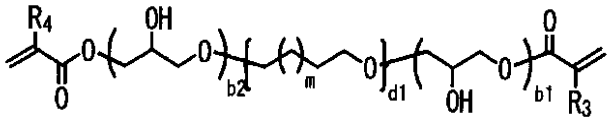
（６）

【００７４】

（式中、Ｒ３～Ｒ６は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｃ２，ｃ３は、１～５の整数、ｄ１は、２～２０の整数を表す。）または、一般式（７）

【００７５】

【化２７】



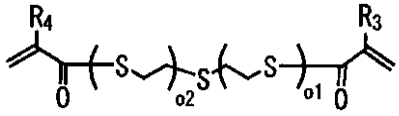
（７）

【００７６】

（式中、Ｒ３～Ｒ４は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｂ１，ｂ２は、０～２の整数、ｄ１は、２～２０の整数、ｍは、０または１を表す。）または、一般式（８）

【００７７】

【化２８】



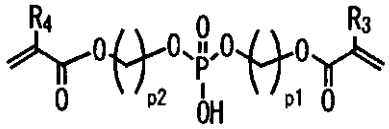
（８）

【００７８】

（式中、Ｒ３～Ｒ４は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｏ１，ｏ２は、１～３の整数を表す。）または、一般式（９）

【００７９】

【化２９】



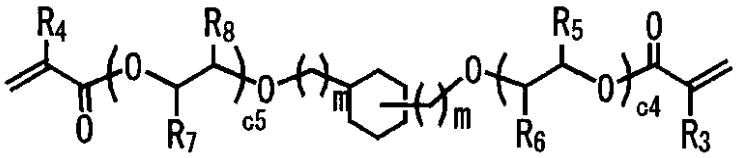
（９）

【００８０】

（式中、Ｒ３～Ｒ４は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｐ１，ｐ２は、１～６の整数を表す。）または、一般式（１０）

【００８１】

【化３０】



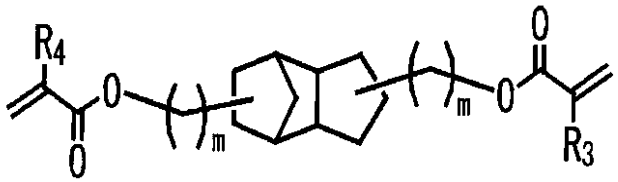
（１０）

【００８２】

（式中、Ｒ３～Ｒ８は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｃ４，ｃ５は、０～５の整数、ｍは、０または１を表す。）または、一般式（１１）

【００８３】

【化３１】



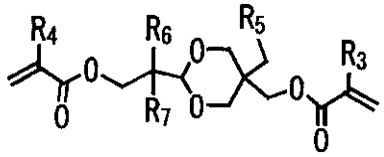
（１１）

【００８４】

（式中、Ｒ３～Ｒ４は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｍは、０または１を表す。）または、一般式（１２）

【００８５】

【化３２】



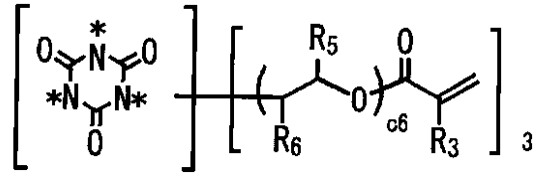
（１２）

【００８６】

（式中、Ｒ３～Ｒ７は、ＨまたはＣＨ$_3$を表す。）または、一般式（１３）

【００８７】

【化３３】

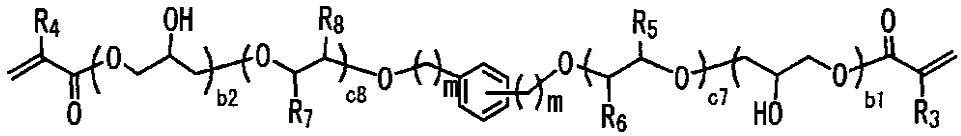


（１３）

【００８８】

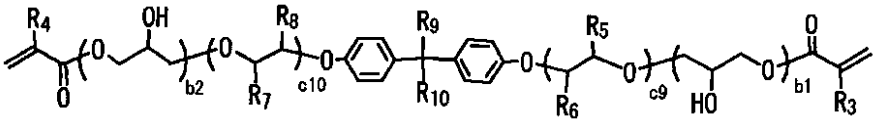
（式中、＊は、結合手を表し、Ｒ３，Ｒ５，Ｒ６は、ＨまたはＣＨ$_3$、ｃ６は、０～３の整数を表す。）または、一般式（１４）

【００８９】
【化３４】



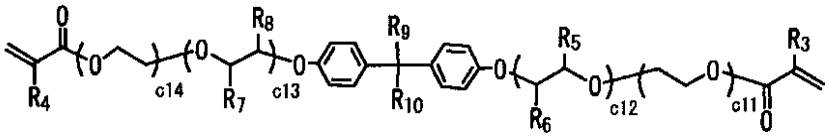
（１４）

【００９０】
（式中、Ｒ３～Ｒ８は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｂ１，ｂ２は、０～２の整数、ｃ７，ｃ８は、０～５の整数、ｍは、０または１を表す。）または、一般式（１５）
【００９１】
【化３５】



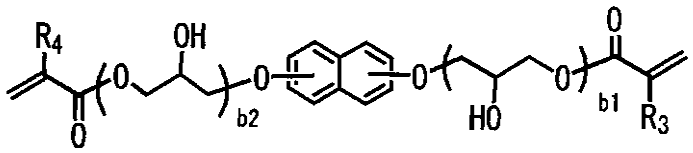
（１５）

【００９２】
（式中、Ｒ３～Ｒ１０は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｂ１，ｂ２は、０～２の整数ｃ９，ｃ１０は、０～３０の整数を表す。）または、一般式（１６）
【００９３】
【化３６】



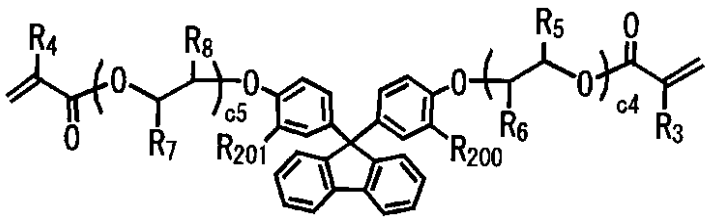
（１６）

【００９４】
（式中、Ｒ３～Ｒ１０は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｃ１１～ｃ１４は、１以上の整数でｃ１１＋ｃ１２＋ｃ１３＋ｃ１４＝４～３０を満足する。）または、一般式（１７）
【００９５】
【化３７】



（１７）

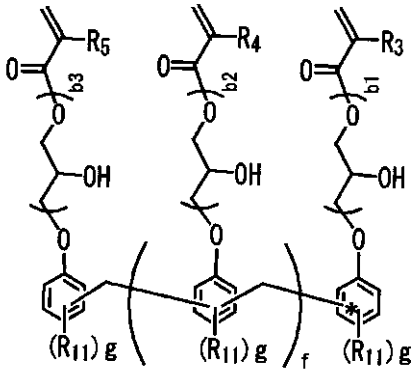
【００９６】
（式中、Ｒ３～Ｒ４は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｂ１，ｂ２は、０～２の整数を表す。）または、一般式（１８）
【００９７】
【化３８】



（１８）

【００９８】
（式中、Ｒ３～Ｒ８は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、Ｒ２００，Ｒ２０１は、Ｈ，ＣＨ$_3$またはフェニル基、ｃ４，ｃ５は、０～５の整数を表す。）または、一般式（１９）
【００９９】

【化３９】



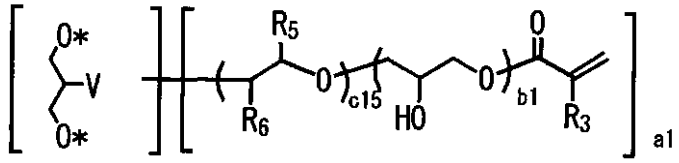
（１９）

【０１００】

（式中、Ｒ３～Ｒ５及びＲ１１は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｂ１～ｂ３は、０～２の整数、ｆは、１～２０の整数を表す。）または、一般式（２０）

【０１０１】

【化４０】



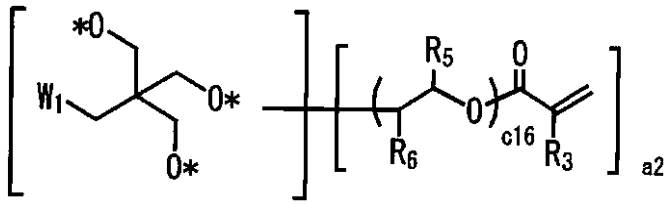
（２０）

【０１０２】

（式中、＊は、結合手を表し、Ｖは、ＯＨまたは炭素原子と結合している酸素原子（Ｏ＊）を表す。Ｒ３，Ｒ５，Ｒ６は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ａ１は、２または３、ｂ１は、０～２の整数、ｃ１５は、０～２０の整数を表す。）または、一般式（２１）

【０１０３】

【化４１】



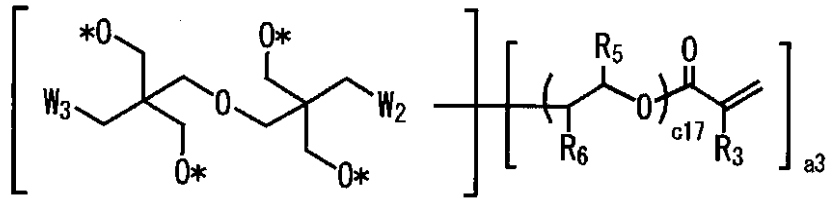
（２１）

【０１０４】

（式中、＊は、結合手を表し、Ｗ１は、Ｈ，ＣＨ$_3$，ＯＨまたは炭素原子と結合している酸素原子（Ｏ＊）を表す。Ｒ３，Ｒ５，Ｒ６は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ａ２は、３または４、ｃ１６は、０～２０の整数を表す。）または、一般式（２２）

【０１０５】

【化４２】

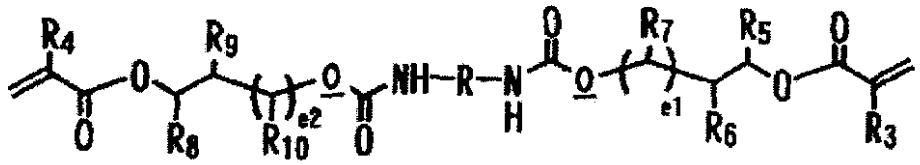


（２２）

【０１０６】

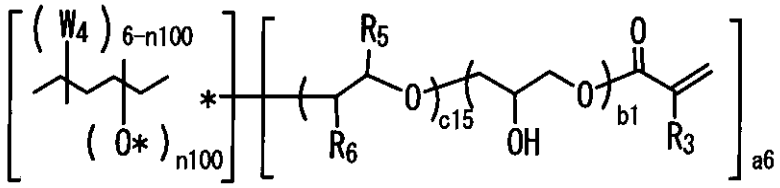
（式中、＊は、結合手を表し、Ｗ２，Ｗ３は、Ｈ，ＣＨ$_3$，ＯＨまたは炭素原子と結合している酸素原子（Ｏ＊）を表す。Ｒ３，Ｒ５，Ｒ６は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ａ３は、４～６の整数、ｃ１７は、０～３の整数を表す。）または、一般式（２３）

【０１０７】
【化４３】



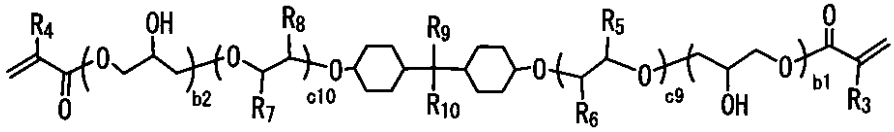
（２３）

【０１０８】
｛式中、Ｒは、ヘキサメチレン、イソホロン（１－メチレン－３－エチレン－３－メチル－５，５－ジメチル－シクロヘキサン）、ノルボルナンジメチレン、ジシクロヘキシレンメタン、シクロヘキサンジメチレン、またはキシリレンを表す。Ｒ３～Ｒ１０は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｅ１，ｅ２は、０～２の整数を表す。｝または、一般式（２４）
【０１０９】
【化４４】



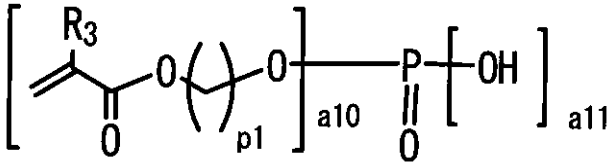
（２４）

【０１１０】
（式中、Ｒ３、Ｒ５、Ｒ６は、独立してＨまたはＣＨ$_3$を表す。Ｗ４は、Ｈ，ＣＨ$_3$，ＯＨまたは炭素原子と結合する酸素原子（Ｏ＊）を表す。ｂ１は０～２の整数、ｃ１５は０～２０の整数、ｎ１００は１～６の整数を表す。）または、一般式（２５）
【０１１１】
【化４５】



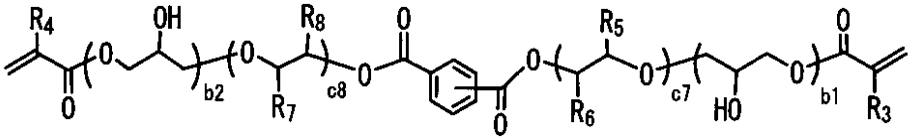
（２５）

【０１１２】
（式中、Ｒ３～Ｒ１０は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｂ１～ｂ２は、０～２の整数、ｃ９～ｃ１０は、０～５の整数を表す。）または、一般式（２６）
【０１１３】
【化４６】



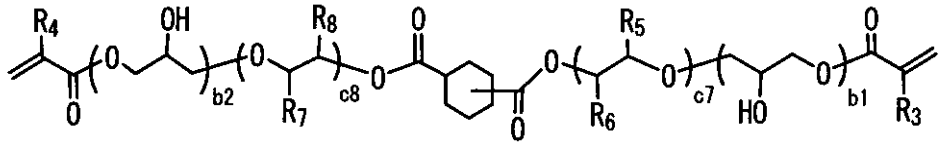
（２６）

【０１１４】
（式中、Ｒ３は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｐ１は、１～６の整数を表す。ａ１０は、１または３、ａ１１は、０または２の整数を表す。）または、一般式（２７）
【０１１５】
【化４７】



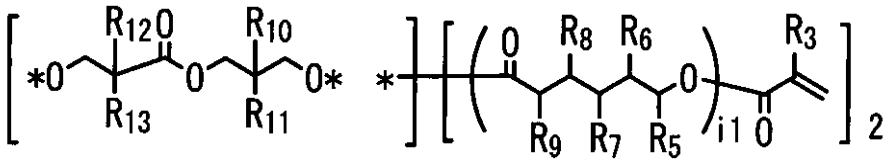
（２７）

【０１１６】
（式中、Ｒ３～Ｒ８は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｂ１～ｂ２は、０～２の整数、ｃ４～ｃ５は、０～５の整数を表す。）または、一般式（２８）
【０１１７】
【化４８】



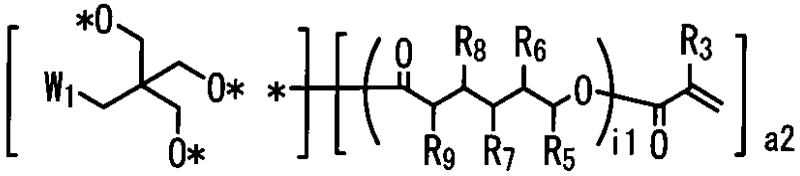
（２８）

【０１１８】
（式中、Ｒ３～Ｒ８は、ＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｂ１～ｂ２は、０～２の整数、ｃ４～ｃ５は、０～５の整数を表す。）または、一般式（２９）
【０１１９】
【化４９】



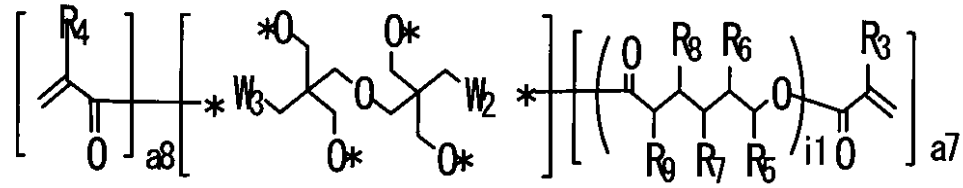
（２９）

【０１２０】
（式中、Ｒ３およびＲ５～Ｒ１３は、独立してＨまたはＣＨ$_3$を表し、ｉ１は、０～５の整数を表す。）または、一般式（３０）
【０１２１】
【化５０】



（３０）

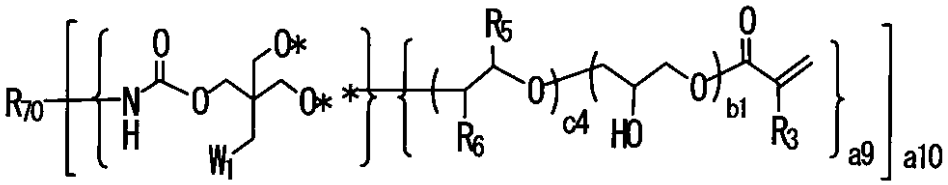
【０１２２】
（式中、Ｒ３およびＲ５～Ｒ９は、独立してＨまたはＣＨ$_3$を表す。Ｗ１は、Ｈ，ＣＨ$_3$，ＯＨまたは炭素原子と結合する酸素原子（Ｏ＊）を表す。ａ２は、３または４、ｉ１は、０～５の整数を表す。）または、一般式（３１）
【０１２３】
【化５１】



（３１）

【０１２４】
（式中、Ｒ３～Ｒ９は、独立してＨまたはＣＨ$_3$を表す。Ｗ２～Ｗ３は、独立してＨ，ＣＨ$_3$，ＯＨまたは炭素原子と結合する酸素原子（Ｏ＊）を表す。ａ７は、１～６の整数、ａ８は、０～５の整数を表し、尚且つａ７＋ａ８＝２～６を満足する。）または、一般式（３２）
【０１２５】

【化５２】



（３２）

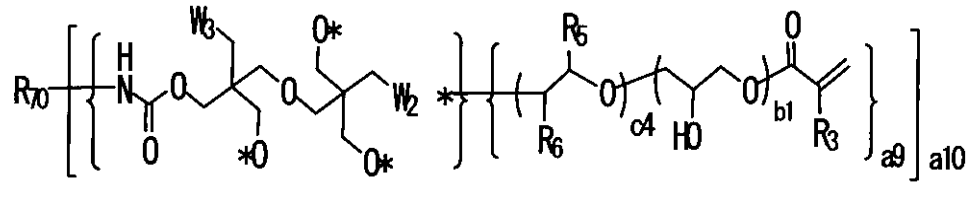
【０１２６】

（式中、Ｒ７０は、トルイレン、ジフェニルメタン、ヘキサメチレン、イソホロン（１－メチレン－３－エチレン－３－メチル－５，５－ジメチル－シクロヘキサン）、ノルボルナンジメチレン、ジシクロヘキシレンメタン、シクロヘキサンジメチレン、Ｎ，Ｎ’，Ｎ”－トリス（ヘキサメチレン）－イソシアヌレート、Ｎ，Ｎ，Ｎ’－トリス（ヘキサメチレン）－ウレア、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラキス（ヘキサメチレン）－ウレア、またはキシリレンを表す。

Ｒ３およびＲ５～Ｒ６は、独立してＨまたはＣＨ$_3$を表す。Ｗ１は、Ｈ，ＣＨ$_3$，ＯＨまたは炭素原子と結合する酸素原子（Ｏ＊）を表す。ａ９は、１～４の整数、ａ１０は、２～４の整数を表す。ｂ１は、０～２の整数、ｃ４は、０～５の整数を表す。）または、一般式（３３）

【０１２７】

【化５３】



（３３）

【０１２８】

（式中、Ｒ７０は、トルイレン、ジフェニルメタン、ヘキサメチレン、イソホロン（１－メチレン－３－エチレン－３－メチル－５，５－ジメチル－シクロヘキサン）、ノルボルナンジメチレン、ジシクロヘキシレンメタン、シクロヘキサンジメチレン、Ｎ，Ｎ’，Ｎ”－トリス（ヘキサメチレン）－イソシアヌレート、Ｎ，Ｎ，Ｎ’－トリス（ヘキサメチレン）－ウレア、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラキス（ヘキサメチレン）－ウレア、またはキシリレンを表す。

Ｒ３およびＲ５～Ｒ６は、独立してＨまたはＣＨ$_3$を表す。Ｗ１は、Ｈ，ＣＨ$_3$，ＯＨまたは炭素原子と結合する酸素原子（Ｏ＊）を表す。ａ９は、１～４の整数、ａ１０は、２～４の整数を表す。ｂ１は、０～２の整数、ｃ４は、０～５の整数を表す。）

で表される化合物等が挙げられる。

【０１２９】

一般式（２－１）～（２－２）および一般式（３）～（３３）で表される化合物は、公知の方法により製造することができるが、市販品として入手することもできる。

【０１３０】

これら一般式（３）～（２３）で表される化合物について、より具体的に化合物名を挙げるならば、例えば、

＜一般式（３）で表される化合物＞

エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，２－プロパンジオールジ（メタ）アクリレート、１，３－プロパンジオールジ（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、１，９－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、１，１０－デカンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、２－メチル－１，８－オクタンジオールジ（メタ）アクリレート、２－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオー

ルジ（メタ）アクリレート、１，２－ビス｛３－（メタ）アクリロイルオキシ－２－ヒドロキシ－プロピルオキシ｝エタン、１，２－ビス｛３－（メタ）アクリロイルオキシ－２－ヒドロキシ－プロピルオキシ｝プロパン、１，３－ビス｛３－（メタ）アクリロイルオキシ－２－ヒドロキシ－プロピルオキシ｝プロパン、１，４－ビス｛３－（メタ）アクリロイルオキシ－２－ヒドロキシ－プロピルオキシ｝プタン、１，６－ビス｛３－（メタ）アクリロイルオキシ－２－ヒドロキシ－プロピルオキシ｝ヘキサン、

【０１３１】

＜一般式（４）で表される化合物＞

ネオペンチルグリコールヒドロキシピバリン酸ジ（メタ）アクリレート、

【０１３２】

＜一般式（５）で表される化合物＞

ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，２－ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，３－ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，４－ポリブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール－ビス｛３－（メタ）アクリロイルオキシ－２－ヒドロキシ－プロピル｝エーテル、１，２－ポリプロピレングリコール－ビス｛３－（メタ）アクリロイルオキシ－２－ヒドロキシ－プロピル｝エーテル、

【０１３３】

＜一般式（６）で表される化合物＞

１，２－ポリプロピレングリコール－ビス｛（メタ）アクリロイル－ポリ（オキシエチレン）｝エーテル、

【０１３４】

＜一般式（７）で表される化合物＞

１，３－ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，４－ポリブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，４－ポリブチレングリコール－ビス｛３－（メタ）アクリロイルオキシ－２－ヒドロキシ－プロピル｝エーテル、

【０１３５】

＜一般式（８）で表される化合物＞

ビス｛２－（メタ）アクリロイルチオ－エチル｝スルフィド、ビス｛５－（メタ）アクリロイルチオ－３－チアペンチル｝スルフィド、

【０１３６】

＜一般式（９）で表される化合物＞

ビス｛２－（メタ）アクリロイルオキシ－エチル｝燐酸、ビス｛３－（メタ）アクリロイルオキシ－プロピル｝燐酸、ビス｛４－（メタ）アクリロイルオキシ－ブチル｝燐酸、ビス｛６－（メタ）アクリロイルオキシ－ヘキシル｝燐酸、

【０１３７】

＜一般式（１０）で表される化合物＞

シクロヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ビス｛（メタ）アクリロイルオキシ－メチル｝シクロヘキサン、ビス｛７－（メタ）アクリロイルオキシ－２，５－ジオキサヘプチル｝シクロヘキサン、ビス｛（メタ）アクリロイルオキシ－ポリ（エチレンオキシ）－メチル｝シクロヘキサン、

【０１３８】

＜一般式（１１）で表される化合物＞

トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、

【０１３９】

＜一般式（１２）で表される化合物＞

２－プロペノイックアシッド｛２－（１，１，－ジメチル－２－｛（１－オキソ－２－プロペニル）オキシ｝エチル）－５－エチル－１，３－ジオキサン－５－イル｝メチルエステル（日本化薬社製，商品名「ＫＡＹＡＲＡＤ　Ｒ－６０４」）、

【０１４０】

＜一般式（１３）で表される化合物＞
Ｎ，Ｎ‘，Ｎ“－トリス｛２－（メタ）アクリロイルオキシ－エチル｝イソシアヌレート、
【０１４１】
＜一般式（１４）で表される化合物＞
キシリレンジオールジ（メタ）アクリレート、ビス｛７－（メタ）アクリロイルオキシ－２，５－ジオキサヘプチル｝ベンゼン、ビス｛（メタ）アクリロイルオキシ－ポリ（エチレンオキシ）－メチル｝ベンゼン、
【０１４２】
＜一般式（１５）で表される化合物＞
ビスフェノールＡジ（メタ）アクリレート、ビス｛（メタ）アクリロイル－オキシエチル｝ビスフェノールＡ、ビス｛（メタ）アクリロイル－オキシプロピル｝ビスフェノールＡ、ビス｛（メタ）アクリロイル－ポリ（オキシエチレン）｝ビスフェノールＡ、ビス｛（メタ）アクリロイル－ポリ（オキシ－１，２－プロピレン）｝ビスフェノールＡ、ビス｛３－（メタ）アクリロイルオキシ－２－ヒドロキシ－プロピル｝ビスフェノールＡ、ビス｛３－（メタ）アクリロイルオキシ－２－ヒドロキシ－プロピル－オキシエチル｝ビスフェノールＡ、ビス｛３－（メタ）アクリロイルオキシ－２－ヒドロキシ－プロピル－オキシプロピル｝ビスフェノールＡ、ビス｛３－（メタ）アクリロイルオキシ－２－ヒドロキシ－プロピル－ポリ（オキシエチレン）｝ビスフェノールＡ、ビス｛３－（メタ）アクリロイルオキシ－２－ヒドロキシ－プロピル－ポリ（オキシ－１，２－プロピレン）｝ビスフェノールＡ、
【０１４３】
＜一般式（１６）で表される化合物＞
ビス｛（メタ）アクリロイル－オキシエチル－オキシプロピル｝ビスフェノールＡ、ビス｛（メタ）アクリロイルポリ（オキシエチレン）－ポリ（オキシ－１，２－プロピレン）｝ビスフェノールＡ、
【０１４４】
＜一般式（１７）で表される化合物＞
ナフタレンジオールジ（メタ）アクリレート、ビス｛３－（メタ）アクリロイルオキシ－２－ヒドロキシ－プロピル－オキシ｝ナフタレン
【０１４５】
＜一般式（１８）で表される化合物＞
９，９－フルオレンジオールジ（メタ）アクリレート、９，９－ビス｛４－（２－（メタ）アクリロイルオキシ－エチル－オキシ）｝フルオレン、９，９－ビス｛３－フェニル－４－（メタ）アクリロイルオキシ－ポリ（エチレンオキシ）｝フルオレン、
【０１４６】
＜一般式（１９）で表される化合物＞
フェノールノボラック型エポキシ（メタ）アクリレート（新中村化学製，商品名「ＮＫオリゴ　ＥＡ－６３２０，ＥＡ－７１２０，ＥＡ－７４２０」）、
【０１４７】
＜一般式（２０）で表される化合物＞
グリセリン－１，３－ジ（メタ）アクリレート、１－アクリロイルオキシ－２－ヒドロキシ－３－メタクリロイルオキシ－プロパン、２，６，１０－トリヒドロキシ－４，８－ジオキサウンデカン－１，１１－ジ（メタ）アクリレート、１，２，３－トリス｛３－（メタ）アクリロイルオキシ－２－ヒドロキシ－プロピル－オキシ｝プロパン、１，２，３－トリス｛２－（メタ）アクリロイルオキシ－エチル－オキシ｝プロパン、１，２，３－トリス｛２－（メタ）アクリロイルオキシ－プロピル－オキシ｝プロパン、１，２，３－トリス｛（メタ）アクリロイルオキシ－ポリ（エチレンオキシ）｝プロパン、１，２，３－トリス｛（メタ）アクリロイルオキシ－ポリ（１，２－プロピレンオキシ）｝プロパン、

【０１４８】
＜一般式（２１）で表される化合物＞
トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパン－トリス｛（メタ）アクリロイルオキシ－エチル－オキシ｝エーテル、トリメチロールプロパン－トリス｛２－（メタ）アクリロイルオキシ－プロピル－オキシ｝エーテル、トリメチロールプロパン－トリス｛（メタ）アクリロイルオキシ－ポリ（エチレンオキシ）｝エーテル、トリメチロールプロパン－トリス｛（メタ）アクリロイルオキシ－ポリ（１，２－プロピレンオキシ）｝エーテル、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール－テトラキス｛（メタ）アクリロイルオキシ－エチル－オキシ｝エーテル、ペンタエリスリトール－テトラキス｛２－（メタ）アクリロイルオキシ－プロピル－オキシ｝エーテル、ペンタエリスリトール－テトラキス｛（メタ）アクリロイルオキシ－ポリ（エチレンオキシ）｝エーテル、ペンタエリスリトール－テトラキス｛（メタ）アクリロイルオキシ－ポリ（１，２－プロピレンオキシ）｝エーテル、
【０１４９】
＜一般式（２２）で表される化合物＞
ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパン－テトラキス｛（メタ）アクリロイルオキシ－エチル－オキシ｝エーテル、ジトリメチロールプロパン－テトラキス｛２－（メタ）アクリロイルオキシ－プロピル－オキシ｝エーテル、ジトリメチロールプロパン－テトラキス｛（メタ）アクリロイルオキシ－ポリ（エチレンオキシ）｝エーテル、ジトリメチロールプロパン－テトラキス｛（メタ）アクリロイルオキシ－ポリ（１，２－プロピレンオキシ）｝エーテル、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトール－ヘキサ｛（メタ）アクリロイルオキシ－エチル－オキシ｝エーテル、ジペンタエリスリトール－ヘキサ｛２－（メタ）アクリロイルオキシ－プロピル－オキシ｝エーテル、ジペンタエリスリトール－ヘキサ｛（メタ）アクリロイルオキシ－ポリ（エチレンオキシ）｝エーテル、ジペンタエリスリトール－ヘキサ｛（メタ）アクリロイルオキシ－ポリ（１，２－プロピレンオキシ）｝エーテル、
【０１５０】
＜一般式（２３）で表される化合物＞
２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、または４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートとヘキサメチレンジイソシアナートとのウレタン反応物、
同様にイソホロンジイソシアナートとのウレタン反応物、
同様にビス（イソシアナトメチル）ノルボルナンとのウレタン反応物、
同様にビス（４－イソシアナトシクロヘキシル）メタンとのウレタン反応物、
同様に１，３－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンとのウレタン反応物、
同様にｍ－キシリレンジイソシアナートとのウレタン反応物等が挙げられる。
【０１５１】
本発明の組成物に於いて、一般式（１）、（１－１－１）および（１－１－２）で表される化合物（Ｉ）と１分子内に２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（ＩＩ）の配合比は、得られる重合体に要求される特性に応じて適宜決定することができる。
【０１５２】
例えば、化合物（Ｉ）と化合物（ＩＩ）が、モル比に換算して通常１５：１～１：３０の範囲、好ましくは２：１～１：２０の範囲、１：１～１：２５の範囲または１：１～１：１５の範囲、特に好ましくは１：３～１：２３の範囲で配合された組成物を共重合させることにより、表面硬度が高く水接触角が３０°以下、より好ましくは２０°以下の高親水性の共重合体、さらには同様に表面硬度が高く水接触角が１０°以下の超親水性の共重合体が得られる。この水接触角が２０°以下の高親水性の共重合体の単層膜は、防曇材料、防汚材料および帯電防止材として好ましく用いられ、１０°以下であればさらに好まし

く用いられる。また、本発明の単層膜においては、水接触角の下限は０°であってもよい。

【０１５３】

さらに、本発明に関わる化合物（Ｉ）及び化合物（ＩＩ）を含む組成物には、これら化合物とは化学構造の異なる重合性化合物（ＩＩＩ）をさらに含ませることができる。例えば、一般式（１）、（１－１－１）および（１－１－２）で表される化合物とは化学構造の異なる分子内に重合性不飽和二重結合を１個有する化合物、分子内にイソシアナト基を有する化合物等が挙げられる。

【０１５４】

例えば、（メタ）アクリル酸、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸イソボルニル，Ｎ，Ｎ－ジメチル－アミノエチル－（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチル－アミノエチル－（メタ）アクリレート四級化物、２－（メタ）アクリロイルオキシ－エチル－燐酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸、スチレンスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸カリウム、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸カリウム、アリル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコーリビス（アリルカーボネート）、ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン、ジビニルスルホン、グリシジル（メタ）アクリレート、３－イソプロペニル－α，α－ジメチル－ベンジルイソシアナート、（メタ）アクリロイルイソシアナート、（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、ビス（イソシアナトメチル）ノルボルナン、イソホロンジイソシアナート、１，３－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、ビス（４－イソシアナト－シクロヘキシル）メタン等が挙げられる。

【０１５５】

本発明に関わる組成物は、化合物（Ｉ）及び化合物（ＩＩ）とは化学構造の異なる重合性化合物（ＩＩＩ）をさらに含んでいてもよく、この化合物（ＩＩＩ）を加える場合、該化合物の選択と添加量は、得られる重合体に要求される特性に応じて適宜決定することができる。

【０１５６】

例えば、一般式（１）、（１－１－１）および（１－１－２）で表される化合物（Ｉ）と１分子内に２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（ＩＩ）が、モル比に換算して１５：１～１：３０の範囲にある組成物に、それらとは化学構造の異なる重合性化合物（ＩＩＩ）を、化合物（Ｉ）と化合物（ＩＩ）の合計重量に対して、１～１００モル％、好ましくは１～４９モル％、さらに好ましくは１～４０モル％の範囲で加えた組成物を調製し重合させることにより、柔軟性、靭性等の物性を調節した親水性共重合体の単層膜が得られる。

【０１５７】

前記一般式（１）、（１－１－１）および（１－１－２）で表される化合物（Ｉ）と１分子内に２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（ＩＩ）が、モル比に換算して１５：１～１：３０、好ましくは２：１～１：２０の範囲、１：１～１：２５の範囲または１：１～１：１５の範囲、特に好ましくは１：３～１：２３の範囲で含む組成物を重合させることにより、親水性共重合体の単層膜からなる防曇材料、防汚材料、帯電防止材料、積層体を得ることができる。

【０１５８】

また、一般式（１）、（１－１－１）および（１－１－２）で表される化合物（Ｉ）と１分子内に２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（ＩＩ）が、モル比に換算して１５：１～１：３０、好ましくは２：１～１：２０の範囲、１：１～１：２５の範囲または１：１～１：１５の範囲、特に好ましくは１：３～１：２３の範囲にある組成物に、それらとは化学構造の異なる重合性化合物（ＩＩＩ）を、化合物（Ｉ）と化合物（ＩＩ

）の合計モル数に対して１～４９モル％、好ましくは１～３０モル％、より好ましくは３～２０モル％の範囲で加えた組成物を重合させることにより、親水性共重合体の単層膜からなる防曇材料、防汚材、帯電防止材料、および積層体を得ることができる。

【０１５９】

前記の組成物を重合させるに際しては、必要に応じて、重合開始剤、触媒、重合促進剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、ラジカル補足剤、内部離型剤、酸化防止剤、重合禁止剤、ＨＡＬＳ、色素、バインダー、レベリング剤等の各種添加剤を、得られる重合体の防曇性能を損なわない範囲で加えることができる。

【０１６０】

これらの組成物を放射線、例えば紫外線で共重合させる場合、光ラジカル重合開始剤、光カチオン重合開始剤、または光アニオン重合開始剤等公知の光重合開始剤が用いられ、中でも光ラジカル重合開始剤が好ましく用いられる。また、場合によって光重合促進剤を使用してもよい。

【０１６１】

好ましく用いられる光ラジカル重合開始剤としては、例えば、イルガキュアー６５１（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）、イルガキュアー１８４（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）、ダロキュアー１１７３（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）、ベンゾフェノン、４－フェニルベンゾフェノン、イルガキュアー５００（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）、イルガキュアー２９５９（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）、イルガキュアー１２７（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）、イルガキュアー９０７（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）、イルガキュアー３６９（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）、イルガキュアー１３００（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）、イルガキュアー８１９（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）、イルガキュアー１８００（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）、ダロキュアーＴＰＯ（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）、ダロキュアー４２６５（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）、イルガキュアーＯＸＥ０１（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）、イルガキュアーＯＸＥ０２（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製））、エサキュアーＫＴ５５（ランベルティー社製）、エサキュアーＫＩＰ１５０（ランベルティー社製）、エサキュアーＫＩＰ１００Ｆ（ランベルティー社製）、エサキュアーＫＴ３７（ランベルティー社製）、エサキュアーＫＴＯ４６（ランベルティー社製）、エサキュアー１００１Ｍ（ランベルティー社製）、エサキュアーＫＩＰ／ＥＭ（ランベルティー社製）、エサキュアーＤＰ２５０（ランベルティー社製）、エサキュアーＫＢ１（ランベルティー社製）、２，４－ジエチルチオキサントンが挙げられる。これらの中で、さらに好ましく用いられる光ラジカル重合開始剤としては、イルガキュアー１８４（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）、ダロキュアー１１７３（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）、イルガキュアー５００（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）、イルガキュアー８１９（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）、ダロキュアーＴＰＯ（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）、エサキュアーＫＩＰ１００Ｆ（ランベルティー社製）、エサキュアーＫＴ３７（ランベルティー社製）およびエサキュアーＫＴＯ４６（ランベルティー社製）が挙げられる。

好ましく用いられる光カチオン重合開始剤としては、例えば、イルガキュアー２５０（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）、イルガキュアー７８４（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）、エサキュアー１０６４（ランベルティー社製）、ＣＹＲＡＵＲＥ　ＵＶＩ６９９０（ユニオンカーバイト日本社製）、アデカオプトマーＳＰ－１７２（旭電化社製）、アデカオプトマーＳＰ－１７０（旭電化社製）、アデカオプトマーＳＰ－１５２（旭電化社製）、アデカオプトマーＳＰ－１５０（旭電化社製）が挙げられる。

【０１６２】

好ましく用いられる光重合促進剤としては、例えば、２，２－ビス（２－クロロフェニル）－４，５’－テトラフェニル－２’Ｈ－＜１，２’＞ビイミダゾルイル、トリス（４－ジメチルアミノフェニル）メタン、４，４’－ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン

、２－エチルアントラキノン、カンファーキノンが挙げられる。
これら光重合開始剤の使用量は、化合物（Ｉ）、化合物（ＩＩ）、任意の化合物（ＩＩＩ）との合計１００重量部に対して、０．１～２０重量部の範囲が好ましく、０．５～１０重量部の範囲であればより好ましく、１～５重量部の範囲であればさらに好ましい。
【０１６３】
＜耐候処方＞
本発明の共重合体を、例えば防汚材料または防曇材料として使用し、長期間外部に曝されても変質しないようにするためには、上記の化合物（Ｉ）および化合物（ＩＩ）、任意の化合物（ＩＩＩ）を含む組成物には、更に紫外線吸収剤およびヒンダードアミン系光安定剤を添加することが望ましい。
【０１６４】
＜紫外線吸収剤＞
用いられる紫外線吸収剤は，特に限定はされず，一般に紫外線吸収剤として製造・販売されているベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾエート系紫外線吸収剤、プロパンジオック酸エステル系紫外線吸収剤、オキサニリド系紫外線吸収剤等の種々の紫外線吸収剤を用いることができる。
具体的には，例えば、２－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－ｐ－クレゾール、２－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－４－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、２－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－４，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、２－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－４，６－ビス（１－メチル－１－フェニルエチル）フェノール、２－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－４－（１，１，３，３－テトラメチル－ブチル）－６－（１－メチル－１－フェニルエチル）フェノール、２－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－４－（３－オン－４－オキサ－ドデシル）－６－ｔｅｒｔ－ブチル－フェノール、２－｛５－クロロ（２Ｈ）－ベンゾトリアゾール－２－イル｝－４－（３－オン－４－オキサ－ドデシル）－６－ｔｅｒｔ－ブチル－フェノール、２－｛５－クロロ（２Ｈ）－ベンゾトリアゾール－２－イル｝－４－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチル－フェノール、２－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－４，６－ジ－ｔｅｒｔ－ペンチルフェノール、２－｛５－クロロ（２Ｈ）－ベンゾトリアゾール－２－イル｝－４，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、２－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－４－ｔｅｒｔ－オクチルフェノール、２－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－４－メチル－６－ｎ－ドデシルフェノール、メチル－３－｛３－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－５－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル｝プロピオネート／ポリエチレングリコール３００の反応性生物等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤；２－（４－フェノキシ－２－ヒドロキシ－フェニル）－４，６－ジフェニル－１，３，５－トリアジン、２－（２－ヒドロキシ－４－オキサ－ヘキサデシロキシ）－４，６－ジ（２、４－ジメチル－フェニル）－１，３，５－トリアジン、２－（２－ヒドロキシ－４－オキサ－ヘプタデシロキシ）－４，６－ジ（２、４－ジメチル－フェニル）－１，３，５－トリアジン、２－（２－ヒドロキシ－４－ｉｓｏ－オクチロキシ－フェニル）－４，６－ジ（２、４－ジメチル－フェニル）－１，３，５－トリアジン、商品名チヌビン４００（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ株式会社製）、商品名チヌビン４０５（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ株式会社製）、商品名チヌビン４６０（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ株式会社製）、商品名チヌビン４７９（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ株式会社製）等のトリアジン系紫外線吸収剤；２－ヒドロキシ－４－ｎ－オクトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤；２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル－３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート系紫外線吸収剤；プロパンジオック酸－｛（４－メトキシフェニル）－メチレン｝－ジメチルエステル、商品名ホスタビンＰＲ－２５（クラリアント・ジャパン株式会社製）、商品名ホスタビンＢ－ＣＡＰ（クラリアント・ジャパン株式会社製）等のプロパンジオック酸エステル系紫外線吸収剤；２－エチル－２’－エトキシ－オキサニリド、商品名Ｓａｎｄｕｖｏｒ　ＶＳＵ（クラリアント・ジャパン株式会社製）等の

オキサニリド系紫外線吸収剤等が挙げられる。これら紫外線吸収剤の中でもトリアジン系紫外線吸収剤が好ましい傾向にある。

【０１６５】

＜ヒンダードアミン系光安定剤＞

用いられるヒンダードアミン系光安定剤（Ｈｉｎｄｅｒｅｄ Ａｍｉｎ Ｌｉｇｈｔ Ｓｔａｂｉｌｉｚｅｒｓ：ＨＡＬＳ）は、一般にＨＡＬＳと略称されている通常、２，２，６，６－テトラメチルピペリジン骨格を有する化合物の総称であり、分子量により、低分子量ＨＡＬＳ、中分子量ＨＡＬＳ、高分子量ＨＡＬＳ及び反応型ＨＡＬＳに大別される。

これらＨＡＬＳとしては、具体的には、例えば、商品名チヌビン１１１ＦＤＬ（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ株式会社製）、ビス（１－オクチロキシ－２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）セバケート（商品名チヌビン１２３（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ株式会社製））、商品名チヌビン１４４（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ株式会社製）、商品名チヌビン２９２（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ株式会社製）、商品名チヌビン７６５（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ株式会社製）、商品名チヌビン７７０（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ株式会社製）、Ｎ，Ｎ’－ビス（３－アミノプロピル）エチレンジアミン－２，４－ビス［Ｎ－ブチル－Ｎ－（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）アミノ］－６－クロロ－１，３，５－トリアジン縮合物（商品名ＣＨＩＭＡＳＳＯＲＢ１１９ＦＬ（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ株式会社製））、商品名ＣＨＩＭＡＳＳＯＲＢ２０２０ＦＤＬ（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ株式会社製）、コハク酸ジメチル－１－（２－ヒドロキシエチル）－４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン重縮合物（商品名ＣＨＩＭＡＳＳＯＲＢ６２２ＬＤ（チバ・スペシャリ・ティー・ケミカルズ株式会社製））、ポリ［｛６－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）アミノ－１，３，５－トリアジン－２，４－ジイル｝｛（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）イミノ｝ヘキサメチレン｛（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）イミノ｝］（商品名ＣＨＩＭＡＳＳＯＲＢ９４４ＦＤ（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ株式会社製））、商品名Ｓａｎｄｕｖｏｒ３０５０ Ｌｉｑ．（クラリアント・ジャパン株式会社製）、商品名Ｓａｎｄｕｖｏｒ３０５２ Ｌｉｑ．（クラリアント・ジャパン株式会社製）、商品名Ｓａｎｄｕｖｏｒ３０５８ Ｌｉｑ．（クラリアント・ジャパン株式会社製）、商品名Ｓａｎｄｕｖｏｒ３０５１ Ｐｏｗｄｅｒ．（クラリアント・ジャパン株式会社製）、商品名Ｓａｎｄｕｖｏｒ３０７０ Ｐｏｗｄｅｒ．（クラリアント・ジャパン株式会社製）、商品名ＶＰ Ｓａｎｄｕｖｏｒ ＰＲ－３１（クラリアント・ジャパン株式会社製）、商品名ホスタビンＮ２０（クラリアント・ジャパン株式会社製）、商品名ホスタビンＮ２４（クラリアント・ジャパン株式会社製）、商品名ホスタビンＮ３０（クラリアント・ジャパン株式会社製）、商品名ホスタビンＮ３２１（クラリアント・ジャパン株式会社製）、商品名ホスタビンＰＲ－３１（クラリアント・ジャパン株式会社製）、商品名ホスタビン８４５（クラリアント・ジャパン株式会社製）、商品名ナイロスタップＳ－ＥＥＤ（クラリアント・ジャパン株式会社製）等が挙げられる。

【０１６６】

紫外線吸収剤及びＨＡＬＳの添加量は、特に限定はされないが、通常、上記化合物（Ｉ）および（ＩＩ）、任意の（ＩＩＩ）等の重合性モノマーの合計１００重量部に対して、紫外線吸収剤が０．１～２０重量部、好ましくは０．５～１０重量部、ＨＡＬＳが０．１～１０重量部、好ましくは０．５～５重量部、さらに好ましくは１～３重量部の範囲で添加される。

紫外線吸収剤の量が上記範囲内若しくはＨＡＬＳの量が上記範囲の組成物は、得られる共重合体の耐候性の改良効果が大きく、また重合が十分に行われる。しかし、紫外線吸収剤の量が０．１重量部未満、若しくはＨＡＬＳの量が０．１重量部未満の組成物は、得られる共重合体の耐候性の改良効果が小さくなる傾向があり、一方、紫外線吸収剤の量が２０重量部を超える場合、若しくはＨＡＬＳの量が１０重量部を越える場合は、重合が不十

分な場合がある。

【０１６７】

また、前記の組成物を重合させるに際しては、必要に応じて溶媒を加えることもできる。好ましく用いられる溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール（ＩＰＡ）、ｎ－ブタノール、Ｎ，Ｎ‘－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、アルコキシエタノール、アルコキシプロパノール、アルキレングリコール、アルキレングリコールメチルエーテル、グリセリン等のアルコール類、水とアルコール類の混合物等の極性溶媒が挙げられる。

【０１６８】

溶媒の使用量は特に制限はなく、経済性等を考慮して適宜その使用量を決定することができる。

また、前記の組成物の重合方法に制限はなく、公知の方法を使用できる。通常、熱又は放射線を用いて重合させるが、両者を併用することもできる。

前記の組成物の重合反応は大気下で行うこともできるが、窒素等の不活性ガス雰囲気下で行うのが重合時間を短縮させる点で好ましい。

【０１６９】

熱を用いる場合、通常、該組成物に有機過酸化物等のラジカル発生剤を加え室温から３００℃以下の範囲で加熱する。

放射線を用いる場合、用いる放射線としては、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、可視光等として分類されおり、前記の組成物に応じて適宜選択することができる。

それらの中では２００～４５０ｎｍの範囲の紫外線が好ましく、より好ましくは３７０～４４５ｎｍ、さらに好ましくは３７０～４３０ｎｍ、特に好ましくは３７０～４００ｎｍの範囲に出力ピークを持つ紫外線を用いた場合、重合時の黄変及び熱変形等の不具合が少なく、且つ紫外線吸収剤を添加した場合も比較的に短時間で重合を完結できる為より好ましい。

【０１７０】

本発明の単層膜（共重合体）を得るに際して、組成物に紫外線吸収剤及びヒンダードアミン系光安定剤を添加し、放射線を用いて重合させる場合は、３７０～４３０ｎｍ域に出力ピークを有する放射線（紫外線）を用いることが好ましい。

装置は高価だが、０．０１～０．００２ｎｍの範囲の電子線も、短時間で重合が完結するため好ましい。

【０１７１】

また、前記の組成物を重合して得られる親水性の共重合体からなる防曇材料、防汚材料及び帯電防止材、例えば、一般式（１）、（１－１－１）および（１－１－２）で表される化合物（Ｉ）と１分子内に２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（ＩＩ）が、モル比に換算して１５：１～１：３０、好ましくは２：１～１：２０の範囲、１：１～１：２５の範囲または１：１～１：１５の範囲、特に好ましくは１：３～１：２３の範囲にある組成物に、それらとは化学構造の異なる重合性化合物（ＩＩＩ）を、化合物（Ｉ）と化合物（ＩＩ）の合計モル数に対して１～４９モル％、好ましくは１～３０モル％、より好ましくは３～２０モル％の範囲で加えた組成物を重合させることにより、親水性共重合体の単層膜からなる防曇材料、防汚材、帯電防止材料、および積層体を得ることができる。

【０１７２】

本発明の積層体は、前述の単層膜および後述の基材層からなり、該単層膜が少なくとも基材層の片面に形成されてなる。

本発明の積層体の製造方法は、本発明の単層膜を基材層に配置する方法である。すなわち、基材層の少なくとも片面に、前記一般式（１）、（１－１－１）および（１－１－２）で表される化合物（Ｉ）と１分子内に２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（ＩＩ）とをモル比に換算して１５：１～１：３０の範囲で含む組成物からなる塗膜を

形成し、次いで該塗膜を共重合させ、得られた共重合体の単層膜中のスルホン酸基、カルボキシル基およびリン酸基から選ばれる少なくとも１種のアニオン性親水基が、該層の表面におけるアニオン濃度（Ｓａ）と基材側の深部におけるアニオン濃度（Ｄａ）のアニオン濃度比（Ｓａ／Ｄａ）が１．１以上で分布するように製造される。このように製造された積層体における単層膜の水接触角は、３０°以下、好ましくは２０°以下、より好ましくは１０°以下である。

【０１７３】

また、本発明の防曇被膜、防汚被膜および帯電防止被膜の形成方法に制限はないが、例えば、前記の組成物を基材表面に塗布した後、重合硬化させて基材表面に防曇被膜、防汚被膜および帯電防止膜を形成させる方法が挙げられる。

【０１７４】

基材としては、例えば、ガラス、シリカ、金属、金属酸化物等の無機材料、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、シリコーン樹脂、紙、パルプ等の有機材料、及びこれらの無機・有機材料の表面に塗装された塗料硬化物等が挙げられる。

これらの基材表面は必要に応じてコロナ処理等の物理的または化学的処理を施したり、プライマーを使用することもできる。前記の単層膜、防曇被膜、防汚被膜および帯電防止被膜を、前記の基材の表面に被覆することにより、防曇被膜、防汚被膜および帯電防止被膜で被覆された積層体を得ることができる。

【０１７５】

プライマー処理は、基材との接着性（密着性）を改良するために、その表面をたとえばコロナ処理、火炎処理、プラズマ処理、アンダーコート処理等で表面活性化処理を行ってもよい。例えば、コロナ処理、オゾン処理、酸素ガス、若しくは、窒素ガス等を用いた低温プラズマ処理、グロー放電処理、化学薬品等を用いて処理する酸化処理、或いはこれらの処理に替えて、プライマーコート剤、アンダーコート剤、アンカーコート剤などを用いて、表面活性化処理することが望ましい。

これらのコート剤としては、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ樹脂、フェノール系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリエチレンあるいはポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂あるいはその共重合体ないし変性樹脂、セルロース系樹脂、その他等をビヒクルの主成分とする樹脂組成物を使用することができる。

これらのコート剤としては、溶剤型、水性型のいずれも使用可能だが、変性ポリオレフィン系、エチルビニルアルコール系、ポリエチレンイミン系、ポリブタジエン系、ポリウレタン系、ポリエステル系ポリウレタンエマルジョン、ポリ塩化ビニルエマルジョン、ウレタンアクリルエマルジョン、シリコンアクリルエマルジョン、酢酸ビニルアクリルエマルジョン、アクリルエマルジョン、スチレン－ブタジエン共重合体ラテックス、アクリルニトリル－ブタジエン共重合体ラテックス、メチルメタアクリレート－ブタジエン共重合体ラテックス、クロロプレンラテックス、ポリブタジェンラテックスのゴム系ラテックス、ポリアクリル酸エステルラテックス、ポリ塩化ビニリデンラテックス、ポリブタジエンラテックス、あるいはこれらのラテックスのカルボン酸変性物若しくはディスパージョンが好ましい。これらのコート剤の塗布法としては、例えば、グラビアコート法、リバースロールコート法、ナイフコート法、キスコート法、その他等の方法で塗布することができ、その塗布量としては、通常乾燥状態で、０．０５ｇ／ｍ^2～５ｇ／ｍ^{2}である。また、これらのコート剤のうちでもポリウレタン系のコート剤が望ましい。

【０１７６】

ポリウレタン系のコート剤は、主鎖あるいは側鎖にウレタン結合を有するものであれば特に限定するものでなく、例えば、主鎖あるいは側鎖にウレタン結合を有するもがあり、その他、ポリエステルポリオールやポリエーテルポリオール、アクリルポリオールなどのポリオールとイソシアネート基をもつイソシアネート化合物とを反応させてウレタン結合

を形成するものがある。中でも縮合系ポリエステルポリオール、ラクトン系ポリエステルポリオールなどのポリエステルポリオールとトリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物とを混合して得られるポリウレタン系のコート剤が、密着性に優れるので好ましい。

【０１７７】

ポリオール化合物とイソシアネート化合物を混合する方法は、特に限定されない。また配合比も特に制限されないが、イソシアネート化合物が少なすぎると硬化不良を引き起こす場合があるためポリオール化合物のＯＨ基とイソシアネート化合物のＮＣＯ基が当量換算で２／１～１／４０の範囲であることが好適である。

本発明における基材層は、上記のように表面活性化処理された基材を含んでもよい。

【０１７８】

また、基材がフィルムの場合には、例えば、本発明の組成物を積層（コーティング）しない面に、後述の粘着層を設けることもできるし、さらに粘着層の表面に剥離フィルムを設けることもできる。基材フィルムの他の片面に粘着層を積層しておくと、積層フィルムを防曇フィルムおよび防汚フィルムとして、ガラス、浴室等の鏡、ディスプレイ、テレビ等の表示材料表面、看板、広告、案内板等の案内板、鉄道、道路等の標識、建物の外壁、窓ガラス等に容易に貼付することができる。

【０１７９】

粘着層に用いる粘着剤は特に制限はなく、公知の粘着剤を用いることができる。粘着剤としては、例えば、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤、ビニルエーテルポリマー系粘着剤やシリコーン粘着剤等が挙げられる。粘着層の厚さは通常２～５０μｍ、好ましくは５～３０μｍの範囲である。

【０１８０】

さらに、酸素による重合阻害を回避する目的で、本発明の組成物を基材に塗布し、必要に応じて乾燥を行った後、該塗布層を被覆材（フィルム等）で被覆し放射線を照射して重合することもできる。被覆材で該塗布層を被覆する際には、該塗布層と被覆材との間に空気（酸素）を含まないように密着する事が望ましい。酸素を遮断することにより、例えば、（光）重合開始剤量および放射線照射量を減らせる場合がある。

【０１８１】

また、本発明の単層膜および該単層膜を積層した積層体は、上記で使用した被覆材を単層膜および単層膜を積層した積層体に積層しておくこともできる。被覆材を積層しておくと、単層膜および単層膜を積層した積層体を輸送、保管、陳列等をする際に、単層膜が傷ついたり、汚れたりするのを防ぐことができる。

【０１８２】

被覆材としては、酸素が遮断されれば如何なる材料および形態でも構わないが、操作性の面からフィルムが好ましく、それらフィルム中でも放射線重合が容易な透明フィルムが好ましい。フィルムの厚さは通常３～２００μｍの範囲であり、それらの中でも５～１００μｍが好ましく、１０～５０μｍであればさらに好ましい。

【０１８３】

被覆材として好ましく用いられるフィルムの材質としては、例えば、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、エチレン・ビニルアルコール共重合体等のビニルアルコール系重合体、ポリアクリルアミド、ポリイソプロピルアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート（ＰＣ）、ポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリスチレン（ＰＳ）、二軸延伸ポリプロピレン（ＯＰＰ）が挙げられる。

【０１８４】

＜乾燥方法＞

溶剤を含む組成物を重合して本発明の単層膜を形成させる場合、重合を行う前に、溶剤の乾燥を充分行った方が好ましい。溶剤の乾燥が不十分な場合、得られる単層膜の構造が不完全になり、親水性が低下する場合があり好ましくない。また基材との密着性も低下す

る傾向にある。従って硬化直前の残存溶剤の量としては１０％以下が好ましく、５％以下であればより好ましく、１％以下であればさらに好ましい。

【０１８５】

乾燥温度は適時決められるが、通常室温～２００℃の範囲、好ましくは３０～１５０℃の範囲、さらに好ましくは４０～１００℃の範囲が挙げられる。

乾燥時間も同様に適時決められるが、生産性を考慮した場合、短時間の方が好ましい傾向にある。例えば５分以下、好ましくは３分以下、さらに好ましくは２分以下が挙げられる。

雰囲気は大気下でも窒素下等の不活性ガス下でも構わないが、湿度が低い方が好ましい傾向にある。具体的には、湿度は７０％以下が好ましく、６０％以下であればより好ましく、５５％以下であればさらに好ましい。

乾燥時の圧力は特に限定されないが、常圧または減圧が比較的に好ましい。微加圧でも構わない。

【０１８６】

極性溶剤として好ましい溶剤は、下記計算式によって計算された溶解パラメーターσが、９．５以上の溶剤が好ましい。９．４以下の溶剤を大量に用いて塗膜を形成させた場合、得られる本発明の単層膜の構造が不完全になり易く、親水性が低下する傾向にあるため好ましくない。

溶解パラメーターσが、９．５以上の溶剤としては、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、ＤＭＦ（Ｎ，Ｎ‘－ジメチルホルムアミド）等が挙げられる。

溶解パラメーターσの計算式

１）１ｍｏｌ当たりの蒸発潜熱　Ｈｂ＝２１＊（２７３＋Ｔｂ）（単位：ｃａｌ／ｍｏｌ），Ｔｂ：沸点（℃）

２）２５℃での１ｍｏｌ当たりの蒸発潜熱　Ｈ２５＝Ｈｂ＊［１＋０．１７５＊（Ｔｂ－２５）／１００］（単位：ｃａｌ／ｍｏｌ），Ｔｂ：沸点（℃）

３）分子間結合エネルギー　Ｅ＝Ｈ２５－５９６（単位：ｃａｌ／ｍｏｌ）

４）溶剤１ｍｌ（ｃｍ３）当たりの分子間結合エネルギー

Ｅ１＝Ｅ＊Ｄ／ＭＷ（単位：ｃａｌ／ｃｍ３），Ｄ：密度（ｇ／ｃｍ^{3}），ＭＷ：分子量

５）溶解パラメーター　σ＝（Ｅ１）$^{1/2}$　（単位：ｃａｌ／ｃｍ３）

【０１８７】

さらに本発明の共重合体を得るに際し、各種添加剤として、上記に挙げた以外に、例えば、機械的および熱的強度を向上させたり光応答性および殺菌性等を付与する目的等で、シリカ、酸化チタン、その他の金属および金属酸化物等を添加したり、樹脂の屈折率を向上させるための共重合成分として硫黄原子を有する重合性化合物を添加したり、殺菌・抗菌性を付与するために、銀、リチウム等の金属塩、ヨウ素及びヨードニウム塩等を前記の組成物に添加することができる。

各種添加剤の添加量は、場合によって異なるため限定できないが、重合性化合物（化合物（Ｉ）＋（ＩＩ）または（Ｉ）＋（ＩＩ）＋（ＩＩＩ））の合計量に対して通常０．０１～２００ｗｔ％の範囲、好ましくは０．１～１００ｗｔ％の範囲が挙げられる。

【０１８８】

また、前記の組成物を種々の形状の鋳型内で重合させることにより、種々の形状の成形体を得ることもできる。

本発明において、親水性の共重合体からなる単層膜、防曇材料、防汚材料、帯電防止材料および積層体は、例えば、車両及び車両材料、船舶及び船舶材料、航空機及び航空機材料、建築物及び建築材料、車両、船舶、航空機及び建築物等の窓、鏡、外壁、外装、ボディー、ホイール、内壁、内装、床、家具及び家具材料、衣服、布、繊維、風呂場及び台所用材料、換気扇、配管、配線、電化製品及びその材料、ディスプレイ及びその材料、光学フィルム、光ディスク、眼鏡、コンタクトレンズ、ゴーグル等の光学物品、ランプ及びラ

イト等の照明物品及びその材料、熱交換機等の冷却フィン、フォトレジスト及びインクジェット記録版等の記録印刷材料、化粧品容器及びその材料、反射フィルム、反射板等の反射材料、高速道路等に設置される遮音板、ディスプレイ材料、印刷または印字用プライマー、その他プライマー、フラットパネル、タッチパネル、シート、フィルム、テープ、透明樹脂、及びガラス等の透明材料に被覆して、親水性、防曇性、および防汚性を付与することができる。さらに結露防止性を付与したり、帯電防止性を付与したりすることもできる。

【実施例】

【０１８９】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明がこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、本発明において被膜の物性評価は下記のようにして行った。

【０１９０】

＜水接触角の測定＞

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℃）にて、成膜後の水接触角、水道水にて流水洗浄し乾燥後の水接触角、さらに水道水にて水を流しながらキムワイプ（ワイパー　Ｓ－２００、株式会社クレシア製）で擦り洗いし乾燥後の水接触角を、各々３箇所ずつ順次測定し、平均値を記載した。

【０１９１】

＜防汚性（セルフクリーニング）試験＞

外気疎水性物質の疑似物質として、モーターオイル（新日本石油，ＡＰＩ　ＳＬ　１０Ｗ－３０）８０．０ｇと粉末活性炭（和光純薬，試薬特級）１０．０ｇからなる混合物（以後、「汚染物質」と略記する。）を調製した。この汚染物質を試験体の表面に約２ｍｌ滴下し、汚染物質を試験体表面に広げた後、１６０ｍｌ／ｓｅｃのシャワー水（噴出し圧力１．２Ｋｇｆ／ｃｍ^2）を１０秒間当て、目視にて汚染状態を判定した。

・試験シート表面に汚染物質の付着がほとんどなくなっていた場合を（○）
・僅かに付着して残っていた場合を（△）
・明らかに付着して残っていた場合を（×）

とした。

【０１９２】

＜防曇性試験＞

図１に示すように、ヒーター（３）で８５℃にコントロールされた熱水浴（２）上に、空間（４）を介してコーティング面を下向きにして試験体（１）を置き、曇るか曇らないかを目視にて観察した。評価は、

・３分間以上曇らなかった場合を○
・３分間未満で曇った場合を×

とした。

【０１９３】

［実施例１］

一般式（１）で表される化合物として３－スルホニルプロピル－アクリレート・カリウム塩（以後「ＳＰＡ－Ｋ」と略す。）１１．６ｇ（０．０５モル）と（メタ）アクリロイル基を２個以上有する化合物として２，６，１０－トリヒドロキシ－４，８－ジオキサウンデカン－１，１１－ジアクリレート（以後「８０－ＭＦＡ」と略す。）８７．０９ｇ（０．２５モル）とジペンタエリスリトールペンタアクリレート（以後「Ａ－９５３０」と）略す。）７８．７ｇ（０．１５モル）からなる混合物に、重合開始剤としてイルガキュアー５００（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）５．３ｇ（３．０ｗｔ％）、増感剤としてイルガキュアー８１９（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）０．９ｇ（０．５ｗｔ％）、溶剤としてメタノール１８４ｇ（固形分５０ｗｔ％）加えて混合溶解し組成物を調製した。

【０１９４】

厚さ２ｍｍのポリカーボネート製シート（以後、「ＰＣシート」と略記する。水接触角８７°）の表面に、上記の組成物をバーコーターで塗布し、ドライヤーにて乾燥後、強度６６００ｍＷ／ｃｍ２の紫外線（無電極放電ランプ・Ｄバルブ，フュージョンＵＶシステムズ・ジャパン株式会社，３２０－３９０ｎｍ）を照射して硬化させ、ＰＣシート上に樹脂製の厚さ２μｍの被膜を形成させた。

【０１９５】

得られた被膜は透明で、表面硬度はＨＢ、水接触角は５°、碁盤目剥離試験では全く剥離せず（１００／１００）、強固に密着していた。また防曇性試験では３分以上曇らず（○）、防汚性試験では汚染物質の付着がほとんどなかった（○）。　結果を表１に掲載する。

【０１９６】

［実施例２～５および比較参考例１］

配合比を変更して実施例１と同様に試験した。結果を表１に掲載する。

【０１９７】

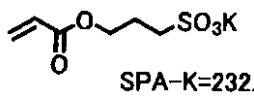
【表１】

表１

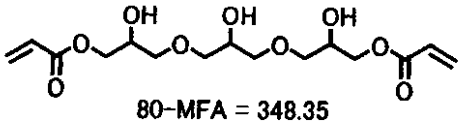
	A 一般式(1)の化合物		B (メタ)アクリロイル基を2個以上有する化合物		A/B モル比	水接触角 (平均)	エンピツ硬度	碁盤目剥離	防汚性	防曇性
	略号	モル数	略号	モル数						
実施例1	SPA-K	0.050	80-MFA A-9530	0.250 0.150	1/8	5	H	○ (100/100)	○	○
実施例2	〃	〃	〃	0.350 0.250	1/12	5	HB	○ (100/100)	○	○
実施例3	〃	〃	〃	0.400 0.350	1/15	5	HB	○ (100/100)	○	○
実施例4	〃	〃	〃	0.500 0.400	1/18	6	HB	○ (100/100)	○	○
実施例5	〃	〃	〃	0.500 0.500	1/20	5	HB	○ (100/100)	○	○
比較参考例1	〃	〃	〃	0.900 0.900	1/36	62	B	○ (100/100)	×	×

【０１９８】

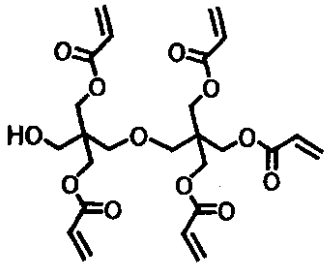
【化５４】



SPA-K=232.30



80-MFA = 348.35



A-9530 = 524.51

【０１９９】

［実施例７～８］

（メタ）アクリロイル基を２個以上有する化合物と配合比を変更して、実施例１と同様に試験した。結果を表２に掲載する。

【０２００】

【表２】

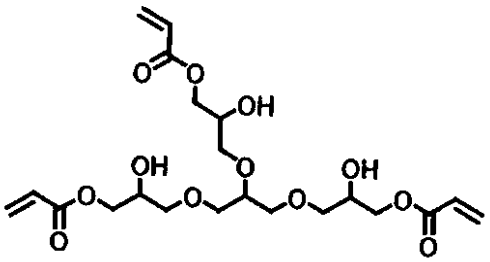
表２

	A 一般式(1)の化合物		B (メタ)アクリロイル基を2個以上有する化合物		A/B モル比	水接触角（平均）	エンピツ硬度	基盤目剥離	防汚性	防曇性
	略号	モル数	略号	モル数						
実施例7	SPA-K	0.050	EA-5721 A-9530	0.300 0.300	1/12	7	HB	○ (100/100)	○	○
実施例8	〃	〃	〃	0.350 0.250	1/12	13	HB	○ (100/100)	○	○

【０２０１】

【化５５】

（実施例７～８の化合物）



EA-5721 = 476.47

【０２０２】

［実施例９］

一般式（１）で表される化合物として２－スルホニルエチル－アクリレート・ナトリウム塩（以後「ＳＥＡ－Ｎａ」と略す。）１０．１ｇ（０．０５モル）と（メタ）アクリロイル基を２個以上有する化合物として８０－ＭＦＡ５２．３ｇ（０．１５モル）からなる混合物に、重合開始剤としてエサキュアーＫＴＯ／４６（ランベルティー社製）１．９ｇ（３ｗｔ％）、増感剤としてイルガキュアー８１９（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）０．３ｇ（０．５ｗｔ％）、溶剤としてメトキシエタノール３６３ｇ（固形分１

５ｗｔ％）加えて得られた組成物を、実施例１と同様に塗布し紫外線を照射した。ＰＣシート上に樹脂製の被膜を形成された積層体を、１２０℃で２時間の加熱処理を行った。
結果を表３に掲載する。

【０２０３】

［実施例１０～１３］

ＳＥＡ－Ｎａを変更して、実施例９と同様に試験した。結果を表３に掲載する。

【０２０４】

［比較例１］

ＳＥＡ－Ｎａを使用せずに、実施例９と同様に試験した。結果を表３に掲載する。

【０２０５】

【表３】

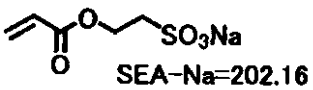
表3

実施例 比較例	A 一般式(1)の化合物		B (メタ)アクリロイル基を2個以上有する化合物		A/B モル比	水接触角(平均)	エンピツ硬度	碁盤目剥離	防汚性	防曇性
	略号	モル数	略号	モル数						
実施例9	SEA-Na	0.05	80-MFA	0.15	1/3	20°	2H	○(100/100)	○	×
実施例10	SPA-Na	0.05	80-MFA	0.15	1/3	18°	H	○(100/100)	○	×
実施例11	SPA-K	0.05	80-MFA	0.15	1/3	12°	H	○(100/100)	○	○
実施例12	SPMA-K	0.05	80-MFA	0.15	1/3	14°	H	○(100/100)	○	○
実施例13	SPA-Rb	0.05	80-MFA	0.15	1/3	18°	H	○(100/100)	○	×
比較例1	—	—	80-MFA	0.15	0/3	59°	HB	○(100/100)	×	×

【０２０６】

【化５６】

（実施例９の化合物）



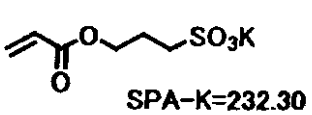
SEA-Na=202.16

（実施例１０の化合物）



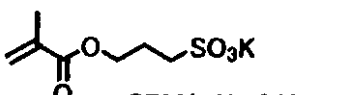
SPA-Na=216.19

（実施例１１の化合物）



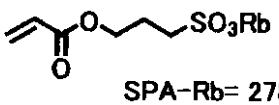
SPA-K=232.30

（実施例１２の化合物）



SPMA-K= 246.32

（実施例１３の化合物）



SPA-Rb= 278.67

【０２０７】

［実施例１４］

一般式（１）で表される化合物としてＳＰＡ－Ｋ１１．６ｇ（０．０５モル）、（メタ）アクリロイル基を２個以上有する化合物として８０ＭＦＡ１７．４ｇ（０．０５モル）及びペンタエリスリトールトリアクリレート（以後「ＰＥ－３Ａ」と略す。）１４．９ｇ（０．０５モル）からなる混合物から、実施例９と同様に組成物を調製し試験した。結

果を表４に掲載する。

【０２０８】

［実施例１５～２６、比較例２～１１］

ＳＰＡ－Ｋと（メタ）アクリロイル基を２個以上有する化合物との配合比を変更し、またＳＰＡ－Ｋを別の化合物に変更して、実施例１４と同様に試験を行った。結果を表４に掲載する。

【０２０９】

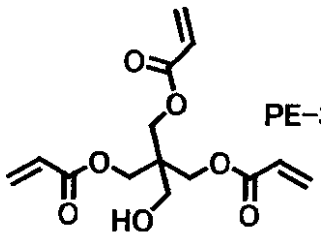
【表４－１】

実施例 比較例	A 一般式(1)の化合物		B (メタ)アクリロイル基を 2個以上有する化合物		A/B モル比	水接触角 (平均)	エンピツ 硬度	碁盤目剥 離	防汚性	防塵性
	略号	モル数	略号	モル数						
実施例 14	SPA-K	0.050	80-MFA PE-3A	0.050 0.050	1/2	5°	2H	○ (100/100)	○	○
実施例 15	〃	〃	〃	0.050 0.010	1/3	4°	2H	○ (100/100)	○	○
実施例 16	〃	〃	〃	0.150 0.100	1/5	4°	H	○ (100/100)	○	○
実施例 17	〃	〃	〃	0.250 0.150	1/8	5°	HB	○ (100/100)	○	○
実施例 18	〃	〃	〃	0.150 0.350	1/10	7°	HB	○ (100/100)	○	○
実施例 19	〃	〃	〃	0.150 0.500	1/13	9°	HB	○ (100/100)	○	○
実施例 20	SEA-Na	0.050	80-MFA PE-3A	0.150 0.100	1/5	6°	HB	○ (100/100)	○	○
実施例 21	SPA-Na	0.050	〃	〃	〃	5°	HB	○ (100/100)	○	○
実施例 22	SPMA-Na	0.050	〃	〃	〃	11°	HB	○ (100/100)	○	○
実施例 23	SPMA-K	0.050	〃	〃	〃	5°	HB	○ (100/100)	○	○
実施例 24	SPA-Rb	0.050	〃	〃	〃	4°	H	○ (100/100)	○	○
実施例 25	SPA-1/2Ca	0.050	〃	〃	〃	18°	H	○ (100/100)	○	×
実施例 26	SPA-1/2Mg	0.050	〃	〃	〃	16°	H	○ (100/100)	○	×

【０２１０】

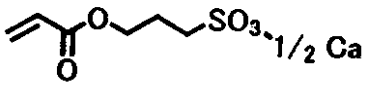
【化５７】

（実施例１４～２４の化合物）



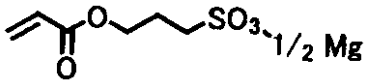
PE-3A = 298.29

（実施例２５の化合物）



SPA-1/2Ca=213.06

（実施例２６の化合物）



SPA-1/2Mg=205.17

【０２１１】

【表４－２】

比較例2	ビニルスルホン酸ナトリウム	0.050	〃	〃	〃	56°	H		×	×
比較例3	4-スチレンスルホン酸ナトリウム	0.050	〃	〃	〃	30°	2H		△	×
比較例4	AMPS	0.050	〃	〃	〃	59°	HB		×	×
比較例5	AMPS-K	0.050	〃	〃	〃	47°	HB		×	×
比較例6	DM-HCl	0.050	〃	〃	〃	58°	HB		×	×
比較例7	アクリル酸	0.050	〃	〃	〃	52°	B		×	×
比較例8	アクリル酸カリウム	0.050	〃	〃	〃	44°	H		×	×
比較例9	メタクリル酸カリウム	0.050	〃	〃	〃	53°	H		×	×
比較例10	HEA	0.050	〃	〃	〃	58°	HB		×	×
比較例11	DHPM	0.050	〃	〃	〃	57°	HB		×	×
比較例12	—	—	80-MFA PE-3A	0.150 0.100	0/5	59°	H	○ (100/100)	×	×

【０２１２】

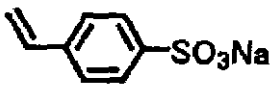
【化５８】

（比較例２の化合物）



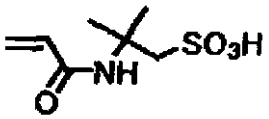
ビニルスルホン酸ナトリウム= 130.10

（比較例３の化合物）



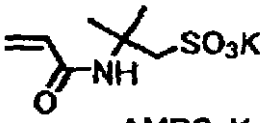
4－スチレンスルホン酸ナトリウム= 206.19

（比較例４の化合物）



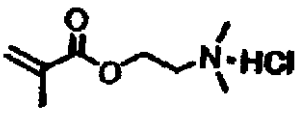
AMPS=: 207.25

（比較例５の化合物）



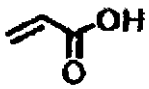
AMPS-K=245.34

（比較例６の化合物）



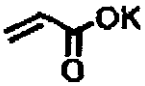
DM-HCl= 207.70

（比較例７の化合物）



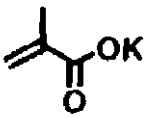
アクリル酸=72.06

（比較例８の化合物）



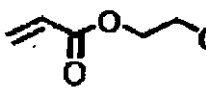
アクリル酸カリウム=110.15

（比較例９の化合物）



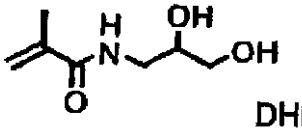
メタクリル酸カリウム= 124.18

（比較例１０の化合物）



HEA=116.12

（比較例１１の化合物）



DHPM=159.18

【０２１３】

［実施例２７］

一般式（１）で表される化合物としてＳＰＡ－Ｋ１１．６ｇ（０．０５モル）と（メタ）アクリロイル基を２個以上有する化合物としてノナエチレングリコールジメタクリレート（以後「９Ｇ」と略す。）８０．４ｇ（０．１５モル）からなる混合物から、実施例９と同様に組成物を調製し試験した。

結果を表５に掲載する。

【０２１４】

［実施例２８～４５］

（メタ）アクリロイル基を２個以上有する化合物を変更して、実施例２７と同様に試験を行った。結果を表５に掲載する。

【０２１５】
【表５】

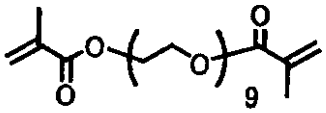
表５

実施例 比較例	A 一般式(1)の化合物		B (メタ)アクリロイル基を2個以上有する化合物		A/B モル比	水接触角 (平均)	エンピツ 硬度	碁盤目剥離	防汚性	防塵性
	略号	モル数	略号	モル数						
実施例 27	SPA-K	0.050	9G	0.150	1/3	20°	H	○ (100/100)	○	×
実施例 28	SPA-K	0.050	A-600	0.050	1/3	18°	HB	○ (100/100)	○	×
実施例 29	SPA-K	0.050	701A	0.150	1/3	5°	HB	○ (100/100)	○	○
実施例 30	SPA-K	0.050	80-MFA	0.050	1/1	10°	H	○ (100/100)	○	○
実施例 31	SPA-K	0.050	〃	0.100	1/2	10°	H	○ (100/100)	○	○
実施例 32	SPA-K	0.050	〃	0.200	1/4	14°	H	○ (100/100)	○	○
実施例 33	SPA-K	0.050	R-604	0.150	1/3	20°	HB	○ (100/100)	○	×
実施例 34	SPA-K	0.050	MES-A	0.150	1/3	16°	HB	○ (100/100)	○	×
実施例 35	SPA-K	0.050	A-BPE-4	0.150	1/3	17°	HB	○ (100/100)	○	×
実施例 36	SPA-K	0.050	A-BPEF	0.150	1/3	8°	HB	○ (100/100)	○	○
実施例 37	SPA-K	0.050	A-GLY-3E	0.150	1/3	7°	HB	○ (100/100)	○	○
実施例 38	SPA-K	0.050	PE-3A	0.150	1/3	5°	H	○ (100/100)	○	○
実施例 39	SPA-K	0.150	EA-5721	0.150	1/3	16°	H	○ (100/100)	○	×
実施例 40	SPA-K	0.050	A-9300	0.150	1/3	5°	B	○ (100/100)	○	○
実施例 41	SPA-K	0.050	DPE-6A	0.150	1/3	6°	B	○ (100/100)	○	○
実施例 42	SPA-K	0.050	A-9530	0.150	1/3	5°	2H	○ (100/100)	○	○
実施例 43	SPA-K	0.050	EA-7420	0.0033	15/1	10°	H	○ (100/100)	○	○
実施例 44	SPA-K	〃	〃	0.0071	7/1	7°	H	○ (100/100)	○	○
実施例 45	SPA-K	〃	〃	0.025	2/1	7°	HB	○ (100/100)	○	○

【０２１６】

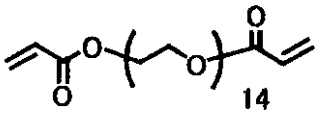
【化５９】

（実施例２７の化合物）



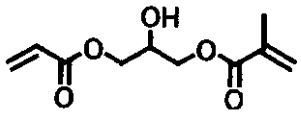
9G = 536

（実施例２８の化合物）



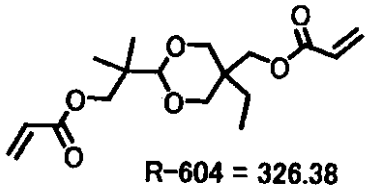
A-600 = 708

（実施例２９の化合物）



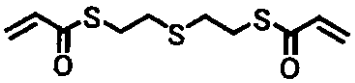
701A = 214.22

（実施例３３の化合物）



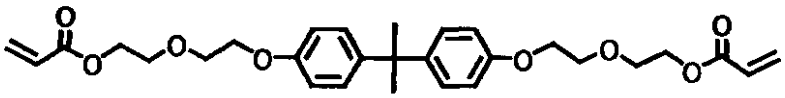
R-604 = 326.38

（実施例３４の化合物）



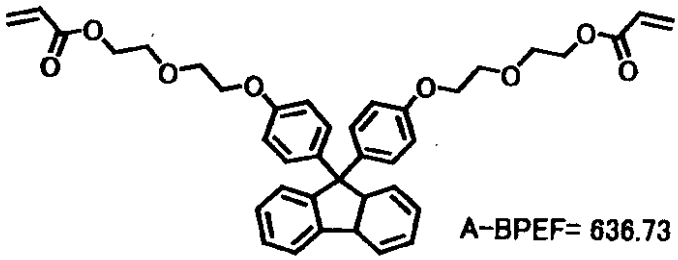
MES-A = 262.41

（実施例３５の化合物）



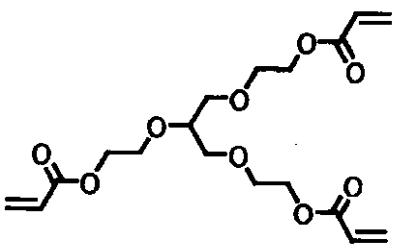
A-BPE-4 = 512.59

（実施例３６の化合物）



A-BPEF= 636.73

（実施例３７の化合物）

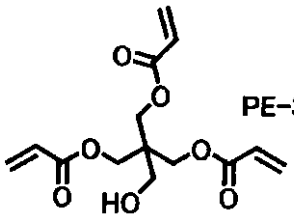


A-GLY-3E = 386.39

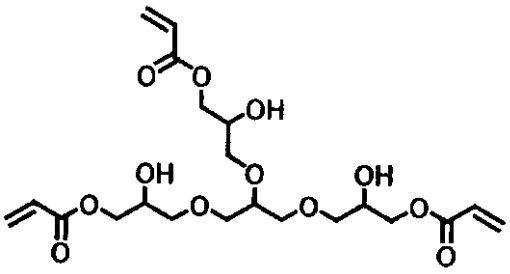
【０２１７】

【化６０】

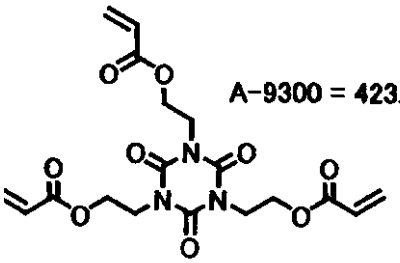
（実施例３８の化合物）



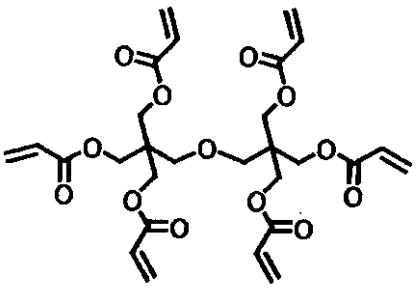
（実施例３９の化合物）



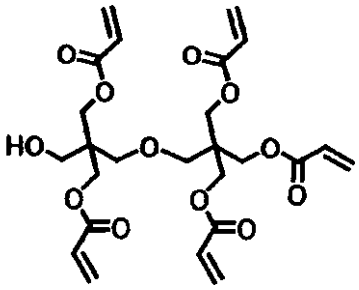
（実施例４０の化合物）



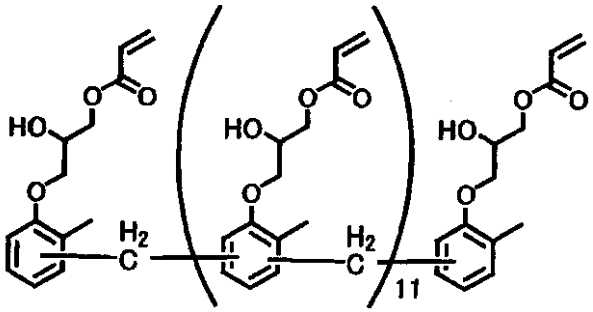
（実施例４１の化合物）



（実施例４２の化合物）



（実施例４３～４５の化合物）



【０２１８】

［実施例４６～６６］

（メタ）アクリロイル基を２個以上有する化合物を２種用いて、実施例２７と同様に試験を行った。結果を表６に掲載する。

【０２１９】

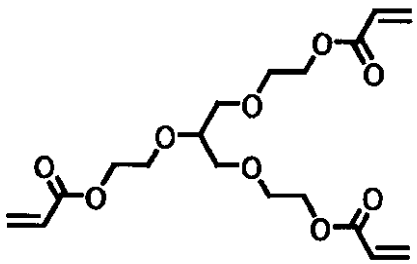
【表６－１】

実施例 比較例	A 一般式(1)の化合物		B (メタ)アクリロイル基を2個以上有する化合物		A/B モル比	水接触角(平均)	エンピツ硬度	基盤目剥離	防汚性	防墨性
	略号	モル数	略号	モル数						
実施例46	SPA-K	0.05	PE-3A EA-7420	0.15 0.025	1/3.5	4°	B	○ (100/100)	○	○
実施例47	SPA-K	0.05	A-GLY-3E EA-7420	0.15 0.025	1/3.5	5°	B	○ (100/100)	○	○
実施例48	SPA-K	0.05	A-9300 EA-7420	0.15 0.025	1/3.5	5°	B	○ (100/100)	○	○
実施例49	SPA-K	0.05	80-MFA 701A	0.15 0.15	1/6	4°	HB	○ (100/100)	○	○
実施例50	SPA-K	0.05	PE-3A 701A	0.15 0.15	1/6	6°	HB	○ (100/100)	○	○
実施例51	SPA-K	0.05	80-MFA A-GLY-3E	0.15 0.15	1/6	5°	HB	○ (100/100)	○	○
実施例52	SPA-K	0.05	80-MFA A-9300	0.15 0.15	1/6	6°	H	○ (100/100)	○	○
実施例53	SPA-K	0.05	80-MFA A-9530	0.20 0.10	1/6	5°	2H	○ (100/100)	○	○
実施例54	SPA-K	0.05	EA-5721 A-9530	0.15 0.15	1/6	13°	2H	○ (100/100)	○	○
実施例55	SPA-K	0.05	EA-5721 A-GLY-3E	0.15 0.15	1/6	8°	HB	○ (100/100)	○	○
実施例56	SPA-K	0.05	EA-5721 A-9300	0.15 0.15	1/6	6°	HB	○ (100/100)	○	○
実施例57	SPA-K	0.05	A-9530 701A	0.15 0.15	1/6	5°	H	○ (100/100)	○	○
実施例58	SPA-K	0.05	701A A-GLY-3E	0.15 0.15	1/6	5°	H	○ (100/100)	○	○
実施例59	SPA-K	0.05	701A A-9300	0.15 0.15	1/6	5°	H	○ (100/100)	○	○

【０２２０】

【化６１】

（実施例４７の化合物）



A-GLY-3E = 386.39

【０２２１】

【表６－２】

実施例60	SPA-K	0.05	80-MFA PE-3A EA-7420	0.15 0.10 0.004	1/5.1	4°	H	○ (100/100)	○	○
実施例61	SPA-K	0.05	80-MFA PE-3A 701A	0.15 0.05 0.15	1/7	4°	HB	○ (100/100)	○	○
実施例62	〃	〃	〃	0.15 0.05 0.20	1/8	4°	HB	○ (100/100)	○	○
実施例63	〃	〃	〃	0.15 0.10 0.15	1/8	5°	HB	○ (100/100)	○	○
実施例64	〃	〃	〃	0.15 0.10 0.20	1/9	4°	HB	○ (100/100)	○	○
実施例65	〃	〃	〃	0.15 0.15 0.15	1/9	4°	HB	○ (100/100)	○	○
実施例66	〃	〃	〃	0.15 0.15 0.20	1/10	4°	HB	○ (100/100)	○	○

【０２２２】

［実施例６７］

一般式（１）で表される化合物としてＳＰＡ－Ｋ１１．６ｇ（０．０５モル）、（メタ）アクリロイル基を２個以上有する化合物としてＰＥ－３Ａ２９．８ｇ（０．１０モル）、及び一般式（１）で表される化合物及び（メタ）アクリロイル基を２個以上有する化合物とは化学構造の異なる重合性化合物としてヒドロキシエチルアクリレート（以後「ＨＥＡ」と略す。）５．８ｇ（０．０５モル）を用いて、実施例９と同様に組成物を調製し試験した。結果を表７に掲載する。

【０２２３】

［実施例６８～７１］

配合比と一般式（１）で表される化合物及び（メタ）アクリロイル基を２個以上有する化合物とは化学構造の異なる重合性化合物を変更して、実施例６７と同様に試験を行った。結果を表７に掲載する。

【０２２４】

【表７】

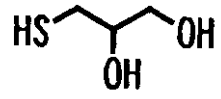
表7

実施例 比較例	A 一般式(1)の化合物		B (メタ)アクリロイル基を2個以上有する化合物		C A及びB以外の重合性化合物または添加剤		Cの配合量		モル比	水接触角(平均)	エンピツ硬度	基盤目剥離	防汚性	防曇性
	略号	モル数	略号	モル数	略号	モル数	モル%	重量%	A/B/C					
実施例67	SPA-K	0.050	PE-3A	0.100	HEA	0.050	25	12	1/2/1	8°	HB	○ (100/100)	○	○
実施例68	SPA-K	0.050	80-MFA A-9530	0.250 0.150	〃	0.160	25	9.5	1/8/3.2	5°	HB	○ (100/100)	○	○
実施例69	SPA-K	0.050	80-MFA A-9530	0.250 0.150	TG	0.170	27	9.4	1/5/3.4	9°	HB	○ (100/100)	○	○
実施例70	SPA-K	0.060	701A	0.180	HDI	0.030	11	9.1	1/3/0.5	9°	H	○ (100/100)	○	○
実施例71	SPA-K	0.060	701A	0.180	GM	0.030	11	7.8	1/3/0.5	7°	H	○ (100/100)	○	○

【０２２５】

【化６２】

（実施例６９の化合物）



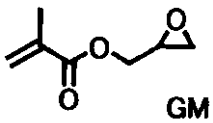
TG=108.16

（実施例７０の化合物）



HDI = 168.19

（実施例７１の化合物）



GM = 142.15

【０２２６】

［実施例７２～７６］

（カバーフィルム法による試験）

一般式（１）で表される化合物としてＳＰＡ－Ｋ１１．６ｇ（０．０５モル）、（メタ）アクリロイル基を２個以上有する化合物として８０－ＭＦＡ５２．３ｇ（０．１５モル）からなる混合物に、重合開始剤としてイルガキュアー５００（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）１．９ｇ（３ｗｔ％）、重合促進剤としてＮ，Ｎ－ジメチルアミノ－エチル－メタクリレート３．２ｇ（５ｗｔ％）、増感剤としてイルガキュアー８１９（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）０．３ｇ（０．５ｗｔ％）、溶剤としてメタノール２７７．２ｇ（固形分２０ｗｔ％）を加えて混合し、組成物を調製した。

【０２２７】

厚さ２ｍｍのＰＣシート（水接触角８７°、表面エンピツ硬度　Ｂ）に、直接上記の組成物をバーコーターで塗布し、ドライヤーにて乾燥した。

【０２２８】

得られた塗布面に表９で示す被覆用フィルムを空気が入らないように貼り合わせ、貼り合わせたフィルム側から、強度６６００ｍＷ／ｃｍ２の紫外線（無電極放電ランプ・Ｄバルブ，フュージョンＵＶシステムズ・ジャパン株式会社，３２０－３９０ｎｍ）を照射してＰＣシート上に樹脂製の被膜を形成させ、ラミネートフィルムを剥離して１２０℃で２時間の加熱処理を行った。

結果を表８に掲載する。

【０２２９】

【表８】

表８

実施例 比較例	A 一般式(1)の化合物		B (メタ)アクリロイル基を2個以上有する化合物		モル比	ラミネートフィルム		コーティング膜の水接触角 (平均)	エンピツ硬度
	略号	モル数	略号	モル数	A／B	種類	*水接触角		
実施例 72	SPA-K	0.050	80-MFA	0.150	1／3	なし	—	12°	H
実施例 73	〃	〃	〃	〃	〃	1)A-OP BH	21°	31°	H
実施例 74	〃	〃	〃	〃	〃	2)PVA	39°	32°	H
実施例 75	〃	〃	〃	〃	〃	3)PET	64°	23°	H
実施例 76	〃	〃	〃	〃	〃	4)OPP	104°	81°	H

＊カバー面の水接触角を3点測定し平均値を記載した

1)ポリビニルアルコール積層二軸延伸ポリプロピレンフィルム，
東セロ㈱製，商品名A－OP BH

2)ポリビニルアルコールフィルム

3)ポリエチレンテレフタレートフィルム

4)二軸延伸ポリプロピレンフィルム

【０２３０】

［実施例７７～８０］

一般式（１）で表される化合物としてＳＰＡ－Ｋ１１．６ｇ（０．０５モル）、（メタ）アクリロイル基を２個以上有する化合物として８０－ＭＦＡ５２．３ｇ（０．１５モル）及びＰＥ－３Ａ２９．８ｇ（０．１０モル）からなる混合物に、重合開始剤としてエサキュアーＫＴＯ／４６（ランベルティー社製）２．８ｇ（３ｗｔ％）、溶剤としてメトキシエタノール２３７．２ｇ（固形分３０ｗｔ％）加えて混合し、組成物を調製した。得られた組成物を、表９に掲載した基材表面に実施例９と同様にコーティングし試験した。結果を表９に掲載する。

【０２３１】

［実施例８１］

（ガラスへのコーティング）

ガラスをシランカップリング剤で処理し、実施例７７と同様に試験した。結果を表９に掲載する。

【０２３２】

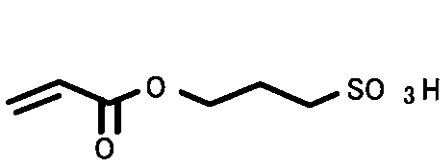
【表９】

表９

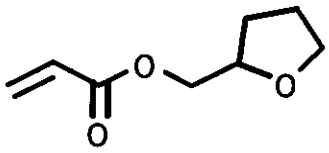
実施例 比較例	基材の種類	プライマー	水接触角 （平均）	エンピツ硬度	碁盤目剥離	防汚性	防曇性
実施例 77	1)PC	未使用	5°	H	○ (100/100)	○	○
実施例 78	2)PMMA	未使用	5°	2H	○ (100/100)	○	○
実施例 79	3)PET－1	未使用	5°	3H	○ (100/100)	○	○
実施例 80	4)PET－2	未使用	5°	3H	○ (100/100)	○	○
実施例 81	5)ガラス	使用	5°	6H	○ (100/100)	○	○

１）ポリカーボネートシート（厚さ５ｍｍ）
２）ポリメチルメタクリレートシート（厚さ５ｍｍ）
３）裏面に粘着層と保護フィルムを有し表面がコロナ処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ２５０μｍ）
４）易接着性ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ１００μｍ）
５）シランカップリング剤で処理されたガラス（厚さ３ｍｍ）

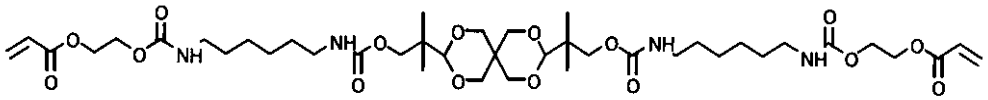
【０２３３】
［比較例１３］
（参考；特開平１１－１２０３０５号公報）
一般式（１）で表される化合物としてスルホエチルアクリレート・ナトリウム塩（「ＳＥＡ－Ｎａ」と略す。）３０．０ｇ（０．１５モル）、（メタ）アクリロイル基を２個以上有する化合物として商品名「ＮＫオリゴ　ＵＡ－Ｗ２Ａ」（新中村化学工業社製，分子量４２００）７０．０ｇ（０．０１７モル）からなる混合物から、実施例９と同様に組成物を調製し試験した。
結果を表１０に掲載する。
【０２３４】
［比較例１４］
（参考；特開平０８－３２５５２４号公報）
一般式（１）で表される化合物としてスルホプロピルアクリレート・（以後「ＳＰＡ」と略す。）３０．０ｇ（０．１５モル）、（メタ）アクリロイル基を２個以上有する化合物としてトリメチロールプロパントリアクリレート（「Ａ－ＴＭＰＴ」と略す。）３０．０ｇ（０．１０モル）、及びスピログリコールヘキサメチレンジイソシアナートジアクリレート（「ＳＵＡ」と略す。）２０．０ｇ（０．０２３モル）、さらに一般式（１）で表される化合物及び（メタ）アクリロイル基を２個以上有する化合物とは化学構造の異なる重合性化合物としてテトラヒドロフルフリルアクリレート（「ＴＨＦ－Ａ」と略す。）２０．０ｇ（０．１３モル）からなる混合物から、実施例９と同様に組成物を調製し試験した。
結果を表１０に掲載する。
（比較例１４の化合物）



SPA=194.21



THF-A=156.18



SUA = 865.1

【０２３５】
［比較例１５］
（参考；特公昭５３－０１０６３６号公報）
一般式（１）で表される化合物としてＳＰＡ２１．６ｇ（０．１１モル）、（メタ）アクリロイル基を２個以上有する化合物としてビス（メタクリロイルオキシエチル）燐酸（「Ｐ－２Ｍ」と略す。）５０．０ｇ（０．１６モル）、さらに一般式（１）で表される化合物及び（メタ）アクリロイル基を２個以上有する化合物とは化学構造の異なる重合性化合物として商品名エピコート１００４（ジャパンエポキシレジン社製，ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂，エポキシ当量９０２ｇ／ｅｐ）３０．０ｇ（０．０３ｅｑ）からなる混合物に、銅粉末を１．０ｇ（１ｗｔ％）、ｔ－ブチルパーオキシ－３，５，５－トリメチルヘキソエート（化薬アクゾ社製、商品名「トリゴノックス４２」）０．２ｇ（０．２ｗｔ％）、溶剤としてメトキシエタノール５８２．５ｇ（固形分１５ｗｔ％）を加えて組成物を調製した。
【０２３６】
厚さ２ｍｍのＰＣシート（水接触角８７°、表面エンピツ硬度　Ｂ）に、直接上記の組成物をバーコーターで塗布し、１２０℃で２時間加熱処理を行い、被膜を形成させた。
結果を表１０に掲載する。
【０２３７】
［比較例１６］
（参考；特公昭５３－０１０６３６号公報）
一般式（１）で表される化合物としてＳＰＡ２７．０ｇ（０．１４モル）、一般式（１）で表される化合物及び（メタ）アクリロイル基を２個以上有する化合物とは化学構造の異なる重合性化合物として商品名エピコート１００４（ジャパンエポキシレジン社製，ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂，エポキシ当量９０２ｇ／ｅｐ）７５．０ｇ（０．０８ｅｑ）からなる混合物から、比較例１５と同様に組成物を調製し試験した。
結果を表１０に掲載する。
【０２３８】
［比較例１７］
一般式（１）で表される化合物としてＳＰＡ－Ｋ２７．９ｇ（０．１２モル）、（メタ）アクリロイル基を２個以上有する化合物としてジペンタエリスリトールペンタアクリレート（「Ａ－９５３０」と略す。）７８．７ｇ（０．１５モル）、さらに一般式（１）で表される化合物及び（メタ）アクリロイル基を２個以上有する化合物とは化学構造の異なる重合性化合物として２，２－ビス（４－グリシジルオキシ－シクロヘキシル）プロパン（「ＥＰ－４０８０」と略す。）１０．６ｇ（０．０３モル）からなる混合物から、実施例９と同様に組成物を調製し試験した。
結果を表１０に掲載する。

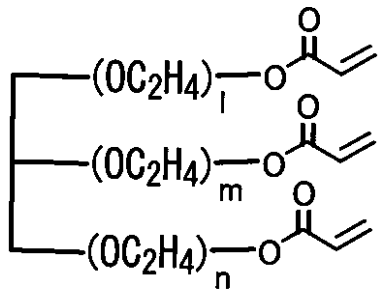
【０２３９】
【表１０】

表１０

実施例 比較例	A 一般式(1)の化合物		B (メタ)アクリロイル基を2個以上有する化合物		C 重合性化合物		モル比	水接触角 (平均)	基盤目剥離	エンピツ硬度	防汚性	防曇性
	略号	モル数	略号	モル数	略号	モル数	A/B/C					
比較例13	SEA-Na	0.148	UA-W2A	0.017			1/0.1/0	35°	○ (100/100)	HB	×	×
比較例14	SPA	0.154	A-TMPT SUA	0.101 0.023	THF-A	0.128	1/0.8/0.8	62°	○ (100/100)	HB	×	×
比較例15	SPA	0.110	P-2M	0.150	エピコート1004	*0.03	1/1.4/*0.03	76°	○ (100/100)	HB	×	×
比較例16	SPA	0.140			エピコート1004	*0.08	1/0/*0.06	79°	○ (100/100)	HB	×	×
比較例17	SPA-K	0.120	A-9530	0.150	EP-4080	0.030	1/1.3/0.3	40°	○ (100/100)	H	×	×

＊エポキシ等量

【０２４０】
［実施例８２～１２５］
一般式（１）で表される化合物としてＳＰＡ－Ｋ０．４ｇ（０．００１７モル）、（メタ）アクリロイル基を２個以上有する化合物として１，２，３－トリス｛アクリロイルオキシトリ（エチレンオキシ）｝プロパン（以後「Ａ－ＧＬＹ－９Ｅ」と略す。）４．０ｇ（０．００６６モル）、重合開始剤としてエサキュアーＫＴＯ４６　０．３ｇ（３％）、およびメトキシエタノール２０．０ｇの混合液に、表１１記載のモノマー６．０ｇを加えて混合し、組成物を調製した。得られた組成物を、実施例１と同様にコーティングし、ＰＣシート表面に厚さ３μｍの被膜を形成させた。
尚、実施例１１１および１１２は、ＳＰＡ－Ｋを０．６ｇ（０．００２６モル）に増量し試験した。結果を表１１に掲載する。
（実施例８２～１２５の化合物）



A-GLY-20E
l+m+n+o=20 MW=1135.31

【０２４１】

【表１１】

実施例 比較例	B 添加モノマー		モル比	水接触角 (平均)	碁盤目剥離	防汚性	防曇性
	略号	モル数	A/B				
実施例 82	A-HD-N	0.0265	1/19	5°	○ (100/100)	○	○
実施例 83	A-IND	0.0224	1/17	6°	○ (100/100)	○	○
実施例 84	A-PTMG-65	0.0077	1/8	18°	○ (100/100)	○	×
実施例 85	A-IBD-2E	0.0219	1/17	5°	○ (100/100)	○	○
実施例 86	APG-200	0.0200	1/16	6°	○ (100/100)	○	○
実施例 87	APG-700	0.0073	1/8	8°	○ (100/100)	○	○
実施例 88	1206PE	0.0054	1/7	17°	○ (100/100)	○	×
実施例 89	A-TMPT	0.0202	1/16	5°	○ (100/100)	○	○
実施例 90	ATM-4P	0.0202	1/10	5°	○ (100/100)	○	○
実施例 91	AD-TMP	0.0129	1/11	5°	○ (100/100)	○	○
実施例 92	A-BPFL-4E	0.0076	1/8	5°	○ (100/100)	○	○
実施例 93	A-BPE-30	0.0037	1/6	10°	○ (100/100)	○	○
実施例 94	A-B1206PE	0.0050	1/7	18°	○ (100/100)	○	×
実施例 95	EA-5520	0.0173	1/14	5°	○ (100/100)	○	○

【０２４２】

表１１のつづき

実施例 比較例	B 添加モノマー		モル比	水接触角 (平均)	碁盤目剥離	防汚性	防曇性
	略号	モル数	A/B				
実施例 96	EA-5521	0.0160	1/13	6°	○ (100/100)	○	○
実施例 97	EA-5821	0.0166	1/14	6°	○ (100/100)	○	○
実施例 98	EA-5220	0.0163	1/13	15°	○ (100/100)	○	×
実施例 99	EA-5324	0.0085	1/9	10°	○ (100/100)	○	○
実施例 100	EA-5420	0.0121	1/11	6°	○ (100/100)	○	○
実施例 101	EA-5720	0.0109	1/10	9°	○ (100/100)	○	○
実施例 102	A-NPG	0.0283	1/21	6°	○ (100/100)	○	○
実施例 103	BEPG-A	0.0224	1/17	14°	○ (100/100)	○	○
実施例 104	40-EM	0.0173	1/14	5°	○ (100/100)	○	○
実施例 105	1G	0.0303	1/22	4°	○ (100/100)	○	○
実施例 106	23G	0.0051	1/7	6°	○ (100/100)	○	○
実施例 107	200PA	0.0134	1/12	5°	○ (100/100)	○	○
実施例 108	PTMGA-250	0.0175	1/14	6°	○ (100/100)	○	○
実施例 109	ｻｲｸﾛﾏｰP	0.0005	1/4	9°	○ (100/100)	○	○
実施例 110	3PA	0.0153	1/13	8°	○ (100/100)	○	○

【０２４３】

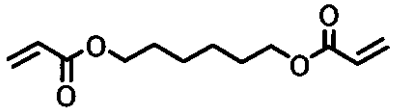
表１１のつづき

実施例 比較例	B 添加モノマー		モル比	水接触角 (平均)	碁盤目剥離	防汚性	防曇性
	略号	モル数	A/B				
実施例 111	DA-721	0.0142	1/8	19°	○ (100/100)	○	×
実施例 112	DA-722	0.0140	1/8	9°	○ (100/100)	○	○
実施例 113	HX-220	0.0111	1/10	19°	○ (100/100)	○	×
実施例 114	HX-620	0.0078	1/8	22°	○ (100/100)	○	×
実施例 115	EB2047	0.0094	1/9	7°	○ (100/100)	○	○
実施例 116	DPCA-30	0.0065	1/8	5°	○ (100/100)	○	○
実施例 117	70PA	0.0181	1/15	16°	○ (100/100)	○	○
実施例 118	K-2080	0.0118	1/11	9°	○ (100/100)	○	○
実施例 119	UA-306H	0.0078	1/8	8°	○ (100/100)	○	○
実施例 120	UA-306I	0.0073	1/8	8°	○ (100/100)	○	○
実施例 121	U-15HA	0.0029	1/6	7°	○ (100/100)	○	○
実施例 122	M-8530	—	—	12°	○ (100/100)	○	○
実施例 123	M-7100	—	—	13°	○ (100/100)	○	○
実施例 124	M-8560	—	—	8°	○ (100/100)	○	○
実施例 125	M-1600	—	—	23°	○ (100/100)	○	×

【０２４４】

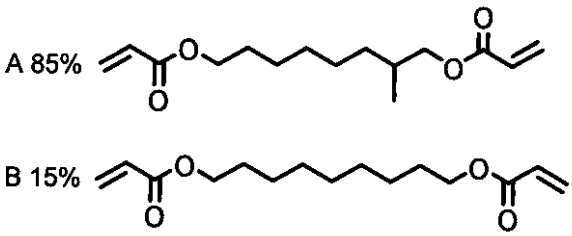
【化６３】

（実施例８２の化合物）



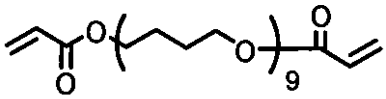
A-HD-N MW= 226.27

（実施例８３の化合物）



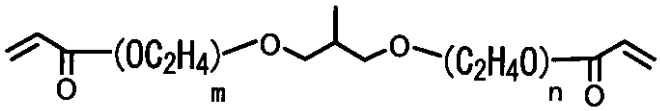
A-IND MW=268.35

（実施例８４の化合物）



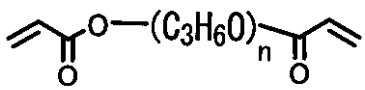
A-PTMG-65 MW=775.07

（実施例８５の化合物）



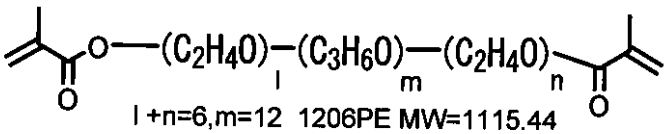
m+n=2 A-IBD-2E MW=274.31

（実施例８６，８７の化合物）



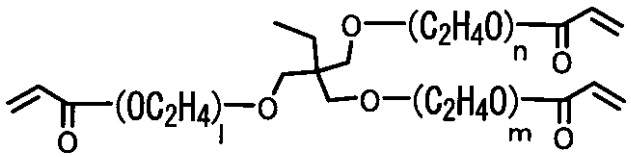
n=3 APG-200 MW=300.34
n=12 APG-700 MW=823.01

（実施例８８の化合物）



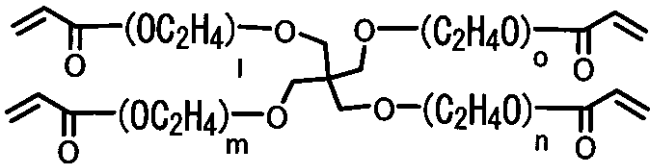
l +n=6,m=12 1206PE MW=1115.44

（実施例８９の化合物）



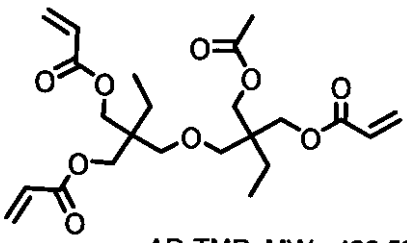
l +m+n=0 A-TMPT MW=296.32

（実施例９０の化合物）



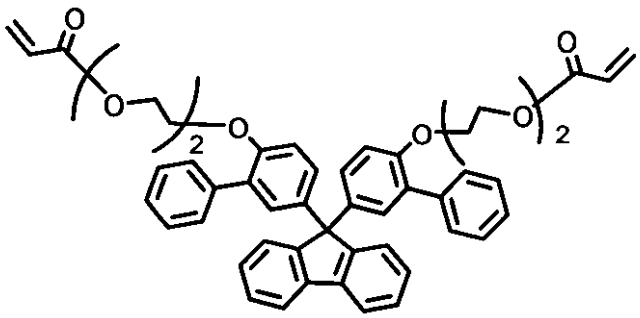
l +m+n+o=4 ATM-4E MW=528.56

（実施例９１の化合物）



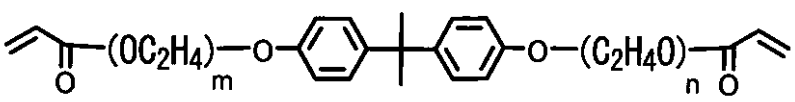
AD-TMP MW= 466.52

（実施例９２の化合物）



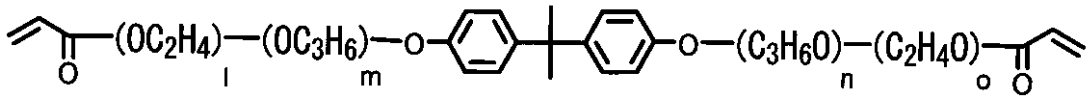
A-BPFL-4E MW=786.91

（実施例９３の化合物）



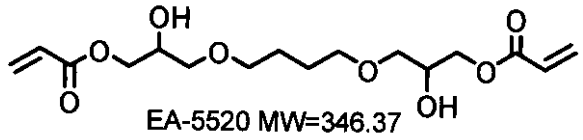
m+n=30 A-BPE-30 MW=1609.94

（実施例９４の化合物）



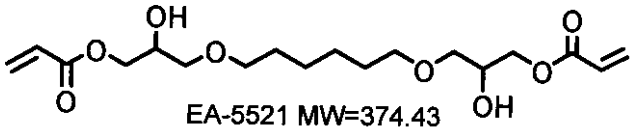
l +n+m+o=18 A-B1206PE MW=1207.54

（実施例９５の化合物）



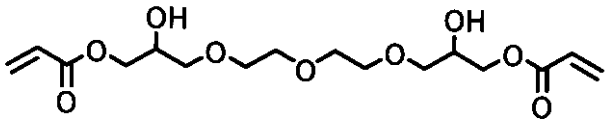
EA-5520 MW=346.37

（実施例９６の化合物）



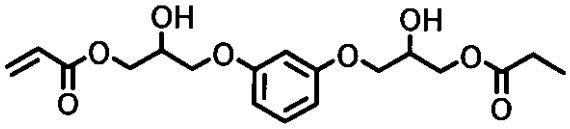
EA-5521 MW=374.43

（実施例９７の化合物）



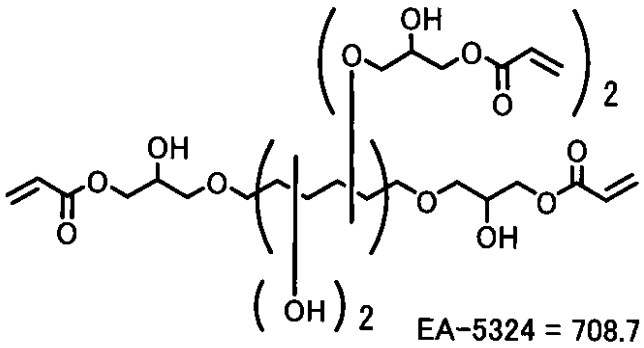
EA-5821 MW=362.37

（実施例９８の化合物）



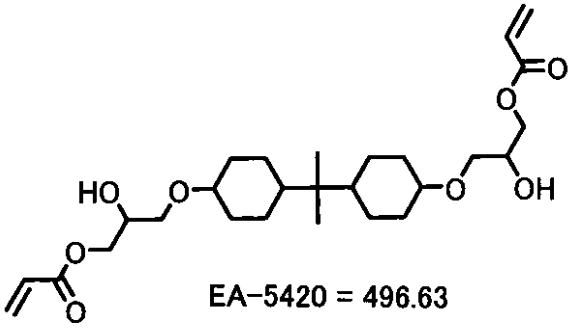
EA-5220 = 368.38

（実施例９９の化合物）



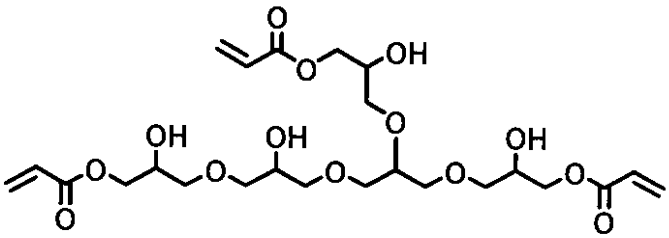
EA-5324 = 708.7

（実施例１００の化合物）



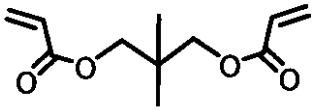
EA-5420 = 496.63

（実施例１０１の化合物）



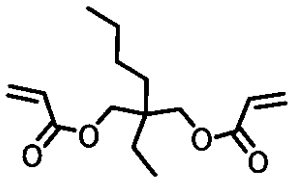
EA-5720 = 550.55

（実施例１０２の化合物）



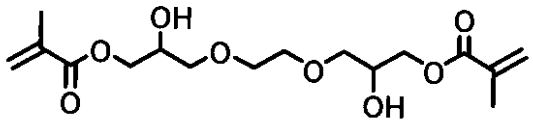
A-NPG MW=212.24

（実施例１０３の化合物）



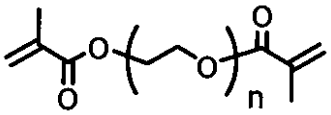
BEPG-A = 268.35

（実施例１０４の化合物）



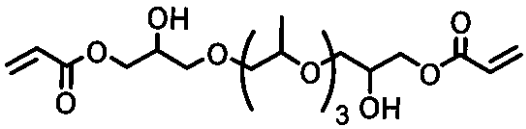
40 EM MW=346.16

（実施例１０５，１０６の化合物）



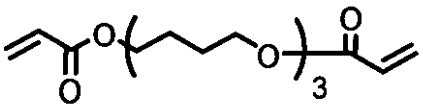
1G MW=198.22
23G MW=1167.38

（実施例１０７の化合物）



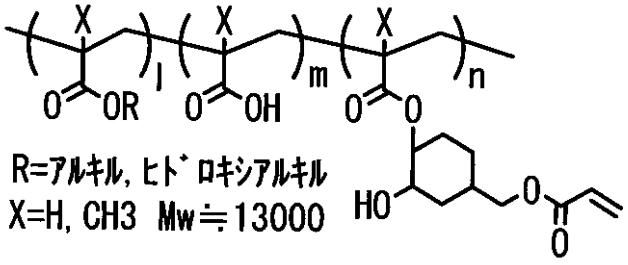
200PA MW=448.51

（実施例１０８の化合物）



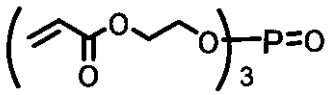
PTMGA-250 MW=342.43

（実施例１０９の化合物）



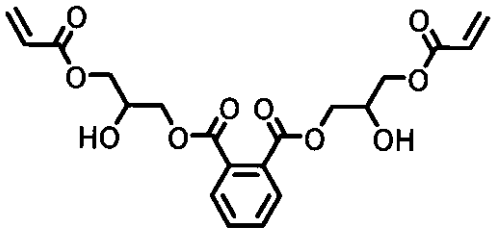
サイクロマーP

（実施例１１０の化合物）



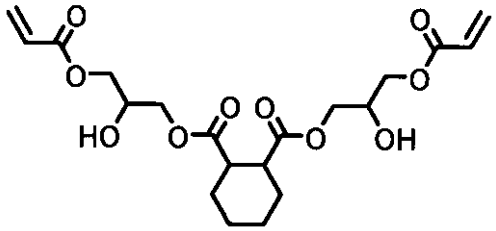
3PA MW=392.30

（実施例１１１の化合物）



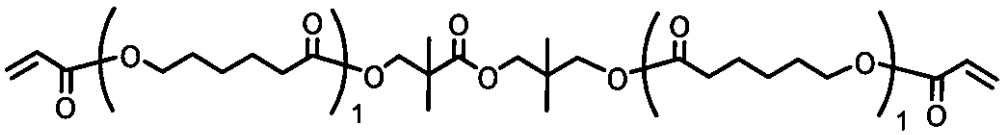
DA-721
$C_{20}H_{22}O_{10}$= 422.38

（実施例１１２の化合物）



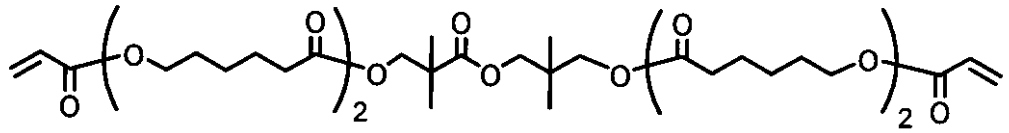
DA-722
$C_{20}H_{28}O_{10}$=428.43

（実施例１１３の化合物）



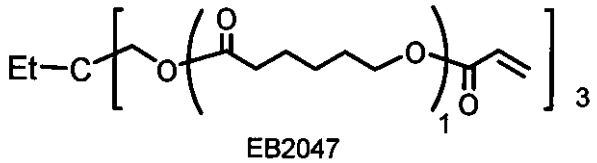
HX-220
MW=540.64

（実施例１１４の化合物）



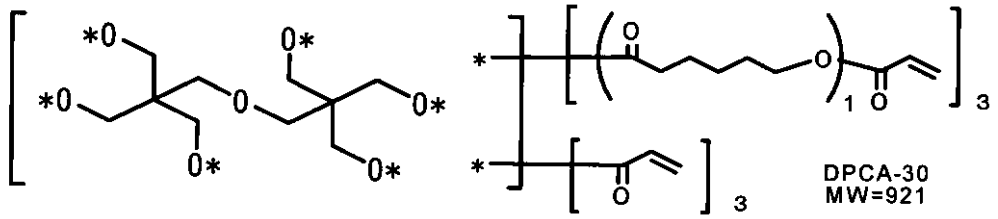
HX-620
MW=768.92

（実施例１１５の化合物）



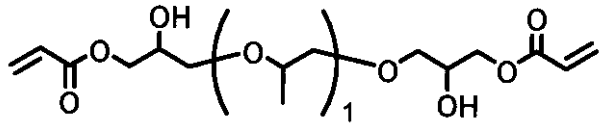
EB2047
MW=638.73

（実施例１１６の化合物）



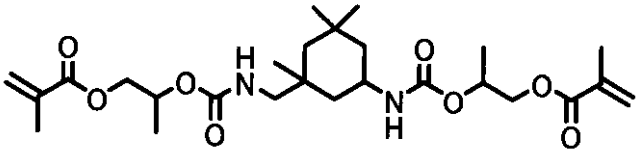
DPCA-30
MW=921

（実施例１１７の化合物）



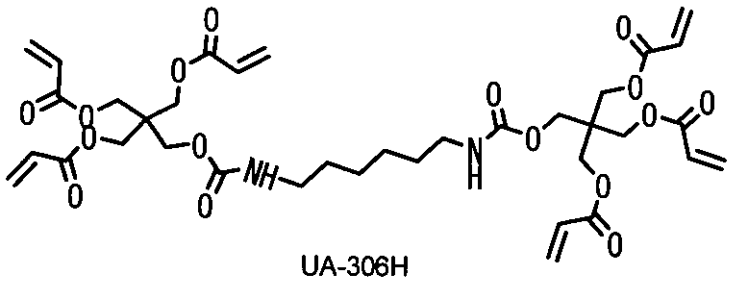
70PA
MW= 332.35

（実施例１１８の化合物）



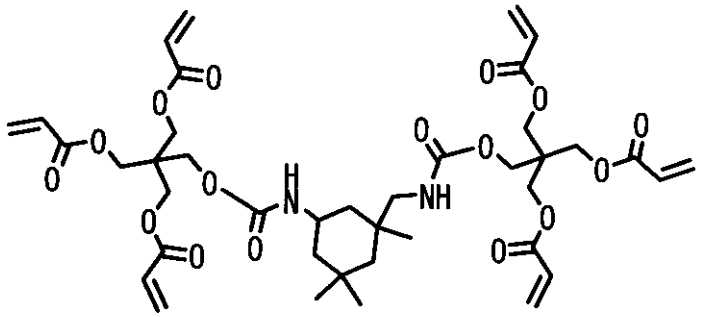
K-2080
MW= 510.62

（実施例１１９の化合物）



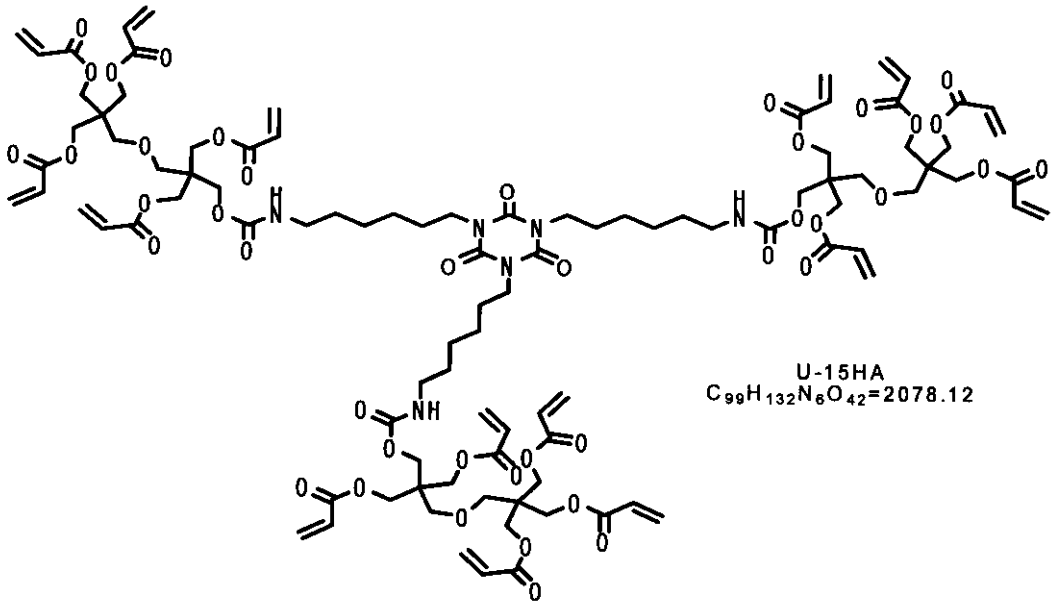
UA-306H
$C_{36}H_{48}N_2O_{16}$=764.77

（実施例１２０の化合物）



UA-306I
$C_{40}H_{54}N_2O_{16}$= 818.86

（実施例１２１の化合物）



U-15HA
$C_{99}H_{132}N_6O_{42}$=2078.12

【０２４５】
（実施例１２２の化合物）
東亞合成（株）製，ポリエステルアクリレート（３官能），商品名「Ｍ－８５３０」
（実施例１２３の化合物）
東亞合成（株）製，ポリエステルアクリレート（３官能），商品名「Ｍ－７１００」
（実施例１２４の化合物）
東亞合成（株）製，ポリエステルアクリレート（３官能），商品名「Ｍ－８５６０」
（実施例１２５の化合物）

東亞合成（株）製，ウレタンアクリレート（２官能），商品名「Ｍ－１６００」

【０２４６】

［実施例１２６］

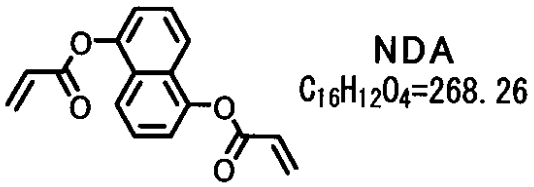
一般式（１）で表される化合物としてＳＰＡ－Ｋ１．５ｇ（０．００６５モル）、（メタ）アクリロイル基を２個以上有する化合物としてＡ－ＧＬＹ－９Ｅ２０．０ｇ（０．０５１８モル）、Ａ－９５３０　７０．０ｇ（０．１３３モル）、および１，５－ナフタレンジアクリレート（「ＮＤＡ」と略す）１０．０ｇ（０．０３７３モル）、さらに重合開始剤としてエサキュアーＫＴＯ４６　３．０ｇ（３％）、溶剤メトキシエタノール２３５ｇ（ＮＶ３０％）を混合し、塗膜用組成物を調製した。得られた組成物を、実施例１と同様に塗布し、ＰＣシート表面に厚さ５μｍの被膜を形成させた。

該被膜の物性は以下の通りであった。

・外観　　透明
・水接触角　　７°
・碁盤目剥離　○（１００／１００）
・鉛筆硬度　　Ｈ
・擦傷性　　○（スチールウール＃００００×１Ｋｇ荷重×１０往復）
・防曇性　　○
・防汚性　　○

【０２４７】

【化６４】



【０２４８】

＜耐水性の試験＞

［実施例１２７］

一般式（１）で表される化合物としてＳＰＡ－Ｋ２．６ｇ（０．０１１モル）、（メタ）アクリロイル基を２個以上有する化合物としてペンタエリスリトールテトラ（ポリエトキシ化アクリレート）（以後「ＡＴＭ－３５Ｅ」と略す。）２０．０ｇ（０．０１１モル）、Ａ－９５３０８０．０ｇ（０．１５３モル）、ＵＡ－３０６Ｈ５０．０ｇ（０．０６５モル）、およびメタノール３８．４ｇを混合溶解して固形分（ＮＶ）８０％の組成物を調製した。

得られた組成物１０．０ｇに、重合開始剤としてｎ－ブタノールで固形分（ＮＶ）８０％に希釈されたエサキュアーＫＴＯ４６　０．３ｇ（３％）、およびメトキシエタノール１７．０ｇを加えて混合溶解し、固形分（ＮＶ）３０％の塗膜用組成物を得た。

得られた塗膜用組成物を、４５℃温風乾燥機で２分間乾燥した後、実施例１と同様に塗布し、ＰＣシート表面に厚さ１０μｍの被膜を形成させた。

得られた被膜の物性は以下の通りであった。

初期物性

・外観　　透明
・水接触角　　５°
・碁盤目剥離　○（１００／１００）

沸水試験

沸騰水中（１００℃）にサンプルを１時間水没させて、外観、親水性、および蜜着性に変化が起こるか調査した。結果、以下の通り変化は認められなかった。

・外観　　透明
・水接触角　　５°

・碁盤目剥離　○（１００／１００）
【０２４９】
［比較例１８］
（特開２００１－９８００７号公報）
〔使用化合物の説明〕
・「Ｍ－１１４」：ノニルフェノキシポリエチレングリコール（ｎ＝８）アクリレート（東亜合成化学株式会社製の「Ｍ－１１４」、ＨＬＢ値：１１．２５）
・「Ｖ－４２６３」：平均分子量約２０００の３官能ウレタンアクリレートオリゴマー（大日本インキ化学工業株式会社製の「ユニディックＶ－４２６３」）
・「ＨＤＤＡ」：１，６－ヘキサンジオールジアクリレート（第一工業製薬株式会社製の「ニューフロンティアＨＤＤＡ」）
「ＭＲ２００：２－メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート（大八化学工業社製の「ＭＲ２００」）
・「ＰＭＮＥ１０」：ポリエチレングリコールモノ－４－ノニルフェニルエーテル（ｎ′＝１０）（東京化成工業株式会社製の「ポリエチレングリコールモノ－４－ノニルフェニルエーテル（ｎ′＝１０）」）
・「Ｉｒｇ．１８４」：１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバガイギー社製の「イルガキュアー１８４」）
【０２５０】
〔光重合性組成物の調製〕
架橋重合性化合物として「Ｖ－４２６３」２０部および「ＨＤＤＡ」２０部、重合性化合物として「Ｍ１１４」６０部、ならびに光重合開始剤として「Ｉｒｇ．１８４」５部を混合して光重合性組成物を調製した。
【０２５１】
〔親水性層形成材料の調製〕
「ＰＭＮＥ１０」５部、親水性化合物として「ＭＲ２００」５部、および水９０部からなる溶液を調製し、親水性層形成材料とした。
【０２５２】
〔２層コーティング膜の作製〕
光重合性組成物を、厚さ２ｍｍのＰＣ板にバーコーターで塗布し、実施例１の紫外線照射装置で２００ｍＪ／ｃｍ２（積算光量）紫外線を照射し、完全に硬化していない半硬化状態の塗膜を得た。
次に、該半硬化塗膜を親水性層形成材料中に１分間投入し、引き上げた後、再度上記の紫外線を１５００ｍＪ／ｃｍ２（積算光量）照射し、塗膜を完全に硬化させた。
得られた塗膜を流水で洗浄し、乾燥させて、被膜を完成させた。
該被膜の物性は以下の通りであった。
・外観　　透明
・水接触角　　４４°
・碁盤目剥離　×（０／１００）
・鉛筆硬度　　＜６Ｂ
・擦傷性　　×（スチールウール＃０００００×１Ｋｇ荷重×１０往復）
・防曇性　　×
・防汚性　　×
・その他　　僅かにタック性あり
【０２５３】
［実施例１２８～１３３］
表１２の記載に従い組成物を調製し塗布した。尚、表に記載されていない条件については実施例１と同様に行った。物性評価の結果を表１２およびこれら実施例の膜の各部におけるアニオン濃度およびカチオン濃度の測定値を表１２－１に示す。また、実施例１２８の被膜の切削面の２次イオン像（アニオンおよびカチオン濃度の分布）を図３および図４

に示し、また被膜のＩＲ分析チャートを図５に示す。

【０２５４】

＜スチールウール擦傷性試験＞

スチールウール＃００００を用い、１Ｋｇｆの荷重をかけて１０往復擦る。傷が入らなかった場合を○、入った場合を×とした。

＜アニオンおよびカチオン濃度比の測定＞

基材表面の被膜層における表面と深部のアニオン濃度比は、図２に示す試料調製の通りサンプルを斜めに切断し、表面とコート層内部（深部）を、飛行時間型２次イオン質量分析装置（ＴＯＦ－ＳＩＭＳ）を用いて分析を行った。

尚、被膜層内部（深部）の測定点は被膜層膜厚の１／２の地点とした。

分析装置と測定条件

ＴＯＦ－ＳＩＭＳ；ＵＬＶＡＣ－ＰＨＩ社製 ＴＲＩＦＴ２

１次イオン；$^{69}Ga^{+}$（加速電圧１５ｋＶ）

測定面積；２３０μｍ角

測定には帯電補正用電子銃を使用

試料調製等

被膜サンプルに対して精密斜め切削を行った後、１０×１０mm^2程度の大きさに切り出し、測定面にメッシュを当て、サンプルホルダーに固定し測定した。

評 価

評価は以下の計算式で行った。

アニオン濃度比＝表面のアニオン濃度／コート層内部（深部）のアニオン濃度

カチオン濃度比＝表面のカチオン濃度／コート層内部（深部）のカチオン濃度

【０２５５】

［比較例１９］

（特開昭５２－１３８５３８号公報）

反応フラスコに、メタクリル酸メチル４０ｇ、アクリル酸－ｎ－ブチル１０ｇ、トルエン６００ｇを装入し、窒素ガスをバブリングしながら混合攪拌した。次いで、重合開始剤としてアゾビスイスブチロニトリル１ｇ（２％）を加え、７０℃で７時間混合攪拌（重合）した。

反応液を冷却後、室温にて攪拌中のヘキサン１５００ｇに滴下した。析出した結晶を濾別し、減圧乾燥して、メタクリル酸メチルとアクリル酸－ｎ－ブチルの共重合物（以後「ＰＭＭＢ」と略す，重量平均分子量２０００）を３７．５ｇ（収率７５％）得た。

【０２５６】

一般式（１）で表される化合物としてＳＥＡ－Ｎａ０．１ｇ（０．０００５モル）、（メタ）アクリロイル基を２個以上有する化合物としてトリメチロールプロパントリアクリレート（「Ａ－ＴＭＰＴ」と略す。）３．０ｇ（０．０１０モル）、さらに得られたＰＭＭＢ１０．０ｇ（０．０００５モル）からなる混合物に、重合開始剤としてエサキュアーＫＴＯ／４６（ランベルティー社製）０．４ｇ（３ｗｔ％）、溶剤としてメトキシエタノール３０．０ｇ（固形分３０ｗｔ％）加え、超音波かけて溶解した。溶解して得られた塗膜用組成物を、バーコーターで塗布し、８０℃温風乾燥機で１分間乾燥した後、実施例１と同様に紫外線を照射してＰＣシート上に厚さ３μｍの被膜を形成させた。

得られた被膜の物性は以下の通りであった。

・外観　　透明
・水接触角　　３２°
・碁盤目剥離　○（１００／１００）
・鉛筆硬度　　２Ｂ
・擦傷性　　×
・防曇性　　×
・防汚性　　△
・アニオン濃度比＝０．１

・カチオン濃度比＝０．２
・その他　　タック性なし
結果を表１２、表１２－１に示す。
【０２５７】
【表１２】

表12

		実施例128	実施例129	実施例130	実施例131	実施例132	実施例133	比較例19
コート剤の組成	モノマー1	SPA-K 1.3	SPA-K 5.1	SPA-K 1.1	P-1M・Na 2.5	AA・Na 1.3	HOA-MS・Na 5.6	SEA-Na 0.1
	モノマー2	ATM-35E 10.2	80-MFA 38.2	A-GLY-9E 15.3	80-MFA 30.6	80-MFA 31.0	80-MFA 31.0	A-TMPT 3.0
	モノマー3	A-9530 40.7	A-9530 34.5	A-9530 61.2	A-9530 20.4	A-9530 20.6	A-9530 20.6	PMMB 10.0
	モノマー4	U-15HA 25.5	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	重合開始剤	KTO46 2.3	←	←	KTO46 1.5	KTO46 1.5	KTO46 1.9	KTO46 0.4
	溶剤1	メタノール 20.0	←	メタノール 100.0	水 6.4	水 12.9 DMF 6.5	水 10.0 DMF 6.5	なし
	溶剤2	メトキシエタノール 170.0	←	なし	メトキシエタノール 38.2	メタノール 26.0 メトキシエタノール 10.0	メトキシエタノール 10.0	メトキシエタノール 30.0
基材		OPPフィルム	PCシート	1)易接着PET	←	←	PCシート	←
乾燥		80℃×1分	40℃×2分	50℃×2分	70℃×2分	50℃×2分	←	80℃×1分
膜厚		3μm	2μm	5μm	←	←	2μm	3μm
膜の物性	水接触角(°)	5	7	10	16	25	28	32
	*表面抵抗	4.2E+10	6.8E+10	1.6E+11				
	碁盤目剥離	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	表面タック性	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	防曇性	○	○	○	○	×	×	×
	防汚性	○	○	○	○	○	○	△
	**アニオン濃度比	SO_3^-=2.0	SO_3^-=2.2	SO_3^-=6.4	PO_3^-=1.2	O_2^-=1.4		SO_3^-=0.1
	**カチオン濃度比	K^+=1.6 図4参照	K^+=1.4	K^+=6.8	Na^+=1.3	Na^+=3.3		Na^+=0.2
	膜のIR分析	図5参照						

*23℃-50±5%RH

**表面とコーティング膜内部(深部)の強度比

1) 東洋紡, コスモシャイン「A4300」

【０２５８】

【表１２－１】

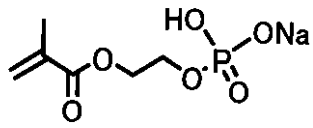
表12-1

			表面	膜上部（表面側）	膜中央	膜下部（基材側）	濃度比	接触角
実施例128	SPA-K	SO3-	6.6E+03	3.9E+03	3.3E+03	1.5E+03	2.0	5
		K+	1.2E+06	9.1E+05	7.8E+05	3.5E+05	1.6	
実施例129	SPA-K	SO3-	7.4E+03	2.6E+03	3.4E+03	3.4E+03	2.2	7
		K+	4.0E+05	2.2E+05	2.8E+05	2.5E+05	1.4	
実施例130	SPA-K	SO3-	3.8E+03	3.1E+02	5.9E+02	7.1E+02	6.4	10
		K+	6.1E+05	5.0E+04	8.9E+04	9.7E+04	6.8	
実施例131	P-1M・Na	PO3-	6.8E+03	6.3E+03	5.4E+03	1.7E+03	1.2	16
		Na+	3.8E+05	3.5E+05	3.0E+05	1.4E+05	1.3	
実施例132	AA・Na	O2-	2.4E+03	2.3E+03	1.7E+03	2.1E+03	1.4	25
		Na+	4.3E+05	2.3E+05	1.3E+05	1.5E+05	3.3	
実施例133	HOA-MS・Na						-	28
比較例19	SEA-Na	SO3-	5.3E+01	9.6E+01	4.7E+02	7.0E+02	0.1	32
	52-138538	Na+	4.2E+04	5.8E+04	2.4E+05	3.2E+05	0.2	

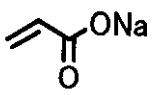
【０２５９】

【化６５】

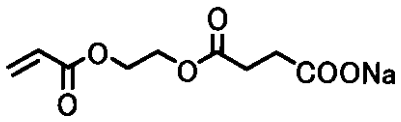
実施例１３１の化合物　　実施例１３２の化合物　　実施例１３３の化合物



P-1M・Na
$C_6H_{10}NaO_6P$= 232.10



AA・Na
$C_3H_3NaO_2$= 94.04



HOA-MS・Na
$C_9H_{11}NaO_6$=238.17

【０２６０】

［実施例１３４］

一般式（１）で表される化合物としてＳＤＡ－Ｋ３．６ｇ（０．０１１モル）、（メタ）アクリロイル基を２個以上有する化合物としてペンタエリスリトールテトラ（ポリエトキシ化アクリレート）（以後「ＡＴＭ－３５Ｅ」と略す。）２０．０ｇ（０．０１１モル）、Ａ－９５３０８０．０ｇ（０．１５３モル）、Ｕ－１５ＨＡ５０．０ｇ（０．０２４モル）、およびメタノール３８．４ｇを混合溶解して固形分（ＮＶ）８０％の組成物を調製した。

得られた組成物１０．０ｇに、重合開始剤としてｎ－ブタノールで固形分（ＮＶ）８０％に希釈されたエサキュアーＫＴＯ４６　０．３ｇ（３％）、およびメトキシエタノール１７．０ｇを加えて混合溶解し、固形分（ＮＶ）３０％の塗膜用組成物を得た。

得られた塗膜用組成物を、実施例１と同様に塗布し、ＰＣシート表面に厚さ５μｍの被膜を形成させた。

該被膜の物性は以下の通りであった。

・外観　　透明

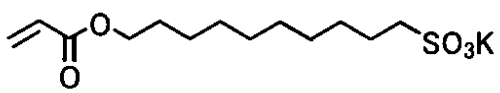
・水接触角　　７°

・碁盤目剥離　○（１００／１００）

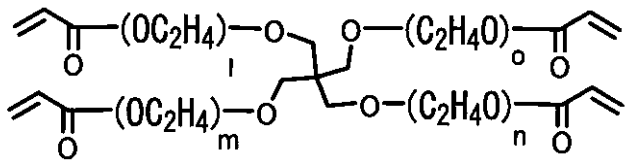
・鉛筆硬度　　Ｆ
・擦傷性　　○
・防曇性　　○
・防汚性　　○
・その他　　タック性なし

【０２６１】
【化６６】

（実施例１３４の化合物）



SDA-K
$C_{13}H_{23}KO_5S$=330.48

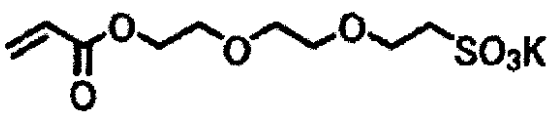


ATM-35E
l+m+n+o=35 MW=1894.20

【０２６２】
［実施例１３５］
ＳＤＡ－Ｋの代わりにＳＴＡ－Ｋ３．４ｇ（０．０１１モル）用いた以外は実施例１３４と同様に試験を行った。
得られた被膜の物性は以下の通りであった。
・外観　　透明
・水接触角　　５°
・碁盤目剥離　○（１００／１００）
・鉛筆硬度　　Ｆ
・擦傷性　　○
・防曇性　　○
・防汚性　　○
・その他　　タック性なし

【０２６３】
【化６７】

（実施例１３５の化合物）



STA-K
$C_9H_{15}KO_7S$=306.37

【０２６４】
＜乾燥方法に関して＞

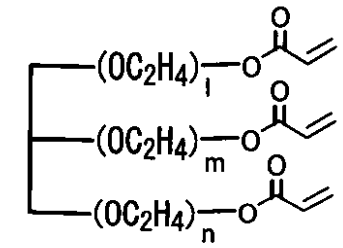
［実施例１３６］
一般式（１）で表される化合物としてＳＰＡ－Ｋ２．２ｇ（０．００９５モル）、（メタ）アクリロイル基を２個以上有する化合物としてグリセリントリス（ポリエトキシ化アクリレート）（以後「Ａ－ＧＬＹ－２０Ｅ」と略す。）２０．０ｇ（０．０１８モル）、Ａ－９５３０　８０．０ｇ（０．１５３モル）、Ｕ－１５ＨＡ５０．０ｇ（０．０２４モル）、およびメタノール３８．０ｇを混合溶解して固形分（ＮＶ）８０％の組成物を調製した。
得られた組成物１０．０ｇに、重合開始剤としてｎ－ブタノールで固形分（ＮＶ）８０％に希釈されたエサキュアーＫＴＯ４６　０．３ｇ（３％）、およびメトキシエタノール１７．０ｇを加えて混合溶解し、固形分（ＮＶ）３０％の塗膜用組成物を得た。
得られた塗膜用組成物を、厚さ３ｍｍのＰＭＭＡ（ポリメチルメタクリレート）シートにバーコーターで塗布し、温風乾燥機で温度と時間を変更して乾燥した後、実施例１と同様にＵＶ照射し、ＰＭＭＡシート表面に膜厚７μｍの被膜を形成させた。結果を表１３に掲載する。
【０２６５】
【表１３】

表１３

乾燥温度	45℃	←	←	60℃	←	80℃
時間	1分	2分	3分	1分	2分	1分
外観	透明	透明	透明	透明	透明	透明
水接触角（°）	6	5	5	6	6	5
*擦傷性	○	○	○	○	○	○
碁盤目剥離	○ (100/100)	○ (100/100)	○ (100/100)	○ (100/100)	○ (100/100)	○ (100/100)
防曇性	○	○	○	○	○	○
防汚性	○	○	○	○	○	○
表面タック性	なし	なし	なし	なし	なし	なし

＊ スチールウール擦傷試験

（実施例１３６の化合物）
【０２６６】
【化６８】



A-GLY-20E
l+m+n+o=20 MW=1135.31

【０２６７】
＜残溶剤について＞

［実施例１３７］
一般式（１）で表される化合物としてＳＰＡ－Ｋ３．０ｇ（０．０１３モル）、（メタ）アクリロイル基を２個以上有する化合物としてペンタエリスリトールテトラ（ポリエトキシ化アクリレート）（以後「ＡＴＭ－３５Ｅ」と略す。）２０．０ｇ（０．０１１モル）、Ａ－９５３０　８０．０ｇ（０．１５３モル）、メタノール２６．０ｇ、および重合開始剤としてエサキュアーＫＴＯ４６　３．０ｇ（３％）、を混合溶解して固形分（ＮＶ）８０％の塗膜用組成物を調製した。
得られた塗膜用組成物を、易接着高透明ＰＥＴフィルム（東洋紡　コスモシャイン「Ａ４３００」，１００μｍ，水接触角７０°）にバーコーターで塗布し、４０℃の乾燥オーブン（非対流型）で乾燥させた後、実施例１と同様にＵＶ照射し、ＰＥＴフィルム表面に膜厚５μｍの被膜を形成させた。
この際、ＵＶ照射直前のメタノール量をＧＣ（ガスクロマトグラフィー）にて定量し、ＵＶ硬化後に得られた膜の親水性との関係について調査を行った。結果を表１４に掲載する。

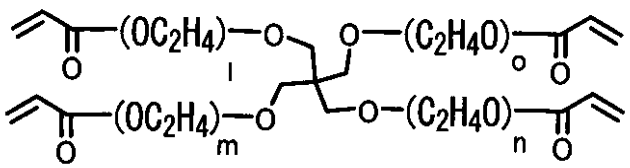
【０２６８】
【表１４】

表１４

残存溶剤量 (wt%)	8.64	0.98	0.32	0.06
水接触角 (°)	10	7	6	6

【０２６９】
【化６９】

（実施例１３７の化合物）



ATM-35E
l+m+n+o=35 MW=1894.20

【０２７０】
＜膜厚に関して＞
［実施例１３８］
一般式（１）で表される化合物としてＳＰＡ－Ｋ２．６ｇ（０．０１１モル）、（メタ）アクリロイル基を２個以上有する化合物としてペンタエリスリトールテトラ（ポリエトキシ化アクリレート）（以後「ＡＴＭ－３５Ｅ」と略す。）２０．０ｇ（０．０１１モル）、Ａ－９５３０　８０．０ｇ（０．１５３モル）、Ｕ－１５ＨＡ５０．０ｇ（０．０２４モル）、およびメタノール３８．４ｇを混合溶解して固形分（ＮＶ）８０％の組成物を調製した。
得られた組成物１０．０ｇに、重合開始剤としてｎ－ブタノールで固形分（ＮＶ）８０％に希釈されたエサキュアーＫＴＯ４６　０．３ｇ（３％）、およびメトキシエタノール１７．０ｇを加えて混合溶解し、固形分（ＮＶ）３０％の塗膜用組成物を得た。
得られた塗膜用組成物を、コロナ処理されたＯＰＰフィルム（二軸延伸ポリプロピレン

フィルム，５０μｍ）にバーコーターで塗布し、８０℃の温風乾燥機で２分間乾燥した後、実施例１と同様にＵＶ照射し、ＯＰＰフィルム表面に膜厚１～１０μｍの被膜を形成させた。結果を表１５に掲載する。

【０２７１】

【表１５】

表１５

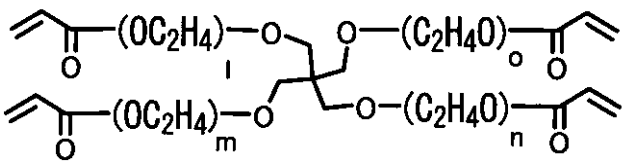
膜厚	1μｍ	2μｍ	3μｍ	5μｍ	10μｍ
外観	透明	透明	透明	透明	透明
水接触角（°）	5	5	3	3	3
*擦傷性	×	○	○	○	○
碁盤目剥離	○ (100/100)	○ (100/100)	○ (100/100)	○ (100/100)	○ (100/100)
防曇性	○	○	○	○	○
防汚性	○	○	○	○	○
表面タック性	なし	なし	なし	なし	なし

＊ スチールウール擦傷試験

（実施例１３８の化合物）

【０２７２】

【化７０】



ATM-35E
l+m+n+o=35 MW=1894.20

【０２７３】

＜耐候処方に関して＞

［実施例１３９］

一般式（１）で表される化合物としてＳＰＡ－Ｋ２．６ｇ（０．０１１モル）、（メタ）アクリロイル基を２個以上有する化合物としてペンタエリスリトールテトラ（ポリエトキシ化アクリレート）（以後「ＡＴＭ－３５Ｅ」と略す。）２０．０ｇ（０．０１１モル）、Ａ－９５３０　８０．０ｇ（０．１５３モル）、Ｕ－１５ＨＡ５０．０ｇ（０．０２４モル）、およびメタノール３８．４ｇを混合溶解して固形分（ＮＶ）８０％の組成物を調製した。

上記の組成物１０ｇに、紫外線吸収剤として商品名チヌビン４０５（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）０．８０ｇ（１０％）、ＨＡＬＳとして商品名ナイロスタブＳ－ＥＥＤ（クラリアント・ジャパン社製）０．１６ｇ（２％）、および重合開始剤としてｎ－ブタノールで固形分（ＮＶ）８０％に希釈されたエサキュアーＫＴＯ４６（ランベ

ルティー社製）０．５０ｇ（５％）、および希釈溶剤としてメトキシエタノール１８．０ｇ、ＤＭＦ（Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド）２．０ｇを加えて混合溶解し、固形分（ＮＶ）３０％の塗膜用組成物を得た。

得られた塗膜用組成物を、厚さ２ｍｍのＰＣシートにバーコーターで塗布し、４５℃の温風乾燥機で２分間乾燥させた後、実施例１と同様にＵＶ照射し、ＰＣシート表面に膜厚３～１０μｍの被膜を形成させた。結果を表１６に掲載する。

【０２７４】

【表１６】

表１６

ＵＶ吸収剤	10%	←	←	←
ＨＡＬＳ	2%	←	←	←
重合開始剤	5%	←	←	←
膜厚	3μｍ	5μｍ	7μｍ	10μｍ
外観	透明	透明	透明	透明
水接触角　（°）	7	6	7	7
*擦傷性	○	○	○	○
碁盤目剥離	○ (100/100)	○ (100/100)	○ (100/100)	○ (100/100)
防曇性	○	○	○	○
防汚性	○	○	○	○
表面タック性	なし	なし	なし	なし

＊ スチールウール擦傷試験

【０２７５】

＜プライマー処理（アンダーコート）等について＞

［実施例１４０］

厚さ５０μｍのＣＰＰ（キャストポリプロピレン）フィルムの片面に、予めプライマー処理（アンダーコート）する以外は実施例１３９と同様に行った。

なお、プライマー処理（アンダーコート）は以下のように行った。

ウレタン系のアンダーコート剤（三井武田ケミカル（株）製「タケネートＡ－３」（イソシアネート化合物　固形分７５％）とタケラックＡ－３１０（ポリエステルポリオール　固形分５０％）を重量比５／１で混合し、混合後、固形分濃度が５％となるように酢酸エチルで調整した。これをバーコーターＮｏ．３で塗工後、８０℃で２～３秒間乾燥した。プライマー（アンダーコート）の膜厚は０．２μｍであった。

プライマー層の上に形成された膜の物性は以下の通りであった。

・外観　　透明
・コート層の膜厚　　３μｍ
・水接触角　　７°
・碁盤目剥離　　○（１００／１００）
・タック性　　なし

【０２７６】

＜希釈溶剤に関して＞

［実施例１４１］

希釈溶剤を変更して上記の実施例１３９と同様に試験を行った。尚、基材は厚さ２ｍｍ

のＰＣシートを使用し、該シートの表面に膜厚は３μｍの膜を形成させた。結果を表１７に掲載する。

尚、溶解パラメーターσは以下の計算式により算出した。

１）１ｍｏｌ当たりの蒸発潜熱　Ｈｂ＝２１＊（２７３＋Ｔｂ）（単位：ｃａｌ／ｍｏｌ），Ｔｂ：沸点（℃）

２）２５℃での１ｍｏｌ当たりの蒸発潜熱　Ｈ２５＝

Ｈｂ＊［１＋０．１７５＊（Ｔｂ－２５）／１００］（単位：ｃａｌ／ｍｏｌ），Ｔｂ：沸点（℃）

３）分子間結合エネルギー　Ｅ＝Ｈ２５－５９６　　（単位：ｃａｌ／ｍｏｌ）

４）溶剤１ｍｌ（ｃｍ３）当たりの分子間結合エネルギー

Ｅ１＝Ｅ＊Ｄ／ＭＷ（単位：ｃａｌ／ｃｍ３），Ｄ：密度（ｇ／ｃｍ^{3}），

ＭＷ：分子量

５）溶解パラメーター　σ＝（Ｅ１）$^{1/2}$　（単位：ｃａｌ／ｃｍ３）

【０２７７】

【表１７】

表１７

溶剤	酢酸ブチル	トルエン	メチルエチルケトン	メトキシエタノール	DMF
**溶解パラメーターσ（cal/cm3）	8.4	9.0	9.1	10.8	11.6
水接触角（°）	68	68	64	7	10
*擦傷性	○	○	○	○	○
防曇性	×	×	×	○	○
防汚性	×	×	×	○	○
表面タック性	なし	なし	なし	なし	なし

＊スチールウール擦傷試験

【０２７８】

＜シリカハイブリッド＞

［実施例１４２］

一般式（１）で表される化合物としてＳＰＡ－Ｋ４．０ｇ（０．０１７モル）、（メタ）アクリロイル基を２個以上有する化合物として８０－ＭＦＡ４０．０ｇ（０．１１５モル）、Ａ－９５３０　６０．０ｇ（０．１１４モル）、および重合開始剤としてエサキュアーＫＴＯ４６　３．０ｇ（３％）、溶剤メタノール２７ｇ（ＮＶ８０％）を混合し組成物を調製した。

上記の組成物２．５ｇに希釈溶剤メトキシエタノール１８．２ｇを加えて溶解し、次いでメタノールシリカゲルゾル（日産化学工業社製，粒径１５～３０ｎｍ，固形分ＮＶ３０ｗｔ％，メタノール溶液）０．３３ｇ（有機固形分に対して５ｗｔ％）を加えてよく混合し、固形分ＮＶ１０ｗｔ％の有機・無機ハイブリッド塗膜用組成物を調製した。

得られた塗膜用組成物を、実施例１と同様に塗布し、ＰＣシート表面に厚さ３μｍの被膜を形成させた。

得られた被膜の物性は以下の通りであった。

・外観　　ほぼ透明

・水接触角　　９°

・碁盤目剥離　○（１００／１００）

・防曇性　　○

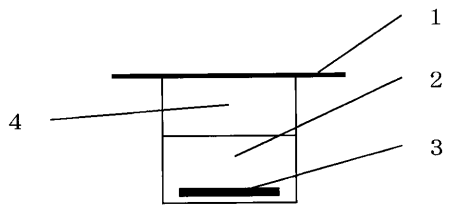
・防汚性　　○

【産業上の利用可能性】

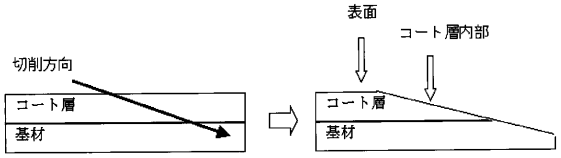
【０２７９】

本発明により得られる有機系単層膜は、高親水性と高い硬度を有するため、防曇性、防汚性、及び帯電防止性を有する被膜及び該被膜が基材表面に被覆された積層体を得るのに有用である。

【図１】



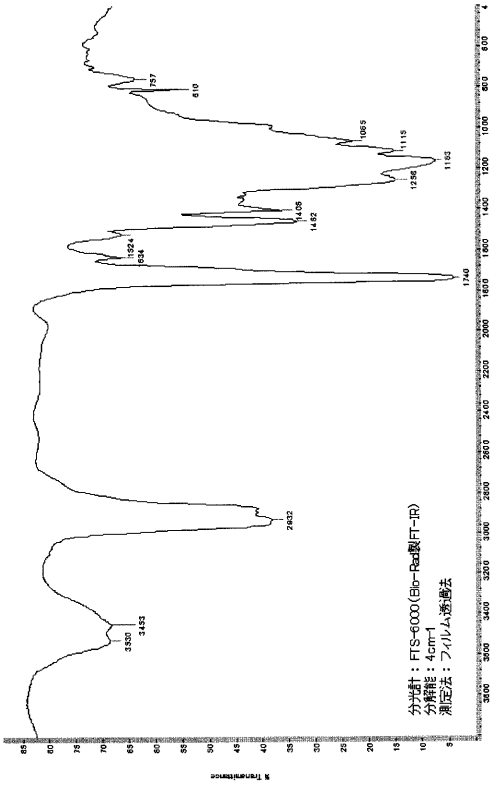
【図２】



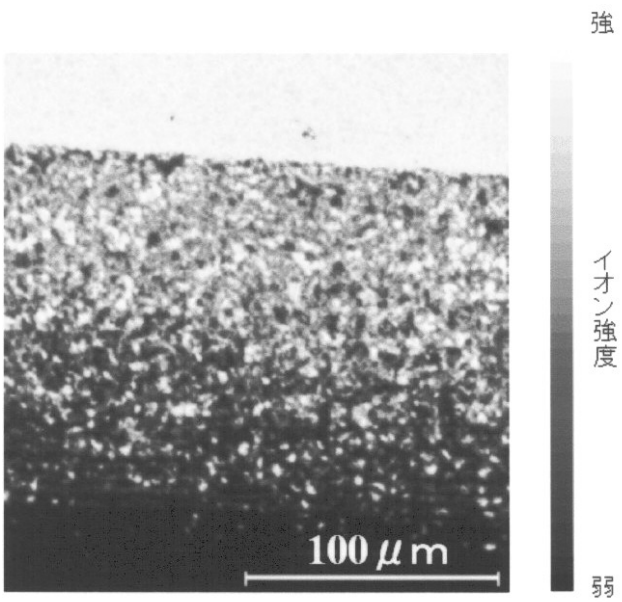
【図４】

	SO3-	K+
表面	6.6E+03	1.2E+06
切削面(表面側)	3.9E+03	9.1E+05
切削面(中央部)	3.3E+03	7.8E+05
切削面(基材側)	1.5E+03	3.5E+05
基材(OPP)		

【図５】


757
810
1065
1115
1163
1295
1405
1452
1524
1634
1740
2932
3433
3530
分光計：FTS-6000(Bio-Rad製FT-IR)
分解能：4cm-1
測定法：フィルム透過法

【図３】


100 μm
強
イオン強度
弱

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		
C09D	*4/02*	*(2006.01)*	C09K	3/16	102J
C09D	*5/16*	*(2006.01)*	C09K	3/16	107C
C09D	*5/24*	*(2006.01)*	C09K	3/00	112Z
B32B	*27/00*	*(2006.01)*	C09D	4/02	
B32B	*27/30*	*(2006.01)*	C09D	5/16	
			C09D	5/24	
			B32B	27/00	L
			B32B	27/00	M
			B32B	27/30	A

(72)発明者　加藤　高蔵
千葉県袖ヶ浦市長浦５８０－３２　三井化学株式会社内
(72)発明者　高木　正利
千葉県袖ヶ浦市長浦５８０－３２　三井化学株式会社内

審査官　深谷　陽子

(56)参考文献　特開２００５－１８７５７６（ＪＰ，Ａ）
特開昭５５－０９０５１６（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－００３３５８（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－２０４１１８（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－３０７５４４（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－０２６６９１（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－０９５９５１（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１８６５３４（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１７８３５９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－０２４８０９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１６１８０８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－０７８８０７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－０８３５７９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)

Ｃ０８Ｊ	５／００－　５／０２，　５／１２－　５／２２
Ｂ３２Ｂ	１／００－　４３／００
Ｃ０８Ｆ	２／００－　２／６０
Ｃ０８Ｆ	６／００－２４６／００，３０１／００
Ｃ０９Ｄ	１／００－　１０／００，１０１／００－２０１／１０
Ｃ０９Ｋ	３／００
Ｃ０９Ｋ	３／１６