

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5750436号
(P5750436)

(45) 発行日 平成27年7月22日(2015. 7. 22)

(24) 登録日 平成27年5月22日(2015. 5. 22)

(51) Int.Cl. F I
C09C 1/30 (2006.01) C O 9 C 1/30
C09C 3/08 (2006.01) C O 9 C 3/08
C09D 7/12 (2006.01) C O 9 D 7/12
C09D 183/04 (2006.01) C O 9 D 183/04
C09D 185/00 (2006.01) C O 9 D 185/00

請求項の数 8 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-514714 (P2012-514714)
(86) (22) 出願日 平成23年5月11日(2011. 5. 11)
(86) 国際出願番号 PCT/JP2011/002629
(87) 国際公開番号 W02011/142130
(87) 国際公開日 平成23年11月17日(2011. 11. 17)
審査請求日 平成26年3月14日(2014. 3. 14)
(31) 優先権主張番号 特願2010-111948 (P2010-111948)
(32) 優先日 平成22年5月14日(2010. 5. 14)
(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 591167430
株式会社 K R I
京都府京都市下京区中堂寺南町 1 3 4 番地
(74) 代理人 100118061
弁理士 林 博史
(72) 発明者 佐藤 正洋
京都府京都市下京区中堂寺南町 1 3 4 番地
株式会社 K R I 内
(72) 発明者 北島 さつき
京都府京都市下京区中堂寺南町 1 3 4 番地
株式会社 K R I 内
(72) 発明者 荘所 大策
京都府京都市下京区中堂寺南町 1 3 4 番地
株式会社 K R I 内

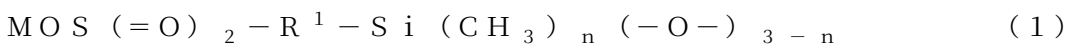
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 修飾金属酸化物ゾル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式(1)で表される官能基で金属酸化物ゾル 1 g あたり 0. 55 ~ 5. 5 mmol 修飾され、金属酸化物ゾルがオルガノシリカゾルであることを特徴とする修飾金属酸化物ゾル。

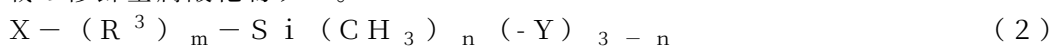


{式中 M は水素イオン、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、金属イオン又はアンモニウム(NR₄⁺)基、R¹ は炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基(本アルキレン鎖中に、ウレタン結合又はウレア結合を含有していても良い)であり、R² は同一或いは異なってもよい炭素数 1 ~ 5 のアルキル基又は水素原子であり、n は 0 又は 1 を表す。}

10

【請求項 2】

さらに、下記式(2)で表されるケイ素系化合物を少なくとも 1 種含有する請求項 1 に記載の修飾金属酸化物ゾル。



{式中 X は、ビニル基、チオール基、アミノ基、塩素原子、アクリル基、メタクリル基、スチリル基、フェニル基、グリシドキシ基、3, 4-エポキシシクロヘキシル基及びブロック化イソシアネート基からなる群から選ばれる官能基であり、R³ は炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基であり、m は 0 又は 1 であり、Y は同一或いは異なってもよい炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基又は水酸基、n は 0 又は 1 を表す。}

【請求項 3】

20

さらに、金属アルコキサイド及び／又はそのオリゴマーを含有する請求項 1 又は 2 に記載の修飾金属酸化物ゾル。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の修飾金属酸化物ゾルを含有する親水化剤。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の修飾金属酸化物ゾルを含有する親水性コーティング組成物。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の親水性コーティング組成物をコーティング後硬化させて得られる構造体。

10

【請求項 7】

請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の修飾金属酸化物ゾルを乾燥させて得られる固体を含有する帯電防止剤。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の帯電防止剤を含有する構造体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、親水化効果及び帯電防止効果が大きく、低コストで製造できるコーティング可能な修飾金属酸化物ゾルに関する。さらに詳しくは親水化剤、帯電防止剤、親水性コーティング組成物、抗菌剤、導電性、イオン（プロトン）伝導性コーティング剤として好適な修飾金属酸化物ゾルに関する。

20

【背景技術】

【0002】

表面親水化剤として、スルホン酸基を持つビニル化合物とチオール基を持つ化合物のエンチオール反応により得られる化合物が知られている。（特許文献 1）

また、CMP 研磨剤用途としてスルホン酸基修飾水性アニオンシリカゾルが知られている。（特許文献 2）

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2009-203185 号公報

【特許文献 2】特開 2010-269985 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、従来の、スルホン酸基を持つビニル化合物とチオール基を持つ化合物のエンチオール反応により得られる化合物から調整される表面親水化剤は原料であるビニル化合物のコストが高い為、結果としてコストが高いという問題がある。また、CMP 研磨剤用途としてスルホン酸基修飾水性アニオンシリカゾルはスルホン酸基の含有量が少量のため、帯電防止性能は不十分であり、またコーティング膜としての強度が不十分である。本発明の目的は、親水化剤、帯電防止剤、親水性コーティング組成物、抗菌剤、導電性、イオン（プロトン）伝導性コーティング剤として好適な修飾金属酸化物ゾルを提供することである。

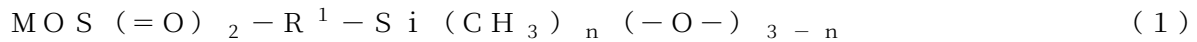
40

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、本発明に至った。即ち、本発明は、下記式（1）で表される官能基で金属酸化物ゾル 1 g あたり 0.55 mmol 以上修飾されたことを特徴とする修飾金属酸化物ゾルである。

50



{式中Mは水素イオン、炭素数1～4のアルキル基、金属イオン又はアンモニウム (NR^2_4) 基、 R^1 は炭素数1～10のアルキレン基 (本アルキレン鎖中に、ウレタン結合又はウレア結合を含有していても良い) であり、 R^2 は同一或いは異なってもよい炭素数1～5のアルキル基又は水素原子であり、nは0又は1を表す。}

【0006】

また本発明は、前記修飾金属酸化物ゾルを含有する親水化剤である。

【0007】

また本発明は、前記修飾金属酸化物ゾルを含有する親水性コーティング組成物である。

【0008】

また本発明は、前記親水性コーティング組成物をコーティング後硬化させて得られる構造体である。

【0009】

また本発明は、上記修飾金属酸化物ゾルを乾燥させて得られる固体を含有する帯電防止剤である。

【0010】

また本発明は、前記帯電防止剤を含有する構造体である。

【発明の効果】

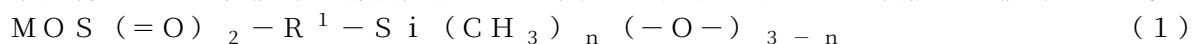
【0011】

本発明によれば、親水化効果及び帯電防止効果が大きく、低コストで製造でき、コーティング可能な修飾金属酸化物ゾルを提供することが出来る。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明において、修飾金属酸化物ゾルは下記式 (1) で表される官能基で修飾される。



{式中Mは水素イオン、炭素数1～4のアルキル基、金属イオン又はアンモニウム (NR^2_4) 基、 R^1 は炭素数1～10のアルキレン基 (本アルキレン鎖中に、ウレタン結合又はウレア結合を含有していても良い) であり、 R^2 は同一或いは異なってもよい炭素数1～5のアルキル基又は水素原子であり、nは0又は1を表す。}

【0013】

上記式 (1) において、 R^1 の炭素数1～10のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基等が挙げられる。これらのうちコスト及び原料入手の点を考慮すると、好ましくはプロピレン基である。

【0014】

Mとしては、水素イオン、炭素数1～4のアルキル基、金属イオン (アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、銀イオン、銅イオン及びニッケルイオン等) 又はアンモニウム (NR^2_4) イオンが挙げられ、親水性、抗菌性などの点を考慮すると、好ましくは、水素イオン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、銀イオンおよびアンモニウムイオンである。

【0015】

アンモニウムイオンの R^2 としては水素原子、炭素数1～5のアルキル基が挙げられ、好ましくは、水素原子および炭素数1～2のアルキル基 (メチル基及びエチル基) である。 R^2 は同一であっても異なってもよい。

【0016】

アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、セシウムイオン、マグネシウムイオン及びカルシウムイオンなどが挙げられる。

これらのうち好ましくは、アルカリ金属イオンであり、特に好ましいのはリチウムイオン、ナトリウムイオンである。

【0017】

10

20

30

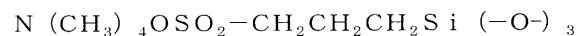
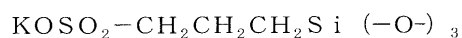
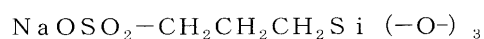
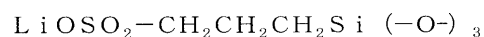
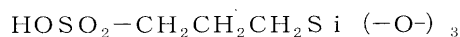
40

50

式(1)で表される官能基の具体例としては、以下のものが挙げられる。

【0018】

【化1】



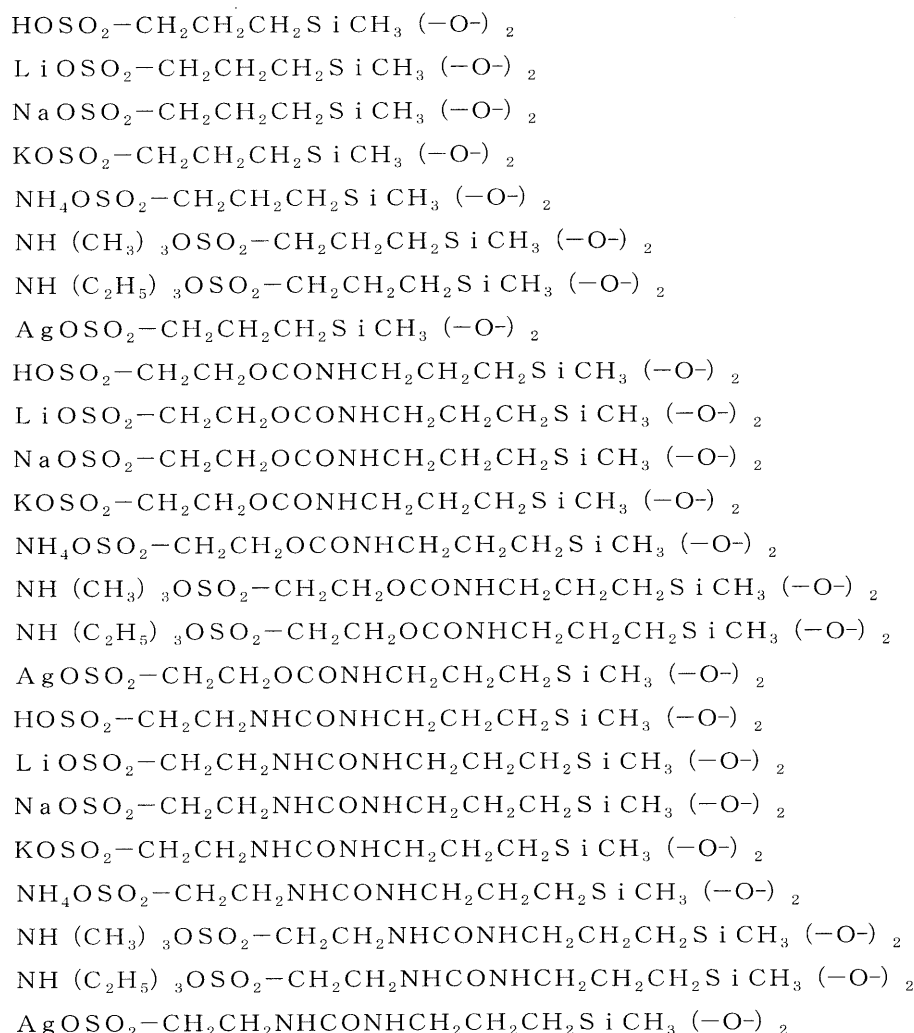
【0019】

10

20

30

【化 2】



10

20

【0020】

30

金属酸化物ゾルとしては、シリカゾル、アルミナゾル及びジルコニアゾルが挙げられる。

これらのうち、シリカゾルが好ましく、オルガノシリカゾルが特に好ましい。

なお、オルガノゾルとは、ナノレベルで表面改質をしたコロイダルシリカを有機溶媒に安定的に分散させたコロイド溶液であり、アルコール、ケトン、エーテル、トルエン等の各種有機溶媒に分散可能である。

具体的には日産化学社製のオルガノシリカゾル（メタノールシリカゾル、IPA-ST、IPA-ST、IPA-ST-UP、IPA-ST-ZL、EG-ST、NPC-ST-30、DMAC-ST、MEK-ST、MIBK-ST、PMA-ST及びPGM-ST）や扶桑化学社製の高純度オルガノシリカゾル（PL-1-IPA、PL-2L-PGM

40

E及びPL-2L-MEK）等が挙げられる。

これらは単独のみならず、複数で用いても良い。

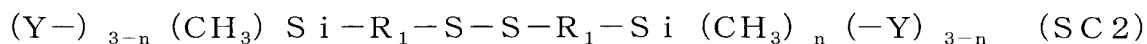
【0021】

本発明の修飾金属酸化物ゾルは以下の製造方法により得られる。

すなわち、金属酸化物ゾルに、化学的にスルホン酸基に変換できる官能基を有する下記式（SC1）または（SC2）で表されるシランカップリング剤を添加して金属酸化物ゾル上のシラノールと上記シランカップリング剤を反応させた後、チオール基をスルホン酸基に変換後、必要により金属塩で中和する方法によって得られる。

【0022】

【化 3】



【0023】

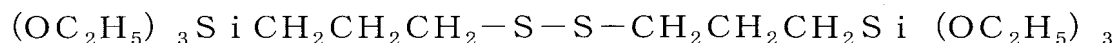
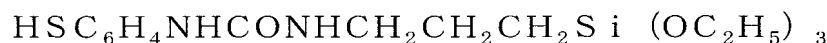
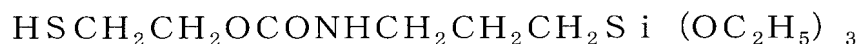
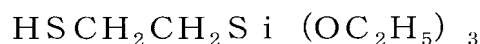
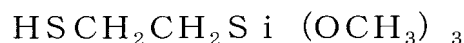
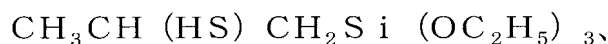
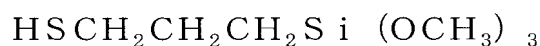
{式中 R^1 は炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基（本アルキレン鎖中に、ウレタン結合又はウレア結合を含有していても良い）であり、Y は同一或いは異なってもよい炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基又は水酸基、n は 0 又は 1 を表す。}

【0024】

式 (SC1) または (SC2) で表されるシランカップリング剤の具体例としては、以下のものが挙げられる。

【0025】

【化 4】



【0026】

これらのうち、ウレタン結合やウレア結合を持つ化合物はイソシアネート基を有するシランカップリング剤に、2-メルカプトエタノール、2-メルカプトエチルアミン及び 4-メルカプトアニリンを反応させることにより得ることが出来る。

【0027】

金属酸化物ゾルにシランカップリング剤を反応させる場合の溶媒としては、アルコール系溶媒：メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール及び 1, 4-ブタンジオール等、エーテル系溶媒：ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン及びジオキサン等、ケトン系溶媒：アセトン及びメチルエチルケトン等、非プロトン溶媒：ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド等及びこれらの混合溶媒等が挙げられる。

これらのうち好ましいのは、アルコール系溶媒であり、これらの溶媒は 1 種又は 2 種以上で使用できる。

【0028】

溶媒に対する原料の金属酸化物ゾルの濃度は 1 ～ 50 重量%であり、好ましくは 1 ～ 30 重量%である。

【0029】

金属酸化物ゾルに対する化学的にスルホン酸基に変換できる官能基を有するシランカップリング剤の量は金属酸化物ゾル 1 g に対して 0.55 ～ 5.5 mmol であり、好ましくは 2.0 ～ 5.0 mmol である。

0.55 未満であるとスルホン酸基の濃度が低すぎ、親水性及び帯電防止性能が低下し、5.5 を超えると金属酸化物上のシラノールが不足して前記シランカップリング剤どうしが自己縮合する恐れがあり、また成膜性が低下して好ましくない。

【0030】

化学的にスルホン酸基に変換できる官能基を有するカップリング剤を添加する際の温度は限定されないが、常温（約20℃）から沸点が好ましい。

反応温度も限定されないが、常温（約20℃）から沸点が好ましい。

反応時間も限定されないが、10分から48時間が好ましく、6時間から24時間が特に好ましい。

【0031】

過酸化物としては、有機過酸化物（過酢酸、m-クロロ過安息香酸、過酸化ベンゾイル等）、無機過酸化物（オゾン、過酸化水素、過酸化カルシウム等）が挙げられる。これらのうち、好ましいのは過酸化水素と過酢酸であり、特に好ましいのは過酸化水素である。

過酸化物は前段階の製造工程（金属酸化物ゾルに化学的にスルホン酸基に変換できる官能基を有するシランカップリング剤を結合させる工程）の中に一度に或は分割して投入することが出来る。

【0032】

用いる過酸化物の量は、スルホン酸基に変換できる官能基を有するシランカップリング剤に対して、200～5000モル%、好ましくは300～5000モル%、さらに好ましくは500～5000モル%である。

【0033】

過酸化物を添加する際の温度は限定されないが、常温（約20℃）が好ましい。

反応温度も限定されないが、常温（約20℃）から沸点が好ましい。

反応時間も限定されないが、10分から48時間が好ましく、6時間から24時間が特に好ましい。

【0034】

塩基としては、水酸化物（水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等）、酢酸塩（酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム及び酢酸銀等）、金属酸化物（酸化銀等）、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキシド等が挙げられる。

【0035】

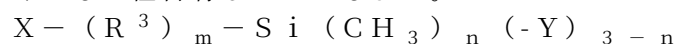
中和するときの温度は特に制限はなく、通常室温で行えばよい。

【0036】

加える塩基はそのまま加えても、溶媒（例えば、水等）で希釈してから加えても良い。

【0037】

本発明の修飾金属酸化物ゾルは、さらに下記式（2）で表されるケイ素系化合物を少なくとも1種含有していてもよい。



（2）

{式中Xは、炭素数1～20の直鎖又は分岐アルキル基、ビニル基、チオール基、アミノ基、塩素原子、アクリル基、メタクリル基、アルキルエステル基、スチリル基、フェニル基、イミダゾリル基、グリシドキシ基、3，4-エポキシシクロヘキシル基及びブロック化イソシアネート基からなる群から選ばれる官能基であり、R³は炭素数1～5のアルキレン基であり、mは0又は1であり、Yは同一或いは異なってもよい炭素数1～4のアルコキシ基又は水酸基、nは0又は1を表す。}

【0038】

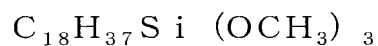
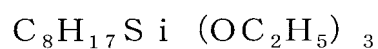
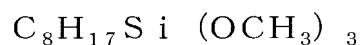
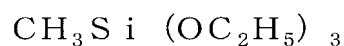
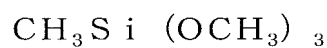
式（2）で表されるケイ素系化合物を含有させた修飾金属酸化物ゾルは以下の方法により得られる。上記ケイ素系化合物は通常、金属酸化物ゾルのシラノールと縮合反応する。

すなわち、上記式（1）で表される官能基で修飾された修飾金属酸化物ゾル溶液に式（2）で表されるケイ素系化合物を添加し、金属酸化物ゾルのシラノールと縮合反応させることにより得ることが出来る。

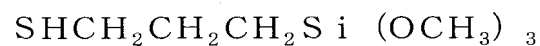
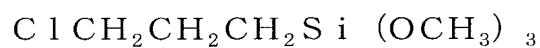
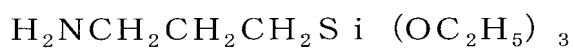
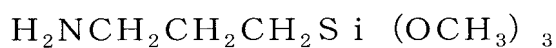
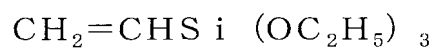
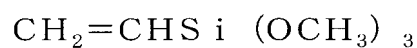
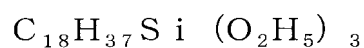
式（2）で表されるケイ素系化合物の例としては以下のものが挙げられる。

【0039】

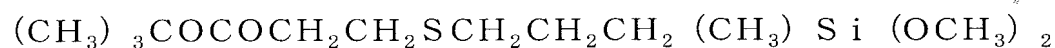
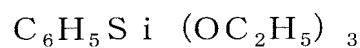
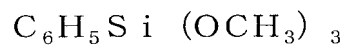
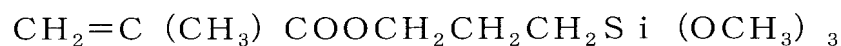
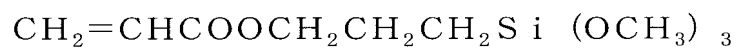
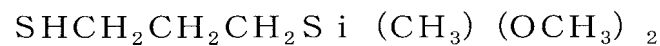
【化5】



10



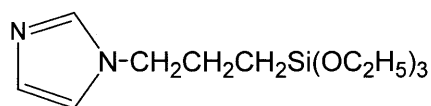
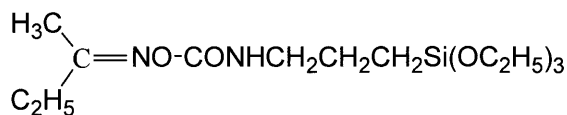
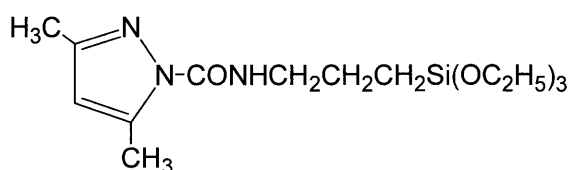
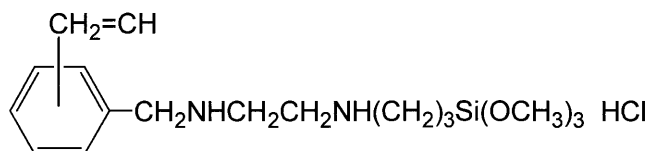
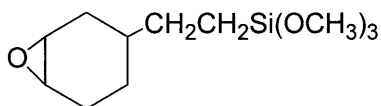
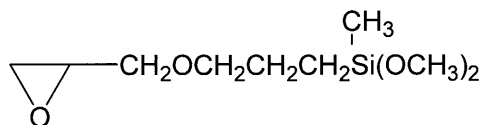
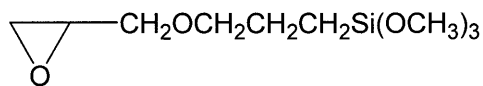
20



30

【0040】

【化 6】



10

20

【0041】

式(2)で表されるケイ素系化合物の添加量は、原料の金属酸化物ゾル1gに対して通常0.01~4.95mmolであり、好ましくは、0.1~3.0mmolである。

30

上記範囲であると、ケイ素系化合物が有する特性(例えば、分散性、基板に対する密着性及び硬化特性等)がより発揮でき、また、式(2)で表されるケイ素系化合物どうしの自己縮合が起こらず、成膜性も良好となる。

【0042】

式(2)で表されるケイ素系化合物を添加する際の温度は限定されないが、常温(約20℃)から沸点が好ましい。

反応温度も限定されないが、常温(約20℃)から沸点が好ましい。

反応時間も限定されないが、2~48時間が好ましく、8~24時間が特に好ましい。

【0043】

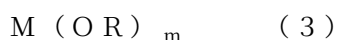
また、式(2)で表されるケイ素系化合物が酸化に対して安定な場合、化学的にスルホン酸基に変換できる官能基を有するシランカップリング剤と式(2)で表されるケイ素系化合物を同時に金属酸化物ゾルと反応させた後、過酸化物を作用させてスルホン酸基に変換しても良い。

40

【0044】

本発明の修飾金属酸化物ゾルは、さらに金属アルコキサイド及び／又はそのオリゴマーを含有していても良い。

金属アルコキサイドは下記式(3)で表される。



〔式中、Mはケイ素、チタン及びアルミニウムであり、Rはアルキル基であり、好ましくは炭素数1~8の低級アルキル基であり、より好ましくは炭素数1~4の低級アルキル基

50

であり、 m は3又は4である。]

上記Rとしては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等を例示することができる。

Mはケイ素が好ましく、Rがメチル基であるテトラメトキシシラン、Rがエチル基であるテトラエトキシシラン、Rがイソプロピル基であるテトライソプロポキシシランが好ましい。また、金属アルコキサイドのオリゴマーとしては、アルコキシシランを部分的に加水分解して得られる低縮合物を例示することもできる。

【0045】

上記金属アルコキサイド及び／又はそのオリゴマーは通常、金属酸化物ゾルのシラノールと縮合反応する。

すなわち、上記式(1)で表される官能基で修飾された修飾金属酸化物ゾル溶液又はさらに式(2)で表されるケイ素系化合物を添加した修飾金属酸化物ゾル溶液に、金属アルコキサイド及び／又はそのオリゴマーを添加し、金属酸化物ゾルのシラノールと縮合反応させることにより得ることが出来る。

【0046】

金属アルコキサイド及び／又はそのオリゴマーの添加量は、原料の金属酸化物ゾル1gに対して通常0.01～4.95mmolであり、好ましくは、0.1～3.0mmolである。

上記範囲であると、ケイ素系化合物が有する特性(例えば、分散性、硬化特性等)がより発揮でき、また、式(2)で表されるケイ素系化合物どうしの自己縮合が起らず、成膜性も良好となる。

【0047】

金属アルコキサイド及び／又はそのオリゴマーを添加する際の温度は限定されないが、常温(約20℃)から沸点が好ましい。

反応温度も限定されないが、常温(約20℃)から沸点が好ましい。

反応時間も限定されないが、2～48時間が好ましく、8～24時間が特に好ましい。

【0048】

本発明の修飾金属酸化物ゾルは、さらに水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシ基、チオール基及びブロックドイソシアネート基の群から選ばれる官能基を複数有する化合物を含有していても良い。

上記化合物の一例としては、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエステル系ジオール、ポリカーボネート系ジオール、ポリカプロラクトン系ジオール、ビスフェノールA-エピクロロヒドリン樹脂、エポキシノボラック樹脂、脂環式エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、多官能性エポキシ樹脂、ポリエチレニミン、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、1,12-ドデカン二酸、ε-カプロラクタム、メチルエチルケトオキシム及び3,5-ジメチルピラゾール基でブロックされたイソフォロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート並びにトルエンジイソシアネート等が挙げられる。

【0049】

本発明の修飾金属酸化物ゾルは、それを含有させることにより親水化剤として使用できる。

【0050】

本発明の修飾金属酸化物ゾルは、それを含有させることにより、親水性コーティング組成物として使用できる。

【0051】

本発明の親水性コーティング組成物は、さらに、作業性(取扱性及びコーティング性等)を向上させる為に希釈溶剤を含有させても良い。希釈溶媒としては、本発明の修飾金属酸化物ゾルと反応せず、これらを溶解及び／又は分散させるものであれば制限がなく、例えば、エーテル系溶剤(テトラヒドロフラン、ジオキサン等)、アルコール系溶剤(メチ

10

20

30

40

50

ルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*s*o*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール等)、ケトン系溶剤(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等)及び非プロトン性溶媒(*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド等)及び水等が挙げられる。

【0052】

希釈溶媒を含有する場合、希釈溶媒の含有量は、例えば、全溶媒に対する、本発明の修飾金属酸化物ゾルの重量%が、0、0.1~1.5重量%(好ましくは0.05~1.0重量%、特に好ましくは0.1~7.5重量%)となる量である。

【0053】

本発明の親水性コーティング組成物は、さらに作業性(基材との濡れ性等)を向上させる為に界面活性剤を含有させても良い。界面活性剤としては、通常の炭化水素系界面活性剤及びフッ素系界面活性剤(アニオン型界面活性剤、カチオン型界面活性剤、ノニオン型界面活性剤、両性型界面活性剤)が挙げられる。これらのうち少量の添加で効果を発現するフッ素系界面活性剤が好ましい。

【0054】

フッ素系界面活性剤の具体例としては以下に示す、株式会社ネオス社のフタージェント(商品名)が挙げられる。

フタージェント100、フタージェント100C、フタージェント110、フタージェント150、フタージェント150CH、フタージェントA-K、フタージェント501、フタージェント250、フタージェント251、フタージェント222F、フタージェント208G、フタージェント300、フタージェント310及びフタージェント400SW等が挙げられる。

【0055】

本発明のコーティング組成物は、ガラス、プラスチック{ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ABS、ポリカーボネート、ポリスチレン、エポキシ、不飽和ポリエステル、メラミン、ジアリルフタレート、ポリイミド、ウレタン、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、フッ素樹脂(ポリテトラフルオロエチレン樹脂、ポリクロロトリフルオロエチレン樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリフッ化ビニル樹脂、ペルフルオロアルコキシフッ素樹脂、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体樹脂、エチレン・四フッ化エチレン共重合体樹脂、エチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体樹脂等)、ポリブタジエン、ポリイソブレン、SBR、ニトリルラバー、EPM、EPDM、エピクロロヒドリンラバー、ネオプレンラバー、ポリサルファイド及びブチルラバー等}、金属(鉄、アルミニウム、ステンレス、チタン、銅、黄銅及びこれらの合金等)、セルロース、セルロース誘導体、セルロース類似体(キチン、キトサン及びポルフィラン等)あるいは天然繊維(シルク及びコットン等)等の基板、シート、フィルム及び繊維の表面親水化等に適用出来る。

【0056】

また必要に応じて基板等との接着性を向上させるためプライマーあるいはコロナ放電処理等の表面活性化処理(基材表面の表面エネルギーを高くする手法)を用いても良い。

【0057】

本発明のコーティング組成物からなるコーティング液の塗布方法としては、ディップコーティング、スピンコーティング、フローコーティング及びスプレーコーティング等が挙げられる。

【0058】

コーティング液を上記塗布方法等で塗布し乾燥させた後、生成したコーティング膜を硬化させる為の脱水縮合を促進させる物質(触媒、例えば、塩基性物質:アンモニアガス等)等による処理により、コーティング膜の機械物性及び化学物性を向上させても良い。又は熱処理により脱水縮合を進行させて硬化させ、コーティング膜の機械物性及び化学物

10

20

30

40

50

性を向上させても良い。

或いは、上記二つの方法を行っても良い。

また式(2)で表されるケイ素系化合物が、ラジカル重合、カチオン重合及びエン・チオール反応等の脱水縮合以外の重合性を有している場合、光又は熱で重合させてから脱水縮合させてもよい。又、重合を脱水縮合と同時に起こってもよい。光としては紫外線、可視光等が挙げられる。

【0059】

脱水縮合触媒としては、塩基及び酸が挙げられる。

塩基としては、無機塩基（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸リチウム、酢酸カリウム及びアンモニア等）、有機塩基〔トリエタノールアミン、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、N, N-ジメチルピペラジン、ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール及び2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール〕等が挙げられる。

酸としては、無機酸（塩酸、硫酸等）、有機酸（酢酸、トリフルオロ酢酸等）等が挙げられる。

また、光或いは熱により塩基或いは酸を発生する化合物も使用可能である。

式(2)で表されるケイ素系化合物が重合性を有している場合、光又は熱でラジカルを発生する開始剤も使用可能である。

【0060】

光による開始剤としては、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン（イルガキュア184）、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1（イルガキュア369）、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン（イルガキュア184）とベンゾフェノンとの共融混合物（イルガキュア500）2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン（イルガキュア651）、ビス(η⁵-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム（イルガキュア784）、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド（イルガキュア819）、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン（イルガキュア907）、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン（ダロキュア1173）、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン（イルガキュア2959）、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン（イルガキュア184）と2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン（ダロキュア1173）の1:4液状混合物（イルガキュア1000）、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキシドと2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン（ダロキュア1173）の1:3混合物（イルガキュア1700）、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキシドと1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン（イルガキュア184）の1:3混合物（イルガキュア1800）及びビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキシドと1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン（イルガキュア184）の1:1混合物（イルガキュア1850）等の光ラジカル開始剤、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルフォネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルシネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルフォネート、4-イソプロピル-4'-メチルジフェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルスルフォニウムテトラフルオロボレート、トリ-p-トリルスルフォニウムヘキサフルオロホスフェート及びトリ-p-トリルスルフォニウムトリフルオロメタンスルホネート等の光カチオン開始剤が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0061】

熱による開始剤としては、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2, 2'-アゾビス(メチルブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カーボニトリル)、2, 2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]、1-[(1-シアノ-1-メチルエチル)アゾ]ホルムアミド、2, 2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)及び2, 2'-アゾビス(N-シクロヘキシル-2-メチルプロピオンアミド等のアゾ系開始剤、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ヘキシルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、ベンゾイルパーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイド、ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキサノイル)パーオキサイド、tert-ブチルハイドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、tert-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-tert-ヘキシルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート及びジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート等の過酸化物系開始剤等が挙げられる。

10

【0062】

20

これらの触媒は、コーティング液に添加後コーティングしてもよく又成膜後、触媒を溶解させた溶液をスプレー或いは触媒雰囲気下に晒しても良い。

【0063】

熱処理のみで硬化させる場合、熱処理温度は通常60～250℃、好ましくは80～25℃、特に好ましくは100～200℃である。

【0064】

熱処理をする時間は通常0.05～48時間、好ましくは0.1～48時間、特に好ましくは0.5～36時間である。

【0065】

脱水縮合触媒を使用する場合、熱処理温度は室温から上記温度であり、熱処理時間も上記時間と同一である。

30

【0066】

光開始剤を使用する場合、照射する光の強さは通常100～3000mJであり、好ましくは500～2000mJであり、特に好ましくは750～2000mJである。

【0067】

熱開始剤を使用する場合、熱処理温度は通常60～250℃、好ましくは80～225℃、特に好ましくは100～200℃である。

【0068】

本発明の修飾金属酸化物ゾルの溶媒を除去して得られる固体は、樹脂添加型の帯電防止剤として使用できる。

40

固体としては粉体が好ましい。

【0069】

固体は前記修飾金属酸化物ゾルの揮発成分を除去することにより得ることが出来る。

また、前記修飾金属酸化物ゾルの揮発成分を除去する時に他の無機フィラーを添加して溶媒を除去、あるいは無機フィラーにスプレーして溶媒を除去し担持させても良い。

無機フィラーとしては、特に限定されないが、シリカ、アルミナ、二酸化チタン粒子、無機ウイスカーやガラス繊維などが挙げられる。これらのうち好ましいのはアスペクト比が大きいウイスカーやガラス繊維が挙げられる。

揮発成分を除去する方法として、スプレイドライ法、凍結乾燥法、自然乾燥(風乾)法等が挙げられる。

50

【0070】

本発明の帯電防止剤は、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、ABS、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリカーボネート／ABSアロイ等の樹脂の添加型帯電防止剤として使用できる。

【0071】

本発明の帯電防止剤の樹脂への添加量は、通常1～60重量%、好ましくは1～30重量%、特に好ましくは1～20重量%である。

【0072】

樹脂への添加方法としては、粉体を直接添加して混練するか、或は樹脂を溶かした溶剤の中へ分散させて溶媒を除去又は再沈させても良い。

又、本発明の金属酸化物ゾル溶液の溶媒を樹脂が溶解する溶媒に置換後、樹脂を溶解させて金属酸化物ゾルと混合させてから揮発成分を除去して得てもよい。

【0073】

粉体を直接添加して混練する場合の温度は通常120～300℃、好ましくは150～300℃である。

【実施例】

【0074】

以下に実施例を示し、本発明を具体的に説明する。実施例は、本発明を説明するものであり、制限を加えるものではない。以下特記しない限り、部は重量部を意味する。

【0075】

参考例1

3-(トリメトキシシリル)プロパン-1-チオール(チッソ株式会社)1.0部(5.1モル部)をエタノール39部に溶解させた後、オルガノシリカゾル(日産化学製、30%メタノール溶液)3.0部、水5.0部及び過酸化水素水(三徳化学工業株式会社製、30%水溶液)2.9部(25.5モル部)を加え24時間加熱還流した。反応終了後室温まで冷却後、水酸化リチウム1水和物0.214部(5.1モル部)を少量の水に溶かして加え中和することにより、本発明の化合物、 $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基で修飾されたメタノールシリカゾルを含むエタノール溶液を得た。

【0076】

参考例2

3-(トリメトキシシリル)プロパン-1-チオール(チッソ株式会社)1.0部(5.1モル部)をエタノール36部に溶解させた後、オルガノシリカゾル(日産化学製、30%メタノール溶液)3.0部、水10.0部を加え24時間加熱還流した。冷却後過酸化水素水(三徳化学工業株式会社製、30%水溶液)3.5部(30.8モル部)を加え24時間加熱還流した。反応終了後室温まで冷却後、水酸化リチウム1水和物0.214部(5.1モル部)を少量の水に溶かして加え中和することにより、本発明の化合物、 $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基で修飾されたメタノールシリカゾルを含むエタノール溶液を得た。

【0077】

実施例3

エタノールを36部から34部に、オルガノシリカゾル(日産化学製、30%メタノール溶液)を3.0部から5.0部に変更した以外は、実施例2と同様に行い、本発明の化合物、 $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基で修飾されたメタノールシリカゾルを含むエタノール溶液を得た。

【0078】

実施例4

エタノールを36部から32部に、オルガノシリカゾル(日産化学製、30%メタノール溶液)を3.0部から7.0部に変更した以外は、実施例2と同様に行い、本発明の化合

10

20

30

40

50

物、 $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基で修飾されたメタノールシリカゾルを含むエタノール溶液を得た。

【0079】

実施例 5

エタノールを 36 部から 32 部に、オルガノシリカゾル（日産化学製、30%メタノール溶液）を 3.0 部から 10.0 部に変更した以外は、実施例 2 と同様に行い、本発明の化合物、 $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基で修飾されたメタノールシリカゾルを含むエタノール溶液を得た。

【0080】

実施例 6

エタノールを 36 部から 34 部に、オルガノシリカゾル（日産化学製、30%メタノール溶液）を 3.0 部から 5.0 部に変更し、水酸化リチウム 1 水和物 0.214 部（5.1 モル部）を 1 N 水酸化ナトリウム水（ナカライテスク社製）5.1 容量部（5.1 モル部）に変更した以外は、実施例 2 と同様に行い、本発明の化合物、 $\text{NaOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基で修飾されたメタノールシリカゾルを含むエタノール溶液を得た。

【0081】

実施例 7

エタノールを 36 部から 34 部に、オルガノシリカゾル（日産化学製、30%メタノール溶液）を 3.0 部から 5.0 部に変更し、水酸化リチウム 1 水和物 0.214 部（5.1 モル部）を 1 N 水酸化カリウム水（ナカライテスク社製）5.1 容量部（5.1 モル部）に変更した以外は、実施例 2 と同様に行い、本発明の化合物、 $\text{KOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基で修飾されたメタノールシリカゾルを含むエタノール溶液を得た。

【0082】

実施例 8

エタノールを 36 部から 34 部に、オルガノシリカゾル（日産化学製、30%メタノール溶液）を 3.0 部から 5.0 部に変更し、水酸化リチウム 1 水和物 0.214 部（5.1 モル部）をアンモニア（ナカライテスク社製、30%水溶液）0.289 部（5.1 モル部）に変更した以外は、実施例 2 と同様に行い、本発明の化合物、 $\text{NH}_4\text{OSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基で修飾されたメタノールシリカゾルを含むエタノール溶液を得た。

【0083】

実施例 9

エタノールを 36 部から 34 部に、オルガノシリカゾル（日産化学製、30%メタノール溶液）を 3.0 部から 5.0 部に変更し、水酸化リチウム 1 水和物 0.214 部（5.1 モル部）をテトラエチルアンモニウムハイドロオキシド（ナカライテスク社製）0.515 部（5.1 モル部）に変更した以外は、実施例 2 と同様に行い、本発明の化合物、 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{OSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基で修飾されたメタノールシリカゾルを含むエタノール溶液を得た。

【0084】

実施例 10

3-（トリメトキシシリル）プロパン-1-チオール（チッソ株式会社）1.0 部（5.1 モル部）をエタノール 34 部に溶解させた後、オルガノシリカゾル（日産化学製、30%メタノール溶液）5.0 部、水 10.0 部を加え 24 時間加熱還流した。冷却後過酸化水素水（三徳化学工業株式会社製、30%水溶液）3.5 部（30.8 モル部）を加え 24 時間加熱還流することにより、本発明の化合物、 $\text{HOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基で修飾されたメタノールシリカゾルを含むエタノール溶液を得た。

【0085】

実施例 11

エタノールを36部から24部に、オルガノシリカゾル（日産化学製、30%メタノール溶液）を3.0部から15.0部に変更した以外は、実施例2と同様に行い、本発明の化合物、 $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基で修飾されたメタノールシリカゾルを含むエタノール溶液を得た。

【0086】

実施例12

エタノールをメタノールに変更した以外は、実施例3と同様に行い、本発明の化合物、 $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基で修飾されたメタノールシリカゾルを含むメタノール溶液を得た。

【0087】

実施例13

エタノールをメタノールに変更した以外は、実施例11と同様に行い、本発明の化合物、 $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基で修飾されたメタノールシリカゾルを含むメタノール溶液を得た。

【0088】

実施例14

エタノールを36部から24部に、オルガノシリカゾル（日産化学製、30%メタノール溶液）3.0部をシリカゾル（日産化学製、30%イソプロパノールSTゾル）5.0部に、水酸化リチウム1水和物0.214部（5.1モル部）を酸化銀0.591部（25.5モル部）に変更した以外は、実施例2と同様に行い、本発明の化合物、 $\text{AgOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液を得た。

【0089】

実施例15

(1) 3-(トリメトキシシリル)プロパン-1-チオール（チッソ株式会社）15.0部（76.5モル部）をエタノール375部に溶解させた後、オルガノシリカゾル（日産化学製、30%イソプロパノール溶液、IPA-ST）90.0部、水100.0部を加え24時間加熱還流した。冷却後過酸化水素水（三徳化学工業株式会社製、30%水溶液）52.5部（463モル部）を加え24時間加熱還流した。反応終了後、室温まで冷却後、水酸化リチウム1水和物3.21部（76.5モル部）を水15部に溶かして加え中和し、さらに水を加えて750部に調整することにより、本発明の化合物、 $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ 基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液750部を得た。

(2) 3,5-ジメチルピラゾール4.81部（50.0モル部）と3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン12.35部（50.0モル部）を脱水酢酸エチル100mlに溶かし、室温で3日間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルを除去することにより3-イソシアナートプロピルトリエトキシシランのイソシアナート基を3,5-ジメチルピラゾールでブロックしたブロックドイソシアナート化合物16.8部を得た。

(3) (1)で得た $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液49部に(2)で得たブロックドイソシアナート化合物1.0gを加えて室温で3日間攪拌することにより、 $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基とブロックドイソシアナート基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液50部を得た。

【0090】

実施例16

実施例15の(1)で得た $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ 基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液49.0部にテトラエトキシシラン1.0部を加えて室温で3日間攪拌することにより、テトラエトキシシランの加水分解物と $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ 基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルが縮合したゾルを含むエタノール溶液50.0部を得た。

【0091】

実施例17

実施例15の(3)で得た $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基とブロックドイソシアナート基で修飾されたイソプロパノールシリカゾル49.0部にテトラエトキシシラン1.0部を加えて室温で3日間攪拌することにより、テトラエトキシシランの加水分解物と $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基とブロックドイソシアナート基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルが縮合したゾルを含むエタノール溶液50.0部を得た。

【0092】

実施例18

実施例15の(1)で得た $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ 基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液49.0部にテトラエトキシシランオリゴマー(コルコート株式会社製、40%エタノール溶液、エチルシリケート40)2.5部を加えて室温で3日間攪拌することにより、テトラエトキシシランの加水分解物と $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ 基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルが縮合したゾルを含むエタノール溶液51.5部を得た。

【0093】

実施例19

実施例15の(3)で得た $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基とブロックドイソシアナート基で修飾されたイソプロパノールシリカゾル49.0部にテトラエトキシシランオリゴマー(コルコート株式会社製、40%エタノール溶液、エチルシリケート40)2.5部を加えて室温で3日間攪拌することにより、テトラエトキシシランのオリゴマーと $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基とブロックドイソシアナート基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルが縮合したゾルを含むエタノール溶液51.5部を得た。

【0094】

実施例20

(1) 実施例15の(1)で得た $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液49部に3-(トリメトキシシリル)プロパン-1-チオール(チッソ株式会社)1.0部を加えて室温で3日間攪拌することにより $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基とチオール基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液50部を得た。

(2) 実施例15の(1)で得た $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液49部に γ -グリドキシプロピルトリエトキシシラン(チッソ株式会社)1.0部を加えて室温で3日間攪拌することにより $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基とグリドキシ基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液50部を得た。

(3) 上記(1)で得た $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基とチオール基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液15部、上記(2)で得た $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基とグリドキシ基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液15部をエタノール30部にて希釈することにより混合溶液50部を得た。

【0095】

実施例21

実施例15の(3)で得た $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基とブロックドイソシアナート基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液、実施例20の(1)で得た $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基とチオール基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液及び実施例20の(2)で得た $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基とグリドキシ基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液をそれぞれ15部混合す

10

20

30

40

50

ることにより混合溶液 45 部を得た。

【0096】

実施例 22

実施例 15 の (3) で得た $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基とブロックドイソシアナート基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液及び実施例 20 の (2) で得た $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基とグリドキシ基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液及びをそれぞれ 12 部、エタノールを 24 部混合することにより混合溶液 48 部を得た。

【0097】

実施例 23

実施例 15 の (3) で得た $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基とブロックドイソシアナート基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液及び実施例 20 の (1) で得た $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基とチオール基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液をそれぞれ 12 部、エタノールを 24 部混合することにより混合溶液 48 部を得た。

【0098】

実施例 24

実施例 15 の (1) で得た $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液 24 部に 3-(トリメトキシシリル)プロパン-1-チオール (チッソ株式会社) 0.5 部と γ -グリドキシプロピルトリエトキシシラン (チッソ株式会社) 0.5 部を加えて室温で 3 日間攪拌した後エタノール 25 部混合することにより $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基、チオール基及びグリドキシ基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液 50 部を得た。

【0099】

実施例 25

(1) 3-(トリメトキシシリル)プロパン-1-チオール (チッソ株式会社) 19.6 部、アクリル酸 *tert*-ブチルエステル (東京化成株式会社製 12.8 部) を脱水酢酸エチル 270 部に溶解させ、触媒にアゾビスイソブチロにトリル (AIBN) 0.328 部を用いてアルゴン雰囲気下で 24 時間加熱還流した。反応終了後、酢酸エチルを除去することにより *tert*-ブチルエステルで修飾されたシランカップリング剤 30.1 部を得た。

(2) 上記 (1) で得たシランカップリング剤 1.0 部と実施例 15 の (1) で得た $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液 49 部を室温で 3 日間攪拌することにより $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基と *tert*-ブチルエステルで修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液 50 部を得た。

(3) 上記 (2) で得た $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基と *tert*-ブチルエステルで修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液 15 部、実施例 20 の (2) で得た $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{-O-})_3$ 基とグリドキシ基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液 15 部をエタノール 30 部にて希釈することにより混合溶液 50 部を得た。

【0100】

親水性評価結果 1

実施例 1～14 で得た修飾金属酸化物ゾルをエタノール (必要に応じて水との混合液) で 25 倍に希釈して処理液 (表面親水化剤) とし、以下の様に所定の基板の表面を改質し、接触角を測定した。結果を表 1 に示した。

【0101】

(1) スライドガラス {76 mm、26 mm、1.2 mm; 水酸化ナトリウムの 2-プロパノール飽和溶液に 24 時間浸漬した後、水洗し、乾燥 (60 °C、2 時間) したもの} を

10

20

30

40

50

処理液（表面親水化剤）に浸漬し、スライドガラスを取り出した後、液切りをし、120℃、24間加熱処理したもの、室温で10分間アンモニアガス処理したものの2種類の表面改質スライドガラスを得た。

（2）ポリカーボネート板{76mm、26mm、1.0mm；高密着シリカプライマー（株式会社ジャパンナノコート社製）に浸漬し、ポリカーボネート板を取り出した後、液切りをし、100℃、1時間加熱処理したもの}を処理液（表面親水化剤）に浸漬し、ポリカーボネート板を取り出した後、液切りをし、100℃、24間加熱処理した表面改質ポリカーボネート板を得た。

【0102】

接触角測定装置 {協和界面化学株式会社、DROP MASTER 500、液適量2μL、測定間隔1000ms、測定回数30回}で、表面改質スライドガラスの表面の任意の5箇所について、接触角（度）を測定し、平均値を算出した。

【0103】

【表1】

処理液	基板	接触角(°)
参考例1	スライドガラス	9.7
参考例2	スライドガラス	4.6
実施例3	スライドガラス	2.7
実施例3	アンモニアガス処理、スライドガラス	4.7
実施例4	スライドガラス	2.6
実施例4	アンモニアガス処理、スライドガラス	6.7
実施例5	スライドガラス	3.3
実施例6	スライドガラス	7.3
実施例7	スライドガラス	6.5
実施例8	スライドガラス	8.6
実施例9	スライドガラス	3.8
実施例10	スライドガラス	2.5
実施例11	スライドガラス	4.0
実施例12	スライドガラス	3.1
実施例13	スライドガラス	3.8
実施例13	アンモニアガス処理、スライドガラス	3.9
実施例13	ポリカーボネート	4.5
実施例14	スライドガラス	4.5
実施例14	アンモニアガス処理、スライドガラス	6.8
なし	スライドガラス	46.2
なし	ポリカーボネート	93.3

【0104】

親水性評価結果2

実施例15～25で得た修飾金属酸化物ゾルをエタノール（必要に応じて水との混合液）で所定の倍率に希釈して処理液（表面親水化剤）とし、以下の様に所定の基板の表面を改質し、接触角を測定した。結果を表2に示した。

ポリメチルメタクリレート板（76mm×26mm、厚さ1.0mm）、ポリカーボネート板（76mm×26mm、厚さ1.0mm）、ポリエチレンテレフタレートシート（7

6 mm×26 mm、厚さ100 μm)、ポリエステルシート(銅板にコーティングした物、76 mm×26 mm、厚さ不明)、ポリウレタンシート(76 mm×26 mm、厚さ100 μm) 不飽和ポリエステル樹脂板(76 mm×26 mm、厚さ5.0 mm)、アルミニウム板(76 mm×26 mm、厚さ1.0 mm)、ステンレス板(76 mm×26 mm、厚さ1.0 mm)等をエタノールで洗浄して、乾燥したものを処理液(表面親水化剤)に浸漬し、それぞれの板あるいはシートを取り出した後、液切りをし、所定の温度・時間で加熱処理した表面改質板あるいはシートを得た。

【0105】

【表2】

処理液	基板	接触角(°)
実施例15	ポリメチルメタクリレート板(5倍希釈)80℃、24hr	47.8
実施例15	ポリカーボネート板(5倍希釈)130℃、24hr	33.0
実施例15	ポリウレタンシート(5倍希釈)130℃、30min	35.0
実施例15	ポリエチレンテレフタレートシート(5倍希釈)130℃、24hr	63.6
実施例15	ポリエステルシート(5倍希釈)130℃、24hr	19.8
実施例15	不飽和ポリエステル樹脂板(5倍希釈)130℃、24hr	7.1
実施例15	ステンレス板(希釈なし)200℃、30min	37.9
実施例15	アルミニウム板(希釈なし)200℃、30min	43.8
実施例15	銅板(希釈なし)200℃、30min	69.8
実施例15	黄銅板(希釈なし)200℃、30min	15.0
実施例16	スライドガラス(20倍希釈)室温、24hr	23.5
実施例17	ポリカーボネート板(5倍希釈)130℃、24hr	17.1
実施例18	スライドガラス(20倍希釈)室温、24hr	20.5
実施例19	ポリカーボネート板(5倍希釈)130℃、24hr	28.5
実施例20	ポリカーボネート板(希釈なし)130℃、24hr	24.8
実施例20	ポリメチルメタクリレート板(希釈なし)80℃、24hr	22.9
実施例21	ポリカーボネート板(4倍希釈)130℃、24hr	34.7
実施例22	ポリカーボネート板(希釈なし)130℃、24hr	28.7
実施例23	ポリカーボネート板(希釈なし)130℃、24hr	17.1
実施例24	ポリカーボネート板(希釈なし)130℃、24hr	20.3
実施例25	ポリカーボネート板(希釈なし)130℃、24hr	16.0
なし	ポリメチルメタクリレート板	72.1
なし	ポリウレタンシート	90.5
なし	ポリエチレンテレフタレートシート	80.9
なし	ポリエステルシート	84.3
なし	不飽和ポリエステル樹脂板	80.0
なし	ステンレス板	88.5
なし	アルミニウム板	93.6
なし	銅板	89.9
なし	黄銅板	97.1

【0106】

表1及び表2から明らかなように、本発明の親水化剤は未処理品に比べ、接触角が顕著に小さく、(表面)親水化の効果が優れることが判る。

【0107】

実施例26

(1) 実施例15の(1)で得た $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{---O---})_3$ 基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液49部にビニルトリメトキシシラン1.0部を加えて室温で3日間攪拌することにより $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{---O---})_3$ 基とビニル基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液50部を得た。

(2) 実施例15の(1)で得た $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{---O---})_3$ 基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液49部に3-(トリメトキシシリル)プロパン-1-チオール(チッソ株式会社)1.0部を加えて室温で3日間攪拌することにより $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{---O---})_3$ 基とチオール基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液50部を得た。

(3) 上記(1)で得た $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{---O---})_3$ 基とビニル基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液15部、上記(2)で得た $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{---O---})_3$ 基とチオール基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液15部をエタノール25部にて希釈し光開始剤としてイルガキュア184、0.06部及びフタージェント251、0.025部を添加して感光性親水性コーティング液を得た。

【0108】

実施例27

(1) 実施例15の(1)で得た $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{---O---})_3$ 基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液49部に3-メタクリロキシプロピルトロメトキシシラン(チッソ株式会社)1.0部を加えて室温で3日間攪拌することにより $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{---O---})_3$ 基とメタクリル基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液50部を得た。

(2) (1)で得た $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{---O---})_3$ 基とメタクリル基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液25部をエタノール25部にて希釈し光開始剤としてイルガキュア184、0.05部及びフタージェント251、0.025部を添加して感光性親水性コーティング液を得た。

【0109】

実施例28

実施例27の(1)で得た $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{---O---})_3$ 基とメタクリル基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液10部と実施例20の(1)で得た $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{---O---})_3$ 基とチオール基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液10部をエタノール10部で希釈して光開始剤としてイルガキュア184、0.04部及びフタージェント251、0.015部を添加して感光性親水性コーティング液を得た。

【0110】

実施例29

実施例15の(3)で得た $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{---O---})_3$ 基とブロックドイソシアナート基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液14部、実施例25の(1)で得た $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{---O---})_3$ 基とビニル基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液14部及び実施例16の(2)で得た $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{---O---})_3$ 基とチオール基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液14部に光開始剤としてイルガキュア184、0.056部を添加して感光性親水性コーティング液を得た。

【0111】

実施例30

実施例 20 の (2) で得た $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{---O---})_3$ 基とグリドキシ基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液 25 部をエタノール 25 部で希釈して光酸発生剤としてジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスファート 0.025 部を添加して感光性親水性コーティング液を得た。

【0112】

親水性評価結果 3

実施例 25 ～ 30 で得た感光性親水性コーティング液をエタノール（必要に応じて水との混合液）で所定の倍率に希釈して処理液とし、以下の様に所定の基板の表面を改質し、接触角を測定した。結果を表 3 に示した。

ポリメチルメタクリレート板（76 mm × 26 mm、厚さ 1.0 mm）、ポリカーボネート板（76 mm × 26 mm、厚さ 1.0 mm）、ポリエチレンテレフタレートシート（76 mm × 26 mm、厚さ 100 μm）等をエタノールで洗浄して、乾燥したものを処理液に浸漬し、それぞれの板あるいはシートを取り出した後、液切りをし、紫外線（装置、アイグラフィックス株式会社製、紫外線硬化用光源装置、ECS-151U）、照射量 1000 mJ を照射後、所定の温度・時間で加熱処理した表面改質板を得た。

【0113】

【表 3】

処理液	基板	接触角(°)
実施例 26	ポリメチルメタクリレート(希釈なし)80℃、24hr	54.8
実施例 26	ポリカーボネート(希釈なし)130℃、24hr	66.2
実施例 26	ポリエチレンテレフタレート(希釈なし)130℃、24hr	65.9
実施例 27	ポリメチルメタクリレート(希釈なし)80℃、24hr	56.9
実施例 27	ポリカーボネート(希釈なし)130℃、24hr	47.2
実施例 27	ポリエチレンテレフタレート(希釈なし)130℃、24hr	59.8
実施例 28	ポリメチルメタクリレート(希釈なし)80℃、24hr	24.7
実施例 28	ポリカーボネート(希釈なし)130℃、24hr	20.9
実施例 28	ポリエチレンテレフタレート(希釈なし)130℃、24hr	41.4
実施例 29	ポリメチルメタクリレート(希釈なし)80℃、24hr	34.0
実施例 29	ポリカーボネート(希釈なし)130℃、24hr	28.4
実施例 29	ポリエチレンテレフタレート(希釈なし)130℃、24hr	38.9
実施例 30	ポリメチルメタクリレート(希釈なし)80℃、24hr	27.7

【0114】

実施例 31

3-（トリメトキシシリル）プロパン-1-チオール（チッソ株式会社）7.84 部（40.0 モル部）及びフェニルトリメトキシシラン（東京化成工業株式会社製）7.42 部（40.0 モル部）をエタノール 250 部に溶解させた後、オルガノシリカゾル（日産化学製、30% イソプロパノール溶液、IPA-ST）50.0 部、水 65.0 部を加え 24 時間加熱還流した。冷却後過酸化水素水（三徳化学工業株式会社製、30% 水溶液）28.0 部（247 モル部）を加え 24 時間加熱還流した。反応終了後室温まで冷却後、水酸化リチウム 1 水和物 1.67 部（40.0 モル部）を水 15 g に溶かして加え中和した。得られた溶液を室温にて乾燥させ、乳鉢で粉碎することにより白色粉末（帯電防止剤）25 部を得た。

【0115】

実施例 32

3-(トリメトキシシリル)プロパン-1-チオール(チッソ株式会社)10.0部(51.0モル部)及びフェニルトリメトキシシラン(東京化成工業株式会社製)5.94部(30.0モル部)をメタノール150部に溶解させた後、オルガノシリカゾル(日産化学製、15%イソプロパノール溶液、IPA-ST-UP)100.0部、水65.0部を加え24時間加熱還流した。冷却後過酸化水素水(三徳化学工業株式会社製、30%水溶液)35.0部(247モル部)を加え24時間加熱還流した。反応終了後室温まで冷却後、水酸化リチウム1水和物2.14部(51.0モル部)を水15gに溶かして加え中和した。得られた溶液200部を室温にて乾燥させ、乳鉢で粉碎することにより白色粉末(帯電防止剤)17部を得た。

【0116】

10

実施例33

実施例15の(1)で得た $\text{LiOSO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ 基で修飾されたイソプロパノールシリカゾルを含むエタノール溶液50部中にガラス繊維の粉碎品(セントラル硝子株式会社製、ミルドファイバーEFDE90-01)100部を加えた後、溶媒を除去し、150℃で1時間熱処理することにより導電性ガラス繊維を得た。

【0117】

実施例34

実施例33で得た溶液50部にガラス繊維の粉碎品(セントラル硝子株式会社製、ミルドファイバーEFDE90-01)100部を加えた後、溶媒を除去し、150℃で1時間熱処理することにより導電性ガラス繊維を得た。

20

【0118】

帯電防止性能評価結果(1)

実施例31~32で得た白色粉末(帯電防止剤)をポリカーボネート(三菱ガス化学製、PCZ-400)が10wt%溶解したトルエン中へ、所定の濃度になるように添加し、ホモジナイザー(エムテック株式会社製、CLM2.2S)で強せん断下、攪拌することにより分散液とした。次に、本分散液をキャスト法によりシート化し、透明なポリカーボネート/帯電防止剤コンポジットシートを得た。得られたシートの表面抵抗を表面抵抗計(三菱化学社製、ハイレスターUP MCP-HT450)で測定した。得られたシートの表面抵抗値を表4に示した。

【0119】

30

帯電防止性能評価(2)

実施例33~34で得た導電性ガラス繊維をラボプラスミル(東洋精機株式会社製、4M150)中、所定濃度となるように260℃にて5分間、溶融混練した。また、得られたコンパウンドを真空ホットプレス(トーシン株式会社製)にて260℃、0.5MPaにて1分間プレスし、0.5mm厚みの透明なシートを得た。得られたシートの表面抵抗値を表4に示した。

【0120】

【表 4】

帯電防止剤(部)	ポリカーボネート(部)	表面抵抗値[Ω]
実施例31 (20)	80	3.1×10^{12}
実施例32 (30)	70	5.6×10^{12}
実施例32 (50)	50	3.5×10^9
実施例33 (10)	90	2.6×10^{12}
実施例33 (20)	80	3.5×10^{11}
実施例33 (30)	70	6.2×10^9
実施例34 (10)	90	2.5×10^{11}
実施例34 (20)	80	5.4×10^{10}
実施例34 (30)	70	1.7×10^9
なし	100	10^{14} 以上

10

【0121】

上記結果より、明らかなように本発明の修飾金属酸化物ゾルが未添加の系においては、表面抵抗値は 10^{13} 以上（測定限界）と非常に大きいのに対し、本発明の修飾金属酸化物ゾルを添加した系においては、表面抵抗が低下し、帯電防止性能（ $10^9 \sim 10^{13}$ ）が付与されていることが分かる。

20

【産業上の利用可能性】

【0122】

本発明の修飾金属酸化物ゾルは親水化効果及び帯電防止効果が大きく、コーティング可能で安価に製造出来るため、親水化剤、帯電防止剤、親水性コーティング組成物、抗菌剤、導電性、イオン（プロトン）伝導性コーティング剤として好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
C 0 9 K	3/16	(2006.01)	C 0 9 K	3/16	1 1 4
C 0 9 K	3/00	(2006.01)	C 0 9 K	3/16	1 0 1 A
			C 0 9 K	3/00	R

審査官 井上 千弥子

(56)参考文献 特表2007-527471 (JP, A)
 特開平09-301742 (JP, A)
 特開2009-203185 (JP, A)
 特開昭61-179285 (JP, A)
 特公昭31-006533 (JP, B1)
 国際公開第2009/144999 (WO, A1)
 特開2010-269985 (JP, A)
 特開2001-163906 (JP, A)
 特開平09-156959 (JP, A)
 特開2005-084106 (JP, A)
 特開2008-088260 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 F
 C 0 9 C
 C 0 9 D
 C 0 9 K
 CApl us / REG I S T R Y (STN)