(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5597018号
(P5597018)
(45)発行日　平成26年10月1日(2014.10.1)　(24)登録日　平成26年8月15日(2014.8.15)

(51)Int.Cl.　　F I
C09K 3/18 (2006.01)　　C09K 3/18 104
C09K 3/00 (2006.01)　　C09K 3/00 R
C09K 3/18 101

請求項の数 5　(全 32 頁)

(21)出願番号　特願2010-90751(P2010-90751)
(22)出願日　平成22年4月9日(2010.4.9)
(65)公開番号　特開2011-219637(P2011-219637A)
(43)公開日　平成23年11月4日(2011.11.4)
審査請求日　平成25年3月1日(2013.3.1)

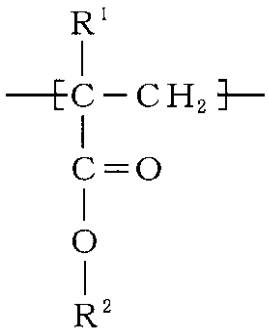
(73)特許権者　000205638
大阪有機化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区安土町１丁目７番２０号
(74)代理人　100141472
弁理士　赤松　善弘
(72)発明者　松岡　和義
大阪府柏原市片山町１８－８　大阪有機化学工業株式会社内
(72)発明者　猿渡　欣幸
大阪府柏原市片山町１８－８　大阪有機化学工業株式会社内

審査官　井上　恵理

最終頁に続く

(54)【発明の名称】２液型表面改質剤

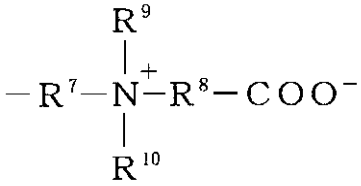
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
アルコキシシリル基を有するポリマーおよびチオール基を有するシランカップリング剤を含有するＩ液と（メタ）アクリルモノマーを含有するII液とからなる２液型表面改質剤であって、前記アルコキシシリル基を有するポリマーが、式（Ｉ）：
【化１】



（Ｉ）

〔式中、R^1は水素原子またはメチル基、R^2は式(III):

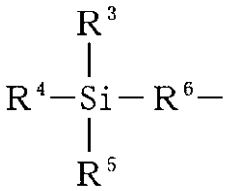
【化２】



(III)

（式中、R^7およびR^8は、それぞれ独立して炭素数１～４のアルキレン基、R^9およびR^{10}は、それぞれ独立して水素原子または炭素数１～４のアルキル基を示す）で表わされる基、片末端に水素原子または炭素数１～４のアルキル基を有する炭素数１～２０のポリエチレングリコール基、またはフッ素原子数３以上の炭素数２～２０のアルキル基を示す〕で表わされる繰り返し単位を有し、少なくとも片末端に式(II):

【化３】

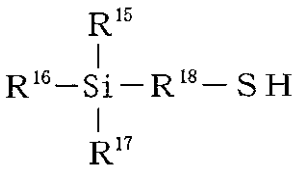


(II)

（式中、R^3、R^4およびR^5は、それぞれ独立して炭素数１～４のアルコキシ基、R^6は炭素数１～６のアルキレン基を示す）

で表わされるアルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル系ポリマーであり、前記チオール基を有するシランカップリング剤が、式(Ｖ):

【化４】

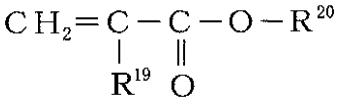


(V)

（式中、R^{15}、R^{16}およびR^{17}は、それぞれ独立して炭素数１～４のアルコキシ基、R^{18}は炭素数１～６のアルキレン基を示す）

で表わされるアルコキシシリル基含有化合物であり、前記（メタ）アクリルモノマーが、式（VI）：

【化５】



(VI)

（式中、R^{19}は水素原子またはメチル基、R^{20}はフッ素原子数３以上の炭素数２～２０のアルキル基を示す）

で表わされる（メタ）アクリルモノマーであることを特徴とする２液型表面改質剤。

【請求項２】

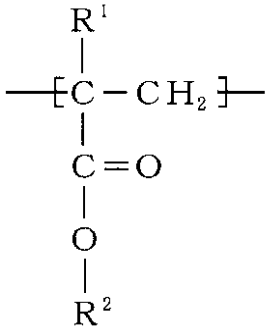
式(Ｉ)で表わされる繰り返し単位の数が１～１０００である請求項１に記載の２液型表面改質剤。

【請求項３】

アルコキシシリル基を有するポリマーおよびチオール基を有するシランカップリング剤を含有するＩ液を基材に塗布した後、当該Ｉ液が塗布された基材の表面に（メタ）アクリ

ルモノマーを含有するII液を塗布し、チオール基を有するシランカップリング剤と（メタ）アクリルモノマーとを反応させる表面改質された基材の製造方法であって、前記アルコキシシリル基を有するポリマーが、式（Ｉ）：

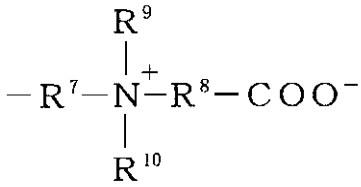
【化６】



（Ｉ）

〔式中、R^1は水素原子またはメチル基、R^2は式(III):

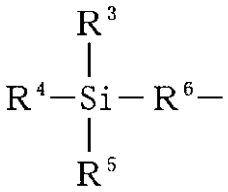
【化７】



(III)

（式中、R^7およびR^8は、それぞれ独立して炭素数１～４のアルキレン基、R^9およびR^{10}は、それぞれ独立して水素原子または炭素数１～４のアルキル基を示す）で表わされる基、片末端に水素原子または炭素数１～４のアルキル基を有する炭素数１～２０のポリエチレングリコール基、またはフッ素原子数３以上の炭素数２～２０のアルキル基を示す〕で表わされる繰り返し単位を有し、少なくとも片末端に式(II):

【化８】

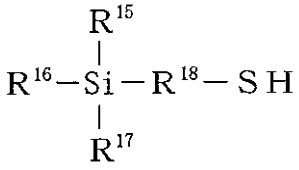


(II)

（式中、R^3、R^4およびR^5は、それぞれ独立して炭素数１～４のアルコキシ基、R^6は炭素数１～６のアルキレン基を示す）

で表わされるアルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル系ポリマーであり、前記チオール基を有するシランカップリング剤が、式(Ｖ):

【化９】

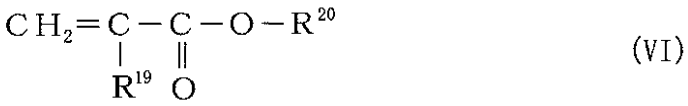


(V)

（式中、R^{15}、R^{16}およびR^{17}は、それぞれ独立して炭素数１～４のアルコキシ基、R^{18}は炭素数１～６のアルキレン基を示す）

で表わされるアルコキシシリル基含有化合物であり、前記（メタ）アクリルモノマーが、式（VI）：

【化１０】



(VI)

（式中、R^{19}は水素原子またはメチル基、R^{20}はフッ素原子数３以上の炭素数２～２０のアルキル基を示す）
で表わされる（メタ）アクリルモノマーであることを特徴とする表面改質された基材の製造方法。

【請求項４】
式(Ｉ)で表わされる繰り返し単位の数が１～１０００である請求項３に記載の表面改質された基材の製造方法。

【請求項５】
請求項１または２に記載の２液型表面改質剤によって表面改質されてなる表面改質された基材。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、２液型表面改質剤に関する。さらに詳しくは、例えば、親水性または疎水性を基材表面に付与したり、親水性と疎水性の双方を同時に基材表面に付与したりすることができる２液型表面改質剤に関する。本発明の２液型表面改質剤は、例えば、ガラス表面処理剤、塗装用表面処理剤、印刷用表面処理剤、医療用材料、生体適合性材料、光学材料、樹脂フィルム、樹脂シートなどの幅広い用途での使用が期待されるものである。
【背景技術】
【０００２】
親水性基材に求められる表面特性として、防曇性、帯電防止性、防汚性などが知られている。これらの表面特性は、一般に基材に親水性を付与することによって与えられている。
【０００３】
基材に親水性を付与することができるポリマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸塩とアクリルアミドとの共重合体のグラフト側鎖に親水性アクリルアミドポリマーが用いられた親水性グラフトポリマーが知られている（例えば、特許文献１参照）。しかし、この親水性グラフトポリマーは、原料としてカルボン酸塩が用いられているのでアニオン性を呈することから、当該親水性グラフトポリマーの親水性がこれと接触する水のｐＨによって大きく変化するという欠点を有する。
【０００４】
疎水性の樹脂基材の表面に容易に固着させることができる親水性層として、親水性シリカと酸化チタンとの混合物をフィルム基材に塗布し、乾燥させることによって得られた親水性層が提案されており、この親水性層は、プラスチック成形物の表面に転写させることによってプラスチック成形物の表面で親水性層として利用されている（例えば、特許文献２参照）。しかし、プラスチック成形物に用いられている樹脂基材が可撓性を有する場合、外的応力を受けたとき、その親水性層が割れたり、剥がれ落ちたりするおそれがある。
【０００５】
また、基材表面に防曇性を付与するために基材表面に界面活性剤を塗布することは、従来から広く行なわれているが（例えば、特許文献３および特許文献４参照）、基材表面に水分が付着したとき、界面活性剤が水分に溶解して基材表面から離脱するおそれがある。
【０００６】
また、従来の表面特性を改質することができる改質剤は、親水性および疎水性のうちい

ずれか一方の性質を有するものであるため、近年、親水性と親油性、親水性と撥油性などのように相反する２つの性質を併せ持ち、基材に固定化させることができる多機能性の表面改質剤の開発が望まれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００７】

【特許文献１】特開２００２－３０８９５０号公報

【特許文献２】特開２００６－２３１８９０号公報

【特許文献３】特開平０２－１６１８５号公報

【特許文献４】特開２００３－２３８２０７号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、親水性と親油性、親水性と撥油性などのように相反する２つの性質を併せ持ち、基材に固定化させることができる表面改質剤を提供することを目的とする。本発明は、親水性と親油性、親水性と撥油性などのように相反する２つの性質を併せ持ち、表面改質剤が固定化された基材を製造することができる表面改質された基材の製造方法を提供することを目的とする。本発明は、また、表面改質剤がその表面に固定化されており、当該表面改質剤によって親水性と親油性、親水性と撥油性などのように相反する２つの性質を併せ持つことができる表面改質された基材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】

【０００９】

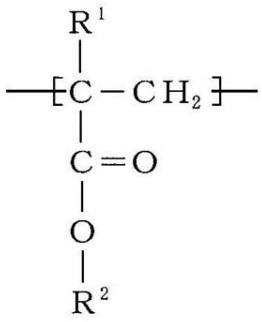
本発明は、

（１）　アルコキシシリル基を有するポリマーおよびチオール基を有するシランカップリング剤を含有するＩ液と、（メタ）アクリルモノマーを含有するII液とからなる２液型表面改質剤、

（２）　アルコキシシリル基を有するポリマーが、式（Ｉ）：

【００１０】

【化１】



（Ｉ）

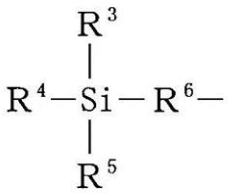
【００１１】

（式中、R^1は水素原子またはメチル基、R^2は親水性基、疎水性基、陽イオン性基または陰イオン性基を示す）

で表わされる繰り返し単位を有し、少なくとも片末端に式(II):

【００１２】

【化２】



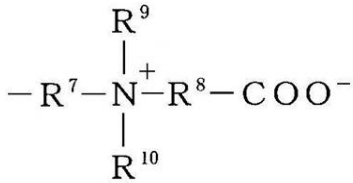
(II)

【００１３】

（式中、R^3、R^4およびR^5は、それぞれ独立して、炭素数１～４のアルキル基または炭素数１～４のアルコキシ基であって、R^3、R^4およびR^5のうちの少なくとも１つの基は炭素数１～４のアルコキシ基、R^6は炭素数１～１２のアルキレン基を示す）
で表わされるアルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル系ポリマーである前記（１）に記載の２液型表面改質剤、
（３）　式（Ｉ）において、R^2が水素原子、水酸基またはフッ素原子を有していてもよい炭素数２～２０のアルキル基、水酸基またはフッ素原子を有していてもよい炭素数６～２０のアリール基、片末端に水素原子または炭素数１～４のアルキル基を有し水酸基またはフッ素原子を有していてもよいエチレンオキサイド基、片末端に水素原子または炭素数１～４のアルキル基を有し水酸基またはフッ素原子を有していてもよいエチレンオキサイド基の付加モル数が２～２０であるポリエチレンオキサイド基、片末端に水素原子または炭素数１～４のアルキル基を有し水酸基またはフッ素原子を有していてもよいプロピレンオキサイド基、片末端に水素原子または炭素数１～４のアルキル基を有し水酸基またはフッ素原子を有していてもよいプロピレンオキサイド基の付加モル数が２～２０であるポリプロピレンオキサイド基、式(III):

【００１４】

【化３】



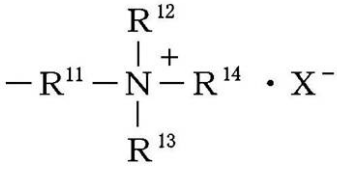
(III)

【００１５】

（式中、R^7およびR^8は、それぞれ独立して炭素数１～４のアルキレン基、R^9およびR^{10}は、それぞれ独立して水素原子または炭素数１～４のアルキル基を示す）
で表わされる基、または式(IV):

【００１６】

【化４】



(IV)

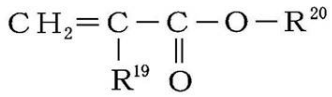
【００１７】

（式中、R^{11}は炭素数１～４のアルキレン基、R^{12}およびR^{13}はそれぞれ独立して水素原子または炭素数１～４のアルキル基、R^{14}は有機基、X^-は陰イオンを示す）
で表わされる基である前記（２）に記載の２液型表面改質剤、
（４）　式(Ｉ)で表わされる繰り返し単位の数が１～１０００である前記（２）または（３）に記載の２液型表面改質剤、
（５）　チオール基を有するシランカップリング剤が、式(Ｖ):
【００１８】
【化５】



(V)

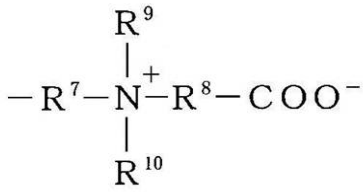
【００１９】
（式中、R^{15}、R^{16}およびR^{17}は、それぞれ独立して、炭素数１～４のアルキル基または炭素数１～４のアルコキシ基であって、R^{15}、R^{16}およびR^{17}のうちの少なくとも１つの基は炭素数１～４のアルコキシ基、R^{18}は炭素数１～１２のアルキレン基を示す）
で表わされるアルコキシシリル基含有化合物である前記（１）～（４）のいずれかに記載の２液型表面改質剤、
（６）　（メタ）アクリルモノマーが、式（VI）：
【００２０】
【化６】



(VI)

【００２１】
（式中、R^{19}は水素原子またはメチル基、R^{20}は親水性基、疎水性基、陽イオン性基または陰イオン性基を示す）
で表わされる（メタ）アクリルモノマーである前記（１）～（５）のいずれかに記載の２液型表面改質剤、
（７）　式（VI）において、R^{20}が水素原子、水酸基またはフッ素原子を有していてもよい炭素数２～２０のアルキル基、水酸基またはフッ素原子を有していてもよい炭素数６～２０のアリール基、片末端に水素原子または炭素数１～４のアルキル基を有し水酸基またはフッ素原子を有していてもよいエチレンオキサイド基、片末端に水素原子または炭素数１～４のアルキル基を有し水酸基またはフッ素原子を有していてもよいエチレンオキサイド基の付加モル数が２～２０であるポリエチレンオキサイド基、片末端に水素原子または炭素数１～４のアルキル基を有し水酸基またはフッ素原子を有していてもよいプロピレンオキサイド基、片末端に水素原子または炭素数１～４のアルキル基を有し水酸基またはフッ素原子を有していてもよいプロピレンオキサイド基の付加モル数が２～２０であるポリプロピレンオキサイド基、式(III):
【００２２】

【化７】



(III)

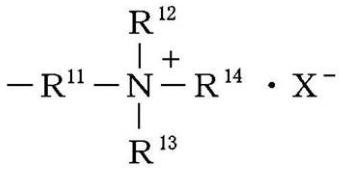
【００２３】

（式中、R^7およびR^8は、それぞれ独立して炭素数１～４のアルキレン基、R^9およびR^{10}は、それぞれ独立して水素原子または炭素数１～４のアルキル基を示す）

で表わされる基、または式(IV):

【００２４】

【化８】



(IV)

【００２５】

（式中、R^{11}は炭素数１～４のアルキレン基、R^{12}およびR^{13}はそれぞれ独立して水素原子または炭素数１～４のアルキル基、R^{14}は有機基、X^-は陰イオンを示す）

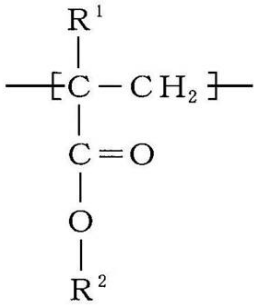
で表わされる基である前記（６）に記載の２液型表面改質剤、

（８）　アルコキシシリル基を有するポリマーおよびチオール基を有するシランカップリング剤を含有するＩ液を基材に塗布した後、当該Ｉ液が塗布された基材の表面に（メタ）アクリルモノマーを含有するII液を塗布し、チオール基を有するシランカップリング剤と（メタ）アクリルモノマーとを反応させることを特徴とする表面改質された基材の製造方法、

（９）　アルコキシシリル基を有するポリマーが、式（Ｉ）：

【００２６】

【化９】



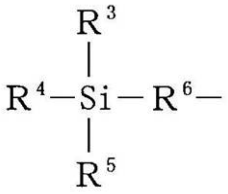
（Ｉ）

【００２７】

（式中、R^1は水素原子またはメチル基、R^2は親水性基、疎水性基、陽イオン性基または陰イオン性基を示す）

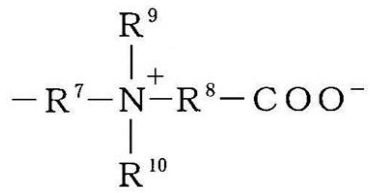
で表わされる繰り返し単位を有し、少なくとも片末端に式(II):

【００２８】
【化１０】



(II)

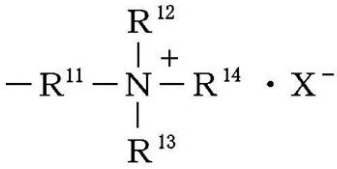
【００２９】
（式中、R^3、R^4およびR^5は、それぞれ独立して、炭素数１～４のアルキル基または炭素数１～４のアルコキシ基であって、R^3、R^4およびR^5のうちの少なくとも１つの基は炭素数１～４のアルコキシ基、R^6は炭素数１～１２のアルキレン基を示す）
で表わされるアルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル系ポリマーである前記（８）に記載の表面改質された基材の製造方法、
（１０）　式（Ｉ）において、R^2が水素原子、水酸基またはフッ素原子を有していてもよい炭素数２～２０のアルキル基、水酸基またはフッ素原子を有していてもよい炭素数６～２０のアリール基、片末端に水素原子または炭素数１～４のアルキル基を有し水酸基またはフッ素原子を有していてもよいエチレンオキサイド基、片末端に水素原子または炭素数１～４のアルキル基を有し水酸基またはフッ素原子を有していてもよいエチレンオキサイド基の付加モル数が２～２０であるポリエチレンオキサイド基、片末端に水素原子または炭素数１～４のアルキル基を有し水酸基またはフッ素原子を有していてもよいプロピレンオキサイド基、片末端に水素原子または炭素数１～４のアルキル基を有し水酸基またはフッ素原子を有していてもよいプロピレンオキサイド基の付加モル数が２～２０であるポリプロピレンオキサイド基、式(III):
【００３０】
【化１１】



(III)

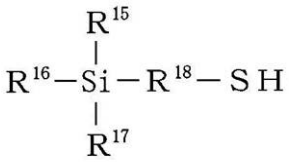
【００３１】
（式中、R^7およびR^8は、それぞれ独立して炭素数１～４のアルキレン基、R^9およびR^{10}は、それぞれ独立して水素原子または炭素数１～４のアルキル基を示す）
で表わされる基、または式(IV):
【００３２】

【化１２】



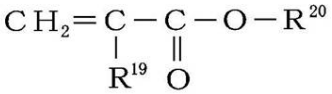
(IV)

【００３３】
（式中、R^{11}は炭素数１～４のアルキレン基、R^{12}およびR^{13}はそれぞれ独立して水素原子または炭素数１～４のアルキル基、R^{14}は有機基、X^-は陰イオンを示す）
で表わされる基である前記（９）に記載の表面改質された基材の製造方法、
（１１）　式(Ｉ)で表わされる繰り返し単位の数が１～１０００である前記（９）または（１０）に記載の表面改質された基材の製造方法、
（１２）　チオール基を有するシランカップリング剤が、式(Ｖ):
【００３４】
【化１３】



(V)

【００３５】
（式中、R^{15}、R^{16}およびR^{17}は、それぞれ独立して、炭素数１～４のアルキル基または炭素数１～４のアルコキシ基であって、R^{15}、R^{16}およびR^{17}のうちの少なくとも１つの基は炭素数１～４のアルコキシ基、R^{18}は炭素数１～１２のアルキレン基を示す）
で表わされるアルコキシシリル基含有化合物である前記（８）～（１１）のいずれかに記載の表面改質された基材の製造方法、
（１３）　（メタ）アクリルモノマーが、式（VI）：
【００３６】
【化１４】



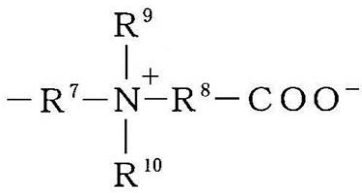
(VI)

【００３７】
（式中、R^{19}は水素原子またはメチル基、R^{20}は親水性基、疎水性基、陽イオン性基または陰イオン性基を示す）
で表わされる（メタ）アクリルモノマーである前記（８）～（１１）のいずれかに記載の表面改質された基材の製造方法、
（１４）　式（VI）において、R^{20}が水素原子、水酸基またはフッ素原子を有していてもよい炭素数２～２０のアルキル基、水酸基またはフッ素原子を有していてもよい炭素数６～２０のアリール基、片末端に水素原子または炭素数１～４のアルキル基を有し水酸基またはフッ素原子を有していてもよいエチレンオキサイド基、片末端に水素原子または炭素

数１～４のアルキル基を有し水酸基またはフッ素原子を有していてもよいエチレンオキサイド基の付加モル数が２～２０であるポリエチレンオキサイド基、片末端に水素原子または炭素数１～４のアルキル基を有し水酸基またはフッ素原子を有していてもよいプロピレンオキサイド基、片末端に水素原子または炭素数１～４のアルキル基を有し水酸基またはフッ素原子を有していてもよいプロピレンオキサイド基の付加モル数が２～２０であるポリプロピレンオキサイド基、式(III):

【００３８】

【化１５】



(III)

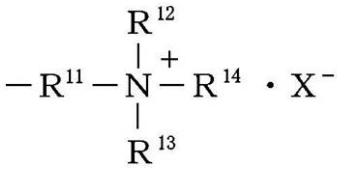
【００３９】

（式中、R^7およびR^8は、それぞれ独立して炭素数１～４のアルキレン基、R^9およびR^{10}は、それぞれ独立して水素原子または炭素数１～４のアルキル基を示す）

で表わされる基、または式(IV):

【００４０】

【化１６】



(IV)

【００４１】

（式中、R^{11}は炭素数１～４のアルキレン基、R^{12}およびR^{13}はそれぞれ独立して水素原子または炭素数１～４のアルキル基、R^{14}は有機基、X^-は陰イオンを示す）

で表わされる基である前記（１３）に記載の表面改質された基材の製造方法、ならびに

（１５）　前記（１）～（７）のいずれかに記載の２液型表面改質剤によって表面改質されてなる表面改質された基材

に関する。

【００４２】

また、本発明の２液型表面改質剤を用いれば、アルコキシシリル基を有するポリマーおよびチオール基を有するシランカップリング剤を含有するＩ液を基材に塗布した後、当該Ｉ液が塗布された基材の表面に（メタ）アクリルモノマーを含有するII液を塗布し、チオール基を有するシランカップリング剤と（メタ）アクリルモノマーとを反応させることにより、基材の表面を改質させることができる。したがって、本発明の２液型表面改質剤を用いることにより、基材の表面改質方法を提供することもできる。

【発明の効果】

【００４３】

本発明の２液型表面改質剤によれば、例えば、親水性と親油性、親水性と撥油性などのように相反する２つの性質を併せ持ち、基材に固定化させることができるという優れた効果が奏される。本発明の表面改質された基材の製造方法によれば、例えば、親水性と親油

性、親水性と撥油性などのように相反する２つの性質を併せ持ち、基材に固定化させることができる表面改質剤が固定化された基材を製造することができる。本発明の表面改質された基材は、表面改質剤がその表面に固定化されており、例えば、親水性と親油性、親水性と撥油性などのように相反する２つの性質を併せ持つことができるという優れた効果を奏する。

【発明を実施するための形態】

【００４４】

本発明の２液型表面改質剤は、前記したように、アルコキシシリル基を有するポリマーおよびチオール基を有するシランカップリング剤を含有するＩ液と、（メタ）アクリルモノマーを含有するII液とからなる。

【００４５】

〔Ｉ液〕

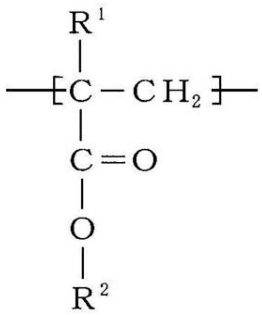
まず、Ｉ液について説明する。Ｉ液は、アルコキシシリル基を有するポリマーおよびチオール基を有するシランカップリング剤を含有する。

【００４６】

アルコキシシリル基を有するポリマーの好適な例としては、式（Ｉ）：

【００４７】

【化１７】



（Ｉ）

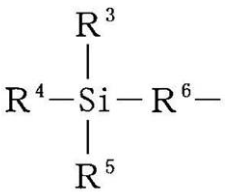
【００４８】

（式中、R^1は水素原子またはメチル基、R^2は親水性基、疎水性基、陽イオン性基または陰イオン性基を示す）

で表わされる繰り返し単位を有し、少なくとも片末端に式(II):

【００４９】

【化１８】



(II)

【００５０】

（式中、R^3、R^4およびR^5は、それぞれ独立して、炭素数１～４のアルキル基または炭素数１～４のアルコキシ基であって、R^3、R^4およびR^5のうちの少なくとも１つの基は炭素数１～４のアルコキシ基、R^6は炭素数１～１２のアルキレン基を示す）

で表わされるアルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル系ポリマーが挙げられる。

【００５１】

式（Ｉ）で表わされる繰り返し単位において、R^1は、水素原子またはメチル基である。

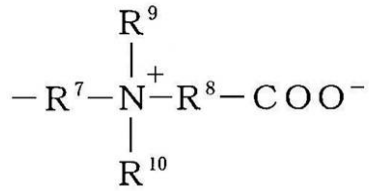
R^2は、親水性基、疎水性基、陽イオン性基または陰イオン性基である。アルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル系ポリマーは、親水性基、疎水性基、陽イオン性基および陰イオン性基のうちの１種類のみが存在していてもよく、２種類以上が存在していてもよい。この親水性基、疎水性基、陽イオン性基および陰イオン性基の種類により、本発明の表面改質剤によって基材に付与される性質を調整することができる。例えば、基材に親水性を付与する場合には、親水性基が選ばれ、また基材に疎水性を付与する場合には、疎水性基が選ばれる。さらに、例えば、親水性基と疎水性基とを選択した場合には、親水性と疎水性とをアルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル系ポリマーに付与することができる。

【００５２】

R^2としては、例えば、水素原子、水酸基またはフッ素原子を有していてもよい炭素数２～２０のアルキル基、水酸基またはフッ素原子を有していてもよい炭素数６～２０のアリール基、片末端に水素原子または炭素数１～４のアルキル基を有し水酸基またはフッ素原子を有していてもよいエチレンオキサイド基、片末端に水素原子または炭素数１～４のアルキル基を有し水酸基またはフッ素原子を有していてもよいエチレンオキサイド基の付加モル数が２～２０であるポリエチレンオキサイド基、片末端に水素原子または炭素数１～４のアルキル基を有し水酸基またはフッ素原子を有していてもよいプロピレンオキサイド基、片末端に水素原子または炭素数１～４のアルキル基を有し水酸基またはフッ素原子を有していてもよいプロピレンオキサイド基の付加モル数が２～２０であるポリプロピレンオキサイド基、式(III):

【００５３】

【化１９】



(III)

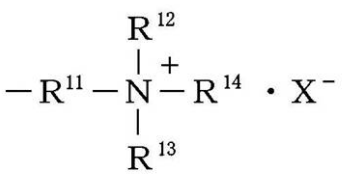
【００５４】

（式中、R^7およびR^8は、それぞれ独立して炭素数１～４のアルキレン基、R^9およびR^{10}は、それぞれ独立して水素原子または炭素数１～４のアルキル基を示す）

で表わされる基、式(IV):

【００５５】

【化２０】



(IV)

【００５６】

（式中、R^{11}は炭素数１～４のアルキレン基、R^{12}およびR^{13}はそれぞれ独立して水素原子または炭素数１～４のアルキル基、R^{14}は有機基、X^-は陰イオンを示す）

で表わされる基などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの基のなかでは、塗膜強度を高める観点から、式(III)で表わされる基が好ま

しい。

【００５７】

式(III)において、R^7およびR^8は、それぞれ独立して炭素数１～４のアルキレン基である。R^7は、好ましくはメチレン基、エチレン基、ｎ－プロピレン基またはイソプロピレン基であり、より好ましくはメチレン基またはエチレン基である。R^8は、好ましくはメチレン基またはエチレン基である。

【００５８】

式(IV)において、R^{11}は、炭素数１～４のアルキレン基である。R^{11}は、好ましくはメチレン基、エチレン基、ｎ－プロピレン基またはイソプロピレン基であり、より好ましくはメチレン基またはエチレン基である。R^{12}およびR^{13}は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数１～４のアルキル基である。R^{14}は、有機基である。有機基の具体例としては、炭素数１～２２のアルキル基、炭素数６～１２のアリール基、炭素数２～６のカルボキシアルキル基などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。X^-は、陰イオンである。X^-の好適な例としては、炭素数１～４のアルキルクロライドイオン、アルキル基の炭素数が１～４の１価のジアルキル硫酸イオン、炭素数６～８のアリールクロライドイオン、アルキル基の炭素数が１～４のアルキル硫酸ハライド、ハロゲンイオン、酢酸イオン、ホウ酸イオン、クエン酸イオン、酒石酸イオン、硫酸水素イオン、重亜硫酸イオン、硫酸イオン、リン酸イオンなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。前記ハライドにおけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が挙げられる。前記ハロゲンイオンにおけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が挙げられる。X^-のなかでは、炭素数１～４のアルキルクロライドイオン、アルキル基の炭素数が１～４の１価のジアルキル硫酸イオンおよび炭素数６～８のアリールクロライドイオンが好ましい。

【００５９】

式(IV)で表わされる基を有するモノマーの具体例としては、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートのメチルクロライド塩、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートのジメチル硫酸塩、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートのジエチル硫酸塩、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートのベンジルクロライド塩、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレートのメチルクロライド塩、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレートのジメチル硫酸塩、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレートのジエチル硫酸塩、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレートのベンジルクロライド塩、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレートのメチルクロライド塩、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレートのジメチル硫酸塩、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレートのジエチル硫酸塩、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレートのベンジルクロライド塩、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレートのメチルクロライド塩、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレートのジメチル硫酸塩、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレートのジエチル硫酸塩、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレートのベンジルクロライド塩などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのモノマーのなかでは、安価で容易に入手することができることから、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートのメチルクロライド塩、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートのジエチル硫酸塩などが好ましい。

【００６０】

R^2において、親水性基としては、例えば、水素原子、水酸基を少なくとも１個有する炭素数１～４のアルキル基、片末端に水素原子または炭素数１～４のアルキル基を有する炭素数１～２０のポリエチレングリコール基、片末端に水素原子または炭素数１～４のアルキル基を有する炭素数１～１０のポリプロピレングリコール基、式(III)で表わされる基などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの

基のなかでは、塗膜強度を高める観点から、式(III)で表わされる基が好ましい。

【００６１】

R^2において、疎水性基としては、例えば、フッ素原子を有していてもよい炭素数２～２０のアルキル基、フッ素原子を有していてもよい炭素数６～２０のアリール基などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの基のなかでは、撥油性の観点から、フッ素原子数３以上の炭素数２～２０のアルキル基およびフッ素原子数３以上の炭素数６～２０のアリール基が好ましい。

【００６２】

R^2において、陽イオン性基としては、例えば、式(IV)で表わされる基などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

【００６３】

R^2において、陰イオン性基としては、例えば、カルボキシエテニルフェノキシドデシル基、カルボキシアセチルアミノエチル基などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

【００６４】

基材表面に親水性、撥水性、陽イオン性または陰イオン性を付与する観点から、式（Ｉ）で表わされる繰り返し単位の数の下限値は、好ましくは１以上、より好ましくは１０以上であり、式（Ｉ）で表わされる繰り返し単位の数の上限値は、好ましくは１０００以下、より好ましくは５００以下である。

【００６５】

式(II)で表わされるアルコキシシリル基において、R^3、R^4およびR^5は、それぞれ独立して、炭素数１～４のアルキル基または炭素数１～４のアルコキシ基であって、R^3、R^4およびR^5のうちの少なくとも１つの基は炭素数１～４のアルコキシ基である。R^3、R^4およびR^5のうちの少なくとも１つの基が炭素数１～４のアルコキシ基であるのは、表面改質剤を基材に化学的結合によって固定するためである。したがって、R^3、R^4およびR^5のうちの少なくとも１つの基が炭素数１～４のアルコキシ基であることが好ましく、R^3、R^4およびR^5のうちの少なくとも２つの基が炭素数１～４のアルコキシ基であることがより好ましく、R^3、R^4およびR^5のいずれもが炭素数１～４のアルコキシ基であることがさらに好ましい。炭素数１～４のアルキル基のなかでは、メチル基およびエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。炭素数１～４のアルコキシ基のなかでは、メトキシ基およびエトキシ基が好ましく、メトキシ基がより好ましい。

【００６６】

式(II)で表わされるアルコキシシリル基において、R^6は、炭素数１～１２のアルキレン基である。R^6のなかでは、炭素数１～６のアルキレン基が好ましく、炭素数２～６のアルキレン基がより好ましい。

【００６７】

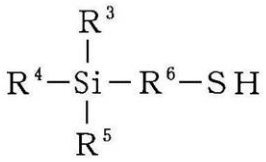
式(II)で表わされるアルコキシシリル基は、（メタ）アクリル系ポリマーの少なくとも片末端に存在するが、（メタ）アクリル系ポリマーが有する性質を十分に発現させる観点から、（メタ）アクリル系ポリマーの片末端にのみ存在することが好ましい。式(II)で表わされるアルコキシシリル基が（メタ）アクリル系ポリマーの片末端にのみ存在する場合、その他方の末端には、（メタ）アクリル系ポリマーが有する性質を十分に発現させる観点から、例えば、水酸基、炭素数１～４のアルコキシ基、重合開始剤の残基などの基が存在することが好ましい。

【００６８】

式（Ｉ）で表わされる繰り返し単位を有し、少なくとも片末端に式(II)で表わされるアルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル系ポリマーは、例えば、式(VII):

【００６９】

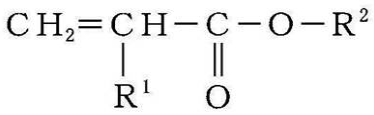
【化２１】



(VII)

【００７０】
（式中、R^3、R^4、R^5およびR^6は、前記と同じ）
で表わされるアルコキシシリル基含有化合物の存在下で、式(VIII):

【００７１】
【化２２】



(VIII)

【００７２】
（式中、R^1およびR^2は、前記と同じ）
で表わされる（メタ）アクリルモノマーを重合させることによって調製することができる。

【００７３】
式(VII)で表わされるアルコキシシリル基含有化合物としては、例えば、１－チオプロピル－３－トリメトキシシラン、１－チオプロピル－３－トリエトキシシラン、１－チオプロピル－３－トリイソプロポキシシラン、１－チオプロピル－３－メチルジメトキシシラン、１－チオプロピル－３－メチルジエトキシシラン、１－チオプロピル－３－メチルジプロポキシシランなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのアルコキシシリル基含有化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００７４】
式(VII)で表わされるアルコキシシリル基含有化合物の量は、特に限定されないが、通常、重合に供されるモノマー全量１００重量部あたり、０．０１～１０重量部程度であることが好ましい。

【００７５】
式(VIII)で表わされる（メタ）アクリルモノマーとしては、例えば、Ｎ－（メタ）アクリロイルオキシエチル－Ｎ，Ｎ－ジメチルアンモニウム－α－Ｎ－メチルカルボキシベタイン、Ｎ－（メタ）アクリロイルアミノエチル－Ｎ，Ｎ－ジメチルアンモニウム－α－Ｎ－メチルカルボキシベタイン、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、２，２，２－トリフルオロエチルメタクリレートなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの（メタ）アクリルモノマーは、それぞれ単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。なお、Ｎ－メタクリロイルオキシエチル－Ｎ，Ｎ－ジメチルアンモニウム－α－Ｎ－メチルカルボキシベタインは、例えば、特開平９－９５４７４号公報、特開平９－９５５８６号公報、特開平１１－２２２４７０号公報などに記載されている方法により、高純度で容易に調製することができる。

【００７６】
なお、本発明の目的が阻害されない範囲内であれば、式(VIII)で表わされる（メタ）アクリルモノマーを他の重合性モノマーと併用してもよい。

【００７７】
他の重合性モノマーとしては、例えば、スチレン、α－ヒドロキシスチレン、ｐ－ヒド

ロキシスチレン、(メタ)アクリル酸メチル、（メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸メトキシブチル、Ｎ－メチル(メタ)アクリルアミド、Ｎ－エチル(メタ)アクリルアミド、Ｎ－プロピル(メタ)アクリルアミド、Ｎ－イソプロピル(メタ)アクリルアミド、Ｎ－ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、Ｎ－ｔｅｒｔ－ブチル(メタ)アクリルアミド、Ｎ－オクチル(メタ)アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル(メタ)アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、イタコン酸メチル、イタコン酸エチル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタムなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの他の重合性モノマーは、それぞれ単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００７８】

式(VII)で表わされるアルコキシシリル基含有化合物の存在下で、式(VIII)で表わされる（メタ）アクリルモノマーを重合させる際には、通常、重合開始剤を用いることが好ましい。

【００７９】

重合開始剤としては、例えば、アゾイソブチロニトリル、アゾイソ酪酸メチル、アゾビスジメチルバレロニトリル、過酸化ベンゾイル、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、ベンゾフェノン誘導体、ホスフィンオキサイド誘導体、ベンゾケトン誘導体、フェニルチオエーテル誘導体、アジド誘導体、ジアゾ誘導体、ジスルフィド誘導体などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの重合開始剤は、それぞれ単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００８０】

重合開始剤の量は、特に限定されないが、通常、式(VIII)で表わされる（メタ）アクリルモノマーを含む重合に供されるモノマー全量１００重量部あたり０．０１～５重量部程度であることが好ましい。

【００８１】

式(VIII)で表わされる（メタ）アクリルモノマーを重合させる方法としては、例えば、溶液重合法などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。モノマーを溶液重合法によって重合させる場合には、例えば、式(VIII)で表わされる（メタ）アクリルモノマーを溶媒に溶解させ、得られた溶液を攪拌しながら重合開始剤を添加し、重合させることができる。

【００８２】

溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物、ｎ－ヘキサンなどの脂肪族炭化水素化合物、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素化合物、酢酸メチル、酢酸エチルなどの酢酸エステルなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの溶媒は、それぞれ単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００８３】

溶媒の量は、通常、式(VIII)で表わされる（メタ）アクリルモノマーを含む重合に供されるモノマーを溶媒に溶解させることによって得られる溶液におけるモノマーの濃度が１０～８０重量％程度となるように調整することが好ましい。

【００８４】

式(VIII)で表わされる（メタ）アクリルモノマーを重合させる際の重合温度、重合時間などの重合条件は、モノマーの種類およびその使用量、重合開始剤の種類およびその使用量などに応じて適宜調整することが好ましい。

【００８５】

式(VIII)で表わされる（メタ）アクリルモノマーを重合させるときの雰囲気は、不活性ガスであることが好ましい。不活性ガスとしては、例えば、窒素ガス、アルゴンガスなど

が挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

【００８６】

重合反応の終了や反応系内における未反応モノマーの有無は、例えば、ガスクロマトグラフィーなどの一般的な分析方法で確認することができる。

【００８７】

以上のようにして式(VIII)で表わされる（メタ）アクリルモノマーおよび必要により使用される他のモノマーを重合させることにより、アルコキシシリル基を有するポリマーを得ることができる。なお、アルコキシシリル基を有するポリマーの粘度平均分子量は、例えば、ウベローデ型粘度計などを用いて測定することができる。

【００８８】

アルコキシシリル基を有するポリマーの粘度平均分子量は、本発明の表面改質剤による表面改質効果を十分に発現させる観点から、好ましくは１００以上、より好ましくは５００以上であり、溶媒に対するアルコキシシリル基を有するポリマーの溶解性を向上させる観点から、好ましくは１０００００以下、より好ましくは５００００以下である。

【００８９】

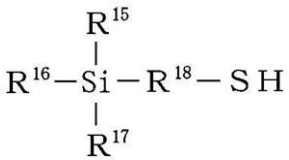
本発明に用いられるＩ液は、アルコキシシリル基を有するポリマーおよびチオール基を有するシランカップリング剤を含有するものである。

【００９０】

チオール基を有するシランカップリング剤としては、例えば、式(Ｖ):

【００９１】

【化２３】



(V)

【００９２】

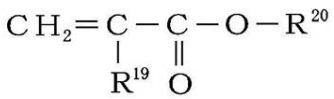
（式中、R^{15}、R^{16}およびR^{17}は、それぞれ独立して、炭素数１～４のアルキル基または炭素数１～４のアルコキシ基であって、R^{15}、R^{16}およびR^{17}のうちの少なくとも１つの基は炭素数１～４のアルコキシ基、R^{18}は炭素数１～１２のアルキレン基を示す）

で表わされるアルコキシシリル基含有化合物などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

【００９３】

式(Ｖ)で表わされるアルコキシシリル基含有化合物において、R^{15}、R^{16}およびR^{17}は、それぞれ独立して、炭素数１～４のアルキル基または炭素数１～４のアルコキシ基であって、R^{15}、R^{16}およびR^{17}のうちの少なくとも１つの基は炭素数１～４のアルコキシ基である。R^{15}、R^{16}およびR^{17}のうちの少なくとも１つの基が炭素数１～４のアルコキシ基であるのは、表面改質剤を基材に化学的結合によって固定するためである。したがって、R^{15}、R^{16}およびR^{17}のうちの少なくとも１つの基が炭素数１～４のアルコキシ基であることが好ましく、R^{15}、R^{16}およびR^{17}のうちの少なくとも２つの基が炭素数１～４のアルコキシ基であることがより好ましく、R^{15}、R^{16}およびR^{17}のいずれもが炭素数１～４のアルコキシ基であることがさらに好ましい。炭素数１～４のアルキル基のなかでは、メチル基およびエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。炭素数１～４のアルコキシ基のなかでは、メトキシ基およびエトキシ基が好ましく、メトキシ基がより好ましい。R^{18}は、炭素数１～１２のアルキレン基である。R^{18}のなかでは、炭素数１～８のアルキレン基が好ましく、炭素数１～６のアルキレン基がより好ましく、炭素数２～６のアルキレン基がさらに好ましい。

【００９４】
Ｉ液は、アルコキシシリル基を有するポリマーおよびチオール基を有するシランカップリング剤を混合することによって容易に調製することができる。
【００９５】
Ｉ液を調製する際には、必要により、溶媒を用いることができる。溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物、ｎ－ヘキサンなどの脂肪族炭化水素化合物、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素化合物、酢酸メチル、酢酸エチルなどの酢酸エステルなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの溶媒は、それぞれ単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。溶媒の量は、特に限定されないが、通常、アルコキシシリル基を有するポリマーおよびチオール基を有するシランカップリング剤の合計量１００重量部あたり、好ましくは３００～１０００重量部、より好ましくは５００～９００重量部程度であればよい。
【００９６】
Ｉ液において、アルコキシシリル基を有するポリマーとチオール基を有するシランカップリング剤との割合には特に限定がない。Ｉ液を基材に塗布したとき、アルコキシシリル基を有するポリマーおよびチオール基を有するシランカップリング剤は、いずれも基材に固定される。それらのうち、チオール基を有するシランカップリング剤は、II液に含まれている(メタ)アクリルモノマーと結合する。したがって、当該(メタ)アクリルモノマーが有する性質と、アルコキシシリル基を有するポリマーが有する性質とのバランスを考慮して、アルコキシシリル基を有するポリマーとチオール基を有するシランカップリング剤との割合を適宜調整することが好ましい。例えば、アルコキシシリル基を有するポリマーが有する性質を強く発現させる場合には、アルコキシシリル基を有するポリマーとチオール基を有するシランカップリング剤とのモル比（アルコキシシリル基を有するポリマー／チオール基を有するシランカップリング剤）は、好ましくは６／４以上、より好ましくは７／３以上であり、II液に含まれている(メタ)アクリルモノマーが有する性質を強く発現させる場合には、アルコキシシリル基を有するポリマーとチオール基を有するシランカップリング剤とのモル比（アルコキシシリル基を有するポリマー／チオール基を有するシランカップリング剤）は、好ましくは４／６以下、より好ましくは３／７以下である。また、アルコキシシリル基を有するポリマーが有する性質とII液に含まれている(メタ)アクリルモノマーが有する性質とを同程度に発現させる場合には、アルコキシシリル基を有するポリマーとチオール基を有するシランカップリング剤とのモル比（アルコキシシリル基を有するポリマー／チオール基を有するシランカップリング剤）は、好ましくは３／７～７／３、より好ましくは４／６～６／４である。
【００９７】
〔II液〕
次に、II液について説明する。II液は、(メタ)アクリルモノマーを含有する。
(メタ)アクリルモノマーとしては、例えば、式（VI）：
【００９８】
【化２４】



(VI)

【００９９】
（式中、R^{19}は水素原子またはメチル基、R^{20}は親水性基、疎水性基、陽イオン性基または陰イオン性基を示す）

で表わされる（メタ）アクリルモノマーなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。この（メタ）アクリルモノマーは、１種類のみを用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

【０１００】

式（VI）において、R^{19}は、水素原子またはメチル基である。

R^{20}は、親水性基、疎水性基、陽イオン性基または陰イオン性基である。アルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル系ポリマーは、親水性基、疎水性基、陽イオン性基および陰イオン性基のうちの１種類のみが存在していてもよく、２種類以上が存在していてもよい。この親水性基、疎水性基、陽イオン性基および陰イオン性基の種類により、本発明の表面改質剤によって基材に付与される性質を調整することができる。例えば、基材に親水性を付与する場合には、親水性基が選ばれ、基材に疎水性を付与する場合には、疎水性基が選ばれる。また、例えば、親水性基と疎水性基とを選択した場合には、親水性と疎水性とをアルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル系ポリマーに付与することができる。さらに、R^{20}が親水性基である（メタ）アクリルモノマーと、R^{20}が疎水性基である（メタ）アクリルモノマーとを併用した場合には、本発明の表面改質剤には、親水性と疎水性とを付与することもできる。

【０１０１】

R^{20}としては、例えば、水素原子、水酸基またはフッ素原子を有していてもよい炭素数２～２０のアルキル基、水酸基またはフッ素原子を有していてもよい炭素数６～２０のアリール基、片末端に水素原子または炭素数１～４のアルキル基を有し水酸基またはフッ素原子を有していてもよいエチレンオキサイド基、片末端に水素原子または炭素数１～４のアルキル基を有し水酸基またはフッ素原子を有していてもよいエチレンオキサイド基の付加モル数が２～２０であるポリエチレンオキサイド基、片末端に水素原子または炭素数１～４のアルキル基を有し水酸基またはフッ素原子を有していてもよいプロピレンオキサイド基、片末端に水素原子または炭素数１～４のアルキル基を有し水酸基またはフッ素原子を有していてもよいプロピレンオキサイド基の付加モル数が２～２０であるポリプロピレンオキサイド基、前記した式(III)で表わされる基、前記した式(IV)で表わされる基などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

【０１０２】

R^{20}において、親水性基としては、例えば、水素原子、水酸基を少なくとも１個有する炭素数１～４のアルキル基、片末端に水素原子または炭素数１～４のアルキル基を有する炭素数１～２０のポリエチレングリコール基、片末端に水素原子または炭素数１～４のアルキル基を有する炭素数１～１０のポリプロピレングリコール基、式(III)で表わされる基などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの基のなかでは、塗膜強度を高める観点から、式(III)で表わされる基が好ましい。

【０１０３】

R^{20}において、疎水性基としては、例えば、フッ素原子を有していてもよい炭素数２～２０のアルキル基、フッ素原子を有していてもよい炭素数６～２０のアリール基などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの基のなかでは、撥油性の観点から、フッ素原子数３以上の炭素数２～２０のアルキル基およびフッ素原子数３以上の炭素数６～２０のアリール基が好ましい。

【０１０４】

R^{20}において、陽イオン性基としては、例えば、式(IV)で表わされる基などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

【０１０５】

R^{20}において、陰イオン性基としては、例えば、カルボキシエテニルフェノキシドデシル基、カルボキシアセチルアミノエチル基などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

【０１０６】

II液は、（メタ）アクリルモノマーのみで構成されていてもよく、必要により、触媒が

含まれていてもよい。

【０１０７】

触媒としては、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジエチルアニリン、ピリジン、キノリンなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの触媒のなかでは、高沸点を有し、作業性を向上させることができることから、トリエチルアミンが好ましい。

【０１０８】

触媒の量は、特に限定されないが、反応速度を高める観点から、（メタ）アクリルモノマー１００重量部あたり、１～１０重量部程度であることが好ましい。

【０１０９】

なお、本発明の目的が阻害されない範囲内であれば、（メタ）アクリルモノマーを他の重合性モノマーと併用してもよい。

【０１１０】

他の重合性モノマーとしては、例えば、スチレン、α－ヒドロキシスチレン、ｐ－ヒドロキシスチレン、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸メトキシブチル、Ｎ－メチル(メタ)アクリルアミド、Ｎ－エチル(メタ)アクリルアミド、Ｎ－プロピル(メタ)アクリルアミド、Ｎ－イソプロピル(メタ)アクリルアミド、Ｎ－ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、Ｎ－ｔｅｒｔ－ブチル(メタ)アクリルアミド、Ｎ－オクチル(メタ)アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル(メタ)アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、イタコン酸メチル、イタコン酸エチル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタムなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの他の重合性モノマーは、それぞれ単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【０１１１】

なお、II液を調製する際には、必要により、溶媒を用いることができる。溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物、ｎ－ヘキサンなどの脂肪族炭化水素化合物、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素化合物、酢酸メチル、酢酸エチルなどの酢酸エステルなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの溶媒は、それぞれ単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。溶媒の量は、特に限定されないが、通常、（メタ）アクリルモノマー１００重量部あたり、好ましくは３０～２００重量部、より好ましくは５０～１００重量部程度であればよい。

【０１１２】

〔２液型表面改質剤〕

本発明の２液型表面改質剤は、以上のようにして調製されたＩ液とII液とから構成され、Ｉ液とII液とが組み合わされたものである。

【０１１３】

Ｉ液とII液との割合は、Ｉ液に含まれているチオール基を有するシランカップリング剤とII液に含まれている（メタ）アクリルモノマーとが反応することから、理論的には両者の化学量論量であるが、必ずしも化学量論量である必要がなく、通常、Ｉ液に含まれているチオール基を有するシランカップリング剤とII液に含まれている（メタ）アクリルモノマーとのモル比〔Ｉ液に含まれているチオール基を有するシランカップリング剤／II液に含まれている（メタ）アクリルモノマー〕が４／６～６／４となるように調整すればよい。

【０１１４】

本発明の２液型表面改質剤は、例えば、基材にＩ液を塗布した後、II液を塗布し、チオ

ール基を有するシランカップリング剤とII液に含まれている（メタ）アクリルモノマーとを反応させることにより、基材の表面を改質させることができる。

【０１１５】

以下に、本発明の２液型表面改質剤を用いて表面改質された基材を製造する方法について説明する。

【０１１６】

〔表面改質された基材の製造方法〕

本発明の表面改質された基材の製造方法には、前記２液型表面改質剤が用いられる。本発明の表面改質された基材の製造方法は、アルコキシシリル基を有するポリマーおよびチオール基を有するシランカップリング剤を含有するＩ液を基材に塗布した後、当該Ｉ液が塗布された基材の表面に、（メタ）アクリルモノマーを含有するII液を塗布し、基材表面に存在するチオール基を有するシランカップリング剤と（メタ）アクリルモノマーとを反応させることを特徴とする。

【０１１７】

基材としては、アルコキシシリル基を有するポリマーおよびチオール基を有するシランカップリング剤を基材に化学的に固定する観点から、その表面上に水酸基が存在する基材を好適に用いることができる。

【０１１８】

基材の材質としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ナイロンに代表されるポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、尿素樹脂、ポリ乳酸、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリスルホン、ポリカーボネート、ＡＢＳ樹脂、ＡＳ樹脂、シリコーン樹脂、ガラス、セラミック、金属などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。本発明の２液型表面改質剤に含まれているアルコキシシリル基を有するポリマーおよびチオール基を有するシランカップリング剤は、表面上に水酸基が存在している基材に対し、より強固に固定されることから、表面上に水酸基が存在していない基材を用いる場合には、その表面上に水酸基が存在するように表面を改質させることが好ましい。なお、例えば、ガラスなどからなる基材のように、その表面に水酸基が十分に存在している場合には、その表面上に水酸基が存在するように表面を改質させなくてもよいことは言うまでもない。

【０１１９】

基材の形状は、特に限定されず、例えば、フィルム、シート、プレート、ロッド、所定形状に成形された成形体などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

【０１２０】

Ｉ液を基材に塗布する方法としては、例えば、フローコート法、スプレーコート法、浸漬法、刷毛塗法、ロールコート法などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

【０１２１】

Ｉ液を基材に塗布する際の雰囲気は、大気であればよく、また塗布する際の温度は、通常、常温であってもよく、加温であってもよい。Ｉ液を基材に塗布する際のＩ液の塗布量は、基材の用途などによって異なるので一概には決定することができないため、その用途などに応じて適宜調整することが好ましい。Ｉ液を基材に塗布した後は、生産効率を高める観点から、基材を加熱することが好ましい。基材の加熱温度は、その基材の耐熱温度などによって異なるので一概には決定することができないが、通常、５０～１５０℃の範囲内で基材に悪影響を与えない温度を設定することが好ましい。

【０１２２】

以上のようにして、Ｉ液を基材に塗布することにより、Ｉ液に含まれているアルコキシシリル基を有するポリマーおよびチオール基を有するシランカップリング剤を基材に固定することができる。

【０１２３】

次に、Ｉ液が塗布された基材表面にII液を塗布する。II液を基材に塗布する方法としては、Ｉ液を基材に塗布する方法と同様に、例えば、フローコート法、スプレーコート法、浸漬法、刷毛塗法、ロールコート法などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

【０１２４】

なお、浸漬法によってII液を基材に塗布する場合には、生産効率を高める観点から、II液の液温を３０～８０℃程度に調整することが好ましい。また、基材をII液に浸漬する時間は、特に限定されないが、II液に含まれている（メタ）アクリルモノマーの反応速度を高める観点および生産効率を高める観点から、３０～１２０分間程度であることが好ましい。

【０１２５】

前記のようにしてＩ液の塗布によって基材に固定化されているチオール基を有するシランカップリング剤と（メタ）アクリルモノマーとが結合するので、基材にあらかじめ固定化させておいたＩ液に含まれているアルコキシシリル基を有するポリマーが有する性質と、（メタ）アクリルモノマーが有する性質とを基材に付与することができる。

【０１２６】

（メタ）アクリルモノマーとチオール基を有するシランカップリング剤との反応の終了後には、必要により、基材を洗浄し、乾燥させればよい。

【０１２７】

以上のようにして得られる本発明の表面改質された基材には、その表面上にＩ液に含まれているアルコキシシリル基を有するポリマーと（メタ）アクリルモノマーとが固定化されているので、アルコキシシリル基を有するポリマーが有する性質と、チオール基を有するシランカップリング剤と反応することによって基材に固定された（メタ）アクリルモノマーが有する性質とを付与することができるとともに、従来の界面活性剤を用いたときのように水分が付着したときに流失することを防止することができる。

【０１２８】

したがって、アルコキシシリル基を有するポリマーが有する性質と（メタ）アクリルモノマーが有する性質とを適宜調整することにより、基材には、例えば、親水性、疎水性、撥油性、親油性などの所望の性質を付与することができる。

【実施例】

【０１２９】

次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は、かかる実施例のみに限定されるものではない。

【０１３０】

製造例１

窒素ガス導入管、コンデンサーおよび撹拌機を備えた５００ｍＬ容のコルベンに、Ｎ－メタクリロイルオキシエチル－Ｎ，Ｎ－ジメチルアンモニウム－α－Ｎ－メチルカルボキシベタイン〔大阪有機化学工業（株）製、商品名：ＧＬＢＴ〕３２．３１ｇ、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン〔信越化学工業（株）製、商品名：ＫＢＭ－８０３〕１．５５ｇおよびエタノール１４６．２０ｇを添加した。コルベン内を減圧することによって脱気した後、窒素ガスをコルベン内に導入して常圧に戻し、コルベン内の酸素ガスをできるだけ排除した。

【０１３１】

次に、コルベンに備え付けられている油浴により、コルベンの内容物を６５℃まで加温した後、アゾビスイソブチロニトリル１．８３ｇを添加し、コルベンの内容物の温度を７０℃に保持しながら４時間熟成させた。その後、さらにコルベン内にアゾビスイソブチロニトリル０．３７ｇを添加し、反応温度を７０℃に保持しながら４時間熟成を行なうことにより、ポリマー溶液を得た。

【０１３２】

得られたポリマー溶液を水浴にて３０℃に冷却し、エタノール１８２．７６ｇで希釈す

ることにより、アルコキシシリル基を有するポリマー溶液を得た。
【０１３３】
得られたアルコキシシリル基を有するポリマー溶液の粘度をウベローデ型粘度計〔（株）相互理化学硝子製作所製、品番：Ｕ－０３２７－２６〕にて２５℃で測定することにより、粘度平均分子量を求めたところ、その粘度平均分子量は１５０００であった。
【０１３４】
製造例２
窒素ガス導入管、コンデンサーおよび撹拌機を備えた５００ｍＬ容のコルベンに、Ｎ－メタクリロイルオキシエチル－Ｎ，Ｎ－ジメチルアンモニウム－α－Ｎ－メチルカルボキシベタイン〔大阪有機化学工業（株）製、商品名：ＧＬＢＴ〕３５．００ｇ、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン〔信越化学工業（株）製、商品名：ＫＢＭ－８０３〕３．２７ｇおよびエタノール１５３．１０ｇを添加した。コルベン内を減圧することによって脱気した後、窒素ガスをコルベン内に導入して常圧に戻し、コルベン内の酸素ガスをできるだけ排除した。
【０１３５】
次に、コルベンに備え付けられている油浴により、コルベンの内容物を６５℃まで加温した後、アゾビスイソブチロニトリル０．３８ｇを添加し、コルベンの内容物の温度を７０℃に保持しながら４時間熟成させた。その後、さらにコルベン内にアゾビスイソブチロニトリル０．３８ｇを添加し、反応温度を７０℃に保持しながら４時間熟成を行なうことにより、ポリマー溶液を得た。
【０１３６】
得られたポリマー溶液を水浴にて３０℃に冷却し、エタノール１９１．３７ｇで希釈することにより、アルコキシシリル基を有するポリマー溶液を得た。
【０１３７】
得られたアルコキシシリル基を有するポリマー溶液の粘度をウベローデ型粘度計〔（株）相互理化学硝子製作所製、品番：Ｕ－０３２７－２６〕にて２５℃で測定することにより、粘度平均分子量を求めたところ、その粘度平均分子量は３０００であった。
【０１３８】
製造例３
窒素ガス導入管、コンデンサーおよび撹拌機を備えた５００ｍＬ容のコルベンに、Ｎ－メタクリロイルオキシエチル－Ｎ，Ｎ－ジメチルアンモニウム－α－Ｎ－メチルカルボキシベタイン〔大阪有機化学工業（株）製、商品名：ＧＬＢＴ〕３５．００ｇ、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン〔信越化学工業（株）製、商品名：ＫＢＭ－８０３〕０．７５ｇおよびエタノール１４３．０２ｇを添加した。コルベン内を減圧することによって脱気した後、窒素ガスをコルベン内に導入して常圧に戻し、コルベン内の酸素ガスをできるだけ排除した。
【０１３９】
次に、コルベンに備え付けられている油浴により、コルベンの内容物を６５℃まで加温した後、アゾビスイソブチロニトリル０．８９ｇを添加し、コルベンの内容物の温度を７０℃に保持しながら４時間熟成させた。その後、さらにコルベン内にアゾビスイソブチロニトリル０．３６ｇを添加し、反応温度を７０℃に保持しながら４時間熟成を行なうことにより、ポリマー溶液を得た。
【０１４０】
得られたポリマー溶液を水浴にて３０℃に冷却し、エタノール１７８．７８ｇで希釈することにより、アルコキシシリル基を有するポリマー溶液を得た。
【０１４１】
得られたアルコキシシリル基を有するポリマー溶液の粘度をウベローデ型粘度計〔（株）相互理化学硝子製作所製、品番：Ｕ－０３２７－２６〕にて２５℃で測定することにより、粘度平均分子量を求めたところ、その粘度平均分子量は５０００であった。
【０１４２】

製造例４

窒素ガス導入管、コンデンサーおよび撹拌機を備えた５００ｍＬ容のコルベンに、メトキシトリエチレングリコールアクリレート〔大阪有機化学工業（株）、品番：Ｖ－ＭＴＧ〕３０．００ｇ、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン〔信越化学工業（株）製、商品名：ＫＢＭ－８０３〕１．４４ｇおよびエタノール１２５．６８ｇを添加した。コルベン内を減圧することによって脱気した後、窒素ガスをコルベン内に導入して常圧に戻し、コルベン内の酸素ガスをできるだけ排除した。

【０１４３】

次に、コルベンに備え付けられている油浴により、コルベンの内容物を６５℃まで加温した後、アゾビスイソブチロニトリル１．５７ｇを添加し、コルベンの内容物の温度を７０℃に保持しながら４時間熟成させた。その後、さらにコルベン内にアゾビスイソブチロニトリル０．３１ｇを添加し、反応温度を７０℃に保持しながら４時間熟成を行なうことにより、ポリマー溶液を得た。

【０１４４】

得られたポリマー溶液を水浴にて３０℃に冷却し、エタノール１５７．１０ｇで希釈することにより、アルコキシシリル基を有するポリマー溶液を得た。

【０１４５】

得られたアルコキシシリル基を有するポリマー溶液の粘度をウベローデ型粘度計〔（株）相互理化学硝子製作所製、品番：Ｕ－０３２７－２６〕にて２５℃で測定することにより、粘度平均分子量を求めたところ、その粘度平均分子量は５０００であった。

【０１４６】

製造例５

窒素ガス導入管、コンデンサーおよび撹拌機を備えた５００ｍＬ容のコルベンに、２，２，２-トリフルオロエチルメタクリレート〔大阪有機化学工業（株）、品番：Ｖ－３ＦＭ〕３５．００ｇ、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン〔信越化学工業（株）製、商品名：ＫＢＭ－８０３〕２．３５ｇおよびエタノール１４９．３９ｇを添加した。コルベン内を減圧することによって脱気した後、窒素ガスをコルベン内に導入して常圧に戻し、コルベン内の酸素ガスをできるだけ排除した。

【０１４７】

次に、コルベンに備え付けられている油浴により、コルベンの内容物を６５℃まで加温した後、アゾビスイソブチロニトリル１．８７ｇを添加し、コルベンの内容物の温度を７０℃に保持しながら４時間熟成させた。その後、さらにコルベン内にアゾビスイソブチロニトリル０．３７ｇを添加し、反応温度を７０℃に保持しながら４時間熟成を行なうことにより、ポリマー溶液を得た。

【０１４８】

得られたポリマー溶液を水浴にて３０℃に冷却し、エタノール１８６．７４ｇで希釈することにより、アルコキシシリル基を有するポリマー溶液を得た。

【０１４９】

得られたアルコキシシリル基を有するポリマー溶液の粘度をウベローデ型粘度計〔（株）相互理化学硝子製作所製、品番：Ｕ－０３２７－２６〕にて２５℃で測定することにより、粘度平均分子量を求めたところ、その粘度平均分子量は４０００であった。

【０１５０】

製造例６

窒素ガス導入管、コンデンサーおよび撹拌機を備えた５００ｍＬ容のコルベンに、２－（パーフルオロヘキシル）エチルメタクリレート〔ダイキン工業（株）、品番：Ｍ－１６２０〕１２．００ｇ、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン〔信越化学工業（株）製、商品名：ＫＢＭ－８０３〕０．２９ｇおよび２，２，２－トリフルオロエタノール４９．１５ｇを添加した。コルベン内を減圧することによって脱気した後、窒素ガスをコルベン内に導入して常圧に戻し、コルベン内の酸素ガスをできるだけ排除した。

【０１５１】

次に、コルベンに備え付けられている油浴により、コルベンの内容物を６５℃まで加温した後、アゾビスイソブチロニトリル０．６１ｇを添加し、コルベンの内容物の温度を７０℃に保持しながら４時間熟成させた。その後、さらにコルベン内にアゾビスイソブチロニトリル０．１２ｇを添加し、反応温度を７０℃に保持しながら４時間熟成を行なうことにより、ポリマー溶液を得た。

【０１５２】

得られたポリマー溶液を水浴にて３０℃に冷却し、２，２，２－トリフルオロエタノール６１．４４ｇで希釈することにより、アルコキシシリル基を有するポリマー溶液を得た。

【０１５３】

得られたアルコキシシリル基を有するポリマー溶液の粘度をウベローデ型粘度計〔（株）相互理化学硝子製作所製、品番：Ｕ－０３２７－２６〕にて２５℃で測定することにより、粘度平均分子量を求めたところ、その粘度平均分子量は１００００であった。

【０１５４】

実施例１

１００ｍＬ容のバイアル瓶に、製造例１で得られたアルコキシシリル基を有するポリマー溶液４．５０ｇ、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン〔信越化学工業（株）製、商品名：ＫＢＭ－８０３〕０．１５ｇおよびエタノール５５．３５ｇを添加し、十分に攪拌することによって混合した。その後、このバイアル瓶内に０．１Ｎ塩酸０．０１ｇを添加し、十分に攪拌することによって混合し、Ｉ液を調製した。

【０１５５】

一方、１００ｍＬ容のバイアル瓶に、２－（パーフルオロオクチル）エチルアクリレート５０．００ｇおよびトリエチルアミン２．５０ｇを添加し、十分に攪拌することによって混合し、II液を調製した。

【０１５６】

以上のようにして、Ｉ液とII液とからなる２液型表面改質剤を調製した。次に、前記で得られたＩ液５ｍＬをガラスプレート（縦：１００ｍｍ、横：１００ｍｍ、厚さ：１ｍｍ）上にフローコートし、余剰のＩ液をエタノールで洗浄することによって除去した後、このガラスプレートを温風乾燥機内に入れ、１２０℃の温度で３０分間温風乾燥を行なうことにより、まずアルコキシシリル基を有するポリマーで改質された基板を得た。

【０１５７】

次に、前記で得られたアルコキシシリル基を有するポリマーで処理された基板を、あらかじめ６０℃に加温しておいたII液１０ｍＬ中に６０分間浸漬した。その後、このII液から取り出し、このガラスプレートをアセトンで洗浄することによって過剰のII液を除去し、基板に残存しているアセトンをエアガンで乾燥させることにより、表面改質剤で改質された基板を得た。

【０１５８】

実施例２

１００ｍＬ容のバイアル瓶に、製造例１で得られたアルコキシシリル基を有するポリマー溶液３．００ｇ、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン〔信越化学工業（株）製、商品名：ＫＢＭ－８０３〕０．３０ｇおよびエタノール５６．７０ｇを添加し、十分に攪拌することによって混合した。その後、このバイアル瓶内に０．１Ｎ塩酸０．０１ｇを添加し、十分に攪拌することによって混合し、Ｉ液を調製した。

【０１５９】

一方、１００ｍＬ容のバイアル瓶に、２－（パーフルオロオクチル）エチルアクリレート５０．００ｇおよびトリエチルアミン２．５０ｇを添加し、十分に攪拌することによって混合し、II液を調製した。

【０１６０】

以上のようにして、Ｉ液とII液とからなる２液型表面改質剤を調製した。次に、前記で得られたＩ液５ｍＬをガラスプレート（縦：１００ｍｍ、横：１００ｍｍ、厚さ：１ｍｍ

）上にフローコートし、余剰のＩ液をエタノールで洗浄することによって除去した後、このガラスプレートを温風乾燥機内に入れ、１２０℃の温度で３０分間温風乾燥を行なうことにより、まず、アルコキシシリル基を有するポリマーで処理された基板を得た。

【０１６１】

次に、前記で得られたアルコキシシリル基を有するポリマーで処理された基板を、あらかじめ６０℃に加温しておいたII液１０ｍＬ中に６０分間浸漬した。その後、このII液から取り出し、このガラスプレートをアセトンで洗浄することによって過剰のII液を除去し、基板に残存しているアセトンをエアガンで乾燥させることにより、表面改質剤で改質された基板を得た。

【０１６２】

実施例３

１００ｍＬ容のバイアル瓶に、製造例１で得られたアルコキシシリル基を有するポリマー溶液１．５０ｇ、３-メルカプトプロピルトリメトキシシラン〔信越化学工業（株）製、商品名：ＫＢＭ－８０３〕０．４５ｇおよびエタノール５８．０５ｇを添加し、十分に攪拌することによって混合した。その後、このバイアル瓶内に０．１Ｎ塩酸０．０１ｇを添加し、十分に攪拌することによって混合し、Ｉ液を調製した。

【０１６３】

一方、１００ｍＬ容のバイアル瓶に、２－（パーフルオロオクチル）エチルアクリレート５０．００ｇおよびトリエチルアミン２．５０ｇを添加し、十分に攪拌することによって混合し、II液を調製した。

【０１６４】

以上のようにして、Ｉ液とII液とからなる２液型表面改質剤を調製した。次に、前記で得られたＩ液１０ｍＬをガラスプレート（縦：１００ｍｍ、横：１００ｍｍ、厚さ：１ｍｍ）上にフローコートし、余剰のＩ液をエタノールで洗浄することによって除去した後、このガラスプレートを温風乾燥機内に入れ、１２０℃の温度で３０分間温風乾燥を行なうことにより、まず、アルコキシシリル基を有するポリマーで処理された基板を得た。

【０１６５】

次に、前記で得られたアルコキシシリル基を有するポリマーで処理された基板を、あらかじめ６０℃に加温しておいたII液１０ｍＬ中に６０分間浸漬した。その後、このII液から取り出し、このガラスプレートをアセトンで洗浄することによって過剰のII液を除去し、基板に残存しているアセトンをエアガンで乾燥させることにより、表面改質剤で改質された基板を得た。

【０１６６】

実施例４

１００ｍＬ容のバイアル瓶に、製造例１で得られたアルコキシシリル基を有するポリマー溶液０．６０ｇ、３-メルカプトプロピルトリメトキシシラン〔信越化学工業（株）製、商品名：ＫＢＭ－８０３〕０．５４ｇおよびエタノール５８．８６ｇを添加し、十分に攪拌することによって混合した。その後、このバイアル瓶内に０．１Ｎ塩酸０．０１ｇを添加し、十分に攪拌することによって混合し、Ｉ液を調製した。

【０１６７】

一方、１００ｍＬ容のバイアル瓶に、２－（パーフルオロオクチル）エチルアクリレート５０．００ｇおよびトリエチルアミン２．５０ｇを添加し、十分に攪拌することによって混合し、II液を調製した。

【０１６８】

以上のようにして、Ｉ液とII液とからなる２液型表面改質剤を調製した。次に、前記で得られたＩ液５ｍＬをガラスプレート（縦：１００ｍｍ、横：１００ｍｍ、厚さ：１ｍｍ）上にフローコートし、余剰のＩ液をエタノールで洗浄することによって除去した後、このガラスプレートを温風乾燥機内に入れ、１２０℃の温度で３０分間温風乾燥を行なうことにより、まず、アルコキシシリル基を有するポリマーで処理された基板を得た。

【０１６９】

次に、前記で得られたアルコキシシリル基を有するポリマーで処理された基板を、あらかじめ６０℃に加温しておいたII液１０ｍＬ中に６０分間浸漬した。その後、このII液から取り出し、このガラスプレートをアセトンで洗浄することによって過剰のII液を除去し、基板に残存しているアセトンをエアガンで乾燥させることにより、表面改質剤で改質された基板を得た。

【０１７０】

実施例５

１００ｍＬ容のバイアル瓶に、製造例１で得られたアルコキシシリル基を有するポリマー溶液０．３０ｇ、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン〔信越化学工業（株）製、商品名：ＫＢＭ－８０３〕０．５７ｇおよびエタノール５９．１３ｇを添加し、十分に攪拌することによって混合した。その後、このバイアル瓶内に０．１Ｎ塩酸０．０１ｇを添加し、十分に攪拌することによって混合し、Ｉ液を調製した。

【０１７１】

一方、１００ｍＬ容のバイアル瓶に、２－（パーフルオロオクチル）エチルアクリレート５０．００ｇおよびトリエチルアミン２．５０ｇを添加し、十分に攪拌することによって混合し、II液を調製した。

【０１７２】

以上のようにして、Ｉ液とII液とからなる２液型表面改質剤を調製した。次に、前記で得られたＩ液５ｍＬをガラスプレート（縦：１００ｍｍ、横：１００ｍｍ、厚さ：１ｍｍ）上にフローコートし、余剰のＩ液をエタノールで洗浄することによって除去した後、このガラスプレートを温風乾燥機内に入れ、１２０℃の温度で３０分間温風乾燥を行なうことにより、まず、アルコキシシリル基を有するポリマーで処理された基板を得た。

【０１７３】

次に、前記で得られたアルコキシシリル基を有するポリマーで処理された基板を、あらかじめ６０℃に加温しておいたII液１０ｍＬ中に６０分間浸漬した。その後、このII液から取り出し、このガラスプレートをアセトンで洗浄することによって過剰のII液を除去し、基板に残存しているアセトンをエアガンで乾燥させることにより、表面改質剤で改質された基板を得た。

【０１７４】

実施例６

１００ｍＬ容のバイアル瓶に、製造例１で得られたアルコキシシリル基を有するポリマー溶液０．０６ｇ、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン〔信越化学工業（株）製、商品名：ＫＢＭ－８０３〕０．５９ｇおよびエタノール５９．３５ｇを添加し、十分に攪拌することによって混合した。その後、このバイアル瓶内に０．１Ｎ塩酸０．０１ｇを添加し、十分に攪拌することによって混合し、Ｉ液を調製した。

【０１７５】

一方、１００ｍＬ容のバイアル瓶に、２－（パーフルオロオクチル）エチルアクリレート５０．００ｇおよびトリエチルアミン２．５０ｇを添加し、十分に攪拌することによって混合し、II液を調製した。

【０１７６】

以上のようにして、Ｉ液とII液とからなる２液型表面改質剤を調製した。次に、前記で得られたＩ液５ｍＬをガラスプレート（縦：１００ｍｍ、横：１００ｍｍ、厚さ：１ｍｍ）上にフローコートし、余剰のＩ液をエタノールで洗浄することによって除去した後、このガラスプレートを温風乾燥機内に入れ、１２０℃の温度で３０分間温風乾燥を行なうことにより、まず、アルコキシシリル基を有するポリマーで処理された基板を得た。

【０１７７】

次に、前記で得られたアルコキシシリル基を有するポリマーで処理された基板を、あらかじめ６０℃に加温しておいたII液１０ｍＬ中に６０分間浸漬した。その後、このII液から取り出し、このガラスプレートをアセトンで洗浄することによって過剰のII液を除去し、基板に残存しているアセトンをエアガンで乾燥させることにより、表面改質剤で改質さ

れた基板を得た。
【０１７８】
比較例１
１％ラウリン酸ナトリウム水溶液をガラスプレート上にフローコートし、このガラスプレートを温風乾燥機内に入れ、１２０℃の温度で３０分間温風乾燥を行なうことにより、従来の界面活性剤で処理された基板を得た。
【０１７９】
比較例２
１％ミリスチン酸ナトリウム水溶液をガラスプレート上にフローコートし、このガラスプレートを温風乾燥機内に入れ、１２０℃の温度で３０分間温風乾燥を行なうことにより、従来の界面活性剤で処理された基板を得た。
【０１８０】
比較例３
１％パルミチン酸ナトリウム水溶液をガラスプレート上にフローコートし、このガラスプレートを温風乾燥機内に入れ、１２０℃の温度で３０分間温風乾燥を行なうことにより、従来の界面活性剤で処理された基板を得た。
【０１８１】
次に、各実施例で得られた表面改質剤で改質された基板および各比較例で得られた界面活性剤で処理された基板の物性として、水またはｎ－デカンとの接触角、表面改質剤または界面活性剤で形成された皮膜の厚さおよび耐水性を以下の方法にしたがって調べた。その結果を表１に示す。
【０１８２】
〔水またはｎ－デカンとの接触角〕
表面改質剤で改質された基板および界面活性剤で処理された基板に水滴またはｎ－デカンの液滴を滴下し、水またはｎ－デカンとの接触角を２５℃の大気中で接触角計〔エルマ（株）製〕を用いて測定した。
【０１８３】
〔皮膜の厚さ〕
表面改質剤で改質された基板および界面活性剤で処理された基板の表面に形成されている表面改質剤または界面活性剤からなる皮膜の厚さを、触針式段差計〔ケーエルエー・テンコール（株）製、品番：Ｐ－１０〕を用いて測定した。
【０１８４】
〔耐水性〕
前記「水またはｎ－デカンとの接触角」にて表面改質剤で改質された基板および界面活性剤で処理された基板の水またはｎ－デカンとの接触角を２５℃の大気中で接触角計〔エルマ（株）製〕を用いて測定した後、表面改質剤で改質された基板および界面活性剤で処理された基板を８０℃に加温されている水中に５時間浸漬した。
【０１８５】
次に、水中から各基板を取り出し、水で洗浄し、基板に付着している水をエアガンで乾燥させた後、２５℃の大気中で水との接触角を測定した。
【０１８６】
耐水性は、耐水試験後の基材の水との接触角と、耐水試験前の基材の水との接触角との差を求め、求められた差の絶対値で評価した。なお、当該絶対値が小さいほど、基材は耐水性に優れている。
【０１８７】

【表１】

実施例番号	表面改質された基板の性質			
	水との接触角（度）	ｎ−デカンとの接触角（度）	皮膜の厚さ(nm)	耐水性
１	４	１	２０	０
２	４	２	２０	０
３	６	４	２０	０
４	８	４０	２０	０
５	１１１	５４	２０	０
６	１１１	６４	２０	０
比較例				
１	２	１	薄膜のため測定不能	２５
２	３	２	薄膜のため測定不能	２３
３	３	２	薄膜のため測定不能	２５

【０１８８】

表１に示された実施例１～３の結果から、表面改質された基板は、水との接触角およびｎ-デカンとの接触角がいずれも低いことから、親水性と親油性とを併せもつものであることがわかる。このことから、本発明の２液型表面改質剤を用いれば、親水性と親油性という相反する性質を同時に基材に付与することができることがわかる。

【０１８９】

また、実施例４の結果から、表面改質された基板は、水との接触角が低いが、ｎ-デカンとの接触角が高いことから、親水性と撥油性とが付与されていることがわかる。このことから、本発明の２液型表面改質剤を用いれば、親水性と撥油性とを同時に基材に付与することができることがわかる。

【０１９０】

さらに、実施例５～６の結果から、表面改質された基板は、水との接触角およびｎ-デカンとの接触角がいずれも高いことから、撥水性と撥油性とを併せもつものであることがわかる。このことから、本発明の２液型表面改質剤を用いれば、撥水性と撥油性とを同時に基材に付与することができることがわかる。

【０１９１】

以上のことから、本発明の２液型表面改質剤を用いれば、親水性、撥水性などの水に関する性質と、親油性、撥油性などの油性成分に関する性質とを同時に基材に付与することができることがわかる。

【０１９２】

また、各実施例で得られた表面改質された基板は、８０℃に加温されている水中に５時間浸漬した場合であっても耐水性に優れていることから、表面改質剤に含まれているアルコキシシリル基を有するポリマーが基材に強固に固定され、また（メタ）アクリルモノマーは、チオール基を有するシランカップリング剤を介して基材に強固に固定されていることがわかる。

【０１９３】

したがって、本発明の２液型表面改質剤を用いれば、親水性、撥水性、親油性、撥油性などの性質を基材に持続的に付与することができることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【０１９４】

本発明の２液型表面改質剤は、ガラス、金属、有機物などの種々の材質からなり、その表面上に水酸基などを有する基材に塗布することにより、その表面に所望の性質を付与す

ることができることから、先端医療器具、人工臓器などに用いられているシリコーン樹脂表面の親水化技術や、タンパク質、細胞などの付着防止技術に適用することが期待されるものである。

【０１９５】

また、本発明の２液型表面改質剤は、自動車のガラス、鏡などの表面を容易に親水化させることができるとともに、それらの表面に固定されるので、鏡、太陽電池パネルのガラス面、住宅の窓ガラスなどに防曇性や自己クリーニング機能などを付与したり、帯電によって液晶ディスプレイなどにチリやホコリなどが付着することを防止したりするための帯電防止剤などとしても有用である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開２００８－２１３１７７（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００６／０７５４８２（WO，Ａ１）
特開２００３－２３０５７４（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－１９５８６７（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－０４７７３９（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－００１９５９（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１１／１６２２２５（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０９Ｋ　３／１８
Ｃ０９Ｋ　３／００
Ｃ０９Ｄ　１／００－２０１／１０
Ｂ３２Ｂ　２７／３０
Ｃ０８Ｆ　２／４４，２０／１０
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）